

微生物浸铜技术研究进展

张一如¹, 张怡泽², 宋翔宇¹

1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001;
2. 吉林大学 食品科学与工程学院, 吉林 长春 130062

中图分类号: TD952.1; TD925+.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)03-0125-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.07.003

摘要 微生物浸铜技术在处理低品位铜矿资源方面因具有安全、成本低、环境友好等诸多优点而应用前景广阔。主要从浸矿作用机理、菌种选育、浸出过程强化三个方面详细阐述了微生物浸铜技术的最新研究进展,并分析了微生物浸铜技术工业化应用的主要影响因素,对未来的研究前景进行了分析展望。

关键词 微生物浸出; 铜矿; 菌种选育; 研究进展

引言

矿业是支撑我国现代经济体系建设的支柱产业^[1],而金属铜在工业、农业、军事、航空航天、电子信息、交通和制造业等众多领域发挥着极其重要的作用,铜在我国有色金属材料的消费量中仅次于铝。中国铜矿资源储量比较丰富,截至2020年全国探明铜矿资源储量约2 701万t(金属)^[2];我国铜矿类型主要包括斑岩型、砂页岩型和矽卡岩型^[3],其中约50%的铜矿储量类型为斑岩型铜矿^[4],矿石中的矿物以黄铜矿和斑铜矿为主^[5]。

虽然我国铜矿资源储量丰富,但品位偏低、嵌布关系复杂,矿床规模普遍偏小,一般选矿难度较大,导致精矿产量不高^[6],为满足快速增长的铜消费需求,不得不在很大程度上依靠铜资源进口来解决^[7]。近年来,受全球新冠肺炎防疫政策及主要国家经济政策的影响,铜矿资源市场波动较大,境外资源供应同时面临较大的风险^[8]。国内贫、细、杂等复杂难选铜矿资源的高效开发利用亟待解决,经济技术可行的选冶关键技术成为近年研究的热点,因此能耗少、流程短、投资低、效率高、绿色环保的微生物浸出技术是选冶技术领域中的热门研究方向之一。

自1958年S. R. Zimmerley等申请了首例铜矿微生物堆浸专利技术^[9]以来,铜矿微生物浸出技术一直都

处于研究讨论的中心地带,历经60余年的积淀,该技术在产业化、商业化以及基础研究方面都取得了长足的进步。时至今日,微生物浸出技术已经趋于成熟,不仅可以处理低品位硫化铜矿,还可以用来处理含铜品位大于1%的次生硫化铜矿,以及直接处理高品位的铜精矿^[10]。笔者从浸出机理、菌种选育以及浸出工艺等方面对铜矿的浸出技术研究进展进行综述,以供选冶科技工作者参考借鉴。

1 微生物浸铜作用机制

1.1 微生物浸铜的传统理论

1.1.1 直接作用机理

微生物浸出的直接作用机理主要是指微生物吸附在矿物表面并以硫化矿为能源物质,从而获得能量,实现硫化矿的氧化分解^[11]。在水、空气和微生物三者的协同作用下,矿石中的铜硫化物首先会被氧化溶解出来,同时生成 H_2SO_4 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 等氧化性较强的物质,其中 $Fe_2(SO_4)_3$ 是一种有效的金属氧化剂和浸出剂,可浸出其他铜硫化物和铜氧化物,反应生成的 $FeSO_4$ 和 S^0 会再次被氧化成 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 H_2SO_4 ,如此循环,部分反应方程式如式(1)~(8)^[12]:

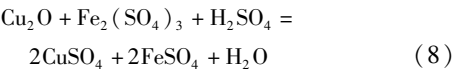
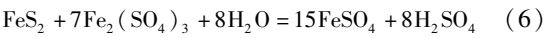
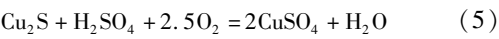
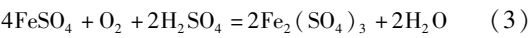
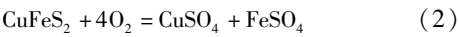


收稿日期: 2022-04-13

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(51874259)

作者简介: 张一如(2001-),女,河南安阳人,冶金工程专业, E-mail: zyru@stu.zzu.edu.cn。

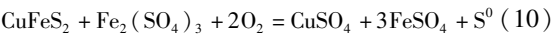
通信作者: 宋翔宇(1970-),男,河南西平人,教授级高工,博士生导师,主要从事贵金属矿物资源的选冶理论与工程实践、硫化矿生物冶金、复杂矿物资源绿色选冶与综合利用研究, E-mail: xysong@zzu.edu.cn。



在上述浸出过程中,微生物群落的能量代谢起着重要作用。常见的微生物主要有氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌等,其以低价铁和低价硫的氧化为主要能量来源。但除氧化硫杆菌对元素硫的作用外,细菌对金属矿物是否有直接作用还有待进一步研究^[13]。

1.1.2 间接作用机理

微生物浸出的间接作用机理是指微生物的代谢产物能够实现对矿物的溶解,微生物能够间接从硫化矿物的氧化过程中摄取生长所需的能量。与微生物浸出直接作用相对比来说,微生物浸出间接作用过程中,微生物细菌不需要吸附在矿物表面,主要是利用铁离子作为中间体的氧化还原反应^[14]: Fe^{3+} 作为氧化剂氧化金属硫化物并产生 Fe^{2+} ,生成的 Fe^{2+} 又会被细菌氧化为 Fe^{3+} ,同时元素硫会被细菌氧化成硫酸,继续浸出矿物,由此构成了一个氧化循环,部分反应方程式如式(9)~(10)^[15]:

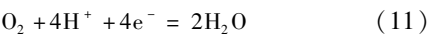


目前大多数研究学者认为并不存在单独的直接作用或间接作用,而两者都存在的复合作用机理被广泛接受^[16]。

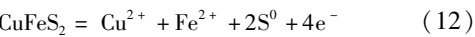
1.2 微生物浸出的电化作用机理

黄铜矿的生物浸出过程实际上是一个电化学溶解过程,黄铜矿的溶解效率依赖于氧化还原电位(ORP)。黄铜矿在生物浸出过程中容易被钝化,钝化物质主要是含S的多硫化物(S_n^{2-})、单质硫(S^0)和不溶性硫酸盐(SO_4^{2-})^[17-18]。黄铜矿生物浸出的溶解和钝化机理与其半导体性质密切相关,不同的晶体取向会产生不同的溶解和钝化机理。黄铜矿浸出时发生的原电池效应如式(11)~(13)^[19]:

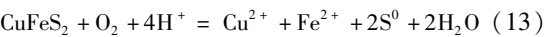
阴极反应:



阳极反应:



总反应为:



在较低的氧化还原电位下有利于黄铜矿的生物浸出,而较高的ORP容易使黄铜矿钝化。Zhao等^[20]通

过添加氧化剂、调节溶氧量、采用电化学反应器、控制微生物和矿物组成等方法,将ORP控制在适当范围,强化了黄铜矿的生物浸出。

2 菌种选育研究现状

生物浸出是一个复杂而易受干扰的过程,浸矿菌种的加入可明显提高铜的浸出速率和浸出率^[21]。目前已知的浸矿菌种很多,按其适宜的生长温度范围可分为中温菌、中等嗜热菌和极端嗜高温菌,常用的浸矿微生物大多为中温菌,生长温度一般在25~35℃^[22];按其代谢类型分为自养型微生物和异养型微生物,研究较充分和实际应用较多的主要是自养型微生物^[23]。其中较为普遍使用的浸矿细菌为氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*,简称*At. f*)、氧化硫硫杆菌(*Thiobacillus thiooxidans*,简称*At. t*)、嗜热氧化硫硫杆菌(*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*,简称*S. T*菌)和氧化亚铁微螺菌(*Leptospirillum ferrooxidans*,简称*L. f*)等,以上细菌大多属于硫杆菌,除此之外,还有一些古菌可以用于微生物浸矿。但不同菌种氧化能力也不尽相同,以*A. f*、*A. t*和*L. f*为例:*A. f*可以氧化二价铁离子、元素硫及还原态硫化物;*A. t*不能氧化二价铁离子,但可以氧化元素硫及还原态硫化物;*L. f*可以氧化二价铁离子,但不能氧化元素硫及还原态硫化物^[24]。

可以采用不同的方法从自然界中筛选天然菌种或对已知菌种进行培育获得高活性菌种,不同菌种的搭配使用也可使浸出效果大大提升。

2.1 菌种筛选

适宜的菌种是微生物浸矿获得较好浸出指标的最重要的影响因素。菌种的筛选主要应该考虑三个方面的因素,即菌种对目的矿物的浸出选择性、浸出能力和菌种对浸出环境的适应能力。

(1)菌种浸出选择性。研究人员通常通过以下几种方法进行菌种浸出选择性的筛选:①从目的矿物存在的矿坑水中筛选菌种;②用含有目的矿物的培养基筛选菌种;③通过细菌的分泌物对不同矿物的作用特点筛选菌种。

早在1947年,Colmer等^[25]就在酸性矿坑水中发现了一种能将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的细菌,此后,他们将这种能氧化 Fe^{2+} 的菌种命名为氧化亚铁硫杆菌(*A. f*菌);自此,有关浸矿菌种分离筛选的研究正式展开。刘厚明等^[26]从白银矿区的矿坑中采集水样,用富集驯化、分离以及纯化得到的菌种浸出白银废石堆矿样,浸出时间190 d,Cu浸出率大于60%。张在海^[27]用 S^0 、 Fe^{2+} 、 CuFeS_2 和 CuS 四种不同物质的培养基对氧化亚铁硫杆菌(*A. f*)和氧化硫硫杆菌(*A. t*)进行富集培养,发现用 CuS 培养的菌种浸矿能力最强, Fe^{2+} 和 CuFeS_2 培养菌次之, S^0 培养菌最差。曾伟民等^[28]研究发现,

吸附在黄铜矿表面的 *ST* 菌比吸附在黄铁矿表面的 *ST* 菌有更低的 eDNA (即为环境 DNA (Environmental DNA), 指在环境中存在的所有 DNA 的种类数量), 通过对 eDNA 的分析可以得知菌种选择对黄铜矿与黄铁矿的浸出效率有较大影响, 并可以此筛选菌种。

(2) 菌种浸矿能力。有关菌种浸矿能力的研究主要是通过培养驯化的方法来促进细菌在浸矿体系中的生长能力。研究人员从目的矿物赋存的环境中采集、筛选特定的菌种, 然后通过培养驯化获取浸出目的矿物能力强的菌种。张卫民等^[29]以永平铜矿为研究对象, 采用“ $S_2^{2-} + 9K$ ”和“ $S_2^{2-} + 9K + S$ ”两种培养基, 对从矿坑水中采集筛选的菌种进行驯化培养, 经四次驯化, 体系中 Fe^{2+} 的转化速率明显增快, 铁的沉淀率显著减少, 而 pH 值逐渐降低。张亚平等^[30]选用一株在陆陆交界处采集的氧化亚铁杆菌, 通过连续培养驯化后, 在 pH 为 1.8、生长温度为 30 °C 的情况下, 对黄铜矿连续浸出 28 d, 浸出率比目前报道的同样陆源微生物高很多。刘学等人^[31]通过选育并使用特定的菌种 (中等嗜热嗜酸菌), 使微生物浸出环境发生特异性改变 (温度升高), 可使低品位铜矿获得良好的浸出指标。袁明华等^[32]进行浸出硫化铜原矿和精矿试验时, 通过驯化浸矿菌种, 使其可耐受 50 g/L 氯化钠, 实现了氯化物体系中的生物浸出, 当氯化钠浓度增加至 200 g/L, 铜和银可以同时浸出。

另外, 对于不同晶体结构的矿物, 不同类型菌种的浸出能力不同, Zhen-yuan 等^[33]选用 *A. manzaensis* 菌种对不同晶体结构的黄铜矿 (α 相、 β 相和 γ 相) 进行浸出试验, 研究结果表明 *A. manzaensis* 菌种更适合 β 相黄铜矿的浸出。

(3) 菌种对环境适应能力。菌种除了需要对目的矿物具有较强的适应性和氧化能力之外, 还需要对不利环境因素具有较强的抵抗能力, 例如对高渗环境的耐受能力、对浸矿环境中有害离子的耐受能力等。

不同菌种对不同浸出环境适应能力不同, 菌种对环境的适应能力主要表现在浸矿菌对于不良环境的耐受性。矿物浸出过程中浸出体系渗透压会增大, 但是绝大多数浸矿菌种不耐渗透压变化, 高渗环境会使细胞失水, 影响细胞的正常生理活动, 干扰矿物浸出。关亚楠^[34]利用嗜酸性喜温硫杆菌 (*Acidithiobacillus caldus*, 后文简称 *A. c* 菌) 作为基础材料, 对其双组分基因组 *EnvZ/OmpR* 进行单个或一起敲除, 并将其在不同的环境下进行试验对照, 最后发现 *A. c* 菌的 *EnvZ/OmpR* 基因组能够提高 *A. c* 菌高渗环境的耐受能力。此外, 毛振华等^[35]通过对于耐盐微生物的总结分析, 让我们更直观且清晰地确定了耐盐微生物生命活动的机理, 为我们指明了菌种选育的道路。在浸矿过程中, 能够影响浸出效率的因素还包括浸出体系中对浸矿微生物生理活动造成阻碍的离子, 其中, 氟离子对

于浸矿微生物的影响最大^[36]。但目前尚未从自然界中发现天然存在的具有高抗氟能力的浸矿菌种, 故而只能通过基因工程进行培育或是添加一些能够形成稳定络合物的物质对氟离子进行处理以降低环境中氟离子的浓度: 潘文俊^[37]通过分子生物学技术, 将源于秀丽隐杆线虫的抗氟基因成功导入氧化亚铁硫杆菌中, 并使得表达抗氟基因成功的菌株抗氟能力提高了 2 倍以上; 李想等人^[38]向含有氟离子的溶液中加入铁离子进行试验, 最后得出了铁离子能够显著降低环境中游离氟离子的浓度。

(4) 基因芯片技术在菌种筛选中的应用。随着时代的发展, 基因芯片作为一种准确便捷的微生物检测技术而走进诸多研究领域之中, 通过基因芯片技术对环境中的浸矿菌种的寻找和筛选^[39]也起到了极大的作用。申丽等人^[40]根据基因芯片技术对浸矿菌 (*A. f* 菌) 进行筛选及优化, 并最终获得了浸出 75 d 浸出率高达 65.25% 的 CMS005 菌株 (标准菌株 ATCC 23270 在同样条件下浸出率为 37.54%); 此外, 其在研究过程中, 通过基因芯片技术检测到有关浸矿的 286 个功能基因, 为今后的 *A. f* 菌的筛选扫平了一些障碍。刘新星等^[41]通过对浸矿微生物的遗传信息进行解析及归纳, 并以重要功能基因 (如耐酸、抗重金属、泌酸等相关基因) 作为其分子遗传标记去构建功能基因芯片, 进行浸矿微生物筛选, 并确定浸矿微生物基因型和表型的对应关系, 从而为微生物浸矿在菌种筛选、机理研究和育种保存等方面提供一个强有力的工具。

2.2 菌种的培育与驯化

从自然界中筛选出较优良的浸矿微生物, 需要经过培育和驯化, 才能达到较好的浸矿效果。驯化是将培育出的菌种放入目的矿物存在的环境中, 通过逐步提高目的矿物浓度, 使菌种对目的矿物的耐受性增强^[42], 培育与驯化有时需要交替进行多次, 才能获得性能优异的浸矿菌株, 这是获得优良菌种的有效手段。常用的培育与驯化方法有特定环境选育、微波诱变、光电影响、基因工程等。

特定环境特别选育主要在于通过特定环境对变异后的菌群进行筛选, 并选取存活的菌种继续培养驯化培育, 最后获得所需菌种。Chenbing Ai 等^[43]为了探究矿石混合培养的微生物相对于异养的微生物对浸出的影响进行了试验, 结果表明混合营养化繁殖提高了极端嗜热嗜酸菌对黄铜矿的浸出能力。当极端嗜热酸菌具有较高的抗 Cu^{2+} 性时, 可提高对铜矿的浸出效率^[44], 崔亚铨等^[45]通过对微生物嗜酸喜温硫杆菌进行 6 个月铜耐受定向驯化, 将出发菌株与驯化菌株在不同铜胁迫浓度下 (0、1 和 3 g/L Cu^{2+}) 纯培养及浸出贫黄铜矿, 并比较分析关键参数变化, 得到 Cu^{2+} 耐受性增强的条件, 提高贫黄铜矿的浸出效率。胡凯建等^[46]

为改善碱性细菌浸出时存在的明显的生长迟滞现象和提高菌种活性,对其进行铜矿浆驯化和菌株的紫外诱变改良,驯化和改良后细菌浓度和浸出率都有明显提高。

李正中等^[47]采用微波技术处理微生物,通过微波对氧化亚铁硫杆菌进行诱变后对黄铜矿进行浸出,诱变后杆菌的浸出率得到明显提高,与未诱变的杆菌相比,浸出率提高了 25.0 百分点,浸出时间提前了 6~8 d。微波诱变主要是微波可以产生热效应,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^[48]。

姜成英等^[49]通过对浸矿菌施加电场或对其进行光电子催化,结果表明,适宜强度的微电场会对菌体的生长和代谢产生积极影响,进而提高菌种的浸出能力。近年来,微电场强化法的研究多集中在微电场刺激对细菌表观影响方面,对强化机理还缺乏系统的研究。

基因工程改良是今后育种的一个重要方向。Peng 等^[50]报道了异源抗砷基因在氧化亚铁硫杆菌中获得表达;徐海岩等^[51]进一步报道了利用氧化亚铁硫杆菌抗砷工程菌 *Tf-59* (PsdX3) 处理含砷铜精矿,获得了较好的抗砷效果。但由于浸矿菌多为自养型微生物或古菌,故对其进行基因编辑难度较高,目前还处于开发阶段。

对于优良菌种的培育,大量的研究者进行了较多的投入和研究,研究较多的为诱变育种,如紫外诱变、微波诱变等,其机理为通过向微生物施加理化因素,甚至某些病毒,使得微生物突变的频率大大提高,最后再从总体中进行筛选以获得所需的突变个体^[52],诱变引起的突变是随机的,还要通过一些科学的方法进行筛选才能获得最终所需的菌种。总之,对于选育优良菌种,虽然取得了一定成效,但成果比较分散,不成体系,且至今也未发现或培育出十分理想的菌种和遗传改良的理想菌株,因此要获得可大规模工业应用的优良菌种,困难仍然不少^[53]。

2.3 菌种的协同氧化作用

随着对浸矿细菌体系不断深入的研究,大量试验表明混合菌对矿石的浸出效果显著优于单菌,这是由于混合菌种之间存在着协同作用,其在浸矿方面表现出的适应性和实际工业应用价值远远超过单一菌种。混合微生物协同作用可分为三类:铁氧化菌与硫氧化菌的协同作用、自养菌与异养菌的协同作用、吸附菌与游离菌的协同作用^[54]。

铁氧化菌和硫氧化菌的协同作用机理是硫氧化菌氧化单质硫生成硫酸形成酸性浸矿体系,而铁氧化菌氧化 Fe^{2+} 生成的 Fe^{3+} 在此酸性体系下氧化硫化矿将金属离子释放^[55]。巫奎东^[56]在检测不同菌种对铜矿的 60 d 浸出活性试验中,得到使用混合菌获得铜浸

出率比单独使用氧化亚铁硫杆菌 (*A. f.*) 高 2.0 百分点左右的结论。崔文静^[57]用嗜酸氧化亚铁硫杆菌 (*A. f.*) 和嗜酸氧化硫杆菌 (*A. t.*) 混合浸出低品位硫化铜矿,混合浸出 9 d,铜的浸出率比 *A. f.* 菌单独浸出时的最大浸出率高出了 16.8 百分点。

自养菌和异养菌的协同作用机制主要体现在异养菌对自养菌的辅助作用上,自养菌代谢的有机物和体系中某些有机物对自养菌的生长抑制可以由异养菌降解、消除,从而使得自养菌的氧化能力提高,有利于得到更好的浸出效果^[58]。钱林^[59]通过摇瓶浸出和反应器柱浸黄铜矿研究发现,相比氧化亚铁硫杆菌单独浸矿,异养的嗜酸杆菌和嗜酸自养的氧化亚铁硫杆菌混合浸矿时能显著提高黄铜矿的浸出率。聂毅磊等^[58]也采用摇瓶培养研究混合菌和单菌对低品位硫化铜矿的浸出效果。试验结果表明,控制试验条件一致,浸出反应 20 d 后,接种混合菌的浸出体系比接种单菌的浸出体系中铜浸出率提高了 24.0 百分点。异养菌促进了自养菌对矿石中金属元素的浸出。

吸附菌和游离菌的协同作用是吸附在矿物表面的浸矿微生物通过其胞外聚合物使溶液中的 Fe^{3+} 富集,而游离在体系中的菌种氧化溶液中的铁硫物质,两者同时作用使得浸矿效果提升^[60]。Gautier 等^[61]利用金属硫化叶菌 (*Sulfolobus metallicus*, 后文简称 *S. m* 菌) 进行接触与非接触黄铜矿浸出试验,接触试验中 *S. m* 菌可吸附在矿物表面产生协同效应,而非接触试验中此菌种无法吸附在矿物表面,最后得到菌种接触矿物浸出率为不接触矿物的两倍。Zhou 等^[62]探究了不同形式的极端嗜热古菌 (*Acidianus manzaensis*) 对黄铜矿浸出效果的影响,最后得到吸附菌存在时,黄铜矿的氧化效果比游离菌单独作用时较好,吸附菌和游离菌存在着协同作用。

通过浸矿微生物种间或种内的相互协作,改善微生物生存状况,降低金属浸出难度。对不同浸矿微生物相互协同作用的研究,为在生物层面上解决单一菌种浸出周期长、浸取率低等问题^[63]提供了一种新方法。

2.4 微生物群落的构建

浸矿体系中微生物种群通常处于动态变化过程并对浸矿效果产生影响。生物浸矿环境中微生物群落结构一般以具有铁/硫氧化能力的菌群为优势菌种^[64],环境因素改变会使优势菌种连续演替,使金属浸出率产生差异,不少研究者通过传统的调控温度、改变 pH 等得到其优势菌种演替规律。

微生物群落构建时,要根据微生物之间的协同作用,选择使用有利于目标成分浸出的菌种,获得更好的浸出效率^[65]。温建康^[66]在高硫低铜次生硫化铜矿的选择性生物浸出研究中,构建了以硫氧化菌为优势菌

的群落结构,使铁氧化菌对 Fe^{2+} 的氧化能力下降,浸出 227 d,铜浸出率可高达 82.4%,实现了高硫低铜次生硫化铜矿的高效选择性浸出。马丽媛等^[67]通过定向调控得到土著微生物富集物群落 I 和 II,并将群落 I 和群落 II 搭配使用浸出黄铜矿,黄铜矿浸出效率显著提升。

微生物群落中优势菌种可以适应不同的温度、pH 并且随之改变:Mauricio 等^[68]研究工业铜矿生物堆浸过程中微生物种群变化时发现,当堆积物高度增高,堆内温度超过 305.15 K 时,微生物群落优势菌种由嗜中温菌向耐高温和中等嗜热菌转变,优势菌种为嗜铁钩端螺旋菌 (*L. ferriphilum*) 和嗜热氧化硫化物硫片菌 (*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*)。Liu 等^[69]采用紫金铜矿生物堆浸菌群进行了不同 pH 下的黄铜矿生物浸出试验:在初始 pH 为 1.2 的浸出试验中,发现浸出前期的低 pH 环境导致以硫氧化为代谢功能的嗜酸硫杆菌 (*Acidithiobacillus*) 占比从 31.1% 提升至 86%,而钩端螺旋菌 (*Leptospilium*) 占比则从 22.2% 降至 10%;而随着试验的进行,低 pH 环境导致 Fe 不断积累,钩端螺旋菌 (*Leptospilium*) 占比从 10% 升至 80%,嗜酸硫杆菌 (*Acidithiobacillus*) 占比相应从 86% 降至 20%。

3 微生物浸出工艺过程强化研究现状

当前微生物浸铜仍存在浸矿周期长、浸出率低等问题,因此常需要对浸出过程进行强化^[70]。为了提高铜的浸出效果常需要从微生物学、表面反应动力学、冶金学等不同角度出发,对微生物浸矿过程进行深入研究,如加入合适的金属阳离子、表面活性剂等,或是通过某些物理方法来改善黄铜矿的氧化浸出过程,从而提高铜的浸出率。

3.1 降低浸出入料粒度

吸附是微生物生命活动的基本特征,也是微生物与矿物作用的第一步。微生物在矿物颗粒表面的吸附是微生物直接氧化作用的前提^[71-72]。研究表明浸出入料粒度等因素^[73]对微生物吸附到矿物表面产生不同的影响。微生物对矿物的吸附作用是在矿物表面发生的,矿物表面性质对吸附影响极其重要,矿物在破碎磨矿后,晶体结构被破坏,表面层的原子、离子或分子面朝外的方向是空的,有剩余的不饱和能,微生物容易选择性地吸附到这些高表面能的位点,使部分机械能转变成物质的内能,导致其内能增大,从而提高了矿物的反应活性^[74],实现较低浸出剂浓度和温度条件下的高效浸出。

尹升华等^[75]利用摇瓶浸出不同粒度的次生硫化铜矿,结果表明溶液 pH 变化与矿石粒度成反比,与较大粒度的矿石溶液 pH 变化相比较小粒度的矿石溶液 pH 变化大,浸矿初期矿石粒度对细菌浓度影响不明

显,浸矿后期,细菌浓度与矿石粒度成反比。李凯等^[76]对西藏玉龙次生硫化铜矿展开不同粒级柱浸试验,结果表明在不影响渗滤性和透气性的条件下,粒度越小,浸出率越高。高压辊磨机破碎产品粒度较细,细粒级颗粒可以通过提高金属矿物的暴露程度,提高矿石的持液能力,从而增强浸出效果。唐远等^[77]测试了不同破碎方式的破碎产品的饱和含水率和 BET 比表面积及 BJH 孔隙度,结果表明: +6.70 mm 和 0.15 ~ 6.70 mm 粒级高压辊磨机破碎产品比常规颚式破碎机破碎产品的饱和含水率分别高了 4.33 和 8.69 百分点。陈克强等^[78]处理低品位铜矿石时也先经高压辊磨机对矿石破碎,改善提高了矿石的渗透性和比表面积,进而强化了低品位铜矿浸出。Cao S. T. 等^[79]在研究机械活化处理对黄铜矿生物浸出机制的影响时发现,机械处理后,矿物的比表面积增大,使微生物的吸附位点增多,有利于高效率的浸出。

目前常用机械破碎的方法降低浸出入料粒度,通过摩擦、碰撞、冲击、剪切等机械力作用,使矿物颗粒粒度变细,则矿物颗粒的总表面积增大,与细菌的接触面积增大,从而促进细菌浸出率提高。该方法可以强化浸出工艺过程,提高矿物的浸出率,其优点为绿色、简单、有效,但矿石破碎可能会导致矿石渗透性降低、生产成本增加等问题,因此,生产中应该根据试验结果和实际需要,选择合适的浸出入料粒度。

3.2 金属阳离子的催化

研究发现,一些金属阳离子对微生物浸出矿物的过程具有强化作用。金属离子的催化是通过与矿物表面接触形成氧化还原电极改变矿物表面的电化学行为来实现的^[80],目前已有 Hg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Ag^{+} 和 Cu^{2+} 等金属离子被用作催化剂来改善各种矿物的生物浸出^[81]。近年来,在微生物浸铜方面研究较多的金属离子催化剂主要是 Ag^{+} 。

Mier 等^[82]对 Ag^{+} 催化机理进行了研究,认为银与黄铜矿的反应产物 Ag_2S 不会在黄铜矿表面沉积,促进了浸出体系的阳极溶解,进而提高了黄铜矿的浸出率。张德诚等^[83]研究了 Ag^{+} 催化 *A. f* 菌浸出黄铜矿的过程,发现 Ag^{+} 具有较强的催化作用, Ag^{+} 浓度为 15 mg/L 时浸出 90 d,铜浸出率达 58.96%,比相同条件下不外加 Ag^{+} 时铜的浸出率增加了 1 倍左右。此外, Ag^{+} 还可以抑制浸矿微生物的 Fe^{2+} 氧化酶活性,使浸出体系中的 Fe^{2+} 积累,即使得铁不易形成沉淀, Ag^{+} 与矿物的反应能够持续进行进而强化铜的浸出^[84]。

金属阳离子广泛应用于生物浸出来提升浸出效果,但是常见的金属离子催化剂如上述的 Ag^{+} 等阳离子成本较高。为此,廖蕤等人^[85]研究了不同黄铜矿/含银固体废弃物配比下的浸出,结果表明,向浸矿体系中加入含银废物后也可以提高其氧化还原电位,促进

黄铜矿的生物浸出,同时为含金属固废的二次利用提供了一个新的参考。

3.3 添加表面活性剂

用于微生物浸出的表面活性剂可以分为三种:阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂。添加表面活性剂可以改善矿物表面性质,增加矿物的亲水性,有利于细菌与矿物充分接触,使得浸出速度加快^[86]。

Hao Zhang 等^[87]通过向黄铜矿浸出液中添加聚乙烯吡咯烷酮(PVP),可抑制钝化层的生成,使黄铜矿亲水性增加的同时使浸矿液体表面张力降低,提高了浸出效率;贾炎等人^[88]向黄铜矿浸出体系中添加适量的表面活性剂和/或异噻唑啉酮类杀菌剂(表面活性剂包括季铵盐、聚季铵盐、烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐或烷基磺酸盐中任意一种或至少两种的组合),也可以抑制钝化过程,提高浸出效率。作为世界上最丰富的可再生资源——纤维素,近年来广泛作为一种新型表面活性剂应用于生物浸出。宋哲名等^[89]将纤维素水解物加入黄铜矿单矿物中来研究浸出效果,试验得到,添加纤维素水解物后,黄铜矿中铜的浸出率提高了 36.35 百分点;李佳峰等^[90]指出在浸出体系中加入经过预处理的木质纤维素,可提供多种浸出所需要的物质(葡萄糖、 Fe^{2+} 、 CO_2 和 Fe^{3+})并减少钝化物(铁矾)的生成,提高金属浸出率,但是,添加纤维素会使浸矿体系中的溶解氧含量下降,这是一个有待解决的问题。

3.4 其他强化方法

除矿物机械活化处理、金属阳离子的催化、添加表面活性剂之外,还有一些其他强化微生物浸出技术的措施。Ping 等^[91]采用混合中度嗜热微生物通过四种不同的碳材料(人造石墨、炭黑、活性炭和碳纳米管)对黄铜矿进行浸出试验,结果得到,在人造石墨和活性炭中添加生物浸出基团、较低的溶液 pH 值和合适的氧化还原电位值、较高的总铁和三价铁浓度吸附细菌较多,铜提取率较高;炭黑和碳纳米管抑制生长浸出细菌较多,导致浸出效率较低。彭琴秀^[92]在研究银对细菌浸出硫化铜矿的催化作用时,向浸出液中添加了适量的络合剂,形成阴阳离子协同催化效应,使沉积在矿物表面的沉淀物变得疏松,促进了铜矿石的氧化溶解,使铜的浸出率提高了约 8.0 百分点。可见光也对浸出过程也有影响,在可见光照射下, Fe^{3+} 会更趋于向 Fe^{2+} 转变,使浸出体系的氧化还原电位和酸度降低,为浸矿菌种提供充足的能量和更为适宜的环境,铜浸出率较无可见光照射时可提高 4.96 百分点^[93]。此外,抗坏血酸、草酸等光生空穴清除剂对可见光照射条件下黄铜矿的生物浸出也有促进作用^[94],浸出率可提升 30.0 百分点。

4 结论与展望

微生物浸铜技术具有安全、成本低、环境友好等诸多优点,但是,微生物浸铜技术也存在一定的缺陷性,限制了其在工业中的应用,技术缺陷性主要表现为:(1)我国铜矿矿物成分复杂,浸出指标不理想;(2)矿物表面易形成钝化膜,导致浸出效率偏低;(3)目前对浸出机理和中间产物的认知尚不一致;(4)微生物浸铜技术会产生一定的酸性矿山废水,如果排放不当会产生环境污染。矿物由于破碎、断裂等导致晶体内部质点的平移性周期重复中断,使得表面原子产生过量表面络合溶解、表面氧化和离子交换等一系列物理化学反应^[95],这些反应将对元素的地球化学循环、水质污染等方面产生影响。

微生物浸铜技术虽然已经进入工业应用,但进一步研究仍然是非常必要的,笔者认为主要应加强以下几个方面研究:(1)选育可大规模工业应用的优良的菌种和遗传改良的理想菌株;(2)浸矿过程中微生物与目的矿物之间的作用机理研究;(3)造成矿物表面钝化的物质通常有多种,如黄钾铁矾、单质硫、多硫化物等,具体哪种钝化膜起主要作用尚需进一步研究确定;(4)从不同的角度出发,确定并深入理解纤维素巨大的“催化”作用,扩大木质纤维素的应用范围;(5)多金属协同浸出技术的研究。

参考文献:

- [1] 陈甲斌,刘超,冯丹丹,等. 矿产资源安全需要关注的六个风险问题[J]. 中国国土资源经济,2022(1):15-21.
CEHN J B, LIU C, FENG D D, et al. Six risk problems pf mineral resources security need to focus on [J]. Natural Resource Economics of China, 2022(1): 15-21.
- [2] 丁全利,胡容波.《中国矿产资源报告(2021)》发布[N]. 中国自然资源报,2021-10-22(001).
DENG Q L, HU R B.《China Mineral Resources Report (2021)》published [N]. China Natural Resources Journal,2021-10-22(001).
- [3] 钟传刚,石剑锋,张罗虎,等. 缅甸 S&K 矿浸矿微生物活性关键影响因素研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(2):6-9.
ZHONG C G, SHI J F, ZHANG L H, et al. Study on key factors of microbial activity in S&K mine in Myanmar [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(2): 6-9.
- [4] 毛冰.我国铜矿资源的主要类型与分布[J]. 地球,2019(11):18-23.
MAO B. Main types and distribution of copper resources in China [J]. Earth, 2019(11):18-23.
- [5] 王成. 中国铜矿成矿类型、成矿规律及找矿方法思考[J]. 中国金属通报,2020(3):38+40.
WANG C. Thinking on metallogenic types, metallogenic regularity and prospecting methods of copper deposits in China [J]. China Metal Bulletin, 2020(3):38+40.
- [6] 赵鹏飞,马连新,梁玉辉,等. 安徽省铜矿矿产资源潜力动态评价[J]. 资源信息与工程,2020(3):38-40.
ZHAO P F, MA L X, LIANG Y H, et al. Dynamic evaluation of copper resource potential in Anhui province [J]. Resource Information and En-

- gineering, 2020(3): 38–40.
- [7] 任彦琛. 中国铜矿资源的现状及潜力分析[J]. 中国金属通报, 2021(1): 5–6.
REN Y Y. Status and potential analysis of copper resources in China [J]. China Metal Bulletin, 2021(1): 5–6.
- [8] 主要矿产品供需形势分析报告(2018年)[J]. 中国国土资源经济, 2018(12): 2.
Analysis report on supply and demand situation of major mineral products (2018) [J]. Natural Resource Economics of China, 2018(12): 2.
- [9] S. R. Zimerley, D. G. Wilson, J. D. Parater. Cycle leaching process employing iron oxidizing bacteria [J]. US Patent, 1958(2): 829–964.
- [10] 邓强, 韩伟. 微生物浸矿技术在选铜工业中的应用[J]. 矿业快报, 2007(3): 24–26.
DENG Q, HAN W. Application of ore leaching technology by microbe in copper processing industry [J]. Modern Mining, 2007(3): 24–26.
- [11] 王金庆, 严群, 梁长利, 等. 硫化镍矿生物浸出研究进展[J]. 金属矿山, 2015(8): 85–91.
WANG J Q, YAN Q, LIANG C L, et al. Research progress in bioleaching of nickel sulphide ore [J]. Metal Mine, 2015(8): 85–91.
- [12] 徐家振, 金哲男. 重贵金属冶金中的微生物技术[J]. 有色矿冶, 2002(1): 31–34.
XU G Z, JIN Z N. Microbial technology in heavy precious metal metallurgy [J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2002(1): 31–34.
- [13] 王廷健. 微生物浸出技术在铀矿开采中的应用[J]. 江西化工, 2019(13): 20–22.
WANG T J. Application of microbial leaching technology in uranium mining [J]. Jiangxi Chemical, 2019(13): 20–22.
- [14] 胡凯光, 谭凯旋, 杨仕教, 等. 微生物浸矿机理和影响因素探讨[J]. 湿法冶金, 2004(3): 113–121.
HU K G, TAN K X, YANG S J, et al. Bacterial leaching mechanism and effect factors [J]. Hydrometallurgy of China, 2004(3): 113–121.
- [15] 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 Q. Microbial metallurgy technology and its application [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2006(2): 49–51.
- [16] 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, JU G H, WANG D P. Research progress of microbial leaching of phosphate ore [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(4): 50–58.
- [17] PADILLA R, RODRIGUEZ M, RUIZ M C. Sulfidation of chalcopyrite with elemental sulfur [J]. Metallurgical and Materials Transactions B – Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2003, 34(1): 15–23.
- [18] PADILLA R, PAVEZ P, RUIZ M C. Kinetics of copper dissolution from sulfidized chalcopyrite at high pressures in $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{O}_2$ [J]. Hydrometallurgy, 2008, 91(1/2/3/4): 113–120.
- [19] 陈薇. 微生物浸出技术研究及其应用现状[J]. 盐业与化工, 2014, 43(12): 8–11.
CHEN W. Research and application of microbial leaching technology [J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2014, 43(12): 8–11.
- [20] ZHAO H B, ZHANG Y S, ZHANG X, et al. The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: an overview [J]. Minerals Engineering, 2019, 136: 140–154.
- [21] 刘明实, 万选志, 刘子龙, 等. 甲玛地区角闪岩矿微生物浸出的试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(3): 89–93.
LIU M S, WAN X Z, LIU Z L, et al. Experimental study on the horn-
- fels ore's microbiological leaching in Jiama region [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3): 89–93.
- [22] 赵钰, 董颖博, 林海. 有色金属矿尾矿微生物浸出技术研究进展[J]. 金属矿山, 2019(11): 197–203.
ZHAO Y, DONG Y B, LIN H. Research progress on microbial leaching technology of non-ferrous metal tailings [J]. Metal Mine, 2019(11): 197–203.
- [23] 冯光志, 石玉, 舒玉凤. 微生物浸出技术及其在尾矿开发中的应用[J]. 生物学杂志, 2016, 33(1): 92–97.
FENG G Z, SHI Y, SHU Y F. Microbial leaching technology and its application in the exploitation of the tailings [J]. Journal of Biology, 2016, 33(1): 92–97.
- [24] 张析, 王军, 王进龙. 生物浸出技术及其应用研究进展[J]. 世界有色金属, 2016(14): 110–112.
ZHANG X, WANG J, WANG J L. Research progress of bioleaching technology and its application [J]. World Nonferrous Metals, 2016(14): 110–112.
- [25] COLMER A R, TEPAL K L, HINKLE M E. An iron-oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines [J]. Bacteriol, 1950, 59(2): 317–328.
- [26] 刘厚明, 舒荣波, 王晓慧, 等. 白银含铜废石生物柱浸试验研究[J]. 矿产综合利用, 2012(6): 21–24.
LIU H M, SHU R B, WANG X H, et al. Experimental research on column bioleaching of Copper-containing waste rock in Baiyin [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2012(6): 21–24.
- [27] 张在海. 铜硫化矿生物浸出高效菌种选育及浸出机理[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
ZHANG Z H. The screening and breeding of high effective bacteria and mechanism of bioleaching of copper sulfide minerals [D]. Changsha: Central South University, 2002.
- [28] ZENG W M, CAI Y X, HOU C W, et al. Influence diversity of extracellular DNA on bioleaching chalcopyrite and pyrite by *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* ST [J]. Journal of Central South University, 2020(5): 1466–1476.
- [29] 张卫民, 荆秀艳, 邱木清. 永平铜矿浸矿细菌驯化培养研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2004(5): 5–8,
ZHANG W M, QING X Y, QIU M Q. Study on the domestication of leaching-ore bacteria from Yongping copper ore [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2004, 350(5): 5–8.
- [30] 张亚平, 李骞. 一种海洋菌浸出低品位硫化矿的方法: 111519027A [P]. 2020–08–11.
ZHANG Y P, LI Q. The invention relates to a method for leaching low-grade sulfide ore by marine bacteria: 111519027A [P]. 2020–08–11.
- [31] 刘学, 武彪, 蔡缪璐, 等. 含磁黄铁矿低品位铜镍矿微生物浸出与除铁联合堆浸方法: 113122713A [P]. 2021–07–16.
LIU X, WU B, CAI L L, et al. Combined heap leaching method of microbial leaching and iron removal for low grade copper-nickel ore containing pyrrhotite: 113122713A [P]. 2021–07–16.
- [32] 袁明华, 周全雄, 赵继春. 氯化物体系中含银硫化铜矿生物浸出试验研究[J]. 有色矿冶, 2010, 26(3): 23–24.
YUAN M H, ZHOU Q X, ZHAO J C. Study of copper sulphide ore bearing silver by bioleaching in the system of chloride solution [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2010, 26(3): 23–24.
- [33] NIE Z Y, ZHANG W W, LIU H C, et al. Bioleaching of chalcopyrite with different crystal phases by *Acidianus manzaensis* [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(3): 617–624.
- [34] 关亚楠. 嗜酸性喜温硫杆菌中 EnvZ/OmpR 双组分调控系统的研究

- [D]. 济南:山东大学,2017.
- GUAN Y N. Functional analysis of the two – component system EnvZ – OmpR in acidithiobacillus caldus [D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [35] 毛振华,孙见行,周文博,等. 生物冶金中耐盐浸矿微生物的研究进展[J]. 微生物学通报,2020,47(9):2996 – 3003.
- MAO Z H, SUN J X, ZHOU W B, et al. Salt – tolerant microorganisms in biohydrometallurgy: a review [J]. Microbiology China, 2020, 47 (9): 2996 – 3003.
- [36] 饶苗苗,周仲魁,葛玉波,等. 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌耐氟性研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(10):50 – 54.
- RAO M M, ZHOU Z K, GE Y B, et al. Study on fluoride resistance of eosinophilic thiobacillus ferrooxidans [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(10): 50 – 54.
- [37] 潘文俊. 浸矿微生物氧化亚铁硫杆菌抗氟基因工程菌的构建[D]. 衡阳:南华大学,2011.
- PAN W J. Construction of bioleaching bacteria thiobacillus ferrooxidans with fluoride – resistant activity by genetic engineering [D]. Hengyang: University of South China, 2011.
- [38] 李想,温建康,莫晓兰,等. 浸矿微生物氟抑制机理及铁的竞争络合作用[J]. 工程科学学报,2018,40(10):1223 – 1230.
- LI X, WEN J K, MUO X L, et al. Mechanism of fluoride inhibition on bioleaching bacteria and competitive complexation of ferric ions [J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(10): 1223 – 1230.
- [39] ARAYA G, ACOSTA M, DEMERGASSO C, et al. Analysis of gene expression as marker of relevant metabolisms, in three acidithiobacillus ferrooxidans strains, in different growth conditions [J]. Integration of Scientific and Industrial Knowledge on Biohydrometallurgy, 2013 (825): 166 – 171.
- [40] 申丽,刘学端,邱冠周. 基于基因芯片对微生物基因功能与群落结构分析的硫化矿生物浸出分析[J]. 生物工程学报,2008(6):968 – 974.
- SHEN L, LIU X R, QIU G Z. Gene function and microbial community structure in sulfide minerals bioleaching system based on microarray analysis [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2008(6): 968 – 974.
- [41] 刘新星,谢建平,霍强,等. 生物信息学在生物冶金研究中的应用[J]. 矿冶工程,2005(5):47 – 49.
- LIU X X, XIE J P, HUO Q, et al. Application of bioinformatics in bio – metallurgy research [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005(5): 47 – 49.
- [42] 熊英,胡建平,林滨兰,等. 氧化亚铁硫杆菌的驯化与诱变选育[J]. 矿产综合利用,2001(6):27 – 31.
- XIONG Y, HU J P, LIN B L, et al. Domestication and mutagenesis of Thiobacillus ferrooxidans[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2001(6): 27 – 31.
- [43] AI C B, YAN Z, CHAI H S, et al. Increased chalcopryrite bioleaching capabilities of extremely thermoacidophilic Metallosphaera sedula inocula by mixotrophic propagation [J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2019, 46(8): 1113 – 1127.
- [44] AI C B, LIANG Y T, QIU G Z, et al. Bioleaching of low – grade copper sulfide ore by extremely thermoacidophilic consortia at 70 degrees C in column reactors [J]. Journal of Central South University, 2020, 27 (5): 1404 – 1415.
- [45] 崔亚铨,冯守帅,黄兴,等. 铜耐受定向驯化强化嗜酸喜温硫杆菌浸出贫黄铜矿[J]. 生物技术通报,2019(8):95 – 102.
- CHUI Y Q, FENG S S, HUANG X, et al. Directed domestication of copper tolerance for enhancing lowgrade chalcopryrite bioleaching be acidithiobacillus caldus [J]. Biotechnology Bulletin, 2019(8): 95 – 102.
- [46] 胡凯建,王洪江,李广泽,等. 一株碱性产氨浸铜细菌改良试验研究[J]. 工程科学学报,2015,37(11):1410 – 1414.
- HU K J, WANG H J, LI G Z, et al. Improvement experiment study of alkaline copper leaching bacteria[J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(11): 1410 – 1414.
- [47] 李正中. 微生物强化浸出及微波技术在黄铜矿冶金中的运用[J]. 中国金属通报,2020(18):1672 – 1667.
- LI Z Z. Application of comprehensive bioleaching and microwave techniques to chalcopryrite metallurgy [J]. China Metal Bulletin, 2020 (18): 1672 – 1667.
- [48] 申秋实,龚文琪,王恩文,等. 微波诱变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.
- SHEN Q S, GONG W Q, WANG E W, et al. Bioleaching of low – grade phosphate ore with microwave – mutated acidithiobacillus thiooxidans [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008(11): 29 – 32.
- [49] 姜成英,刘双江,宋金龙,等. 一种促进微生物 Ar – 4 生物冶金浸出率的光电能法:112080637B[P]. 2021 – 11 – 23.
- JIANG C Y, LIU S J, SONG J L, et al. The invention relates to a photoelectric energy method for improving the leaching rate of microbial Ar – 4 by bio – metallurgy: 112080637B[P]. 2021 – 11 – 23.
- [50] PENG J B, YANG W M, BAO X Z. Expression of heterogenous arsenic resistance genes in the obligately autotrophic booming bacterium thiobacillus ferrooxidans [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1994, 60(7): 2653 – 2656.
- [51] 徐海岩,颜望明,刘振盈,等. 利用氧化亚铁硫杆菌抗砷工程菌 TF – 59(PsdX3)处理含砷金精矿[J]. 应用与环境微生物学报,1997,3(4):366 – 370.
- XUN H Y, YANG W M, LIU Z Y, et al. Treatment of arsenic bearing gold concentrate by thiobacillus ferrooxidans anti – arsenic engineering bacterium TF – 59 (PsdX3) [J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Microbiology, 1997, 3(4): 366 – 370.
- [52] 宫磊,徐晓军. 物理诱变氧化亚铁硫杆菌及浸出低品位黄铜矿的研究[J]. 金属矿山,2005(8):39 – 41.
- GONG L, XUN X J. Physical mutagenesis of thiobacillus ferrooxidans and leaching of low – grade chalcopryrite[J]. Metal Mines, 2005(8): 39 – 41.
- [53] 武国娟. 硫化铜矿生物浸出菌种发展情况的研究[J]. 科技视界, 2019(20):38 – 39.
- WU G J. Research on the development of bacterial strains for bioleaching of copper sulphide ore [J]. Science & Technology Vision, 2019 (20): 38 – 39.
- [54] 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(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(10): 3006 – 3014.
- [55] 朱宏飞,李辉,刘东奇. 三种浸矿细菌协同作用的回顾及展望[J]. 微生物学通报,2016(12):2730.
- ZHU H F, LI H, LIU D Q. A review of synergy development and prospect of three leaching bacteria [J]. Microbiology China, 2016(12): 2730.
- [56] 巫鑫东,赵永鑫,邹来昌. 紫金山铜矿微生物浸出工艺研究[J]. 采矿技术,2005(4):28 – 30.
- WU L D, ZHAO Y X, ZHOU L C. Study on microbial leaching technology of Zijinshan copper mine [J]. Mining Technology, 2005(4): 28 – 30.

- [57] 崔文静. 细菌混合浸出低品位硫化铜矿以及强化细菌浸出的研究[D]. 呼和浩特:内蒙古师范大学, 2010.
CUI W J. Research on bioleaching of low grade chalcopyrite by mixed culture bacteria and catalytic oxidation bioleaching [D]. Hohhot: Inner Mongolia Normal University, 2010.
- [58] 聂毅磊, 陈宏, 罗立津, 等. 一种浸矿混合菌种的筛选、鉴定及浸矿的研究[J]. 生物技术通报, 2016(8): 177–183.
NIE Y L, CHEN H, LUO L J, et al. Screening and identification of mixed culture, and its bioleaching capacity [J]. Biotechnology Bulletin, 2016(8): 177–183.
- [59] 钱林. *Acidithiobacillus ferrooxidans* 和 *Acidiphilium* spp. 细菌的分离鉴定及其协同浸出黄铜矿能力研究[D]. 长沙:中南大学, 2008.
QIAN L. Isolation, identification of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidiphilium* spp. and studies on their synergistic effect of leaching chalcopyrite [D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [60] 叶茂友. 铅锌硫化尾矿中金属的生物浸出行为及浸出机理的研究[D]. 广州:广东工业大学, 2017.
YE M Y. Studies on bioleaching of metals and leaching mechanism from lead–zinc sulfide mine tailings [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2017.
- [61] GAUTIER V, ESCONAR B, VARGAS T. Cooperative action of attached and planktonic cells during bioleaching of chalcopyrite with *Sulfolobus metallicus* at 70 °C [J]. Hydrometallurgy, 2008, 94(4): 121–126.
- [62] ZHOU H, ZHANG L, GUO Y, et al. Investigations of attached and unattached cells during bioleaching of chalcopyrite with *acidianus manzanensis* at 65 °C [J]. Advanced Materials Research, 2009, 71/72/73: 377–380.
- [63] 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.
ZHANG S Q, YANG H Y, DONG L L, et al. Research status of bioleaching of sulfide minerals and bacteria synergy mechanisms [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(4): 1–10.
- [64] JIA Y, SUN H Y, CHEN D F, et al. Characterization of microbial community in industrial bioleaching heap of copper sulfide ore at Monywa mine, Myanmar [J]. Hydrometallurgy, 2016(164): 355–361.
- [65] 刘佳晨, 刘金辉, 徐玲玲, 等. 生物浸矿微生物群落结构研究进展[J]. 稀有金属, 2021, 45(10): 1258–1268.
LIU J C, LIU J H, XU L L, et al. Recent research advances on microbial community structure in bioleaching [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45(10): 1258–1268.
- [66] 温建康. 高硫低铜次生硫化铜矿选择性生物浸出研究与应用[D]. 北京:北京有色金属研究总院, 2016.
WEN J K. Research and application on selective bioleaching of high sulfur low copper secondary copper sulfide ore [D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2016.
- [67] 马丽媛, 王兴杰, 刘学端, 等. 一种定向调控土著微生物群落提高黄铜矿浸出效率的方法: 111321294B [P]. 2021–07–09.
MA L Y, WANG X J, LIU X D, et al. A method for improving chalcopyrite leaching efficiency by directional regulation of indigenous microbial communities: 111321294B [P]. 2021–07–09.
- [68] ACOSTA M, GALLEGUILLOS P, GHORBANI Y, et al. Variation in microbial community from predominantly mesophilic to thermotolerant and moderately thermophilic species in an industrial copper heap bioleaching operation [J]. Hydrometallurgy, 2014(150): 281–289.
- [69] LIU X Y, WU B, CHEN B W, et al. Bioleaching of chalcocite started at different pH: response of the microbial community to environmental stress and leaching kinetics [J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1): 1.
- [70] 柳建设, 王兆慧, 耿梅梅, 等. 微生物浸出中微生物–矿物多相界面作用的研究进展[J]. 矿冶工程, 2006(1): 40–44.
LIU J S, WANG Z H, GENG M M, et al. Progress in the study of poly-phase interfacial interactions between microorganism and mineral in bio–hydrometallurgy [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2006(1): 40–44.
- [71] Shrihari, Jayant M Modak, Kumar R, et al. Dissolution of particles of pyrite mineral by direct attachment of *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. Hydrometallurgy, 1995, 38: 175–187.
- [72] 李秀艳, 魏德洲. 含铜金精矿生物预氧化过程中细菌吸附的作用[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2000, 21(6): 641–644.
LING Y Y, WEI D Z. Biosorption and biosorption of arsenic bearing gold concentrate [J]. Journal of Northeastern University (natural science), 2000, 21(6): 641–644.
- [73] NATHAN YEE, JEREMY B FEIN, CHRISTOPHER J DAUGHNEY. Experimental study of the pH, ionic strength and reversibility behavior of bacteria mineral adsorption [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(4): 609–617.
- [74] MULAK W, BALA P, CHOJNACKA M. Chemical and morphological changes of millerite by mechanical activation [J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 66(1/2/3/4): 233–240.
- [75] 尹升华, 王雷鸣, 陈勋. 矿石粒径对次生硫化铜矿浸出规律的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(8): 2771–2777.
YIN S H, WANG L M, CHEN X. Effects of ore particle sizes on leaching regularities of secondary copper sulfide [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2015, 46(8): 2771–2777.
- [76] 李凯, 王玉光, 仇媚娟, 等. 矿石粒度对西藏玉龙次生硫化铜矿柱浸的影响研究[J]. 现代生物医学进展, 2016, 16(20): 3812–3816.
LI K, WANG Y G, ZHANG L J, et al. Effect of particle size on the column leaching of secondary sulphide ore from Tibet Yulong copper mine [J]. Progress in Modern Biomedicine, 2016, 16(20): 3812–3816.
- [77] 唐远, 印万忠, 迟晓鹏. 破碎方式对低品位金矿石全泥氰化的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(2): 423–429.
TANG Y, YIN W Z, CHI X P. Influence of comminuting methods on full–slime cyaniding of low grade gold ore [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(2): 423–429.
- [78] 陈克强, 印万忠, 饶峰, 等. 地质聚合反应制团对低品位铜矿石高压辊破碎——生物浸出的影响[J]. 金属矿山, 2020(7): 105–110.
CHEN K Q, YIN W Z, RAO F, et al. Effect of agglomeration through geopolymerization on the bioleaching of low–grade copper ore from high pressure grinding roll [J]. Metal Mine, 2020(7): 105–110.
- [79] CAO S T, ZHENG X F, NIE Z Y, et al. Mechanical activation on bioleaching of chalcopyrite: a new insight [J]. Minerals, 2020, 10(9): 788.
- [80] PATHAK A, MORRISON L, HEALY M G. Catalytic potential of selected metal ions for bioleaching, and potential techno–economic and environmental issues: a critical review [J]. Bioresource Technology, 2017, 229: 211–221.
- [81] 辛靖靖, 刘金艳, 伍赠玲, 等. 黄铜矿生物浸出过程中的钝化作用研究进展[J]. 金属矿山, 2018(9): 15–21.
XIN J J, LIU J Y, WU Z L, et al. Research progress of passivation in the bioleaching of chalcopyrite [J]. Metal Mine, 2018(9): 15–21.
- [82] MIER J, BALLESTER A, BLÁZQUEZ M L, et al. Influence of metallic ions in the bioleaching of chalcopyrite by *sulfolobus* BC: experiments using pneumatically stirred reactors and massive samples [J]. Minerals Engineering, 1995(9): 949–965.

[83] 张德诚,马萍,朱莉,等. 黄铜矿低温下银离子催化细菌浸出[J]. 有色金属工程,2008(1):51–56.
ZHANG D C, MA P, ZHU L, et al. Bacteria leaching of chalcopyrite at low temperature with silver ion catalysis [J]. Nonferrous Metals, 2008(1): 51–56.

[84] 胡岳华,张在海,邱冠周,等. Ag^+ 在细菌浸出中的催化作用研究[J]. 矿冶工程,2001(1):24–28.
HU Y H, ZHANG Z H, QIU G Z, et al. Catalytic effect of Ag^+ on bacterial laching—a study [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2001(1): 24–28.

[85] LIAO R, WANG X X, YANG B J, et al. Catalytic effect of silver – bearing solid waste on chalcopyrite bioleaching: a kinetic study [J]. Journal of Central South University, 2020, 27(5): 1395–1403.

[86] 李小燕,张卫民,谷士飞. 微生物浸出技术在处理低品位原生硫化铜矿中的应用及研究进展[J]. 湿法冶金,2006,25(2):61–64.
LI X Y, ZHANG W M, GU S F. Application and research progress of microbial leaching technology in treating low – grade primary copper sulfide ore [J]. Hydrometallurgy of China, 2006, 25(2): 61–64.

[87] ZHANG H, WEI D Z, LIU W G, et al. Effect of polyvinyl pyrrolidone on chalcopyrite bioleaching with acidithiobacillus ferrooxidans [J]. Hydrometallurgy, 2021(205).

[88] 贾炎,阮仁满,谭巧义,等. 一种黄铜矿生物浸出的方法:110527830A [P]. 2019–12–03.
JIA Y, RUAN R M, TAN Q Y, et al. The invention relates to a bioleaching method of chalcopyrite: 110527830A [P]. 2019–12–03.

[89] 宋哲名,段东平,周娥,等. 添加纤维素对硫化铜矿细菌浸出过程的影响研究[J]. 有色金属工程,2017(2):46–52.

SONG Z M, DUAN D P, ZHOU E, et al. Effect of cellulose on bioleaching of copper sulfide ore [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017(2): 46–52.

[90] 李佳峰,杨洪英,佟琳琳. 硫化物生物浸出过程中木质纤维素的应用现状[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(10):5–13.
LI J F, YANG H Y, DONG L L. Application status of lignocellulose in sulfide bioleaching [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(2): 46–52.

[91] ZHU P, LIU X D, CHEN A J, et al. Comparative study on chalcopyrite bioleaching with assistance of different carbon materials by mixed moderate thermophiles [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(6): 1294–1303.

[92] 彭琴秀. 德兴铜矿含铜废石细菌浸出试验研究[J]. 湿法冶金,2002(2):83–87.
PENG Q X. Tests on bioleaching of copper from waste ore at dexing copper mine [J]. Hydrometallurgy of China, 2002(2): 83–87.

[93] ZHAO C X, YANG B M J, WANG X X, et al. Catalytic effect of visible light and Cd^{2+} on chalcopyrite bioleaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(4): 1078–1090.

[94] YANG B J, LUO W, LIAO Q, et al. Photogenerated – hole scavenger for enhancing photocatalytic chalcopyrite bioleaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(1): 200–211.

[95] 卢龙,雷良城,林锦富,等. 矿物表面特征和表面反应的研究现状及其应用[J]. 桂林工学院学报,2002,22(3):354–358.
LU L, LEI L C, LIN J F, et al. Research status and application of mineral surface characteristics and surface reactions [J]. Journal of Guilin Institute of Technology, 2002, 22(3): 354–358.

Research Progress in Bioleaching of Copper Ore

ZHANG Yiru¹, ZHANG Yize², SONG Xiangyu¹

1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China;
2. School of Food Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130062, Jilin, China

Abstract: Microbial copper leaching technology has a broad application prospect in treating low – grade copper resources because of its advantages of safety, low cost and environmental friendliness. The latest research progress of microbiological copper leaching technology was described in detail from three aspects: leaching mechanism, strain selection and leaching process strengthening. The main influencing factors of industrial application of microbiological copper leaching technology were analyzed, and the future research prospects were analyzed, too.

Keywords: bio – leaching; copper mine; strain breeding; research progress

引用格式:张一如,张怡泽,宋翔宇. 微生物浸铜技术研究进展[J]. 矿产保护与利用,2022,42(3):125–134.
ZHANG Yiru, ZHANG Yize, SONG Xiangyu . Research progress in bioleaching of copper ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(3): 125–134.