

嗜酸微生物与生物冶金技术

周洪波, 毛峰, 王玉光

中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083

摘要: 生物圈中广泛分布着自然酸性环境和人造酸性环境, 为嗜酸微生物(最适生长 $\text{pH} < 3$) 提供了生存场所。嗜酸微生物在铁和硫等重要元素的地球化学循环等方面起着重要作用, 可应用于冶金领域, 具有流程短、成本低、环境友好等优势, 目前已经成功地应用于铜、金、铀等金属的提取, 成为世界矿物加工的前沿技术。该技术在国外已经实现工业化生产, 中国也在逐步推广应用, 但仍然存在浸出率和浸出效率低等问题。本文主要介绍嗜酸微生物和生物冶金技术的研究进展, 为加强基础理论和应用技术研究提供启示。

关键词: 嗜酸微生物; 酸性环境; 生物冶金

中图分类号: P593 文章编号: 1007-2802(2015)02-0269-08 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2015.02.006

Acidophilic Microorganisms and Bioleaching Technology

ZHOU Hong-bo, MAO Feng, WANG Yu-guang

School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract: Natural and man-made acidic environments distribute widely in the biosphere, which provides ecological niche spaces for acidophilic microorganisms whose optimal growing pH is (or below) 3. Acidophilic microorganisms are important geological microorganisms, which have great contributions to biogeochemical cycles, such as S and Fe cycles. Bioleaching, a technique of using acidophilic microorganisms to recover precious or base metals, owns unparalleled advantages, such as simple process, low capital investment, and environment friendly character. The technique is a frontier technology in the field of mineral processing and has been widely employed to extract copper, gold, uranium, etc. Bioleaching has been successfully applied in many industries of developed foreign countries. The technology has also been gradually applied in industrial production in China. However, there are still some problems, such as the low leaching efficiency and the low total recovery. The main aim of this review is to give useful insights into acidophilic microorganisms and bioleaching technology, as well as to review development trends of this field, which will provide inspirations for strengthening fundamental and applied researches.

Key words: acidophilic microorganism; acidic environment; bioleaching

由于自然酸性环境和人造酸性环境广泛分布于生物圈中, 极端酸性环境的嗜酸微生物得到了较高的关注度。嗜酸微生物最适生长在 pH 值 3.0 以下的环境中, 而能够耐受极低 pH 值但是最适生长 pH 值接近中性 (7.0) 的微生物不属于嗜酸微生物范畴, 如某些真菌和酵母 (Johnson, 1998)。嗜酸微生物具有较高的生物多样性, 在系统发育分类中的细菌域、古菌域和真核域中都有分布。目前已经有许多关于嗜酸微生物的综述和研究文章发表, 如

Norris 和 Johnson (1998) 对嗜酸微生物做了一般性概述; Norris 等 (1992) 从酸性环境的适应能力和应用方面对嗜酸微生物进行了论述; Lane 等 (1992) 研究了铁氧化嗜酸微生物和硫氧化嗜酸微生物的进化关系。具有铁和硫氧化等能力的嗜酸微生物在酸性矿坑水形成, 在生物冶金技术和元素的地球化学循环等方面起着重要作用, 是生物圈岩石和矿物的风化过程中最重要的微生物种类之一 (Edwards *et al.*, 2000; Johnson, 2006)。本文首先介绍生物圈中

收稿日期: 2014-09-23 收到, 2014-09-29 改回

基金项目: 国家自然科学基金 (51074195); 海洋公益性行业科研专项经费项目 (201205020)

第一作者简介: 周洪波 (1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 资源和环境微生物技术. E-mail: zhouhb@csu.edu.cn.

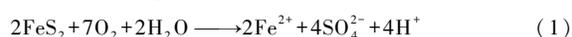
存在的极端酸性环境,并对典型的嗜酸微生物进行总结,最后介绍嗜酸微生物在生物冶金方面的应用并展望了该技术今后的研究方向。

1 生物圈中的酸性环境

1.1 酸性矿坑水

人类活动对生物圈酸性环境产生的影响越来越大,目前世界上主要酸性环境的产生都与人类活动有关。矿产资源的开采造成大量废石和尾矿等富含硫化物的材料暴露在空气和水中,这些硫化物被氧化,产生大量的硫酸,使得水体的 pH 值降低,从而形成酸性矿坑水。此外,铁氧化和硫氧化微生物能够显著加速酸性矿坑水的形成(Edwards *et al.*, 2000)。黄铁矿是储量最丰富的硫化矿,不但与其他硫化矿伴生,如含铜、金、铅和锌等硫化矿,还与煤炭等矿产资源伴生,因此包括煤炭等矿产资源开发留下的大量废石和尾矿等材料含有大量的黄铁矿(Johnson, 1998)。以下将以黄铁矿为例阐述酸性矿坑水形成过程。

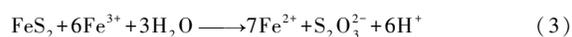
在氧气和水的条件下,黄铁矿会被氧化生成 Fe^{2+} 和 H^+ ,造成 pH 值下降:



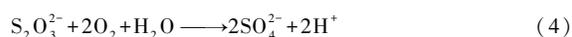
而生成的 Fe^{2+} 会被进一步氧化成 Fe^{3+} :



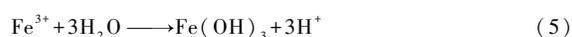
当有铁氧化微生物存在时,该反应会加速 10~20 倍(Boon, 2001)。而生成的 Fe^{3+} 作为氧化剂能够氧化黄铁矿:



式(3)生成的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 能够被硫氧化微生物氧化:



另外, Fe^{3+} 会发生水解:



尽管反应式(1)和(3)~(5)产生的 H^+ 能够部分被矿物本身的碱性物质中和,但是属于短暂行为,废石和尾矿存放地通常会形成 pH 值较低的酸性矿坑水(最低能达到 0)。

影响酸性矿坑水形成的因素主要包括化学、物理和生物 3 个方面,如渗透性、温度、 Fe^{3+} 化学活性和微生物多样性及活性等。最新研究表明,在酸性矿坑水形成过程中,生物因素控制着黄铁矿的氧化,主要分为 3 个阶段: $\text{pH} > 5$, $5 > \text{pH} > 3$ 和 $\text{pH} < 3$ (Chen *et al.*, 2014)。每个阶段的优势种群呈现出显著的区别, *Tumebacillus* 为第 1 阶段的优势种群, *Ali-cyclobacillus* 为第 2 阶段的优势种群, *Ferroplasma* 为

第 3 阶段的优势种群。Korehi 等(2014)分析了位于博茨瓦纳、德国和瑞典的 3 个尾矿坝的微生物群落结构。结果表明在第 2 阶段微生物群落结构具有显著差别。另外物理因素在很大程度上影响着生物和化学因素,而废石堆和尾矿堆的渗透性是主要的物理因素(Akcil and Koldas, 2006)。如果矿堆渗透性较好,空气比较容易进入其内部,化学反应随之加速,从而导致温度升高和空气传递系数增大。当环境达到适宜微生物生长条件时,微生物会大量生长,从而加速酸性矿坑水的形成。随着水流的运动,产生的酸会被迅速地运送到其他位置,使得堆中产酸反应发生范围扩大。

1.2 湿法(生物)冶金体系

目前湿法(生物)冶金工业中通常采用堆浸或者搅拌槽浸工艺(Brierley and Brierley, 2013)。堆浸工艺中通常采用 $\text{pH} = 2.0$ 左右的酸液进行喷淋浸出,为铁氧化和硫氧化微生物的生长和繁殖提供了条件。矿石颗粒大小及形状、筑堆方式、堆体高度、浸出液喷淋强度、通气强度等都会影响矿堆的渗透性,进一步影响酸的产生。搅拌槽浸工艺是湿法冶金中另一种比较成熟的工艺,主要应用在难处理金矿预氧化和次生硫化矿浸出。搅拌槽浸工艺中矿石粒度非常小,通常需要采取通气措施,更适宜微生物生长和繁殖。搅拌槽浸体系的 pH 值非常低,一般在 1.5~1.6 左右,最低会在 1.0 以下。

1.3 地热区和火山区

酸性环境也会在无人因素干扰下自然形成,如地热区和火山区。这些地区的典型特点是温度较高,该类地质环境在陆地和海洋中都有分布。典型的陆地和浅海酸性环境包括美国的黄石国家地质公园、拉丁美洲的蒙特色拉特岛、新西兰的华卡雷瓦雷瓦、日本的瀬户内海、意大利的 Porto di Levante 和爱琴海的米洛斯岛等(Huber and Stetter, 1989; Kamimura *et al.*, 2001; Nicolle *et al.*, 2009; Norris *et al.*, 2009)。深海酸性环境主要为热液喷口,典型的代表有大西洋中脊、东太平洋洋脊和马斯海盆地等(Reysenbach *et al.*, 2006; Wei *et al.*, 2013)。这些地区单质硫和硫化物的含量非常高,为酸性环境的形成提供了必要条件。

酸性环境主要位于上述地区的火山喷口或海底热液喷口(也称海底火山)周围,火山喷发的气体中含有大量 SO_2 和 H_2S 等含硫化合物。当温度降低后,在冷凝作用下, SO_2 和 H_2S 会生成单质硫:



硫氧化微生物的存在会将单质硫氧化,生成硫酸:



另外,火山喷发物中的硫化物(硫化矿)在酸性和高温环境中很容易被微生物氧化分解,从而产生大量的酸,致使酸性环境形成(Johnson, 1998)。

2 典型的嗜酸微生物

嗜酸微生物种类非常丰富,目前通过分离筛选和分子生物学技术发现的嗜酸微生物至少有 13 个属、33 个种(Golyshina, 2011; Kondrat'eva *et al.*, 2012)。根据系统分类学可划分为细菌和古菌;根据营养类型可划分为严格自养微生物、异养微生物和兼性自养微生物(混合营养生长微生物);根据是否需要 O₂ 可以划分为好氧生长和厌氧生长;根据最适生长温度可划分为常温微生物(30~35 °C)、中度嗜热微生物(40~50 °C)和极端嗜热微生物(65~

80 °C);根据能源代谢特点和上述生理生化性质可将嗜酸微生物划分铁氧化微生物、硫氧化微生物、铁硫氧化微生物、铁还原微生物、铁氧化还原微生物、异养微生物和厌氧微生物等。由于微生物在生理生化特性上复杂多样,可出现在不同分类类别中。本文根据铁氧化微生物、硫氧化微生物、铁硫氧化微生物和异养微生物等划分方法,对主要的嗜酸微生物进行介绍,具体如表 1 所示。

2.1 典型的铁氧化嗜酸微生物

铁氧化嗜酸微生物能够将 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺, 并获得能量。而生成的 Fe³⁺ 在低 pH 值下是一种强氧化剂,能够氧化分解硫化物型矿物,在此过程中 Fe³⁺ 被还原为 Fe²⁺, 矿物中 Fe 也以 Fe²⁺ 形式溶解出来, 这些 Fe²⁺ 又为铁氧化嗜酸微生物提供了能源物质。而有些铁氧化嗜酸微生物能够在厌氧条件下以 Fe³⁺ 和 SO₄²⁻ 作为电子受体,进行还原反应,因此铁氧化

表 1 嗜酸微生物的分类
Table 1 Diversity of acidophilic microorganisms

嗜酸微生物	系统发育分类归属	生长基质	最适生长 pH 值	最适生长温度(°C)
1. 铁氧化微生物				
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	<i>Nitrospira</i>	Fe ²⁺ , FeS ₂	1.5~1.7	30~45
<i>Leptospirillum ferriphilum</i>	<i>Nitrospira</i>	Fe ²⁺ , FeS ₂	1.4~1.8	39
<i>Leptospirillum ferrodiazotrophum</i>	<i>Nitrospira</i>	Fe ²⁺	1.2	37
<i>Ferrimicrobium acidiphilum</i>	<i>Actinobacteria</i>	Fe ²⁺ , FeS ₂	1.7~1.8	32
<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i>	<i>Actinobacteria</i>	Fe ²⁺	2.0	49
<i>Ferroplasma acidiphilum</i>	<i>Thermoplasmatales</i>	Fe ²⁺ , FeS ₂	1.7~1.8	35
<i>Ferroplasma acidarmanus</i>	<i>Thermoplasmatales</i>	Fe ²⁺	1.2	42
<i>Ferroplasma thermophilum</i>	<i>Thermoplasmatales</i>	Fe ²⁺ , 硫化物 ^矿	1.0	45
<i>Acidiplasma cupricumulans</i>	<i>Thermoplasmatales</i>	Fe ²⁺	1.1~1.2	52~54
<i>Acidiplasma aeolicum</i>	<i>Thermoplasmatales</i>	S ⁰	1.4~1.6	42~45
2. 硫氧化微生物				
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	β/γ-Proteobacteria	S ⁰ (S ²⁻)	2.0~3.0	28~30
<i>Acidithiobacillus caldus</i>	β/γ-Proteobacteria	S ⁰ (S ²⁻)	2.0~2.5	45
<i>Acidithiobacillus albertensis</i>	β/γ-Proteobacteria	S ⁰ (S ²⁻)	3.5~4	25~30
<i>Thiomonas cuprina</i>	β-Proteobacteria	S ⁰	3~4	30~36
<i>Metallosphaera</i> sp.	<i>Sulfolobales</i>	Fe ²⁺ , S ⁰ , 硫化物 ^矿	1.5~3.0	70~75
<i>Sulfolobus</i> sp.	<i>Sulfolobales</i>	S ⁰ (S ²⁻), 硫化物	2.5~4.5	60~80
<i>Acidianus</i> sp.	<i>Sulfolobales</i>	S ⁰	1.5~2.5	70~90
3. 铁硫氧化微生物				
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	β/γ-Proteobacteria	Fe ²⁺ , S ⁰ (S ²⁻), 硫化物 ^矿	1.7~2.5	28~30
<i>Acidianus</i> sp.	<i>Sulfolobales</i>	Fe ²⁺ , S ⁰ (S ²⁻), 硫化物 ^矿	1.5~2.0	70
<i>Sulfobacillus</i> sp.	<i>Firmicutes</i>	Fe ²⁺ , S ⁰ (S ²⁻), 硫化物 ^矿	2.0~2.5	40~55
4. 异养微生物				
<i>Acidiphilium</i> sp.	α-Proteobacteria	异养	2.5~3.5	27~41
<i>Acidocella</i> sp.	α-Proteobacteria	异养	~2.5~6.0	20~37
<i>Acidisphaera rubrifaciens</i>	α-Proteobacteria	异养	4.5~5.0	30~35
<i>Acidobacterium capsulatum</i>	<i>Acidobacterium</i>	异养	~3.0~6.0	20~37
<i>Acidomonas methanolica</i>	α-Proteobacteria	异养	~2.0~5.5	~35
<i>Alicyclobacillus</i> sp.	<i>Firmicutes</i>	异养	~2.5~5.5	45~65
<i>Picrophilus</i> sp.	<i>Thermoplasmatales</i>	异养	0.7	60
<i>Thermoplasma</i> sp.	<i>Thermoplasmatales</i>	异养	1.0~2.0	59~60

嗜酸微生物在铁元素的地球化学循环中起着重要的作用,改变了矿物风化作用的模式,即稳定矿物先于不稳定矿物风化。常见的铁氧化嗜酸微生物主要包括 *Nitrospira* 门的 *Leptospirillum* 属、*Euryarchaeota* 门的 *Ferroplasmaceae* 科和 *Actinobacteria* 门三类,如表 1 所示。

Leptospirillum 属于 *Nitrospira* 纲,目前发现的 *Leptospirillum* 属铁氧化嗜酸微生物有 4 个种 (Kondrat'eva *et al.*, 2012)。*Leptospirillum* 属菌株均为革兰氏阴性细菌,能够耐受高浓度的铁离子,最适生长 pH 值为 1.2~1.8,最适生长温度为 30~45℃,专性能自养生长,有机质的存在对其生长有明显抑制作用。*Ferroplasmaceae* 科包括 *Ferroplasma* 和 *Acidiplasma* 2 个属,共计 5 个种,于 2000 年被发现 (Golyshina, 2011)。*Ferroplasmaceae* 科的微生物是缺少细胞壁的古菌,在好氧环境下可以通过氧化 Fe^{2+} 进行自养生长,而一些菌株能够利用酵母粉等有机物进行异养生长,有的也可用 Fe^{2+} 和酵母粉等有机化合物进行兼性自养生长;在厌氧环境中该属的菌株可以利用酵母粉生长,同时将 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 还原为 Fe^{2+} 和 H_2S (Golyshina, 2011)。*Actinobacteria* 门的 *Ferrimicrobium acidiphilum* 虽然能够氧化 Fe^{2+} 和黄铁矿获得能量,但是不能固定 CO_2 ,只能以有机物作为能源 (Johnson *et al.*, 2009)。分离自尾矿堆和火山喷口的 *Acidimicrobium ferrooxidans* 能够氧化 Fe^{2+} 获得能量,还能以酵母粉作为能源进行异养生长以及兼性自养生长 (Bridge and Johnson, 1998)。

2.2 典型的硫氧化嗜酸微生物

硫氧化嗜酸微生物以单质硫或还原态无机硫化物为能源物质,产生的酸是岩石风化的氧化剂。硫氧化嗜酸微生物通常认为不能直接氧化分解硫化矿,但能够通过氧化硫,从而去除硫化矿表面因氧化分解产生的硫钝化层,从而加速硫化矿的风化速率,因此会造成矿物的风化作用模式的改变。硫氧化嗜酸微生物主要包括 *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus caldus*, *Acidithiobacillus albertensis*, *Thiomonas cuprina*, *Metallosphaera* sp. 和 *Sulfolobus* sp. 等 (表 1) (Dopson and Johnson, 2012)。

硫氧化嗜酸微生物的生理生化特征差异比较显著。*A. thiooxidans* 和 *A. caldus* 是 2 种比较有代表性的物种,*A. thiooxidans* 是严格自养微生物,最适生长温度为 28~30℃,能够耐受极低的 pH 值,*A. albertensis* 在生理生化特性上与其类似。而 *A. caldus* 除了在最适生长温度 (~45℃) 上与 *A. thiooxidans*

不同外,还能在含有酵母粉或葡萄糖的培养基中进行混合营养生长。这 2 种微生物广泛分布于各种硫化矿床、酸性矿坑水和土壤等酸性环境中。*Thiomonas cuprina* 能在单质硫上生长,但是其不能在硫代硫酸盐、连四硫酸盐等硫化物上生长。

Metallosphaera sp.、*Sulfolobus* sp. 和 *Acidianus* sp. 都属于极端嗜热古菌,其最适生长温度为 60~90℃ (Johnson, 1998),基本分布于火山喷口或者地热区等温度较高区域,都属于兼性能自养菌。*Metallosphaera* sp. 能利用酵母粉、牛肉膏、蛋白胨等有机物进行异养生长,但其最适条件为无机能源 (元素硫) 和酵母粉共存的混合营养生长。*Sulfolobus* sp. 能够以黄铁矿和黄铜矿等硫化矿以及单质硫作为能源基质,其最适生长 pH 值一般在 2.5~4.5,最适生长温度能够达到 60~80℃ (Huber and Stetter, 1991)。*Acidianus* 属中能够氧化硫的包括 3 个种:*A. ambivalens* (以前称为 *Desulfurolobus ambivalens*)、*A. infernus* 和 *A. tengchongensis* (Johnson, 1998; He *et al.*, 2004)。其生理生化特性与 *Metallosphaera* sp. 和 *Sulfolobus* sp. 类似,不再详述。

2.3 典型的既能氧化铁又能氧化硫的嗜酸微生物

既能氧化铁又能氧化硫的嗜酸微生物主要有 *Acidithiobacillus ferrooxidans*、*Sulfolobus* sp. 和 *Acidianus* sp. 等。另外 *Metallosphaera* 属和 *Sulfolobus* 属的极端嗜热古菌也能以 Fe^{2+} 作为能源,但其氧化能力较弱。

A. ferrooxidans 是第一个在酸性矿坑水中发现的能够氧化硫化矿的微生物,也是目前硫化矿氧化细菌中研究得最多的菌种。*A. ferrooxidans* 属于嗜酸微生物中的模式生物,嗜酸微生物的铁氧化和硫氧化模型都是基于此微生物建立的。中南大学与美国 TIGR 合作完成了其全基因组的测序,是第 1 个完成全基因组测序的铁硫氧化嗜酸微生物,基于此中南大学建立了铁硫氧化嗜酸微生物功能基因芯片和群落基因组芯片,实现了对该类微生物的研究由定性到定量的迈进 (Qiu *et al.*, 2008)。*A. ferrooxidans* 广泛分布于含硫金属矿床、废弃矿堆和煤矿等酸性水中。该菌在 pH 值 1.3~6.0 范围内都能生长,但其最适生长 pH 值为 1.7~2.5,最适宜生长温度为 28~30℃。其属于严格自养菌,能以 Fe^{2+} 和还原态无机硫及硫化物 (单质硫、硫代硫酸盐和连四硫酸盐等) 作为能源。*A. ferrooxidans* 也能进行厌氧生长,以硫化物或者 H_2 作为电子供体, Fe^{3+} 作为电子受体。

与其他嗜酸微生物不同,*Sulfolobus* sp. 属于革

兰氏阳性菌,主要包括 *Sulfobacillus acidophilus*、*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*、*Sulfobacillus thermotolerans* 和 *Sulfobacillus sibiricus* 4 个种 (Kondrat'eva *et al.*, 2012)。这些细菌既可进行自养生长,也可进行异养生长和混合营养生长。其自养生长时,利用 Fe^{2+} 、还原性无机硫或硫化矿物作为电子供体。当进行异养生长时,以酵母粉或者葡萄糖等有机物作为碳源和能源。当进行混合营养生长时,以空气中 CO_2 和酵母粉或者葡萄糖等有机物作为碳源, Fe^{2+} 作为能源。此外,在厌氧条件下,以 Fe^{3+} 电子受体,利用有机或无机硫作为电子供体进行厌氧呼吸 (Bridge and Johnson, 1998)。

Acidianus 属于典型的极端嗜热嗜酸古菌,其中既能氧化硫又能氧化铁,有 3 个种: *Acidianus brierleyi* (以前称为 *Sulfolobus brierleyi*)、*Acidianus manzaensis* 和 *Acidianus sulfidivorans* (Johnson, 1998; Kondrat'eva *et al.*, 2012; Brierley and Brierley, 2013)。*Acidianus* 属的 3 种菌最适生长温度都为 70°C 。好氧生长时,电子供体除 S^0 和 Fe^{2+} 外, *A. brierleyi* 和 *A. manzaensis* 还可利用酵母粉和葡萄糖等有机物作为电子供体。因此根据能否利用有机物作为能源,可以将这 3 种菌划分为 2 种:严格化能自养的 *A. sulfidivorans*;兼性自养的 *A. brierleyi* 和 *A. manzaensis*。前者在无 S^0 和 Fe^{2+} 的情况下,不能以任何有机物为能源;后者在无 S^0 和 Fe^{2+} 情况下,能以某些有机物如酵母粉和葡萄糖作为能源,但与 *Metallosphaera* 属类似,其最适生长条件为混合营养。另外,在厌氧条件下,其能以 H_2 或其它物质作为电子供体,以 S^0 或 Fe^{3+} 作为最终电子受体,产生 H_2S 或 Fe^{2+} ,进行厌氧生长。

2.4 典型的异养嗜酸微生物

除前面所述的能够氧化铁和硫的嗜酸微生物外,酸性环境中还存在专性异养生长的嗜酸微生物。异养嗜酸微生物包括很多种(表 1),本文主要以 *Acidiphilium* 属的异养嗜酸微生物为例进行介绍。*Acidiphilium* 属主要包括 *A. cryptum*、*A. rubrum*、*A. multivorum*、*A. organovorum* 和 *A. multivorum* 等。这些菌属于革兰氏阴性菌、能够利用有机物或者 H_2 还原 Fe^{3+} 而获得能量进行化能异养生长,不能以 Fe^{2+} 和 S^0 作为能源。*Acidiphilium* 属的菌广泛分布在酸性矿坑水或者被该类废水污染的酸性环境以及生物浸矿反应器中 (Kondrat'eva *et al.*, 2012),其主要作用是消耗铁氧化或硫氧化细菌代谢过程中产生的有机物,以解除这些有机物对严格自养的铁氧

化或硫氧化菌的抑制作用,在生物地球化学等方面同样起着重要作用 (刘艳阳等, 2007; Liu *et al.*, 2011)。

3 嗜酸微生物在生物冶金领域的应用

嗜酸微生物在矿物资源加工领域的应用主要体现在有用金属的提取上,即生物冶金。生物冶金技术就是利用具有亚铁氧化能力或者还原态无机硫氧化能力的嗜酸微生物氧化分解矿石或者经处理后得到的精矿,以获得有用金属如铜、金和铀等。20 世纪 50 年代世界上第 1 个关于生物冶金的专利诞生,是生物冶金技术在现代工业应用开始的标志。

3.1 铜矿的生物冶金

铜矿的生物冶金主要采用堆浸工艺,该工艺特点是能够处理极低品位的矿石或者废矿和尾矿等,具有成本低、环境友好等优势,是生物冶金技术中应用较为广泛的一种技术。低品位铜矿石生物堆浸工艺目前具有很大的市场吸引力,对许多老铜矿山的生存有着极其重要的意义。目前全世界建立了多个商业化生物堆浸厂,最大的处理规模达到了上亿吨,品位最低达到了 0.3% 左右 (Brierley and Brierley, 2013),中国江西德兴铜业公司的生物堆浸工厂,其矿石铜品位仅为 0.09%。

铜矿的堆浸工艺真正走向商业化始于 1980 年,智利的 Lo Aguirre 矿采用生物堆浸技术,日处理能力达到了 16000 t。自此,越来越多的低品位铜矿山或者老铜矿采用堆浸技术以解决矿山发展难题。世界上采用湿法(生物)冶金技术的铜产量占总产量已由上世纪 90 年代的 10% 上升到目前的 20% 以上,并呈现出迅速上升的趋势 (Schippers *et al.*, 2013),其中智利堆浸产铜量占全国产铜量 43% 以上 (Brierley and Brierley, 2013)。德国联邦地球科学和自然资源研究所的调查研究表明与 2010 年相比,2014 年采用生物冶金技术生产的铜将提高 40% (Schippers *et al.*, 2013)。

中国紫金山铜矿生物堆浸研究结果表明,在极端条件下次生硫化铜生物堆浸仍能取得成功 (Ruan *et al.*, 2011)。紫金山铜矿生物堆浸的难点在于其矿石中含有很高比例的黄铁矿(5.8%)。其硫化矿主要成分为辉铜矿、铜蓝和硫砷铜矿,同时含有少量的原生硫化物矿物,如黄铜矿和斑铜矿。紫金山堆浸工艺采用逐级筑堆形式,即堆高为 8~10 m,浸出一段时间后,铜的浸出达到设计指标后,在原矿堆上再筑 8~10 m 高的堆,矿堆高度逐级升高。紫金山生物堆浸的极端条件主要体现在: pH 值极低

(0.8~1.0)、铁浓度过高(>50 g/L)和温度过高(浸出液温度已经达到了~60 ℃),但是紫金山铜矿堆浸的铜浸出率仍达到了80%,是中国目前规模最大、技术最先进的生物堆浸提铜工艺。但是中国生物冶金技术应用还比较少,通过该技术生产的铜只占总铜产量的3%左右,推广应用工作还任重道远。

3.2 难处理金矿的预氧化

适用于生物冶金的难处理金矿,是指矿石中的金呈极细粒或次显微粒状被包裹或浸染于硫化物矿物(如黄铁矿、砷黄铁矿、磁黄铁矿等),致使采用常规氰化法浸出时不能获得满意的回收率。目前大部分已经工业化的搅拌槽浸技术都是应用在难处理金矿的预氧化上,最大的反应槽已经达到了1300 m³以上。1986年,南非Gencon公司最先实现了生物槽浸的工业化应用,在南非Fairview金矿建立了世界上第一家生物预氧化搅拌槽浸厂。目前该厂仍在正常运行,浸出率稳定在95%以上,预氧化时间3~4 d。该技术被称为BIOX法(Van Aswegen *et al.*, 2007),现已成为技术上非常成熟的一种工艺,被广泛的采用,日处理精矿量达到了40~8000 t以上(Brierley and Brierley, 2013)。BIOX最开始采用的菌种为*A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans* 和 *L. ferrooxidans*,后来为了提高预氧化效率采用了中度嗜热菌*A. caldus* 和 *L. ferriphilum*。BacTech工艺研究始于1984年,1994年在澳大利亚Youanmi金矿得到应用,该工艺特点是可以耐受较高浓度的盐,适合在缺乏淡水的地区应用(Budden and Bunday, 1994)。与BIOX类似,BacTech工艺采用的温度为50 ℃,采用的菌种包括*A. ferrooxidans*、*L. ferrooxidans*、*Sulfobacillus* sp.、*Acidianus* sp. 和 *Metallosphaera* sp.。另外难处理金矿的预氧化的堆浸工艺也取得了一定的成功(Brierley and Brierley, 2013)。

3.3 铀、钴、镍、锌和钼的生物冶金

铀作为一种重要的核燃料是重要的国防战略物资,越来越多地被用于核电站与航海事业。目前全世界有16个国家的核发电量接近全国总发电量25%,某些国家甚至超过此比例,如法国和立陶宛的核电比例达到了70%以上。随着核工业的日益发展,高品位铀矿日益枯竭,从而造成了低品位矿与尾矿的累积。传统选矿冶工艺不能有效处理这些资源,存在资源可利用率低、生产流程长、经济效益差等问题。生物冶金具有低成本、环境友好、能源消耗少和能够处理低品位矿产资源等优势,是解决低品位难处理资源的有效技术。目前微生物浸铀

技术已成功应用于低品位及难处理贫铀矿的浸出。

生物冶金用于铀矿最早始于1953年的葡萄牙铀矿公司,至1965年葡萄牙堆浸年产U₃O₈达到了45 t(李雄等,2006)。加拿大的斯坦洛克矿从1964年起采用生物冶金技术浸出铀,回收U₃O₈规模达到了6804 kg/月,为全国总产量的7%。法国埃卡尔勃耶尔铀矿采用生物冶金技术后5年产铀量由原25 t增至35 t(苑俊廷和孙占学,2008;袁世斌,2009)。此外西班牙、美国、澳大利亚、南非、印度、塔吉克斯坦和日本等国也广泛应用生物冶金法浸出铀矿,尤其是西班牙几乎所有的铀都是通过生物浸出获得的。

中国在生物浸出铀方面也取得了一些进展。南华大学、东华理工大学和核工业北京化工冶金研究院先后开展了细菌堆浸工业试验,并取得了较好的成果。南华大学先后于1996年、2007年先后在中国新疆某地开始生物采铀试验研究,已基本解决冬季低温条件下细菌过冬问题和生物反应器结构设计等问题;东华理工大学于2009年开始在新疆某地浸铀矿山开展细菌浸出试验,并取得了一定效果。上世纪下半叶核工业北京化工冶金研究院与中科院微生物所合作进行了贫铀矿和柏坊铀铜矿的生物浸出试验,随后分别进行了25 t、2000 t和4000 t半工业试验,并于2002年成功实现铀矿生物浸出的产业化(张晓文等,2004;刘建等,2008)。

生物冶金技术也已经在钴、镍、锌和钼等金属的提取方面取得了成功。位于乌干达的BROGIM工厂采用搅拌槽工艺浸出含黄铁矿的钴矿获得了成功(Morin and d'Hugues, 2007)。处理能力达到了1100 kt/a,目前仍处于正常运转状态(Johnson, 2014)。采用的嗜酸微生物包括*Leptospirillum* sp.、*A. thiooxidans* 和 *A. caldus* 在内的铁氧化菌和硫氧化菌。芬兰塔拉韦拉公司于2005年建立了5×10⁴t的镍矿生物浸堆,采用的嗜酸微生物包括*A. ferrooxidans*, *A. caldus*, *A. thiooxidans*, *L. ferrooxidans* 和 *S. thermotolerans*(Puhakka *et al.*, 2007)。最终各金属的收率分别达到了94% Ni, 83% Zn, 3% Cu 和 14% Co。钼的生物冶金也已经被证明了是可行的,Olson 和 Clark 采用来源酸性矿坑水的混合菌群浸出辉钼矿,最终钼的浸出率达到了85%(Olson and Clark, 2008)。

4 总结及展望

酸性环境广泛分布于生物圈,相应的嗜酸微生物种类非常丰富。嗜酸微生物在生物地球化学过

程起着重要的作用,这些作用有的是正面的,有益于人类社会的发展进步,如基于该类微生物的生物冶金技术;而有些作用是负面的,如矿山酸性重金属废水的产生。在生物冶金领域,为了进一步提高浸出效率,必须在理论和应用上加强研究,主要包括在以下几个方面:

(1) 高效浸矿菌种选育。高效浸矿微生物仍然是嗜酸微生物在生物冶金方面应用的瓶颈之一,目前仍需要加强在耐盐、耐寒、耐高温、耐重金属离子等高活性浸矿微生物以及嗜酸异养微生物的选育与浸矿的应用研究。其中耐盐微生物的筛选是急需完成的最重要任务之一。目前许多大型的铜矿都位于沙漠地区,如位于智利北部阿塔卡马沙漠的世界最大铜矿之一的埃斯康迪达铜矿。该矿必须从 170 km 外的南太平洋取水,因此海水的高盐是阻碍该矿山发展的主要问题之一。另外,在西澳大利亚耐盐微生物也是生物冶金技术必须解决的问题之一(Watling, 2014)。目前在耐盐微生物的筛选方面及其在生物冶金应用研究已经取得了一些进展,为解决上述问题奠定了基础。如 Korehi 等(2013)采用分子生物学的方法在阿塔卡马沙漠地区检测到了一些耐盐的浸矿微生物的存在。Norris 等(2010)和 Wang 等(2012)分别对耐盐微生物浸出黄铁矿和黄铜矿进行了研究,获得了较好的效果。

(2) 浸矿微生物的宏基因组和硫氧化。目前对嗜酸微生物群落生态功能和作用研究较少,需要阐明基因组水平上微生物种群相互作用的分子机理,确定种群动态变化和与浸矿环境条件以及浸矿效果之间的关联性,在微生物群落作用与浸矿效果之间建立联系,针对不同类型的矿或不同的工艺体系,构建最佳浸矿微生物群落,为生物冶金工艺优化调控提供指导。而浸矿微生物在浸矿性能方面的差异,主要归根于它们在铁硫氧化能力上的差异,因此需要进一步从铁硫氧化基因及其功能的角度研究其浸矿性能的差异,优化铁硫氧化基因调控途径,实现铁硫氧化功能基因的高效表达,从而提高浸矿性能。目前微生物铁氧化系统已经较为清晰,因此研究并阐明高效菌种硫氧化活性与环境因素相互影响的生物化学基础,揭示硫生物氧化机制以及硫氧化代谢的调控机制,是提高生物浸出效率的重要途径之一。

(3) 硫化矿微生物浸矿体系生物学-化学机制。目前,在微生物与矿物相互作用机制方面的研究还存在许多不足之处,需要进一步揭示生物有机体调控或代谢产物诱导矿物氧化分解的本质及矿物与

微生物的作用对微生物生命活动环境及微生物群落多样性的影响,探明各类微生物冶金的制约因素,建立微生物浸矿体系化学-生物学相互作用理论体系,为微生物冶金菌种选育、原生硫化矿微生物催化氧化浸出提供理论基础。

(4) 生物冶金工程化应用。中国在生物冶金技术研究起步相对较晚,需要加强生物冶金复杂系统多因素相互作用规律与生物冶金新体系设计等方面的研究,建立浸矿过程微生物种群精确调控方法,实现微生物种群与环境影响因素、工艺参数的合理匹配,解决生物冶金工程条件、物理化学因素调控和微生物群落结构与功能分析相结合的难题。另外,在堆浸技术方面,决定其能否成功主要有两个方面因素,一是浸出液对有用矿物的溶解能力;二是浸出液在矿堆中渗透效果,这决定浸出液能否均匀地到达所有矿石表面并与其充分反应以及浸出的有用金属能否快速运移出堆外。目前,中国在堆浸过程中渗流理论方面的研究极度匮乏,已经远落后于实践应用,这在某种程度上限制了中国堆浸技术的进一步发展和推广,因此,深入开展这方面的研究也是今后的重要方向之一。

参考文献 (References):

- Akcil A, Koldas S. 2006. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14: 1139-1145
- Boon M. 2001. The mechanism of 'direct' and 'indirect' bacterial oxidation of sulphide minerals. *Hydrometallurgy*, 62: 67-70
- Bridge T A M, Johnson D B. 1998. Reduction of soluble iron and reductive dissolution of ferric iron-containing minerals by moderately thermophilic iron-oxidizing bacteria. *Applied and Environment Microbiology*, 64: 2181-2190
- Brierley C L, Brierley J A. 2013. Progress in bioleaching: part B: Applications of microbial processes by the minerals industries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97: 7543-7552
- Budden J, Bunyard M. 1994. Pilot plant testwork and engineering design for the BacTech bacterial oxidation plant at the Youanmi Gold Mine. *BioMine*, 94: 41-48
- Chen Y T, Li J T, Chen L X, Hua Z S, Huang L N, Liu J, Xu B B, Liao B, Shu W. 2014. Biogeochemical processes governing natural pyrite oxidation and release of acid metalliferous drainage. *Environmental Science & Technology*, 48: 5537-5545
- Dopson M, Johnson D B. 2012. Biodiversity, metabolism and applications of acidophilic sulfur - metabolizing microorganisms. *Environmental Microbiology*, 14: 2620-2631
- Edwards K, Bond P, Gihring T, Banfield J. 2000. An archaeal iron-oxidizing extreme acidophile important in acid mine drainage. *Science*, 287: 1796-1799
- Golyshina O V. 2011. Environmental, biogeographic, and biochemical patterns of archaea of the family *Ferroplasmaceae*. *Applied and Environment Microbiology*, 77: 5071-5078
- He Z G, Zhong H, Li Y. 2004. *Acidianus tengchongensis* sp. nov., a new species of acidothermophilic archaeon isolated from an acidothermal

- spring. *Current Microbiology*, 48: 159-163
- Huber G, Stetter K O. 1991. *Sulfolobus metallicus*, sp. nov., a novel strictly chemolithoautotrophic thermophilic archaeal species of metal-mobilizers. *Systematic and Applied Microbiology*, 14: 372-378
- Huber H, Stetter K. 1989. *Thiobacillus prosperus* sp. nov., represents a new group of halotolerant metal-mobilizing bacteria isolated from a marine geothermal field. *Archives of Microbiology*, 151: 479-485
- Johnson D. 2006. Biohydrometallurgy and the environment: intimate and important interplay. *Hydrometallurgy*, 83: 153-166
- Johnson D B. 1998. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. *FEMS Microbiology Ecology*, 27: 307-317
- Johnson D B. 2014. Biomining-biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials. *Current Opinion in Biotechnology*, 30: 24-31
- Johnson D B, Bacelar-Nicolau P, Okibe N, Thomas A, Hallberg K B. 2009. *Ferrimicrobium acidiphilum* gen. nov., sp. nov. and *Ferrithrix thermotolerans* gen. nov., sp. nov.: heterotrophic, iron-oxidizing, extremely acidophilic actinobacteria. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 59: 1082-1089
- Kamimura K, Kunomura K, Wakai S, Murakami K, Sugio T. 2001. Some properties of a novel obligately autotrophic iron-oxidizing bacterium isolated from seawater. *Hydrometallurgy*, 59: 373-381
- Kondrat'eva T, Pivovarova T, Tsaplina I, Fomchenko N, Zhuravleva A, Murav'ev M, Melamud V, Bulayev A. 2012. Diversity of the communities of acidophilic chemolithotrophic microorganisms in natural and technogenic ecosystems. *Microbiology*, 81: 1-24
- Korehi H, Blöthe M, Schippers A. 2014. Microbial diversity at the moderate acidic stage in three different sulfidic mine tailings dumps generating acid mine drainage. *Research in Microbiology*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resmic.2014.08.007>
- Korehi H, Blothe M, Sitnikova M, Dold B, Schippers A. 2013. Metal mobilization by iron-and sulfur-oxidizing bacteria in a multiple extreme mine tailings in the Atacama Desert, Chile. *Environmental Science & Technology*, 47: 2189-2196
- Lane D, Harrison A, Stahl D, Pace B, Giovannoni S, Olsen G, Pace N. 1992. Evolutionary relationships among sulfur-and iron-oxidizing eubacteria. *Journal of Bacteriology*, 174: 269-278
- Liu H, Yin H, Dai Y, Dai Z, Liu Y, Li Q, Jiang H, Liu X. 2011. The co-culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidiphilium acidophilum* enhances the growth, iron oxidation, and CO₂ fixation. *Archives of Microbiology*, 193: 857-866
- Morin D H R, d'Hugues P. 2007. Bioleaching of a cobalt-containing pyrite in stirred reactors; A case study from laboratory scale to industrial application. *Rawlings D E, Johnson B. Biomining. Heidelberg: Springer*, 35-55
- Nicolle J L C, Simmons S, Bathe S, Norris P R. 2009. Ferrous iron oxidation and rusticyanin in halotolerant, acidophilic '*Thiobacillus prosperus*'. *Microbiology*, 155: 1302-1309
- Norris P, Ingledew W, Herbert R, Sharp R. 1992. Acidophilic bacteria: adaptations and applications. *Herbert R A, Sharp R J. Molecular biology and biotechnology of extremophiles. Glasgow: Blackie*, 115-142
- Norris P, Johnson D. 1998. Acidophilic microorganisms. *Horikoshi K, Grant W D. Extremophiles: Microbial life in extreme environments. New York: Wiley*, 133-153
- Norris P R, Davis-Belmar C S, Nicolle J L C, Calvo-Bado L A, Angelatou V. 2010. Pyrite oxidation and copper sulfide ore leaching by halotolerant, thermotolerant bacteria. *Hydrometallurgy*, 104: 432-436
- Norris P R, Nicolle J L C, Calvo-Bado L, Angelatou V. 2009. Pyrite oxidation by halotolerant, thermotolerant bacteria. *Advanced Materials Research*, 71-73: 75-78
- Olson G J, Clark T R. 2008. Bioleaching of molybdenite. *Hydrometallurgy*, 93: 10-15
- Puhakka J A, Kaksonen A H, Riekkola-Vanhanen M. 2007. Heap leaching of black schist. *Rawlings D E, Johnson B. Biomining. Heidelberg: Springer*, 139-151
- Qiu G Z, Liu X D, Zhou H B. 2008. Microbial community structure and function in sulfide ore bioleaching systems. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 1003, 18: 1295-1301
- Reysenbach A, Liu Y, Banta A, Beveridge T, Kirshtein J, Schouten S, Tivey M, Von Damm K, Voytek M. 2006. A ubiquitous thermoacidophilic archaeon from deep-sea hydrothermal vents. *Nature*, 442: 444-447
- Ruan R, Liu X, Zou G, Chen J, Wen J, Wang D. 2011. Industrial practice of a distinct bioleaching system operated at low pH, high ferric concentration, elevated temperature and low redox potential for secondary copper sulfide. *Hydrometallurgy*, 108: 130-135
- Schippers A, Hedrich S, Vasters J, Drobe M, Sand W, Willscher S. 2013. Biomining: Metal recovery from ores with microorganisms. *Scheper T. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology Volume. Heidelberg: Springer*, 1-47
- Van Aswegen P C, Van Niekerk J, Olivier W. 2007. The BIOX™ process for the treatment of refractory gold concentrates. *Rawlings D E, Johnson B. Biomining. Heidelberg: Springer*, 1-33
- Wang Y, Su L, Zhang L, Zeng W, Wu J, Wan L, Qiu G, Chen X, Zhou H. 2012. Bioleaching of chalcopyrite by defined mixed moderately thermophilic consortium including a marine acidophilic halotolerant bacterium. *Bioresource Technology*, 121: 348-354
- Watling H R. 2014. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure; 2. Review of acidic chloride process options. *Hydrometallurgy*, 146: 96-110
- Wei M, Zhang R, Wang Y, Ji H, Zheng J, Chen X, Zhou H. 2013. Microbial community structure and diversity in deep-sea hydrothermal vent sediments along the Eastern Lau Spreading Centre. *Acta Oceanologica Sinica*, 32: 42-51
- 李雄, 柴立元, 王云燕. 2006. 生物浸矿技术研究进展. *工业安全与环保*, 32: 1-3
- 刘建, 樊保团, 孟运生, 郑英, 刘超, 周磊. 2008. 我国铀矿石微生物浸出的实践与展望. *铀矿冶*, 27: 118-123
- 刘艳阳, 陈志伟, 姜成英, 刘双江. 2007. 一株嗜酸化能异养菌 *Acidiphilium* sp. 的分离鉴定及其对 Fe(III) 代谢的研究. *微生物学报*, 47: 350-354
- 袁世斌. 2009. 铀的微生物浸出及其应用研究进展. *科技资讯*, 30: 6-7
- 苑俊廷, 孙占学. 2008. 细菌堆浸浸铀技术的发展及展望. *中国矿业*, 17: 45-48
- 张晓文, 周耀辉, 刘耀池, 刘迎九, 李秦. 2004. 我国铀矿冶工业与技术进步. *中国矿业*, 12: 4-6