

引文格式:王晔,赵爱春,高旭. 利用生物浸出技术从固废中回收稀有金属的研究进展[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(3): 111-122.

WANG Ye, ZHAO Aichun, GAO Xu. Research progress on the recovery of rare metals from solid waste by bioleaching technology[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(3): 111-122.

# 利用生物浸出技术从固废中回收稀有金属的研究进展

王 晔, 赵爱春, 高 旭

(太原科技大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

[摘 要] 稀有金属支撑着各国经济的发展和高精尖技术的进步,我国稀有金属储量大、原矿品位高,但分布稀疏、人均可利用量少且提取率较低。富矿资源的消耗并不能完全满足工业生产需求,因此从低品位矿石中提取或从废矿、废弃物中回收稀有金属已成为目前研究的热点。固废的堆积严重影响地下水和表层土壤的酸碱平衡、造成严重的重金属污染、破坏生态系统原有的稳态结构。研究表明固废中富集了大量稀有金属元素,利用生物浸出技术从固废中浸提稀有金属可以极大提高固废附加值。本文介绍了多种常见固废的产量和理化性质、生物浸出机理、分类和工艺,并总结了常见固废生物浸出技术的研究进展。结果发现,目前的固废生物浸出技术仍存在智能化水平低、短期收益低、周期长、工艺链路复杂等诸多问题,有新型浸矿菌种的选育、微生物对固废的适应性、针对单一元素特异性浸提的难点和突破点,并提出了向新质生产力靠拢、发展智能化生物浸出技术、优化工艺结构的一系列建议。固废的综合利用仍处于不断发展的阶段,研究开发资源节约型、环境友好型的生物浸出技术对稀有金属资源的高效利用有重要意义。

[关键词] 生物浸出; 稀有金属; 固废; 粉煤灰; 赤泥; 锂电池

[中图分类号] TF84; X758; TF18 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0111-12

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.03.014

## 0 引言

我国稀有金属储量,尤其是稀土储量较大,大多数稀有金属的提取采用传统方法,提取率较低。在全球矿产资源逐步枯竭的大背景下,随着矿产资源的需求量与日俱增,从各种固废中提取稀有金属是诸多学者研究的热点,包括但不限于各种废旧电子

元器件、各种灰质、污泥等<sup>[1-3]</sup>。大多数固废都具有一定的酸性,如强酸性的锂电池和强碱性的赤泥,固废中往往富集了大量的稀有金属元素。例如,在铝土矿精炼过程中超过98%的钪会富集到赤泥<sup>[4]</sup>,2023年钪的需求量预计将达到每年3000 t,还有一定规模的钒、锆等元素也会富集在赤泥里。

赤泥(RM)的综合利用主要是生产工业胶凝材料(包括硅酸盐水泥、矿渣水泥、硫铝酸盐水泥)、地质聚合物、建筑砌块(包括免烧砌块和烧结砌块)、路基材料、陶瓷、陶粒以及一些高性能复合材料<sup>[5]</sup>。从赤泥中回收稀有金属元素大多采用湿法冶金工艺,也有很多学者尝试了火法-湿法联合工艺和生物浸出法。粉煤灰(CFA)除去与其他建筑材料按一定比例混合用作建筑集料或原料以外,现在部分学者研究使用粉煤灰生产玻璃微珠进行高值化利用。其中包括耐高温的漂珠、具有磁吸附性的磁珠和用作胶粘材料的沉珠等<sup>[6]</sup>。此外,粉煤灰经加工后与

[收稿日期] 2023-12-29 [修订日期] 2024-02-16

[录用日期] 2024-02-19 [出版日期] 2024-06-01

[第一作者] 王晔(1998—),男,山西大同人,硕士研究生,研究方向为有色金属冶金。

[通信作者] 赵爱春(1985—),女,山西朔州人,博士,教授,硕士生导师,主要研究方向为冶金固废资源化利用及高压湿法冶金。

[基金项目] NSFC-山西煤基低碳联合基金(U1710257);山西省高等学校科技创新项目(2019L0656);太原科技大学博士启动基金(20142001);山西省基础研究计划资助项目(202103021224281);多金属共生矿生态冶金教育部重点实验室开放基金资助项目(2020003);太原科技大学研究生教育创新项目(SY2022012)。

土壤和一定的生物污泥混合,可以用作土壤改良剂或吸附剂<sup>[7]</sup>。锂电池(LIB)被称为21世纪的“绿色电池”,但由于其产量巨大,导致废旧锂电池的堆积量也在逐年递增<sup>[8]</sup>。对废旧锂电池(EOL LIB)的处理要尽可能提高废旧金属元素的回收利用率,阳极材料的处理方法以高温热解法、化学沉淀法为主。

以上这些处理方法虽然可以很好地解决固废堆积问题,但固废的经济效益并没有得到充分发挥。生物浸出法从固废中提取稀有金属元素,尤其是稀土元素,具有高附加值的特性。随着现代基因工程的发展,我国已经有能力实现自主可控的基因改造用以培养特异性强的微生物。因此用微生物作为处理固废的媒介非常合适。相比起其他方法,生物浸出法在工艺成本和回收率方面都有着更好的表现,并且可持续性更强,带来的环保效益和经济效益更高。目前采用生物浸出法从固废中回收稀有金属的相关研究整体处于实验阶段,工业应用并不多见。为应对日益严峻的全球性环境问题,预防并突破科

技壁垒,本文通过对目前国内外研究进展进行介绍,分析总结出常见的固废生物浸出工艺原理和方法,指出当前存在的问题,并进行展望。

1 固废的产量和理化性质

1.1 固废的产量及利用率

赤泥为常见的工业固废,每生产1 t氧化铝产生约1~2 t赤泥,近5年我国赤泥产量超过全球氧化铝产量的50%,但2020年赤泥利用量却不足2 000万t,综合利用率不到10%<sup>[9]</sup>。中国粉煤灰年产量达6亿t以上,综合利用率达80%左右,属于国际中上游水平,但产煤大省山西、内蒙、新疆等利用率却不足15%<sup>[10]</sup>。据我国工信部统计数据显示,仅2023年上半年,我国锂电池产量超过400 GWh,碳酸锂和氢氧化锂产量达34.5万t,同比增长43%,全行业营收达到6 000亿元以上,2021我国锂电池理论回收量达59.7万t以上,但实际回收量仅有不到23.6万t<sup>[11]</sup>。2017—2021年我国赤泥、锂电池、粉煤灰的产量和综合利用率见表1。

表1 2017—2021年赤泥、粉煤灰的产量与利用率和废旧锂离子电池回收率数据  
Table 1 Production and utilization data of red mud, fly ash and Li-ion battery in 2017—2021

| 年份   | 赤泥     |        |       | 粉煤灰   |        |       | 废旧锂离子电池 |         |       |
|------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|---------|---------|-------|
|      | 产量/万t  | 利用量/万t | 利用率/% | 产量/亿t | 利用量/亿t | 利用率/% | 产量/GWh  | 回收量/GWh | 回收率/% |
| 2017 | 10 530 | 445.42 | 4.23  | 5.25  | 3.97   | 75.53 | 14.70   | 4.80    | 32.65 |
| 2018 | 10 773 | 462.16 | 4.29  | 5.44  | 4.14   | 76.08 | 25.90   | 9.00    | 34.75 |
| 2019 | 10 494 | 848.96 | 8.09  | 5.76  | 4.44   | 77.01 | 36.00   | 12.90   | 35.83 |
| 2020 | 10 988 | 948.03 | 8.62  | 6.17  | 4.87   | 79.00 | 47.80   | 19.60   | 41.00 |
| 2021 | 11 213 | 990.11 | 8.83  | 6.33  | 5.07   | 80.15 | 59.70   | 23.60   | 39.53 |

1.2 固废的成分及理化性质

1.2.1 赤泥的成分及理化性质

根据含铁量不同,赤泥的颜色处于灰色到暗红色区间。赤泥颗粒细小、成粉末状,比孔隙率和表面积高,具有较强的碱性。赤泥中的主要金属及非金属元素以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>及CaO等氧化物的形式存在。不同产地的赤泥成分含量有一定的区别,这是由于不同产地的铝土矿中的硅铝比不同所导致,从而选择不同的加工工艺生产氢氧化铝,主要分为拜耳法赤泥、烧结法赤泥和联合法赤泥,目前大多以拜耳法赤泥为主,虽然形成过程不尽

相同,但主要化学成分均包括Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaO、Na<sub>2</sub>O。此外赤泥中除Fe、Al、Ca、Na等有价值金属外,还含有大量的Sc、Y、Ce、La等稀土元素(REE)<sup>[12]</sup>。不同产地的赤泥成分含量见表2。

1.2.2 粉煤灰的成分及理化性质

粉煤灰结构复杂,除去少量的不规则形状的颗粒外,大多数是由硅和铝的氧化物组成的球状玻璃态微小颗粒,其外观主要呈极细的粉末状。粉煤灰主要是由未充分燃烧的炭和莫来石、磁铁矿以及非晶相石组成的玻璃态微珠,其颗粒多为球形。其颜色与含铁量和含碳量的比值有关,与其中有色金属

表 2 不同产地赤泥中成分含量(质量分数)

Table 2 Composition content (mass fraction) of red mud from different origins

| 赤泥来源 | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /% | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /% | SiO <sub>2</sub> /% | CaO/% | Na <sub>2</sub> O/% | Sc/10 <sup>-6</sup> | Y/10 <sup>-6</sup> | Ce/10 <sup>-6</sup> | La/10 <sup>-6</sup> |
|------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| 希腊   | 45.03                             | 17.22                             | 7.15                | 8.47  | 2.65                | 121.00              | 75.70              | 368.00              | 114.00              |
| 印度   | 36.69                             | 20.01                             | 6.51                | 1.43  | 5.09                | 50.00               | 10.00              | 110.00              | 70.00               |
| 中国山西 | 16.91                             | 15.01                             | 17.55               | 23.49 | 4.60                | 64.30               | 80.50              | 626.80              | 309.30              |

含量也有很大关系,颜色区间基本为灰白到黑灰色之间。根据燃煤时的燃烧工艺不同,可以分为循环流化床粉煤灰(CFBFA)和煤粉炉粉煤灰(PCFA),其化学组成和物理性质存在差异。根据多地的粉煤灰样品的成分分析结果,粉煤灰主要化学组成是 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其中 SiO<sub>2</sub> 含量最低可达 30%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量最低可达 25%。此外粉煤灰中关键稀土元素(REE<sub>critical</sub>:Nd,

Eu,Tb,Dy,Y 和 Er)占稀土总含量的比值也非常可观,约为 29% ~ 43.5%(中国),31.1%(芬兰),39.4%(美国),51.2%(俄罗斯)<sup>[13]</sup>。虽然我国的粉煤灰综合利用能力已经处于世界前列,但高附加值的技术手段非常欠缺,从粉煤灰中提取稀有金属的工艺仍有非常大的研究空间和商业前景。表 3 所示为不同产地粉煤灰的成分含量。

表 3 不同产地粉煤灰的成分含量(质量分数)

Table 3 Composition content (mass fraction) of fly ash from different origins

| 产地   | SiO <sub>2</sub> /% | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /% | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /% | CaO/% | MgO/% | TiO <sub>2</sub> /% | REE <sub>total</sub> /10 <sup>-6</sup> | REE <sub>critical</sub> /10 <sup>-6</sup> |
|------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|---------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|
| 中国西南 | 43.66               | 25.61                             | 12.89                             | 6.69  | 0.78  | 1.78                | 782.10                                 | 262.30                                    |
| 内蒙古  | 41.74               | 49.88                             | 0.80                              | 3.82  | 0.71  | 0.67                | 295.00                                 | 91.50                                     |
| 芬兰   | 33.70               | 12.50                             | 6.90                              | 14.20 | 14.20 | 0.35                | 530.90                                 | 163.40                                    |
| 美国   | —                   | —                                 | —                                 | —     | —     | —                   | 431.00                                 | 170.0                                     |
| 俄罗斯  | —                   | —                                 | —                                 | —     | —     | —                   | 2 370.80                               | 1 213.60                                  |

1.2.3 废旧锂电池的成分及理化性质

目前市面上逐步淘汰的锂电池主要以磷酸铁锂电池(LFP)为主,也有部分锰酸锂电池(LMO)和三元锂电池(NCM)。三元锂电池近些年由于密度高、耐低温且循环寿命长的原因被推广应用于新能源汽车的储能电池。由于我国锂、钴、镍长期依赖进口,进口量占比达到了 80% 以上。2021 年我国锂的采购价达到 26 000 元/t,比往年高出 5 倍有余。同时,钴的价格几乎上涨到接近锂的一倍<sup>[11]</sup>。但近年来我国锂电池的需求量仍然在逐年增长,因此废旧锂电池(EOL LIB)的回收利用非常有必要。以磷酸铁锂电池为例,其原料及用量见表 4。

2 生物浸出机理、分类和浸出工艺

2.1 生物浸出机理

生物冶金成本低,环境友好,而在湿法冶金中工业应用前景广阔,除生物浸出外还包含生物氧化、生物分解和生物吸附等多个方面<sup>[14]</sup>。生物浸矿方法

表 4 LiFePO<sub>4</sub>电池的原料及用量

Table 4 Raw materials and dosage of LiFePO<sub>4</sub> batteries

| 原料                 | 原料用量   | 生产过程损耗 | 电池中质量占比/% |
|--------------------|--------|--------|-----------|
| 磷酸铁锂/kg            | 16.22  | 6.50   | 32.11     |
| 负极石墨/kg            | 8.52   | 5.00   | 8.10      |
| 隔膜纸/m <sup>2</sup> | 168.81 | 4.00   | 3.43      |
| 电解液/kg             | 12.56  | 0.00   | 26.58     |
| 铜箔/kg              | 5.69   | 10.00  | 10.84     |
| 铝箔/kg              | 3.62   | 8.00   | 7.05      |
| 导电石墨/kg            | 0.81   | 6.50   | 0.36      |
| 乙炔黑/kg             | 0.56   | 6.50   | 1.10      |
| CMC/kg             | 0.15   | 5.00   | 0.30      |
| PVDF/kg            | 0.53   | 6.50   | 1.06      |
| 碳纳米管/kg            | 2.79   | 6.50   | 0.04      |

分为直接浸出、间接浸出和混合浸出。直接浸出法:

细菌直接作用于矿物表面,将微生物和一定矿浆密度的固废混合后进行生物浸出。间接浸出法:仅使用微生物代谢产物作为浸出剂,对固废的进行生物浸出。不论是直接浸出还是间接浸出其本质都是依靠微生物所产生的代谢产物(主要为有机酸)来实现有价金属离子的浸出,二者的区别在于微生物是否与矿物颗粒直接接触。某些细菌代谢可以产生硫酸或硫酸铁,然后通过这些代谢产物浸提有价金属。实际上,很多学者的研究证实在生物浸出过程中往往是直接浸出和间接浸出相结合的混合浸出机

制<sup>[15]</sup>。David W. Reed 等<sup>[3]</sup>利用革兰氏阴性菌从荧光粉和工业催化剂等相关固废中浸出稀土元素时发现加入适当的葡萄糖酸可以提高其浸出率。Abhilash<sup>[16]</sup>的研究表明革兰氏阴性菌可以在 20 d 之内从赤泥中回收 83% 以上的钪,并发现在加入葡萄糖酸之后其浸出率会进一步提高。这些相关研究证实了混合浸出机制的真实性和有效性。如表 5 所示,微生物浸矿的作用机理主要分为络合作用、酸解作用、氧化还原作用、生物蓄积作用和生物破坏作用<sup>[17]</sup>。

表 5 生物浸出机理  
Table 5 Mechanism of bioleaching

| 机理     | 反应成分                        | 作用                                                     |
|--------|-----------------------------|--------------------------------------------------------|
| 络合作用   | 细菌分泌的有机酸(包括柠檬酸、琥珀酸、苹果酸、草酸等) | 这些代谢产物可与某些金属离子形成复合体、螯合剂等易溶复合物                          |
| 酸解作用   | 有机酸中的 H <sup>+</sup>        | 通过置换反应,将矿物中的金属阳离子溶解出来                                  |
| 氧化还原作用 | 有机酸                         | 有机酸可以通过氧化还原反应改变金属离子的价态                                 |
| 生物蓄积作用 | 微生物本身                       | 微生物会在浸出过程中接触矿物颗粒并不断吸收部分物质,因不能完全排出,故某些元素在细胞内不断累积        |
| 生物破坏作用 | 菌丝                          | 菌丝的存在可以增大细菌与矿物的接触面积,甚至使矿物颗粒粉碎,从而增加单位浸出面积、加快上述几种机理的反应速度 |

2.2 浸矿微生物及其浸矿机制

2.2.1 按培养温度分类

根据相关细菌群落的生长和繁殖温度生物菌可分为 4 个类型,即嗜冷菌、嗜温菌、嗜热菌和嗜高温菌<sup>[18]</sup>。氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌、氧化亚铁钩端螺旋菌都属于嗜温菌,并且是目前生物浸出中常用的菌种。实际上温度不仅仅会对微生物代谢产生影响,也会对浸出过程造成影响,不论是生物浸出或者非生物浸出在不同温度下其浸出率都存在显著差异。Sundramurthy 等<sup>[19]</sup>研究表明,随着温度升高铁氧化菌浸出率会逐渐提高,当温度到达 313 K, 96 d 内浸出率最高达到 96.20%,通过分析浸出过程中动力学和热力学数据,闪锌矿浸出最佳条件下生物浸出反应活化能为 39.557 kJ/mol。Hajihoseini 等<sup>[20]</sup>通过研究温度对黑曲霉菌去除高岭土中铁元素的影响,发现室温下从开心果皮中分离出的黑曲霉菌从高岭土中浸出铁的效果要优于其他温度。表 6 按培养温度对浸矿微生物分类。

2.2.2 按培养酸碱度分类

根据细菌群落生存环境的 pH 值生物菌可分为

表 6 按培养温度对浸矿微生物分类  
Table 6 Classification of leaching microorganisms by culture temperature

| 类型   | 生长温度/℃  |         |         | 分布   |
|------|---------|---------|---------|------|
|      | 最低      | 最适      | 最高      |      |
| 嗜冷菌  | -5 ~ 12 | 15 ~ 20 | 25 ~ 30 | 极寒地区 |
| 嗜温菌  | 10 ~ 20 | 20 ~ 40 | 40 ~ 45 | 湖泊海洋 |
| 嗜热菌  | 25 ~ 45 | 50 ~ 60 | 75 ~ 85 | 寄生生物 |
| 嗜高温菌 | 65 ~ 70 | 75 ~ 85 | 85 ~ 95 | 热泉火山 |

5 类,分别为嗜酸菌(大多数的硫杆菌)、耐酸菌(如乳酸杆菌、醋酸杆菌)、中性菌(绝大多数细菌和一部分真菌)、耐碱菌(大多数链霉菌)和嗜碱菌(硝化细菌、尿素分解菌、多数的放线菌)<sup>[21]</sup>。大多数的革兰氏阳性细菌或革兰氏阴性细菌都具备一定的生物吸附性,尤其在适宜的酸碱度条件下对稀土元素的吸附能力会非常强<sup>[22]</sup>。隶属于革兰氏阳性细菌的枯叶芽孢杆菌和隶属于革兰氏阴性细菌的大肠杆菌在酸性条件下都可以对稀土元素进行吸附<sup>[23]</sup>。表 7 为按细菌群落生存环境 pH 值对浸矿微生物的分类。

表 7 按细菌群落生存环境 pH 值对浸矿微生物分类

Table 7 Classification of leaching microorganisms by pH

| 名称     | pH 值 |           |     |
|--------|------|-----------|-----|
|        | 最低   | 最适        | 最高  |
| 氧化硫硫杆菌 | 0.5  | 2.0 ~ 3.5 | 6.0 |
| 嗜酸乳酸杆菌 | 4.0  | 5.8 ~ 6.6 | 6.8 |
| 枯叶芽孢杆菌 | 3.0  | 4.8 ~ 6.3 | 9.4 |
| 大肠杆菌   | 6.2  | 6.5 ~ 7.5 | 8.8 |

2.2.3 根据细菌呼吸和生长类型分类

根据微生物对氧的需求和耐受能力的不同,可以分为三类,好氧菌(专性好氧菌和微好氧菌)、兼性厌氧菌、厌氧菌(耐氧厌氧菌和专性厌氧菌)。目前研究中分离出来的比较常见和应用较多的 3 种矿物浸出细菌为氧化亚铁硫杆菌(A. f)、氧化硫硫杆菌(A. t)、氧化亚铁微螺菌(L. f)。其中,氧化亚铁硫杆菌可以氧化二价铁离子、元素硫及还原态硫化物;氧化硫硫杆菌不能氧化二价铁离子,但可以氧化

元素硫及还原态硫化物;氧化亚铁微螺菌可以氧化二价铁离子,但不能氧化元素硫及还原态硫化物<sup>[24]</sup>。表 8 按呼吸和生长类型分类,大多数的嗜温菌、嗜热菌和嗜高温菌属于原核生物化能自养型微生物;异养型微生物主要包括一些可以产出有机酸的真菌、硅酸盐细菌以及大多数的产氰真菌等,其通常都可以代谢并生成柠檬酸、草酸、葡萄糖酸、苹果酸、乳酸等有机酸<sup>[25]</sup>。不同呼吸类型和不同生长类型的微生物往往还可以通过混合或有序浸出的方式来进行进一步提高浸出率,弥补单菌浸出的弊端。图 1 所示为不同微生物的有色金属生物浸出反应。

表 8 按呼吸和生长类型对浸矿微生物分类

Table 8 Classification of leaching microorganisms by respiration types and growth types

| 名称   | 最佳生长温度/℃ | 最佳生长 pH 值 | 呼吸类型  | 形状  | 生长类型 |
|------|----------|-----------|-------|-----|------|
| A. f | 25       | 2.5       | 专性好氧菌 | 杆状  | 化能自养 |
| A. t | 28 ~ 30  | 2.5 ~ 3.5 | 专性好氧菌 | 杆状  | 化能自养 |
| L. f | 30 ~ 50  | 2.5 ~ 3.0 | 兼性厌氧菌 | 螺杆状 | 化能自养 |

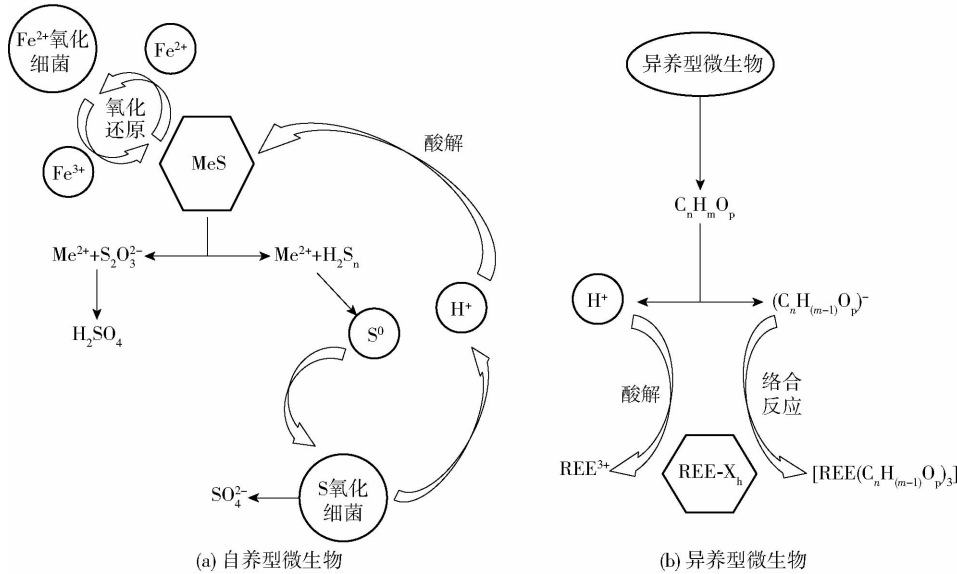


图 1 有色金属元素的生物浸出反应<sup>[26]</sup>

Fig.1 Bioremediation reaction of non-ferrous metal elements

2.3 生物浸出工艺

浸矿微生物要选择与试验环境条件相同或相似的自然环境下的菌群,一般从富稀土矿物中获取并对其进行繁育驯化<sup>[26]</sup>,在培养过程中还要加入适量的抗生素和其他生长限制因子<sup>[27-28]</sup>,而后通过多相分类与系统发育分析方法,应用 16SrNA 基因全序

列分析技术<sup>[29]</sup>,进行分子生物学鉴定、微生物形态性征与生理生化代谢特征鉴定,从而筛选分离出所需的菌群。实验室生物浸出一般在特定的生物浸出设备中进行,包括搅拌槽式反应器、气升式反应器、生物浸出脉动柱及反应釜等。工业上采用大型的地浸和槽浸设备,地浸更适合处理地下矿产的开采利

用,将浸出剂通过泵体注入到地下矿浆中。而槽浸则更加适合粉煤灰等固废的二次利用,将固废材料和浸出剂混合在容器中,通过搅拌加热等方法实现有色金属的浸出和再利用<sup>[30]</sup>。由于固废直接浸出的浸出率太低,通常在进行生物浸出前,要对其进行活化,增加单位反应面积,加快反应速度,从而提高浸出率。以粉煤灰活性激发为例,其关键步骤是使 Si—O 和 Al—O 键断裂,在 OH<sup>-</sup> 的作用下,粉煤灰颗粒表面的 Si—O 和 Al—O 键断裂。且 OH<sup>-</sup> 浓度越大,破坏作用越强<sup>[31]</sup>。另外,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 易溶于水,可与 OH<sup>-</sup> 反应生成 NaOH,使体系碱性增强,且硫酸盐本身也存在一定的激发作用<sup>[32]</sup>。因此工业上一般选择 NaOH 溶液或使用饱和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液作为激发剂对粉煤灰活性进行激发<sup>[33]</sup>。但随着 OH<sup>-</sup> 浓度的逐渐升高往往会在后续的浸出过程中影响生物浸出率,故对于不同的固废、不同的微生物要采取不同的活化方法。

常见的稀土资源的回收分离和提纯方法包括离子交换法、溶剂萃取法、薄膜渗透分离法、物理吸附法、化学沉淀法和共沉淀法<sup>[34-38]</sup>,其中溶剂萃取法和离子交换法以及薄膜渗透分离法虽然都有很好的提纯效果,但成本极高,限制了其在工业生产中的应用和推广。虽然我国稀土资源开发利用的技术水平领先于其他国家,但实际上稀土资源的来源大多以

富稀土矿为主,这些常规的物理化学手段并不适用于稀土资源含量相对较低的固废物质。近期研究表明,在生物浸出过程中某些生物对稀土元素具有一定的吸附作用,Tunali 等<sup>[39]</sup>使用微藻对稀土浸出液进行吸附,结果发现不论是活性微藻还是干燥后的微藻,稀土吸附量都超过了 240 mg/gcell,活性微藻的吸附率甚至可以达到 297 mg/gcell。Gad 等<sup>[40]</sup>通过试验研究和对前人成果的总结,发现在诸多藻类中褐藻具有最高的生物吸附率,而红藻吸附率最低,绿藻则介于二者之间。还有学者在研究多种微生物对钹元素的吸附性时发现对同一含钹溶液的吸附过程中,相同质量的微生物其吸附效果要比常规的活性炭吸附效果好几倍甚至几十倍<sup>[41]</sup>。

近几年伴随着人工智能的发展,智能冶金这个学科开始迅猛发展,这是一门结合了现代信息技术和常规工业技术的新兴学科。目前多数学者都在研究火法冶金的智能控制系统模拟,并且有一些已经在工业生产中得到了充分验证。Mokarian 等<sup>[42]</sup>研究了基于生物浸出工艺回收金属的数据模拟学习方法。相信在不久的将来,随着生物冶金研究的深入,从原料供给到微生物培养,再到浸出设备运行控制系统等都会出现人工智能和大数据的影子<sup>[43-44]</sup>。图 2 是稀有金属智能生物冶金工艺流程示意。

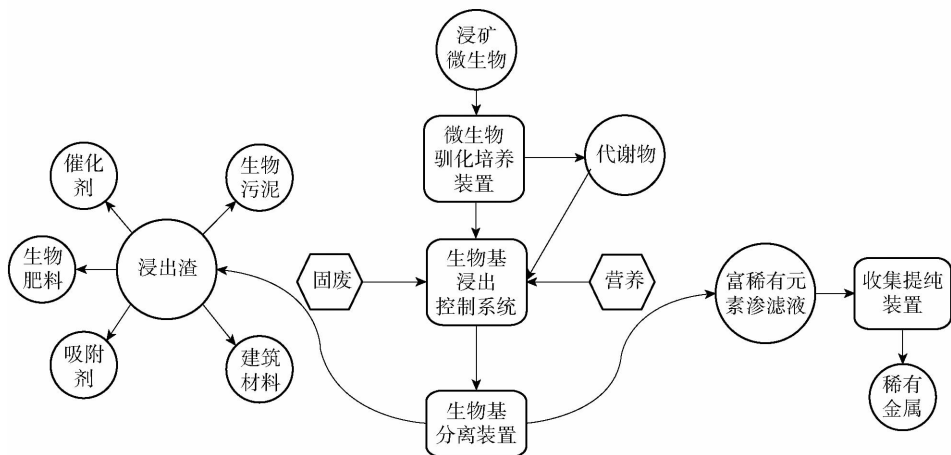


图 2 稀有金属智能生物冶金工艺流程示意<sup>[22]</sup>

Fig. 2 Process flow of intelligent bio-metallurgy for rare metals

### 3 利用生物浸出技术从固废中提取稀有金属的研究进展

#### 3.1 赤泥中稀有金属元素的回收

我国对赤泥综合利用方面的相关研究已有很

多,在水泥、建筑黏合剂等产业都有比较完整的应用体系,也取得了丰硕的成果。但从赤泥中回收稀有金属方面的研究相对较少,目前大多处于研究阶段,尚未得到系统性的验证。赤泥具有较强的碱性,因此从赤泥中提取稀有金属元素主要是通过酸浸工

艺,包括盐酸浸出、硫酸浸出、硝酸浸出以及多重复合酸浸出。也有学者研究过还原熔炼法、硫酸化焙烧、碳酸盐熔融法等。一些国外的学者研究了赤泥的有机酸浸出或生物浸出,也取得了不错的结果。

Hossein Pedram 等<sup>[45]</sup>从开心果壳和葡萄皮中提取出两种不同的黑曲霉菌,通过细菌培养和驯化,使其能够分泌出相较于草酸分泌量十倍的柠檬酸,从而间接性地从赤泥中提取出钪、铈、钒等元素。并且实验证明从葡萄皮中提取的黑曲霉菌浸出能力更强。

Duorui Zhang 等<sup>[46]</sup>研究了嗜酸古菌进行好氧和厌氧两级生物浸出,通过在两个阶段分别加入黄铁矿浆和  $S^0$  从赤泥中高效浸出稀土元素。结果表明,在好氧生物浸出阶段,随着黄铁矿/RM 质量比的增加,Al 和 REE 的提取率增加。最佳条件下(在黄铁矿/RM 质量比为 2:1,生物浸出 22 d)浸出率为 Al(85.1%)、Ce(82.4%)、Gd(86.8%)、Y(85.3%) 和 Sc(78.6%),该过程会逐渐形成黄钾铁矾、赤铁矿、孢子和  $SiO_2$  凝胶组成的复合物,导致浸出率无法进一步提高。因此在厌氧条件下,在一次浸出渣中添加  $S^0$  使之逐渐氧化为硫酸盐,黄钾铁矾逐渐溶解出  $Fe^{2+}$  并于 10 d 之后消失,对 Al、Ce、Gd、Y 和 Sc 的二次生物浸出率分别为 52.5%、86.3%、93.7%、90.2% 和 74.9%,试验总体取得非常不错的稀土元素浸出效果。

综上所述,采用生物浸出法对赤泥中稀有金属元素进行提取,一次浸出率要比化学酸浸法高 30% 左右,而且相较于化学法更稳定、环保、可持续。研究表明,单一的细菌、单一的流程或者单一的细菌和固废混合无法有效提高浸出率,多菌种混合的短程生物浸出工艺是该方法的研究方向,此外还应在固废中适当加入其他物质以提高浸出率。

### 3.2 粉煤灰中稀有金属元素的回收

粉煤灰中含有莫来石、石英和无定型玻璃体等大量硅酸盐化合物。常用于分解硅酸盐矿物的细菌如芽孢杆菌和曲霉广泛存在于土壤中。以芽孢杆菌对粉煤灰进行生物浸出,探究其生物脱硅的最佳条件和浸矿机理,实现降低粉煤灰中  $SiO_2$  含量、提高 Al、Mg、Ca、Mn 等元素品位的目的,进而为这些元素的提取创造有利条件,同时脱硅液可研究制备白炭黑<sup>[47]</sup>。此外,微生物脱硅液中含有离子态硅元素和丰富的有机物质,能够作为一种适宜的肥料<sup>[7]</sup>。

Homa Rezaei 等<sup>[48]</sup>研究了某种细菌生物浸出粉

煤灰中稀有元素的机制,并采用细菌代谢产生的有机酸成分、浓度都相同的工业制酸进行化学浸出。对比发现,生物浸出比化学浸出的浸出率高了约 25%。说明生物浸出过程中的部分非酸类物质对稀有元素的浸出过程有不可忽视的促进作用,这一发现有力证明了生物浸出法的优越性。

Juanjuan Ma 等<sup>[49]</sup>近期的研究对黑曲霉的培养条件和生物浸出工艺进行了优化,探讨了黑曲霉产酸的机理和生物浸出过程中的影响因素。结果表明,细菌培养驯化过程中的有机氮源影响黑曲霉的形态和产酸能力,黑曲霉主要分泌草酸;其次,初始 pH 值是影响黑曲霉产酸的主要因素,并且会进一步影响黑曲霉的生物浸出过程。通过优化 pH 值,可以提高黑曲霉的产酸能力,研制出最佳的细菌浸出体系,可使总稀土的浸出率达到 30.91%。根据有机酸和 pH 值的测定结果,结合前人的研究,推测了黑曲霉以质子交换和有机配体络合作用的方式从 CFA 中浸出稀土元素。

薄朋慧等<sup>[50]</sup>近年来研究了从粉煤灰中提取锂的方法和工艺流程。虽然粉煤灰中锂的含量较低,但浸出率较高。

陈华<sup>[7]</sup>研究了粉煤灰生物浸出稀有金属从而用来制成缓释型微菌肥,采用水热高温高压酸碱工艺处理,发现致密的玻璃体结构被不同程度破坏,这为生物浸出提供有利条件;水热碱处理的效果更好,一步法明显优于两步法。该研究结果有助于解决粉煤灰堆积但无法自行降解的问题,提供了微生物和粉煤灰的兼容性方案,有望应用于农业生产中。

粉煤灰的生物浸出不仅可以用于稀有金属的提取,还可以改善灰质,应用于工业建筑材料,也能进一步渗透到农业领域。但粉煤灰中稀有元素的生物浸出率较低,主要问题还在于没有找到合适的活化方法,碱性激发后的粉煤灰严重影响生物耐受性。

### 3.3 废旧锂电池中稀有金属元素的回收

邓孝荣等<sup>[51]</sup>研究了废旧锂离子电池生物浸出影响因素、浸出过程机理、金属离子催化三个方面。采用稀释涂布平板法对富集培养的菌液分离纯化,对分离纯化后的菌种进行生理和形态鉴定,并系统考察不同浸出条件(pH 值、浸出时间、温度、电池粒度、固液比等)对钴酸锂浸出率的影响。采用透析袋的方法来探讨浸出体系的直接和间接浸出机理;采用电化学的理论及技术研究细菌浸出钴酸锂中金

属过程电化学行为,并探讨浸出过程的电化学机理;通过考马斯亮蓝法测定细菌浸出过程的吸附机理。研究了铜、银和铋等金属离子强化生物浸出废旧锂离子电池的浸出。试验结果表明,在铜离子的催化作用下,0.75 g/L 的铜离子可以达到最佳的催化效果,钴浸出率在第 6 d 就可以达到 99.9%,而没有加铜离子在浸出 10 d 后钴浸出率仅有 43.1%。整个催化过程是通过一个离子交换反应进行的,浸出过程中  $\text{LiCoO}_2$  的表面被  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  取代,之后  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  被  $\text{Fe}^{3+}$  溶解;在银离子催化条件下,最佳催化浓度为 0.02 g/L,浸出 5 d 浸出率即可达到 99.4%,浸出效率比铜离子快;而当铋离子浓度为 5 g/L 时,钴酸锂的浸出率在第 7 天才达到了 80.4%,催化效果明显不如铜和银,并且银和铋离子的催化机理和铜离子相似<sup>[52]</sup>。

Bahaloo-Horeh 等<sup>[53]</sup>应用黑曲霉对矿浆浓度低于 1% 的 EOL LIB 进行生物浸出,从智能手机的 EOL LIB 中浸出 100% 锂、38% 钴、45% 镍和 72% 锰。采用黑曲霉对矿浆浓度(固液比)为 0.25% 的 EOL LIB 进行生物浸出,锂的浸出效率为 100%,钴的浸出效率为 82%。

Xin 等<sup>[54]</sup>研究使用硫酸化杆菌和嗜铁钩端螺旋菌(矿浆浓度 1%)浸出超过 95% 的锂、钴、镍和锰。

Ghassa 等<sup>[55]</sup>利用嗜热化石细菌(嗜酸硫杆菌、嗜铁钩端螺旋体、硫杆菌和铁浆菌等)的混合培养物,在矿浆密度 1% 的 EOL LIB 中浸出了 99% 的钴和镍以及 84% 的锂。由于碱性废物的存在或金属对原位浸出微生物的毒性,在较高的矿浆密度下,金属浸出率可能会降低。几个研究小组试图提高矿浆密度,但浸出率受到影响<sup>[56]</sup>,当矿浆密度从 1% 增加到 4% 时,钴的浸出率从 52% 降低到 10%,锂的浸出率由 80% 降低到 37%。Naseri 等<sup>[57]</sup>在 EOL LIB 的另一项生物浸出研究中也观察到了类似的趋势。当矿浆密度从 1% 增加到 10% 时,锂和钴的浸出率从 100% 下降到锂的浸出率不足 70%,钴的浸出率不足 20%。

为了提高废旧锂电池中稀有元素的浸出率,找到浸矿温度、pH 值、气体浓度、矿浆密度、浸矿微生物单位密度和浸出率之间的平衡点至关重要。而且锂电池种类繁多,其阳极材料、阴极材料及电解液都各不相同,浸矿微生物的选择和驯化也要进行关注。

## 4 结论与展望

我国关于生物浸出法处理固废的研究还处于初级阶段,不过与国外的相关研究差距并不大,而且近几年我国在生物浸出法的其他相关领域取得了一些成就。尤其在铜、铁、铀、锰、钴、金、镍、锌的开采和利用方面,已经成功应用于工业生产。通过借鉴这些领域的一些方法和工艺,生物浸出法在固废再利用方面一定会显现出巨大的优势。常规固废的生物浸出渣中仍含有大量微生物和有机物,可作为生物污泥改良土壤应用到农业生产中。尤其是粉煤灰和赤泥在浸出过程中其结构和成分都会发生很大的变化,其浸出渣可应用于生产吸附剂、人造沉珠、微珠和漂珠(沉珠用于塑料、橡胶生产中,以增加其硬度、耐磨度,减轻其质量;微珠用于生产反光涂料;漂珠用于生产耐热涂料,如喷气式发动机内壁、导弹发射架等)、高强度陶粒(可用于生产承重空心砌块砖、隔板墙)。

微生物在地球上随处可见,作为生态环境中的分解者,其自古就承担着废物回收利用的使命。其种群多样性显著、繁殖速度快、基因继承性好,还能根据环境自主调节代谢增强适应性。但实际上,可用于生物浸出的微生物种类并不多,部分微生物虽然浸矿效果很好,但由于大多数的固废酸碱度不同,所以要对浸矿环境加以调整或者对微生物进行驯化及基因改造。目前的研究发现某些微生物通过递进式驯化对贵重及稀有金属不仅产生了抗毒性且浸矿效果明显,有部分学者研究使用黑曲霉从固废中提取锂、镍和部分稀土元素并取得丰硕成果。

利用生物浸出法处理固废的重难点和突破点主要在于以下几方面。

1) 需要研究不同浸矿微生物的浸矿机理和驯化方法,还要研究浸出时间、浸出温度、pH 值、气体浓度、矿浆密度等因素与浸出率之间的关系。

2) 固废中稀有金属品位较低,生物浸出往往都有较长的工艺周期,几周甚至几个月不等,有的甚至长达几年。前期投资大、短期收益低限制了生物浸出工艺的工业化进程。通过优化浸出工艺参数、缩短工艺流程、开发新型浸出设备等能有效解决上述问题。

3) 人工智能、基因技术、生物医药、食品加工、土壤改良、设备制造等多领域协同发展,生物冶金的

成本将会进一步缩减、效益将极大提升。对浸出过程中的全场景、全链路进行模拟分析是实现工业化的重要突破点,系统性的工艺流程使浸出周期有效缩短,极大限度提高稀有金属的浸出率。生物冶金技术取得突破性进展不仅会使固废的高值化利用得以实现,也会使固废处理更加现代化、标准化。

### [参考文献]

- [1] MARRA A, CESARO A, RENE E R. Bioleaching of metals from WEEE shredding dust[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 210: 180–190.
- [2] HOPFE S, FLEMMING K, LEHMANN F. Leaching of rare earth elements from fluorescent powder using the tea fungus *Kombucha* [J]. *Waste Management*, 2017, 62: 211–221.
- [3] REED D W, FUJITA Y, DAUBARAS D L. Bioleaching of rare earth elements from waste phosphors and cracking catalysts[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 166: 34–40.
- [4] 路梦雨, 王智勇, 戴惠新, 等. 从赤泥中回收钪研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2021(5): 9–16.  
LU Mengyu, WANG Zhiyong, DAI Huixin, et al. Research Progress of Recovering Scandium from Red Mud[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(5): 9–16.
- [5] 刘晓明, 张增起, 李宇, 等. 赤泥在建筑材料和复合高分子材料中的利用研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(10): 9–14.  
LIU Xiaoming, ZHANG Zengqi, LI Yu, et al. Research Progress of Utilization of Red Mud in Building Materials and Geopolymer Composites[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(10): 9–14.
- [6] 张志明, 桂联政, 廖达琛, 等. 燃煤电厂粉煤灰高值化利用研究进展[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(4): 1–11.  
ZHANG Zhiming, GUI Lianzheng, LIAO Dachen, et al. Advances in high-value utilization of fly ash from coal-fired power plants[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(4): 1–11.
- [7] 陈华. 基于微生物法回收粉煤灰中稀有金属及制作缓释型菌肥进行矿山复绿的可行性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2018.  
CHEN Hua. The feasibility research on the recovery of rare metals from fly ash based on microbiological method and retrieving green for mine via fabricating sustained-release fertilizer[D]. Chongqing: Southwest University, 2018.
- [8] 王文龙, 李苏, 孙静, 等. 废旧三元锂电池正极材料资源化再生的研究进展[J]. *工程科学学报*, 2023, 45(9): 1470–1481.  
WANG Wenlong, LI Su, SUN Jing, et al. Research progress on resource regeneration of spent ternary cathode materials [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2023, 45(9): 1470–1481.
- [9] 赵梓, 赵爱春, 叶鑫, 等. 赤泥在铁、钪元素回收及建筑材料领域的研究进展[J]. *中国有色冶金*, 2023, 52(2): 1–8.  
ZHAO Zi, ZHAO Aichun, YE Xin, et al. Research progress of red mud in iron and scandium recovery and building materials[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2023, 52(2): 1–8.
- [10] 刘宸嘉, 赵爱春, 李旭, 等. 粉煤灰提取氧化铝研究进展[J]. *中国有色冶金*, 2023, 52(1): 1–9.  
LIU Chenjia, ZHAO Aichun, LI Xu, et al. Research development on extracting alumina from fly ash [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2023, 52(1): 1–9.
- [11] 陈永珍, 黎华玲, 宋文吉, 等. 废旧磷酸铁锂电池回收技术研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2019, 8(2): 237–247.  
CHEN Yongzhen, LI Hualing, SONG Wenji, et al. A review on recycling technology of spent lithium iron phosphate battery[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2019, 8(2): 237–247.
- [12] 姜平国, 梁勇, 王鸿振. 赤泥中回收稀有金属[J]. *上海有色金属*, 2006(1): 36–39.  
JIANG Pingguo, LIANG Yong, WANG Hongzhen. Recovering rare metals and rare earths from red mud [J]. *SHANG HAI NONFERROUS METALS*, 2006(1): 36–39.
- [13] 秦身钧, 徐飞, 李神勇, 等. 粉煤灰中稀土元素的赋存及其提取研究进展[J]. *稀有金属*, 2022, 46(8): 1097–1110.  
QIN Shenjun, XU Fei, LI Shenyong, et al. Research Progress on Occurrence of Rare Earth Elements in Coal Fly Ash and Their Extraction [J]. *CHINESE JOURNAL OF RARE METALS*, 2022, 46(8): 1097–1110.
- [14] 涂志红, 肖秋东, 张雪桢, 等. 微生物技术在稀土资源利用中的研究进展[J]. *中国稀土学报*: 1–17.  
TU Zhihong, XIAO Qiqudong, ZHANG Xxuezheng, et al. Research progress of microbial technology in the utilization of rare earth resources [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*: 1–17.
- [15] 刘晓璐, 赵子希, 桂子郁, 等. 微生物技术在稀土资源利用中的研究进展[J]. *工程科学学报*, 2020, 42(1): 60–69.  
LIU Xiaolu, ZHAO Zixi, GUI Ziyu, et al. Overview of microbial technology in the utilization of rare earth resources[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2020, 42(1): 60–69.
- [16] ABHILASHHEDRICH S S A. Distribution of scandium in red mud and extraction using *Gluconobacter oxydans* [J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 202: 105621.
- [17] 余润兰, 石丽娟, 周丹, 等. 生物浸出过程中微生物协同作用机理的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(10): 3006–3014.  
YU Runlan, SHI Lijuan, ZHOU Dan, et al. Research development of microorganism synergy mechanisms during bioleaching [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(10): 3006–3014.
- [18] 黄萍. 温度对微生物生长的影响[J]. *明胶科学与技术*, 2011, 31(1): 29–29.  
HUANG Ping. Effect of temperature on growth of microorganisms [J]. *The Science and Technology of Gelatin*, 2011, 31(1): 29–29.
- [19] SUNDRAMURTHY V P, RAJOO B, SRINIVASAN N R.

- Bioleaching of Zn from sphalerite using *Leptospirillum ferriphilum* isolate; effect of temperature and kinetic aspects[J]. *Applied Biological Chemistry*, 2020, 63(1): 44.
- [20] HAJIHOSEINI J, FAKHARPOUR M. Effect of temperature on bioleaching of iron impurities from kaolin by *Aspergillus niger* fungal[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2019, 7(1): 82 – 89.
- [21] 陈燕飞. pH对微生物的影响[J]. 太原师范学院学报:自然科学版, 2009, 8(3): 121 – 124.
- CHEN Yanfei. pH to uygur biology influence[J]. *Journal of Taiyuan Normal University (Natural Science Edition)*, 2009, 8(3): 121 – 124.
- [22] TSURUTA T. Accumulation of Rare Earth Elements in Various Microorganisms[J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 25(5): 526 – 532.
- [23] TAKAHASHI Y, CHÂTELLIER X, HATTORI K H. Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats[J]. *Chemical Geology*, 2005, 219(1): 53 – 67.
- [24] ZHANG D R, CHEN H R, NIE Z Y. Extraction of Al and rare earths (Ce, Gd, Sc, Y) from red mud by aerobic and anaerobic bi-stage bioleaching[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 1 – 16.
- [25] 罗宁, 张晓伟, 柳召刚, 等. 微生物冶金及其在稀土资源利用中的研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2023, 52(8): 75 – 82.
- LUO Ning, ZHANG Xiaowei, LIU Zhaogang, et al. Research progress of microbial metallurgical technology applied in the utilization of rare earth resource[J]. *INDUSTRIAL MINERALS & PROCESSING*, 2023, 52(8): 75 – 82.
- [26] DESOUKY O A, EL-MOUGITH A A, HASSANIEN W A. Extraction of some strategic elements from thorium-uranium concentrate using bioproducts of *Aspergillus ficuum* and *Pseudomonas aeruginosa* [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9: S795 – S805.
- [27] FENG M H, NGWENYA B T, WANG L. Bacterial dissolution of fluorapatite as a possible source of elevated dissolved phosphate in the environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(19): 5785 – 5796.
- [28] KIM Y H, BAE B, CHOUNG Y K. Optimization of biological phosphorus removal from contaminated sediments with phosphate-solubilizing microorganisms [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2005, 99(1): 23 – 29.
- [29] 张伟铮, 邓光远, 屈平华, 等. 应用16SrRNA基因序列分析与细菌生化反应鉴定膝关节脓液分离的念珠状链杆菌[J]. 实用医学杂志, 2014, 30(11): 1814 – 1817.
- ZHANG Weizheng, DENG Guangyuan, QU Pinghua, et al. Identification of *Streptobacillus moniliformis* isolated from the knee joint pus by 16S rRNA gene sequencing and biochemical reactions[J]. *Journal of Applied Medicine*, 2014, 30(11): 1814 – 1817.
- [30] 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, (7): 110 – 112.
- ZHANG Xi, WANG Jun, WANG Jilong. Research progress of bioleaching technology and its application[J]. *World Nonferrous Metals*, 2016, (7): 110 – 112.
- [31] 方军良, 陆文雄, 徐彩宣. 粉煤灰的活性激发技术及机理研究进展[J]. 上海大学学报:自然科学版, 2002, 8(3): 255 – 260.
- FANG Junliang, LU Wenxiong, XU Caixuan. Progress in activiting techniques and mechanism studies of fly ash [J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science)*, 2002, 8(3): 255 – 260.
- [32] 王智, 郑洪伟, 钱觉时, 等. 硫酸盐对粉煤灰活性激发的比较[J]. 粉煤灰综合利用, 1999, 13(3): 15 – 18.
- WANG Zhi, ZHENG Hongwei, QIAN Jueshi, et al. A Study on Comparison of Sulfate Activating Fly Ash [J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 1999, 13(3): 15 – 18.
- [33] 管宗甫, 杨久俊. 碱对粉煤灰活性激发的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 1996, 10(1): 22 – 24.
- GUAN Zongfu, YANG JiuJun. A study on the activation of fly ash exited by alkali [J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 1996, 10(1): 22 – 24.
- [34] GUPTA N K, SENGUPTA A. Understanding the sorption behavior of trivalent lanthanides on amide functionalized multi walled carbon nanotubes[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171: 8 – 15.
- [35] LOZANO L J, GODÍNEZ C, DE LOS RÍOS A P. Recent advances in supported ionic liquid membrane technology [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 376(1): 1 – 14.
- [36] ZHAO F, REPO E, MENG Y. An EDTA- $\beta$ -cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 465: 215 – 224.
- [37] LI C, ZHUANG Z, HUANG F. Recycling Rare Earth Elements from Industrial Wastewater with Flowerlike Nano-Mg(OH)<sub>2</sub> [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(19): 9719 – 9725.
- [38] XIE F, ZHANG T A, DREISINGER D, et al. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 56: 10 – 28.
- [39] TUNALI M, YENIGUN O. Biosorption of Ag<sup>+</sup> and Nd<sup>3+</sup> from single- and multi-metal solutions (Ag<sup>+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, and Au<sup>3+</sup>) by using living and dried microalgae[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2021, 23(2): 764 – 777.
- [40] GAD N Sh. Evaluation for biosorption of rare earth elements from gebel serbal granite using different types of algae [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2022, 42(6): 572 – 582.
- [41] PALMIERI M C, GARCIA O, MELNIKOV P. Neodymium

- biosorption from acidic solutions in batch system[J]. *Process Biochemistry*, 2000, 36(5): 441–444.
- [42] MOKARIAN P, BAKSHAYESHI I, TAGHIKHAH F. The advanced design of bioleaching process for metal recovery: A machine learning approach [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 291: 120919.
- [43] IYATOMI N, NANJO M. Intelligent metallurgy of rare metals, Scandium [J]. *Bull. Res. Inst. Miner. Dressing Metall.*, 1989, 45(1): 66–76.
- [44] WEI H G, CHUN H Y, XIAO F C. Modeling and Optimization Problems and Challenges Arising in Nonferrous Metallurgical Processes[J]. *Acta Automatica Sinica*, 2013, 39(3): 197–207.
- [45] PEDRAM H, HOSSEINI M R, BAHRAMI A. Utilization of *A. niger* strains isolated from pistachio husk and grape skin in the bioleaching of valuable elements from red mud [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 198: 1–39.
- [46] FAN X L, LV S Q, XIA J L. Extraction of Al and Ce from coal fly ash by biogenic  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1407–1424.
- [47] 郭永杰. 粉煤灰中硅的解淀粉芽孢杆菌选择性浸出行为及机理研究[D]. 太原理工大学, 2020.
- GUO Yongjie. Study on the Behavior and Mechanism of Selective Bio-desilication from Fly Ash by *Bacillus amyloliquefaciens* [D]. Taiyuan: University of Technology, 2020.
- [48] REZAEI H, ZIAEDIN SHAF AEI S, ABDOLLAHI H. A sustainable method for germanium, vanadium and lithium extraction from coal fly ash: Sodium salts roasting and organic acids leaching[J]. *Fuel*, 2022, 312: 122844.
- [49] MA J, LI S, WANG J. Bioleaching rare earth elements from coal fly ash by *Aspergillus niger* [J]. *Fuel*, 2023, 354: 129387.
- [50] 薄朋慧, 吴士豪, 王炎, 等. 粉煤灰中有价金属元素铝、镓、锂活化浸出提取研究进展[J]. *应用化工*, 2019, 48(8): 1924–1929.
- BO Penghui, WU Shihao, WANG Yan, et al. Research progress of activated leaching and extraction of valuable aluminum, gallium and lithium metal elements from fly ash[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(8): 1924–1929.
- [51] 邓孝荣, 曾桂生, 罗胜联, 等. 氧化亚铁硫杆菌浸出废旧锂离子电池中钴酸锂的电化学行为[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2012, 43(7): 2500–2505.
- DENG Xiaorong, ZENG Guisheng, LUO Shenglian, et al. Electrochemical behavior of bioleaching  $\text{LiCoO}_2$  from spent lithium-ion batteries by *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2012, 43(7): 2500–2505.
- [52] 邓孝荣, 曾桂生, 李卓, 等. 氧化亚铁硫杆菌浸出废旧锂离子电池的工艺条件[J]. *环境化学*, 2012, 31(9): 1381–1386.
- DENG Xiaorong, ZENG Guisheng, LI Zhuo, et al. Optimization conditions of bioleaching spent lithium-ion batteries by *thiobacillus ferrooxidans* [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(9): 1381–1386.
- [53] BAHALOO-HOREH N, MOUSAVI S M, BANIASADI M. Use of adapted metal tolerant *Aspergillus niger* to enhance bioleaching efficiency of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 197: 1546–1557.
- [54] XIN Y Y, GUO X M, CHEN S. Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 116: 249–258.
- [55] GHASSA S, FARZANEGAN A, GHARABAGHI M. Iron scrap, a sustainable reducing agent for waste lithium ions batteries leaching: An environmentally friendly method to treating waste with waste [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 166: 105348.
- [56] GHASSA S, FARZANEGAN A, GHARABAGHI M. Novel bioleaching of waste lithium ion batteries by mixed moderate thermophilic microorganisms, using iron scrap as energy source and reducing agent [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 197: 105465.
- [57] NASERI T, MOUSAVI S M. Treatment of spent lithium iron phosphate (LFP) batteries [J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2024, 47: 100906.

## Research progress on the recovery of rare metals from solid waste by bioleaching technology

WANG Ye, ZHAO Aichun, GAO Xu

(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Rare metals support the economic development and advanced high-tech industries in various countries. China has a large reserve of rare metals and a high grade of raw ore, but its distribution is sparse, the amount of available per capita is small and the extraction rate is relatively low. The consumption of rich mineral resources cannot fully meet the needs of industrial production demands. Therefore, extracting or recovering rare metals from low-grade ore or waste has become a current research hotspot. The accumulation of solid waste seriously affects the

acid-base balance of groundwater and topsoil, causes heavy metal pollution and destroys the original stable structure of ecosystem. Research has shown that a large amount of rare metal elements are enriched in solid waste, and the value-added of solid waste can be greatly increased by bioleaching technology. In this paper, the yield, physical and chemical properties, bioleaching mechanism, classification and process of several common solid wastes are introduced, and the research progress of common solid waste bioleaching technologies are summarized. The results show that the current solid waste bioleaching technology still faces many problems, such as low intelligent level, low short-term income, long cycle, and complex process link. There are difficulties and breakthroughs in the selection of new leaching strains, adaptability of microorganisms to solid waste, and specific extraction of single elements. A series of suggestions are put forward, such as closing to new quality productivity, developing intelligent bioleaching technology and optimizing process structure. The comprehensive utilization of solid waste is still in the developing stage. The research and development of resource-saving and environmentally friendly biological leaching technologies is of great significance for the efficient utilization of rare metal resources.

**Key words:** bioleaching; rare metals; solid waste; fly ash; red mud; lithium battery

## 国务院国资委开展第二批中央企业原创技术策源地布局建设

国务院国资委近日开展第二批中央企业原创技术策源地布局建设,在量子信息、类脑智能、生物制造等36个领域,支持40家中央企业布局52个原创技术策源地。两批布局后,共有58家中央企业承建97个原创技术策源地。

下一步,国务院国资委将推动各中央企业加大原创技术策源地建设力度,深入实施“加强应用基础研究”等11个行动计划,力争在量子信息、6G、深地深海、可控核聚变、前沿材料等领域取得一批原创成果,推动中央企业持续完善创新体系、增强创新能力、激发创新活力,加快发展新质生产力。

(资料来源:中国有色金属报)

## 中国恩菲主编的三项节能诊断技术规范发布

近日,中国恩菲工程技术有限公司主编的《铜冶炼企业节能诊断技术规范》YS/T 1693、《铅冶炼企业节能诊断技术规范》YS/T 1694和《锌冶炼企业节能诊断技术规范》YS/T 1695,由工业和信息化部发布,将于10月1日起施行。

这3项规范规定了铜、铅、锌冶炼企业节能诊断的术语和定义、诊断基本原则及方法、诊断范围、诊断要点、工作程序报告要求等。作为有色金属冶炼行业首批发布的节能诊断技术规范,这3项规范可指导铜、铅、锌冶炼企业有效发现用能问题、深入挖掘节能潜力、提升能源利用效率和管理水平,实现降本增效。

这3项规范的发布将有助于《工业能效提升行动计划》的贯彻落实和工业节能诊断服务的推广开展,推动有色金属冶炼行业绿色发展,为实现碳达峰碳中和目标作出积极贡献。

(资料来源:中国恩菲)