

1 微生物提取稀土元素研究现状

一般来说,从矿物和固体废物中提取稀土元素采用高温强酸(如 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 等)浸出工艺,无机酸的使用使得能源消耗高、成本高,并产生有毒

废物。生物浸出,即微生物金属迁移,其与常规浸出不同,在浸出过程中金属元素会缓慢、连续地溶解,因此很容易与被浸出物之间彼此分离^[6]。目前常用的生物吸附剂种类可分为细菌和真菌,不同微生物浸取稀土元素情况见表 1。

表 1 不同微生物浸取稀土元素

Table 1 Leaching of rare earth elements by different microorganisms

微生物	浸取物	浸出 REEs	浸出率或浸出量	参考文献
烟草节杆菌 (<i>Arthrobacter nicotianae</i>)	REEs 混合溶液	Sm/Eu	0.9% ~ 1.1%	[7]
嗜酸性自养菌 (<i>Acidophilic Chemolithoautotrophs</i>)	炉渣	Sc/Y/Nd/La/Sm/Gd	7.4% ~ 95.5%	[8]
嗜酸氧化亚铁硫杆菌 (<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>)	水铝矿	REEs	67.6%	[9]
内源性嗜酸菌 (<i>Endogenous acidophilic</i>)	石英	Y/Ce/Pr/La/Nd/Yb	16.3% ~ 71.6%	[10]
肠杆菌属 (<i>Enterobacter</i>)	独居石	Ce/La/Nd/Pr/Y	1.28%	[11]
脱硫脱硫弧菌 (<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>)	磷石膏	Y	77%	[12]
大肠杆菌 (<i>Escherichia coli</i>)	培养液	Nd, /Dy/Lu	30.9/32.7/42.7 (mg/g)	[13]

由于不同微生物的生长环境要求不同,需要适应良好的生长培养基,故选择合适的微生物提取稀土元素是关键,选择最活跃的微生物菌株和定义最佳的生长条件非常必要。生物浸取虽然不能适用于所有的低品位稀土物料,但可以较好地浸取低品位稀土废渣中的稀土元素,在一定程度上可以降低供应风险和市场依赖性。

提高稀土元素的生物浸出率,可需要综合考虑浸出的理化和微生物因素,包括稀土元素的元素组成及其浓度、微生物类型及其代谢产物、培养基组成、pH 值、温度、矿浆密度、培养和浸出时间等^[13]。pH 值和温度是影响稀土元素浸出的 2 个重要因素,控制着稀土元素的浸出机理、微生物活性和稀土的溶解度。

1.1 细菌浸出

细菌浸出又称细菌选矿,指利用细菌的生物氧化作用,从矿石中浸出某些有用金属的过程。按照细菌的形状、生活方式、生活温度和细胞壁含有的不同化学物质等,其分类有所不同。有研究表明,革兰氏阳性细菌^[14]中的地衣芽孢杆菌 (*Bacillus licheniformis*),枯草芽孢杆菌 (*B. subtilis*),嗜酸氧化亚铁硫杆菌和嗜酸氧化硫硫杆菌等,在微生物湿法冶金工艺中被广泛应用。芬兰的 Jarno Mäkinen 等^[15]在培养硫酸盐还原菌 (SRB) 过程中将磷石膏废物中的硫酸盐转化为生物硫化氢以沉淀稀土元素,在缺氧条

件下产生适量的基质——有机物和氢。对于硫酸盐,在分析前要过滤样品,而对于硫化物则不需要过滤,以避免 H_2S 的蒸发。经过 20 d 后,从柱中去除厌氧的颗粒,采用 ICP-MS 和 ICP-OES 分析元素组成,探究稀土元素积累情况。培养液的 pH 值增加和稀土元素高沉淀的直接原因可能是由于以乳酸和酵母提取物作为 SRB 的底物。在研究中发现,稀土元素除了与硫化物形成沉淀,还可以与磷或其他代谢产物一起沉淀。结果表明,沉淀物中最丰富的稀土元素是 Ce 和 La。

在含有微量稀土元素的锆石低品位稀土资源中, GLOMBITZA 等^[16]发现异养的细菌 *Acetobacter methanolicus* 和自养的 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 可以从该资源中提取稀土总浸取率高达 62% 以上,而未经磨碎的锆石中 REEs 浸取率只为 18%,所以在试验过程中要使试样颗粒尽可能细化。郑春丽等^[17]发现稀土矿开发过程中,尾矿中的部分稀土会进入土壤中,对土壤中的微生物菌群造成影响,针对这一问题,其采用巨大芽孢杆菌进行了吸附稀土离子试验,结果表明这种菌对 La^{3+} 和 Ce^{3+} 的吸附率分别为 29.2%、30.2%,最大吸附量分别为 75 mg/L、30 mg/L,研究还表明吸附温度对整个过程中无太大的影响。

1.2 真菌浸出

真菌包括三类^[18]:单细胞真菌(酵母菌)、丝状

真菌(霉菌)、大型子实体真菌(覃菌即食用菌)。

QU等^[19]为了提高微生物适应性和生物浸出效率,直接从赤泥中分离出产生最大量有机酸的菌株,经确定,此菌株为一真菌 *Penicillium tricolor*。Yang Qu等^[20]进行了不同生物浸出工艺和改变矿浆浓度的试验,研究表明在矿浆浓度为2%时,一步生物浸出工艺对稀土元素和放射性元素具有最大浸出率,其中钇浸出率接近80%左右,铈达到70%左右;在10%矿浆密度下,两步法的提取率最高,镧元素浸出率接近70%左右。在浸出过程中,菌株产生了大量有机酸,通过生物浸出前后赤泥的微观形貌状态,显示菌株产生的柠檬酸和草酸在赤泥生物浸出中起着重要作用。结果显示,该菌株对于轻稀土元素的浸出率远低于对重稀土元素的浸出率。

OSMAN等^[20]利用黑曲霉产生铁载体,铁载体能够与稀土元素形成复合物,对磷矿中稀土元素的浸出具有重要意义。试验结果表明,纯化的黑曲霉铁载体能够提取的铀最高(69.5%),其次是钍(66.7%)、钍(55%)、镧(51%)和铈(50.1%)。这一结果证实了羧基铁载体可以整合提取稀土元素的可行性,若想要将分离获得的黑曲霉生物浸出效率最优化,则需要对铁载体的生产进行优化。埃及的AMIN^[21]检测西奈半岛碳质页岩中分离的真菌,如黑曲霉和黄曲霉,探究其对页岩中稀土元素的浸出能力,采用直接和间接2种方法对稀土元素进行了生物浸出试验。研究结果表明,在培养时间为7d、矿浆密度为1%、培养温度为30℃时,总稀土元素提取率最高为86%;黑曲霉和黄曲霉在生成多种有机酸(柠檬酸和草酸)方面表现出良好的潜力,黑曲霉产酸含量均高于黄曲霉,浸出效率高于黄曲霉,体现了其作为解磷微生物的优越性。

总的来说,细菌和真菌可以通过浸出从固体中迁移出稀土元素,但是对于微生物浸出稀土元素是否具有专一性是今后研究的重点之一,另外,微生物浸出过程中的稀土元素分离提纯也应该被考虑在内,不仅要提高稀土元素的纯度,还要提升稀土元素的分离效率。此外,还需要对浸取菌种进行优化,以期得到环保和低成本解决方案。

2 微生物与稀土元素之间的作用机理

微生物提取稀土元素的机理一直备受关注,通常分为直接浸出和间接浸出。直接浸出,即使浸出

底物与微生物一起孵育,利用微生物自身的特性,对矿物进行直接的氧化或还原作用,将矿物中想要得到的金属物质溶解到浸出溶液中。间接浸出,即微生物不直接与浸出底物相互作用,相反,金属元素与微生物排泄出的代谢产物(如有机酸或其他产物)间接接触后完成浸出过程^[22]。

BRISSON等^[23]证实了3种解磷真菌同样能从独居石中浸取出稀土元素,并能将其溶解出来的磷作为自身生长所需的磷含量,试验表明这些微生物释放的化合物对浸出有很大贡献。该研究中生物体释放的有机酸包括醋酸、柠檬酸、葡萄糖酸和草酸等,根据实验室配制的非生物浸出液与生物浸出液和无细胞浸出液的对比试验,发现非生物浸出液浸取效果不如生物浸出液和无细胞浸出液。这表明,除已鉴定的有机酸外,其他化合物对稀土的浸出性能也有贡献。张利敏^[24]在使用各种放线菌探究氟碳铈矿中稀土元素的浸出机理时,采用了3种浸出方法:①直接将菌株和矿物一起培养;②将菌株培养一段时间再加入矿物;③先培养菌株,再把其中的生物过滤出来留下发酵液,探究放线菌产生的有机酸等代谢产物对REEs的浸取情况。结果显示,直接浸取比间接浸取和发酵液得到的稀土元素含量更高,而且直接浸取法已在工业上得到应用^[25]。对于低品位稀土资源中,在稀土元素含量低、其他元素含量高的情况下,其中的差异性还有待进一步研究,但是对于低品位稀土物质来说,有必要采用生物冶金方法替代传统的浸出方法,因为浸出效果大概一致,而且前者对环境危害较小。

3 难点及问题分析

对不同的矿物和固体废物采用微生物浸出工艺,需要的生长条件和浸矿方法不同,目前采用微生物浸矿提取稀土元素还存在一定的局限性,主要表现在以下几方面。

1)微生物用于稀土元素的浸出不具有专一性,随着稀土元素被浸出,还伴随着一些其他的金属元素和放射性元素被提取。另外,稀土元素的原子结构相似,离子半径接近,在自然界中密切共生,给单一稀土元素的分离造成困难。

2)与无机酸和有机酸浸取稀土元素相比,微生物浸取出的稀土含量较低,原因可能是在微生物浸取的过程中,有部分稀土元素又重新被吸附到矿物

的表面,且在 pH 值较高的情况下,产生氢氧化物沉淀^[26]。

3) 在浸取过程中,可能存在高稀土浓度条件下微生物衰变甚至死亡的情况,考察微生物是否耐受高浓度稀土元素^[27-28],减缓微生物的退化且最大效率地浸出稀土元素,也是今后研究中重点考虑的问题之一。

4) 微生物浸矿虽然无有毒的物质排出,溶液可循环利用,但是一定要操作得当,避免造成不必要的环境污染。

4 结论与展望

稀土元素提取技术正朝着减量化、无害化、资源化方向发展,探索出经济环保的方法迫在眉睫。生物技术和萃取技术的结合,提供了一种经济可行的方法,从稀释的渗滤液中有效地回收稀土元素,可替代传统方法提取稀土。从现状来看,虽然存在浸取率低的问题,但是由于生物浸出具有环境友好、成本低的优势,是从低含量稀土矿和工业废渣中提取稀土元素的较好方法,今后还应在浸取微生物和浸取方法上进行优化,以提升微生物提取稀土金属的效率。

[参考文献]

[1] 匡敬忠,肖坤明,曾军龙. 从铝土矿、磷矿及铌钽矿中综合回收稀土的研究进展[J]. 稀土, 2012, 33(1): 81-85.
KUANG Jingzhong, XIAO Kunming, ZENG Junlong. Progress in research on rare earth recovery from bauxite, phosphorite and Nb-Ta minerals[J]. Chinese Rare Earths, 2012, 33(1): 81-85.

[2] WALAWOLKAR Mugdha, NICHOL C K, AZIMI G. Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂SO₄[J]. Hydrometallurgy, 2016, 166: 195-204.

[3] 吴林,张杰. 含稀土磷矿石稀土浸出实验研究[J]. 稀土, 2017,38(2): 56-65.
WU Lin, ZAHNG Jie. Experimental study on leaching of rare earth from phosphate ore containing rare earth[J]. Rare earth, 2017, 38(2): 56-65.

[4] Koopman C, Witkamp G J. Extraction of lanthanides from the phosphoric acid production process to gain a purified gypsum and a valuable lanthanide by-product[J]. Hydrometallurgy, 2000, 58(1): 51-60.

[5] 温建康. 生物冶金的现状与发展[J]. 中国有色金属, 2008(10): 74-76.
WEN Jiankang. Current situation and Development of bio-metallurgy[J]. China Nonferrous Metals, 2008(10): 74-76.

[6] KLAUS B. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms[J]. FEMS Microbiol. Rev., 1997, 20: 591-604.

[7] TSURUTA T. Selective accumulation of light or heavy rare earth elements using gram-positive bacteria[J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2006, 52(2): 117-122.

[8] TSAPLINA I A, PANYUSHKINA A E, GRIGOR'EVA N V, et al. Growth of acidophilic chemolithotrophic microbial communities and sulfur oxidation in the presence of coal ashes[J]. Microbiology, 2015, 84(2): 177-189.

[9] IBRAHIM H, EI-SHEIKH E M. Bioleaching treatment of Abu Zeineima uraniferous gibbsite ore material for recovering U, REEs, Al and Zn[J]. Research Journal of Chemical Sciences, 2011, 1(4): 55-66.

[10] SAPSFORD D J, BOWELL R J, GERONI J N, et al. Factors influencing the release rate of uranium, thorium, yttrium, and rare earth elements from low grade ore[J]. Minerals Engineering, 2012, 39: 165-172.

[11] FATHOLLAHZADEH H, HACKETT M J, KHALEQUE, H N, et al. Better together: Potential of co-culture microorganisms to enhance bioleaching of rare earth elements from monazite[J]. Bioresource Technology Reports, 2018, 3: 109-118.

[12] BEOLCHINI F, FONTI V, DELL'ANNO A, et al. Assessment of biotechnological strategies for the valorization of metal bearing wastes[J]. Waste Manage, 2012, 32(5): 949-956.

[13] HOSOMOMI Y, BABA Y, KUBOTA F, et al. Biosorption of rare earth elements by *Escherichia coli*[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2013, 46(7): 450-454.

[14] TSURUTA T. Accumulation of rare earth elements in various microorganisms[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(5): 526-532.

[15] MAKINEN J, BOMBERG M, SALO M, et al. Rare earth elements recovery and sulphate removal from phosphogypsum waste waters with sulphate reducing bacteria[J]. Solid State Phenomena, 2017,262:573-576.

[16] GLOMBITZA F, ISKE U, BULLMANN M, et al. Bacterial leaching of zircon mineral for obtaining trace and Rare Earth Elements (REE)[J]. Biohydrometallurgy, 1987: 407-418.

[17] 郑春丽,王亚琴,陈敏洁,等. 巨大芽孢杆菌与稀土离子的相互作用研究[J]. 稀土, 2016,37(1): 132-136.
ZHENG Chunli, WANG Yaqin, CHEN Minjie, et al. Study on the interaction between *Bacillus megasperum* and rare earth ions[J]. Rare earth, 2016,37(1):132-136.

[18] 王慧琴. 黄孢原毛平革菌对稀土离子的吸附作用研究[D]. 郑州:河南农业大学, 2008.
WANG Huiqin. Study on the adsorption of rare earth ions by *Phanerochaete chrysosporium*[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2008.

[19] QU Y, LIAN B. Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10[J]. Bioresource Technology, 2013, 136: 16-23.

[20] OSMAN Y, GEBREIL A, MOWAFY A M, et al. Characteriza-

- tion of *Aspergillus niger* siderophore that mediates bioleaching of rare earth elements from phosphorites[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2019, 35(6): 1–10.
- [21] AMIN M M, EL-AASSY I E, EL-FEKY M G, et al. Fungal leaching of rare earth elements from lower carboniferous carbonaceous shales, southwestern Sinai, Egypt[J]. *Romanian Journal of Biophysics*, 2014, 24(1): 25–41.
- [22] KREBS W, BROMBACHER C, BOSSHARD P P, et al. Microbial recovery of metals from solids[J]. *FEMS Microbiology Review*, 1997, 20(3–4): 605–617.
- [23] BRISSON V L, ZHUANG W Q, ALVAREZ-COHEN L, et al. Bioleaching of rare earth elements from monazite sand[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2016, 113(2): 339–48.
- [24] 张利敏. 氟碳铈矿中稀土元素的微生物浸出及其机理研究[D]. 北京:中国地质大学, 2019.
- ZHANG Limin. Study on microbial leaching of rare earth elements from bastnaesite and its mechanism[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2019.
- [25] HOPFE S, FLEMMING K, FALK L, et al. Leaching of rare earth elements from fluorescent powder using the tea fungus *Konbu* [J]. *Waste Management*, 2017, 62: 211–221.
- [26] ARMSTRONG C R, WOOD, S A. Effect of fulvic acid on neodymium uptake by goethite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 387(1): 228–233.
- [27] 陈克. 稀土离子的微生物吸附及其相互作用[D]. 郑州:河南农业大学, 2007.
- CHEN Ke. Microbial adsorption and interaction of rare earth ions [D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2007.
- [28] 史小利. 黑曲霉对稀土离子的生物吸附研究[D]. 郑州:河南农业大学, 2008.
- SHI Xiaoli. Study on biosorption of rare earth ions by *Aspergillus Niger* [D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2008.

Research progress in microbial extraction of low-grade rare earth resources

ZHANG Xin-yue¹, ZHANG Jian-gang², DU Hai-jun¹, DU Ke-zhi¹, ZHANG Yan¹, AI Ji-xing¹, HU Hua-li¹

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

2. Key Laboratory of Light Metal Materials Processing Technology of Guizhou Province, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract: A large number of rare earth resources exist in tailings and industrial waste residues, the grade is low, but the total amount is considerable. Using biological leaching technology to extract rare earth elements from low grade rare earth resources is a low-cost and environmentally friendly green metallurgical process. The process adopts the microorganisms including bacteria and fungi, the different microbial leaching of rare earth elements and the mechanism of action between microbes and rare earth elements are described, showing that the current method using microbial leaching ore extraction of rare earth elements also has certain limitations, mainly including complexity of metal elements, difficult separation of rare earth elements and single rare earth element; lower rare earth content than those of inorganic acid and organic acid leaching; microorganisms prone to decay or even die under the condition of high rare earth concentration. At last, it is pointed out that the extraction technology of rare earth elements is developing towards the reduction, harmlessness, resource recovery direction. The combination of biotechnology and extraction technology provides an economical and feasible method.

Key words: low grade rare earth resources; rare earth element; microbial leaching technology; biotechnology; green metallurgy; extraction