

活性炭对含钴矿物生物浸出的催化作用

刘 伟, 杨洪英, 佟琳琳, 刘媛媛
(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110819)

摘 要: 研究活性炭对含钴矿物摇瓶生物浸出的影响。结果表明: 在浸出过程中, 由于原电池效应, 添加活性炭加速硫铜钴矿的氧化溶解, 钴的浸出率也随之提高。添加 1.0 g/L 活性炭, 在矿浆浓度为 10%、浸出温度为 45 ℃、转速为 180 r/min 的条件下, 钴浸出率提高 22.06%, 铜浸出率提高 15.43%。粒状活性炭与粉末状活性炭具有相同的催化效果, 硫铜钴矿的生物浸出不受活性炭形状影响, 生物浸出过程中可以用活性炭颗粒代替活性炭粉末。pH 值对活性炭对钴离子的吸附有控制作用, 随着 pH 值降低, 活性炭对钴离子的吸附量减小, 浸出条件下金属离子的损失可忽略。

关键词: 活性炭; 催化作用; 原电池效应; 生物浸出; 硫铜钴矿; 吸附

中图分类号: TF18

文献标志码: A

Catalytic effect of activated carbon on bioleaching of cobalt mineral

LIU Wei, YANG Hong-ying, TONG Lin-lin, LIU Yuan-yuan

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The catalytic effect of activated carbon on cobalt mineral bioleaching was studied. The results show that, with the presence of activated carbon, the carrollite dissolution rate accelerates and the cobalt recovery rate increases, which attributes to the galvanic interaction between the activated carbon and carrollite. When 1.0 g/L activated carbon and 20 g cobalt ore are added in the Erlenmeyer flasks that are incubated in a rotary shaker at 180 r/min and constant temperature at 45 ℃, the leaching rate of cobalt increases by approximately 22%, and the copper leaching rate improves by 15.43%. The catalytic effect of activated carbon particles is the same with that of powder on carrollite bioleaching. Therefore, it is feasible that, using activated carbon grain can improve the cobalt recovery, instead of powder. The adsorption of Co^{2+} by activated carbon is affected by pulp pH. With dropping pH, the adsorption capacity of Co^{2+} by activated carbon reduces.

Key words: activated carbon; catalytic effect; galvanic effect; bioleaching; carrollite; adsorption

钴是继铜、铀、金之后第四个采用生物浸出技术处理的金属, 自从 20 世纪 50 年代首次提出利用微生物浸出含钴矿物的概念以来, 国内外众多学者利用氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)、氧化硫硫杆菌(*Acidithiobacillus thiooxidans*)和氧化亚铁微螺菌(*Leptospirillum ferrooxidans*)等浸矿细菌对各种类型

含钴矿物^[1-5]进行浸出研究, 并取得了可喜成果。但是, 浸出周期长、浸出速率慢的缺点仍没有得到很好地解决。

为了加快浸出速率, 提高金属回收率, 研究者们从生物学、电化学、冶金学等角度出发探索各种强化生物浸矿的方法, 其中利用原电池效应强化生物浸矿

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2012AA061502); 国家自然科学基金资助项目(51174062); 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(N130402014)

收稿日期: 2013-07-11; **修订日期:** 2013-10-13

通信作者: 杨洪英, 教授, 博士; 电话: 024-83673932; E-mail: yanghy@smm.neu.edu.cn

的方法倍受关注。其原理是在浸出过程中加入静电位较高的矿物作阴极,如磁黄铁矿、黄铁矿、辉锑矿等,通过原电池效应,可加速静电位较低的阳极硫化矿物的溶解,提高金属浸出率^[6-8]。由于活性炭是良导体,静电位高,比表面积大,且极其稳定,不溶于任何溶剂,因此是一种作为阴极的理想材料^[9]。NAKAZAWA 等^[10]研究了活性炭对黄铜矿精矿生物浸出的影响。研究表明,活性炭的添加促进了黄铜矿的氧化溶解,随着活性炭添加量的增加铜回收率增加,同时 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 的存在能够促进原电池作用。LIANG 等^[11]在研究活性炭对极端嗜热菌 *Acidianus manzaensis* 浸出黄铜矿的影响时,发现活性炭的添加能够降低 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 的比值,使浸出体系的氧化还原电位维持在较低值。在低电位条件下亚铁离子可还原黄铜矿,生成次生铜矿辉铜矿,促进黄铜矿的溶解。ZHANG 等^[12]在研究活性炭对低品位原生硫化铜矿的催化影响时也指出添加活性炭可以抑制细菌氧化溶液中的亚铁离子,降低浸出体系的氧化还原电位,促进黄铜矿的生物浸出。

虽然活性炭对黄铜矿生物浸出的催化作用已经被证实,但是活性炭对含钴矿物生物浸出的影响仍不明。因此,本文作者以国外某矿山的钴矿石为研究对象,其中含钴矿物为硫铜钴矿。在浸出过程中添加活性炭,通过研究活性炭对钴矿物生物浸出的影响,探讨活性炭催化细菌浸钴的可行性。目前,国内外对活性炭催化细菌浸钴的研究鲜有报道。

1 实验

1.1 实验材料

1) 矿样。本实验所用的矿样为国外某矿山选矿过程中的中间产品,其主要元素含量见表 1。工艺矿物学研究表明^[13],硫化矿物主要为硫铜钴矿、黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿、铜蓝、黄铁矿。含钴矿物为硫铜钴矿,多数为单体硫铜钴矿,还有一部分为连生体,硫铜钴矿与其他矿物连生。脉石矿物主要为石英、长石、黑云母、透闪石等。矿样用球磨机细磨至粒度小于 38 μm 的占 80%,备用。活性炭为果壳炭,购买自沈

阳第五试剂厂。活性炭粉末粒度小于 75 μm 的占 65%,活性炭颗粒粒径为 2~3 mm。

2) 菌种与培养基。本研究所用菌种为 ZY101 菌,该菌种是以氧化亚铁硫杆菌为主的混合菌。经过驯化,该菌种具有优良的抗钴特性。培养基采用 9K 培养基。

3) 实验设备与仪器。HZQ-QX 型恒温振荡箱(哈尔滨东联电子技术开发有限公司生产),TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),pHS-25 数显 pH 计(上海精密科学仪器有限公司生产)、可调式移液器(上海仪器有限公司生产)、TG-WS 台式离心机(长沙湘仪离心机有限公司生产)等。

1.2 试验方法

1.2.1 活性炭浓度对浸出的影响

向 5 个盛有 200 mL 已活化好的菌液的锥形瓶中分别加入不同质量的活性炭粉末,质量浓度分别为 0、0.5 g/L、1.0 g/L、1.5 g/L、2.0 g/L。调节矿浆初始 pH 值为 1.5,矿浆浓度为 10%,在温度为 45 ℃、转速为 180 r/min 的恒温振荡箱中进行浸出,定时监测矿浆 pH 值、氧化还原电位(φ_h)及 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 离子浓度等参数,考察活性炭浓度对浸出的影响。

1.2.2 活性炭形状对浸出的影响

向两个盛有 200 mL 已活化好的菌液的锥形瓶中分别加入活性炭粉末与活性炭颗粒,质量浓度为上述实验所得的最佳浓度。调节矿浆初始 pH 值为 1.5,矿浆浓度为 10%,在温度为 45 ℃、转速为 180 r/min 的恒温振荡箱中进行浸出,考察不同粒度的活性炭对浸出的影响。

1.2.3 pH 值对活性炭吸附 Co^{2+} 离子的影响

在 3 个 250 mL 锥形瓶中,分别移入 100 mL 浸出液,此浸出液中含有一定浓度的 Co^{2+} 离子。活性炭浓度为 2.0 g/L,用稀硫酸调节溶液 pH 值分别为 1.2、1.5、1.8。在温度为 45 ℃、转速为 180 r/min 的恒温振荡箱中进行吸附试验,研究不同 pH 值对活性炭吸附 Co^{2+} 离子的影响。

2 结果与分析

2.1 活性炭对生物浸出的影响

图 1 所示为不同质量浓度的活性炭对生物浸出的影响实验结果。由图 1 可看出,浸出 18 d,钴浸出率分别为 72.92%、87.63%、94.98%、86.58%、84.32%;铜浸出率分别为 50.19%、61.90%、65.62%、63.01%、60.81%。可见,添加活性炭能够强化硫铜钴矿生物浸

表 1 矿石中主要元素含量

Table1 Content of main elements of ore (mass fraction, %)					
Cu	Co	Fe	S	Ca	Mg
1.05	1.63	12.4	15.00	1.78	3.97

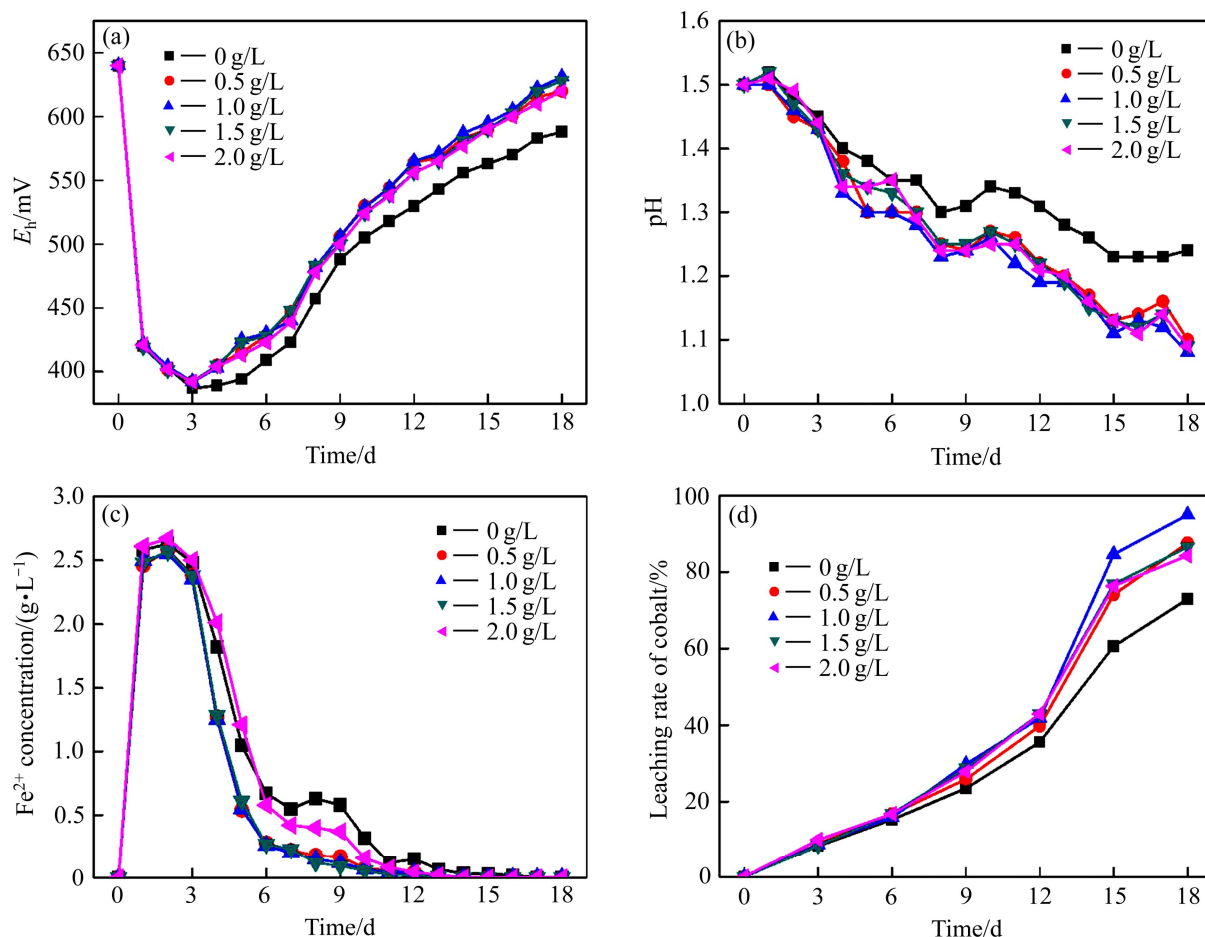
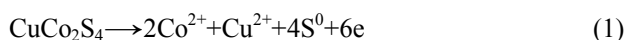


图 1 不同浓度活性炭对细菌浸钴的影响

Fig. 1 Effect of different activated carbon concentrations on bioleaching of cobalt

出, 并且活性炭的质量浓度不同其强化效果亦不同。其中, 活性炭质量浓度为 1.0 g/L 时的催化效果最好, 钴浸出率提高 22.06%, 铜浸出率提高 15.43%。在浸出过程中, 当活性炭与硫铜钴矿接触时, 两者组成原电池, 如图 2 所示。活性炭具有较高的静电位, 因此作为阴极, 而硫铜钴矿则为阳极。通过原电池效应, 阳极硫铜钴矿的氧化溶解加速, 进而钴的浸出率提高^[13-15]。

阳极氧化反应:



阴极还原反应:



随着活性炭浓度的增加, 为原电池反应提供了更大的表面积, 原电池效应增强, 因此, 钴浸出率随着活性炭浓度的增加而提高。但活性炭对细菌有很强的吸附作用, 加入活性炭的细菌大量吸附在活性炭表

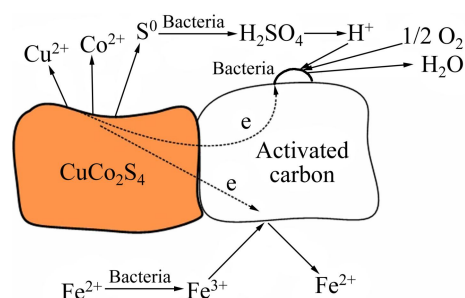


图 2 原电池效应示意图

Fig. 2 Schematic diagram of galvanic effect

面^[14], 抑制细菌在硫铜钴矿表面的吸附, 不利于硫铜钴矿的氧化溶解。当添加低浓度活性炭时, 抑制作用小, 催化作用随活性炭浓度增加而增强。但随着活性炭浓度的增加, 抑制作用逐渐增强, 催化作用进而降低。因此, 当活性炭浓度高于 1 g/L 后, 钴浸出率随着活性炭浓度的增加而降低, 如图 1(d)所示。

由图 1(a)和(c)可看出, 浸出初期, 含铁矿物如黄

铁矿、黄铜矿在细菌与 Fe^{3+} 离子的共同作用下被氧化分解^[15]，生成大量 Fe^{2+} 离子。由于细菌被转移到新的环境后有一个适应的过程，生长繁殖处于诱导期，生成的 Fe^{2+} 不能被细菌迅速氧化为 Fe^{3+} ，因此 Fe^{2+} 离子浓度迅速增大。同时，由于 Fe^{3+} 不断消耗且 Fe^{2+} 氧化生成 Fe^{3+} 的速率慢，因此 Fe^{3+} 浓度降低，浸出体系中 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 的比值降低，氧化还原电位下降。随着细菌通过氧化 Fe^{2+} 离子获得能源，不断生长繁殖，活性增强，细菌氧化 Fe^{2+} 离子速率加快， Fe^{2+} 离子浓度达到最大值后开始降低，浸出体系中 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 比值增大，氧化还原电位升高。

由 φ_h 与 Fe^{2+} 浓度的变化趋势可以看出，添加活性炭可以促进浸矿细菌对 Fe^{2+} 的氧化，提高浸出体系的 φ_h 。而 NAKAZAWA 等^[10]、LIANG 等^[11]、ZHANG 等^[12]在活性炭催化黄铜矿的研究中则指出添加活性炭会抑制细菌氧化亚铁离子，降低 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 比值，进而浸出体系的氧化还原电位低于空白试样的。研究结果不同的原因为：由 HIROYOSHI 等^[16]提出的黄铜矿两步溶解模型可知，在低电位条件下亚铁离子会还原黄铜矿，生成次生铜矿辉铜矿，辉铜矿易被溶解氧和 Fe^{3+} 氧化溶解，进而黄铜矿的溶解加速(见反应式(3)~(5))。由于 Fe^{2+} 是浸矿细菌生长的主要能源物质，当 Fe^{2+} 参与还原溶解黄铜矿时将导致浸矿细菌生长所需的能源物质减少，生长被抑制，氧化能力降低。而在硫铜钴矿浸出体系中，在低电位条件下即存在高浓度 Fe^{2+} 时，硫铜钴矿的氧化溶解没有被加速，钴浸出率增长缓慢(见图 1(c)和(d))。可见 Fe^{2+} 没有参与还原硫铜钴矿，浸矿细菌生长所需的能源物质没有减少，细菌生长没有被抑制。同时，含铁硫化矿物氧化分解释放出的 Fe^{2+} 被细菌氧化为 Fe^{3+} ， Fe^{3+} 在活性炭阴极表面上得到电子还原为 Fe^{2+} ^[8,11]。该反应使消耗掉的营养物质得到补充，从而细菌的活性提高，细菌的氧化能力增强。因此， Fe^{2+} 氧化速率加快，浓度降低，浸出体系中 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 比值增大，矿浆氧化还原电位迅速上升并高于空白试样的(见图 1(a)和(c))。图 1(b)所示为浸出过程中矿浆的 pH 值变化趋势。由 pH 值变化趋势也可发现，添加活性炭增强了细菌的氧化能力，S 元素的氧化得到促进，浸出体系的 pH 值降低。

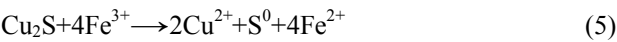
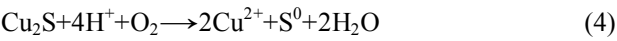
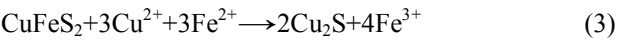


图 3 所示为活性炭形状对生物浸出的影响实验结

果。由图 3 可看出，添加活性炭粉末体系的钴浸出率为 92.49%，添加活性炭颗粒体系的钴浸出率为 93.27%，两个浸出体系的钴浸出率基本一致，说明活性炭形状对硫铜钴矿生物浸出没有影响。因此，在浸出过程中可以用活性炭颗粒代替活性炭粉末，有利于活性炭的回收利用，降低生产成本。

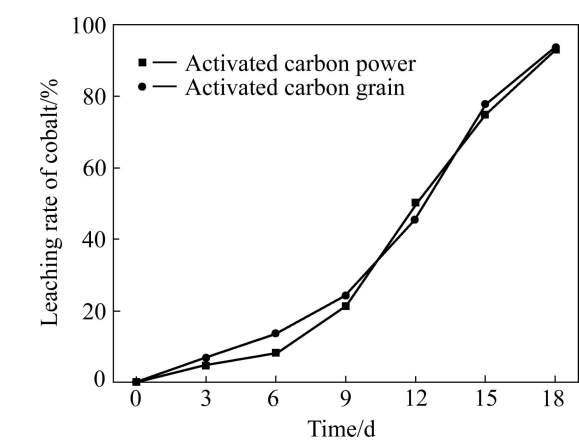


图 3 活性炭粒度对细菌浸钴的影响

Fig. 3 Effect of different activated carbon granularity on bioleaching of cobalt

2.2 pH 值对活性炭吸附 Co^{2+} 离子的影响

表 2 所列为不同 pH 值条件下活性炭对 Co^{2+} 的吸附实验结果。由表 2 可看出，活性炭对钴离子的吸附量随着 pH 值的降低而减小，且吸附速率快，24 h 即可达到吸附平衡。在活性炭浓度小于 2 g/L，浸出液 $\text{pH} \leq 1.8$ 的条件下，活性炭对钴离子的吸附量小于 3%，吸附量很低。

表 2 pH 值对活性炭吸附 Co^{2+} 离子的影响

Table 2 Effect of pH on adsorption of activated carbon on Co^{2+}

Adsorption time/h	Concentration of Co^{2+} in solution at different pH/(g·L ⁻¹)		
	pH=1.2	pH=1.5	pH=1.8
0	0.683	0.683	0.683
2	0.669	0.669	0.669
8	0.665	0.665	0.665
24	0.665	0.664	0.662
48	0.665	0.664	0.662

活性炭表面各类含氧基团、官能团主要以—CHO、—OH、—COOH、—C=O 4 种形式存在，它们通常是活性炭吸附金属离子的活性中心。在低 pH

值条件下, 溶液中存在大量的 H^+ 离子, 活性炭表面的活性基团会与 H^+ 离子结合。此时, 大量的活性中心被 H^+ 离子占据, 可吸附 Co^{2+} 离子的活性基团减少, 因此, 吸附量很低^[17-18]。而活性炭对铜离子的吸附由张卫民等^[19]的研究可知其吸附量也低于 3%, 吸附量很小。此外, 在浸出过程中, 由于矿物与活性炭充分混合, 部分矿物微粒会将活性炭部分孔洞堵塞, 使可吸附金属离子的活性面积减小, 活性炭对重金属离子的吸附量进一步下降。因此, 在浸出过程中, 由于矿浆 pH 值的降低以及部分矿物微粒会将活性炭部分孔洞堵塞而使可吸附金属离子的活性面积减小, 活性炭对钴、铜离子的吸附量很小, 不会造成金属钴、铜的大量损失。

3 结论

1) 活性炭的添加可以促进硫铜钴矿的氧化溶解, 提高钴浸出率。其中添加 1.0 g/L 活性炭, 在矿浆浓度为 10%、浸出温度为 45 °C、转速为 180 r/min 的条件下, 钴浸出率提高 22.06%, 铜浸出率提高 15.43%。活性炭粉末与活性炭颗粒的催化效果一致, 可用活性炭颗粒代替活性炭粉末, 方便回收利用, 节约生产成本。

2) pH 值对活性炭对钴离子的吸附有控制作用, 随着 pH 值降低, 活性炭对钴离子的吸附量减小。在浸出过程中, 由于矿浆 pH 值的降低以及部分矿物微粒会将活性炭部分孔洞堵塞而使可吸附金属离子的活性面积减小, 活性炭对钴、铜离子的吸附量很小, 不会造成金属钴、铜的大量损失。

REFERENCES

- [1] D'HUGUES P, CEAZC P, CABRAL T, BATTAGLIA F, TRUONG-MEYER X M, MORIN D. Bioleaching of cobaltiferous pyrite: A continuous laboratory-scale study at high solids concentration[J]. *Minerals Engineering*, 1997, 10(5): 507-527.
- [2] BEHERA S K, PANDA P P, SINGH S, PRADHAN N, SUKLA L B, MISHRA B K. Study on reaction mechanism of bioleaching of nickel and cobalt from lateritic chromite overburdens[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011, 65: 1035-1042.
- [3] YANG C R, QIN W Q, LAI S S, WANG J, ZHANG Y S, JIAO F, REN L Y, ZHUANG T, CHANG Z Y. Bioleaching of a low grade nickel-copper-cobalt sulfide ore[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 106: 32-37.
- [4] 温建康, 阮仁满. 高砷硫低镍钴硫化矿浸矿菌的选育与生物浸出研究[J]. *稀有金属*, 2007, 31(4): 537-542.
- [5] WEN Jian-kang, RUAN Ren-man. Selection of bioleaching bacteria and bioleaching of high arsenic/sulfur, low-grade nickel/cobalt sulfide ore[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2007, 31(4): 537-542.
- [5] 蒋金龙, 汪模辉. 一种含钴废渣的生物浸出初步研究[J]. *矿产综合利用*, 2003, 1: 41-45.
- [6] JIANG Jin-long, WANG Mo-hui. Preliminary research on bioleaching of a waste slag containing cobalt[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2003, 1: 41-45.
- [6] WOODS R. Recent advances in electrochemistry of sulfide mineral flotation[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2000, 10(S1): 26-29.
- [7] 刘晓荣, 李宏熙, 胡岳华, 邱冠周, 徐 兢. 生物浸矿的电化学催化[J]. *湿法冶金*, 2000, 19(3): 22-27.
- [8] LIU Xiao-rong, LI Hong-xu, HU Yue-hua, QIU Guan-zhou, XU Jing. Electrochemical methods applied in catalyzing bioleaching process[J]. *Hydrometallurgy of china*, 2000, 19 (3): 22-27.
- [8] 李宏熙, 邱冠周, 胡岳华, 王旋佐. 原电池效应对混合硫化矿细菌浸出的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(5): 1283-1287.
- [9] LI Hong-xu, QIU Guan-zhou, HU Yue-hua, WANG Dian-zuo. Galvanic effect on mixed sulfide bioleaching[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(5): 1283-1287.
- [9] LI C Y, WANG Y Z, WANG J, WANG Y L, JIANG X Q, HAN L M. Antibacterial pitch-based activated carbon fiber supporting silver[J]. *Carbon*, 1998, 36(1/2): 61-65.
- [10] NAKAZAWA H, FUJISAWA H, SATO H. Effect of activated carbon on the bioleaching of chalcopyrite concentrate[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1998, 55(2): 87-94.
- [11] LIANG C L, XIA J L, ZHAO X J, YANG Y, GONG S Q, NIE Z Y, MA C Y, ZHENG L, ZHAO Y D, QIU G Z. Effect of activated carbon on chalcopyrite bioleaching with extreme thermophile *Acidianus manzaensis*[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 105: 179-185.
- [12] ZHANG W M, GU S F. Catalytic effect of activated carbon on bioleaching of low-grade primary copper sulfide ores[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(5): 1123-1127.
- [13] YANG H Y, WANG S H, SONG X L, PAN H D, MA P C. Gold occurrence of Jiaojia gold mine in Shandong province[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(9): 2072-2077.
- [14] 王磊磊, 陈 卫, 林 涛. 活性炭出水中炭附细菌解吸附机

- 制及工况优化[J]. 中国矿业大学学报, 2011, 40(5): 829–834.
- WANG Lei-lei, CHEN Wei, LIN Tao. Desorption mechanism and operating optimization of bacteria attached to carbon fines (BACF) in GAC process effluents[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2011, 40(5): 829–834.
- [15] 马鹏程, 杨洪英, 韩战旗. 低品位原生金矿的生物柱浸[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2012, 33(6): 857–861.
- MA Peng-cheng, YANG Hong-ying, HAN Zhan-qi. Column bioleaching of low-grade primary gold ore[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2012, 33(6): 857–861.
- [16] HIROYOSHI N, ARAI M, MIKI H, TSUNEKAWA M, HIRAJIMA T. A new reaction model for the catalytic effect of silver ions on chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions[J]. Hydrometallurgy, 2002, 63(3): 257–267.
- [17] 张淑琴, 童仕唐. 活性炭对重金属离子铅镉铜的吸附研究[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(4): 91–94.
- ZHANG Shu-qin, TONG Shi-tang. The adsorption studies of activated carbon for heavy metal ions of lead, cadmium and copper[J]. Environmental Science and Management, 2008, 33(4): 91–94.
- [18] 徐 啸, 刘伯羽, 邓正栋. 活性炭吸附重金属离子的影响因素分析[J]. 能源环境保护, 2010, 24(2): 48–50.
- XU Xiao, LIU Bo-yu, DENG Zheng-dong. Analysis of decisive parameters in activated carbon's adsorption of heavy metals[J]. Energy Environmental Protection, 2010, 24(2): 48–50.
- [19] 张卫民, 谷士飞. 活性炭在原生硫化铜矿细菌浸出中对铜与铁离子吸附的影响[J]. 中国有色冶金, 2009(1): 64–67.
- ZHANG Wei-min, GU Shi-fei. Effect of activated carbon on the absorption of copper and iron ions in the bioleaching of primary copper sulfide ore[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2009(1): 64–67.

(编辑 李艳红)