



高硫矿石细菌脱硫及其反应动力学分析

艾纯明^{1,2}, 吴爱祥^{1,2}, 王贻明^{1,2}, 王少勇^{1,2}

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083;

2. 北京科技大学 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要: 为解决硫化矿井下堆存易发生自燃这一问题, 进行了高含硫矿石的细菌脱硫试验, 对比了不同矿石粒径条件下的脱硫效果, 对脱硫反应表面进行了扫描电镜观察, 并对细菌脱硫反应进行动力学分析。结果表明: 细菌液计脱硫率与矿石粒径呈反比, 当矿石粒径为 3 mm 时, 取得了最大脱硫率为 22.56%; 脱硫反应对矿石表面侵蚀严重, 矿石表面的硫含量由 43% 左右降低至 15% 以下; 6 组试验矿石的表面脱硫率均为 65% 左右, 矿石的可燃性降低; 反应受内扩散和化学反应共同控制, 其中内扩散为主要因素。

关键词: 细菌脱硫; 硫化矿; 表面脱硫率; 动力学

中图分类号: TD75

文献标志码: A

Bacterial desulfurization of sulfide ores and its reaction kinetics analysis

AI Chun-ming^{1,2}, WU Ai-xiang^{1,2}, WANG Yi-ming^{1,2}, WANG Shao-yong^{1,2}

(1. School of Civil and Environment Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory of High-Efficient Mining and Safety of Metal Mines,

Ministry of Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Acidophilus bacteria desulfurization column leaching was used to explore the effect of the desulfurization of metal sulfide ore and the feasibility of inhibiting the spontaneous combustion. The ore surface of the desulfurization of ore with different particles sizes and the kinetics of desulfurization were analyzed. The results show that the bacterial desulfurization rate is inversely proportional to the ore particle size. The desulfurization rate achieves the maximum of 22.56% when the ore particle size is 3mm. The sulfur content of the ore surface reduces from about 43% to 15% or less. The surface desulfurization rate of 6 groups is 65%. The ore surface is eroded severely after the desulfurization reaction. The internal diffusion influences the desulfurization reaction most, followed by the chemical reaction.

Key words: bacterial desulfurization; sulfide ore; surface desulfurization rate; reaction kinetics

硫化矿石自燃是金属矿山开采中所面临的严重灾害之一。中国有近 1/3 的金属矿山含硫量偏高, 存在内因火灾的危险^[1]。矿石自燃不仅造成矿石损失, 还会造成大量工程报废和资源浪费, 同时, 矿石自燃所产生的毒气会污染井下环境、影响工人的健康^[2-3]。硫化矿内因火灾的根本原因是矿石中硫元素的氧化放

热^[4]。充足的氧气以及不断聚集的热量是主要的外在因素^[5-6]。传统抑制硫化矿自燃的措施主要集中在阻隔空气、快速散热两方面^[7-8], 并不能从根本上解决硫的氧化问题, 无法根除内因火灾。将细菌脱硫技术用于防止硫化矿自燃, 结合了内因火灾防治、溶浸采矿^[9]这两项技术的基本原理, 着眼于矿石表面含硫量这一

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50774011, 51304011); 新世纪优秀人才支持计划资助项目(NECT-07-0070)

收稿日期: 2014-07-23; 修订日期: 2015-01-06

通信作者: 王贻明, 副教授, 博士; 电话: 010-62332264; E-mail: ustbwym@126.com

内因, 利用细菌来氧化分解矿石表面硫化矿, 寻求一种新的内因火灾防治方法。

细菌脱硫是目前国内外的研究热点, 主要应用于处理含硫气体、石油脱硫以及净化含硫废水等领域^[10-14], 脱硫效果显著。关于矿石的细菌脱硫主要应用在煤炭脱硫以及黄铁矿的烧渣脱硫^[15-16], 均取得了不错的效果。目前的研究表明, 细菌脱硫应用在金属高硫矿防灭火中是可行的^[17-18]。利用细菌将矿石表面的低价硫氧化, 避免其自身的氧化、放热, 对于硫化矿自燃危害的防治就由被动变为主动。本文作者通过金属硫化矿的细菌脱硫试验, 对脱硫率的不同计算方法进行了对比, 分析细菌脱硫技术的可行性及应用效果, 并探讨了脱硫反应动力学及其控制因素, 为细菌脱硫技术的应用提供理论依据。

1 实验

1.1 试验材料和仪器

1) 矿石

实验所用矿样取自安徽新桥硫铁矿, 矿石堆存现场如图 1 所示。受到出矿时间的约束, 堆存的矿石长期暴露在空气中, 矿石表面已出现被氧化现象, 存在自燃风险。



图 1 矿石堆存现场

Fig. 1 Site of ore heap

对矿石元素进行 XRD 测定, 结果显示矿样主要为胶状黄铁矿, 矿石化学成分如表 1 所示。

表 1 矿样的化学成分

Table 1 Chemical composition of ore sample (mass fraction, %)

Fe	S	SiO ₂
40.13	45.87	14.00

矿石中硫的质量分数超过 45%, 属于高硫矿石, 存在极大自燃危险性。矿石经机械破碎后根据试验要求筛分为不同粒径, 密封保存。

2) 脱硫细菌

脱硫试验中采用的细菌取自新桥硫铁矿矿坑水, 该菌株为常温嗜酸氧化型细菌, 属于混合菌种, 其生长特性与氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) 相近。

使用 9K 培养基(见表 2)富集培养之后, 加入矿石对细菌进行了驯化。经过驯化之后的细菌可以在除矿石外无其他营养物质的条件下, 依靠氧化矿石的低价铁或硫元素获取能源。

表 2 9K 培养基成分

Table 2 Chemical composition of 9K medium

Composition	Concentration/(g·L ⁻¹)
(NH ₄) ₂ SO ₄	3.0
KCl	0.1
K ₂ HPO ₄	0.5
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.5
Ca(NO ₃) ₂	0.01
FeSO ₄ ·7H ₂ O	44.2

3) 试验仪器

细菌脱硫试验在自制的有机玻璃圆柱体内进行, 圆柱内径为 60 mm、高度为 500 mm。反应柱的上下方均设有上下液位箱, 用于菌液循环。试验装置如图 2 所示。

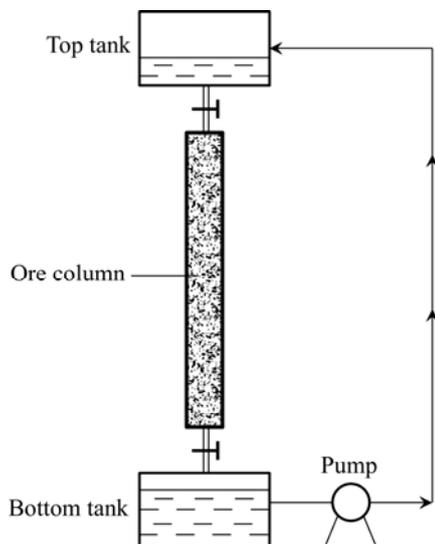


图 2 脱硫试验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of desulfurization test device

溶液中 SO_4^{2-} 浓度检测采用甲基红指示滴定法进行测定, 并用以计算液计脱硫率。

脱硫细菌培养涉及的主要设备有 Nikon-50i 型生物电子显微镜和 THZ-C 型恒温振荡器。

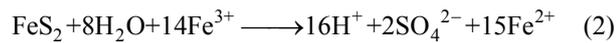
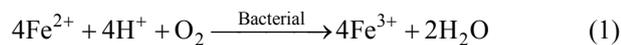
对于溶液氧化还原电位的测量使用的是 620 型 pH 计, 配有铂电极和甘汞电极。

使用 Quanta 250 型 ESEM 对脱硫前后矿石表面形貌进行观测, 并通过能谱分析结果得出了矿石表面脱硫率。

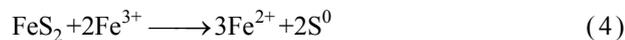
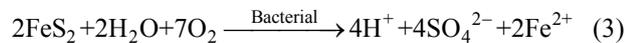
1.2 细菌脱硫反应机理

细菌溶液在矿石表面发生一系列氧化还原反应, 对矿石表面和内部的硫元素进行氧化。

在反应初期, 细菌与培养基中的 Fe^{2+} 发生氧化反应, 生成的 Fe^{3+} 会与矿石表面的 FeS_2 反应, 如式(1)和(2)所示:



随着脱硫反应的进行, 细菌吸附在矿石表面, 通过直接作用氧化 FeS_2 , 同时溶液中的 Fe^{3+} 和 FeS_2 的反应生成 S^0 , 如式(3)和(4)所示:



由于生成的 S^0 的速度较细菌氧化快, 因而, 在矿石表面形成了阻碍细菌浸出矿石的膜。此时, 主要是硫膜在细菌与 Fe^{3+} 作用下的氧化作用, 如式(5)和(6)所示:

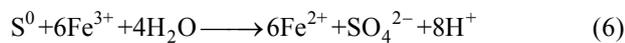
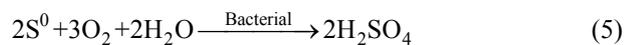


表 3 细菌脱硫试验方案

Table 3 Scheme of bacterial desulfurization test

Column No.	pH	Solution injection rate/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	Ore particle size/mm	Mass of ore/g	Volume of bacteria solution/L
1	2.0	480	1-3	1508	5.0
2	2.0	480	3-5	1496	5.0
3	2.0	480	5-7	1523	5.0
4	2.0	480	7-9	1520	5.0
5	2.0	480	9-11	1518	5.0
6	2.0	480	11-13	1503	5.0

1.3 试验方案

细菌脱硫试验方案如表 3 所示。菌液喷淋强度为 480 L/(m²·h)。矿石最大粒径范围为 3~13 mm 递增。

1.4 细菌脱硫率计算方法

1) 液计脱硫率

脱硫率是判断细菌脱硫效果好坏的重要指标, 传统的脱硫率计算方法有两种, 即液计脱硫率与渣计脱硫率。

液计脱硫率是根据溶液中 SO_4^{2-} 浓度和溶液体积计算, 计算方法如式(7)所示:

$$S_l = \frac{c_i V_i}{mw} \times 100\% \quad (7)$$

式中: S_l 为液计脱硫率; c_i 为第 i 级反应合格液质量浓度, g/L; V_i 为第 i 级反应合格液的体积, L; m 为脱硫前矿石质量, g; w 为脱硫前矿石中硫的质量分数。

2) 表面脱硫率

本次试验还采用了电镜扫描技术, 通过能谱分析得出矿石表面的硫元素含量, 并由此计算矿石表面脱硫率, 表面脱硫率的计算方法如式(8)所示:

$$S_s = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100\% \quad (8)$$

式中: S_s 为表面脱硫率; w_1 、 w_2 分别为脱硫前、后矿石表面硫元素的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 硫酸根浓度变化

细菌脱硫实验共进行了 44 d, 每 4 d 测一次溶液中 SO_4^{2-} 浓度, 用以计算液计脱硫率, 试验结果如图 3 所示。

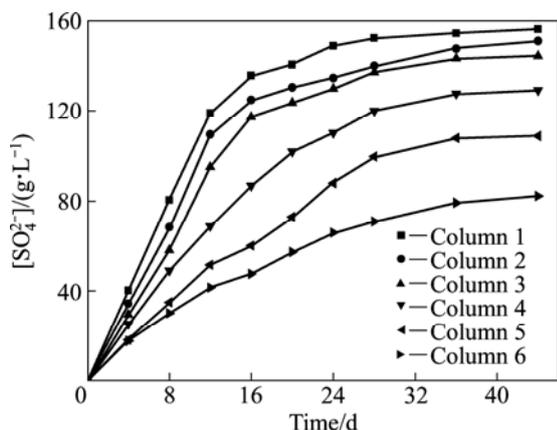


图3 硫酸根浓度随时间变化曲线

Fig. 3 Changes of sulfate concentration with time

由图3可看出,在无能源物质的情况下,细菌能够直接对矿物进行浸出作用,生成大量的 SO_4^{2-} 。溶液中 SO_4^{2-} 的浓度持续增加,其中柱1中的浓度最大,矿石内的硫元素被细菌氧化的最多。

2.2 溶液电位变化

溶液的氧化还原电位影响细菌体内许多酶的活性及氧化过程。对于硫化矿的浸出反应,氧化还原电位越高,浸出效果越好。在细菌脱硫试验中,溶液的电位变化如图4所示。

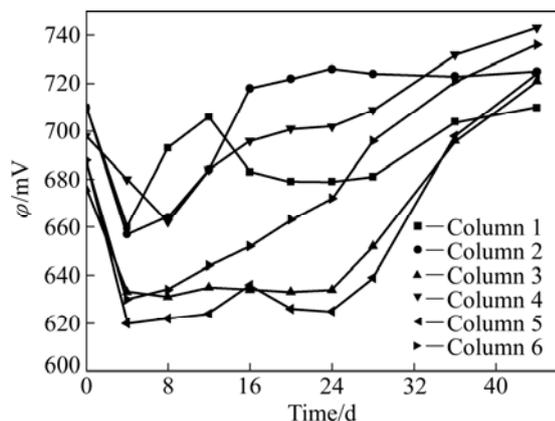


图4 溶液电位随时间变化曲线

Fig. 4 Changes of electric potential in solution with time

由图4可知,各组溶液电位值呈现出先下降后增大的趋势。随着脱硫反应的进行,矿石表面的 FeS_2 转变为离子进入到溶液中,溶液中的 Fe^{2+} 含量增加,导致溶液的电位出现降低。之后,细菌的氧化作用以及低价硫的还原作用同时进行,溶液中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 相互转换, $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 值出现波动变化。反应后期,氧化

作用大于还原作用,溶液内 Fe^{3+} 浓度增大,电位持续增长。

2.3 液计脱硫率

根据硫酸根浓度及式(7)计算出柱浸实验的液计脱硫率,其随时间的变化规律如图5所示。

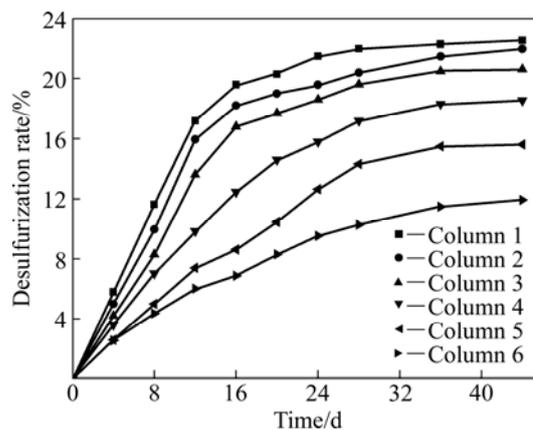


图5 液计脱硫率随时间变化曲线

Fig. 5 Changes of desulfurization rate by liquid with time

由图5可看出,脱硫率随着时间的延长而增长。在脱硫反应初期,菌液与矿石表面接触得比较充分,6组脱硫率均上升较快,反应速率较大。随着脱硫反应的进行,脱硫率增速较小,曲线趋于平缓,直至接近水平。这是由于随着矿石表面的硫元素被氧化之后,菌液通过孔裂隙进入矿石内部,与低价硫的有效接触面积减小,因此脱硫速率降低。最后阶段脱硫率不再增加,试验结束。

柱1获得了最大脱硫率,说明脱硫率与矿石粒径成反比,即粒径越小,脱硫率越大。由于矿石表面的孔裂隙较少,随着脱硫反应的进行,菌液进入矿石内部越困难。因此,矿石粒径越大,矿石内部的硫越难被氧化,液计脱硫率越低。

2.4 矿石表面脱硫率

在每个反应柱中的相同位置,分别于细菌脱硫前后取一矿样,对其表面进行扫描电镜观察。以柱2中标记矿石为例,其扫描电镜观察结果如图6和7所示。

由图6可看出,在脱硫反应之前,矿石表面较为致密、光滑,矿石表面的孔隙不发育,基本没有孔洞、裂隙。细菌脱硫反应使得矿石表面变得十分疏松,矿石表面孔裂隙明显增多,菌液对矿石的侵蚀痕迹明显。

从图 7 可以看出, 经过细菌的脱硫作用, 矿样表面硫元素所占比例明显减少, 氧元素的含量增加, 细菌的氧化作用明显。

原矿表面硫元素的质量分数为 43% 左右, 经过细

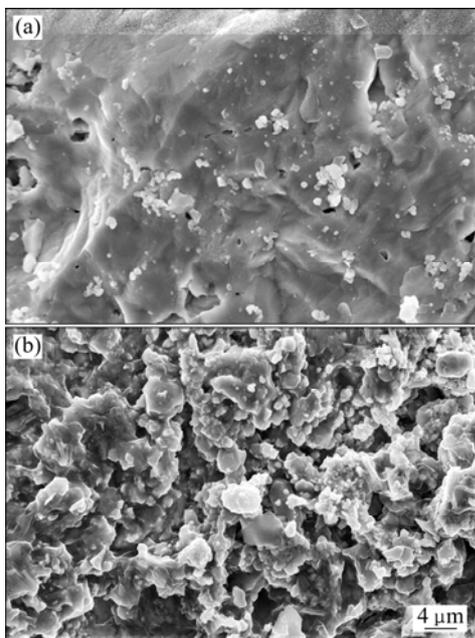


图 6 细菌脱硫前后矿石表面形貌
Fig. 6 Ore surface morphologies before (a) and after (b) bacterial desulfurization

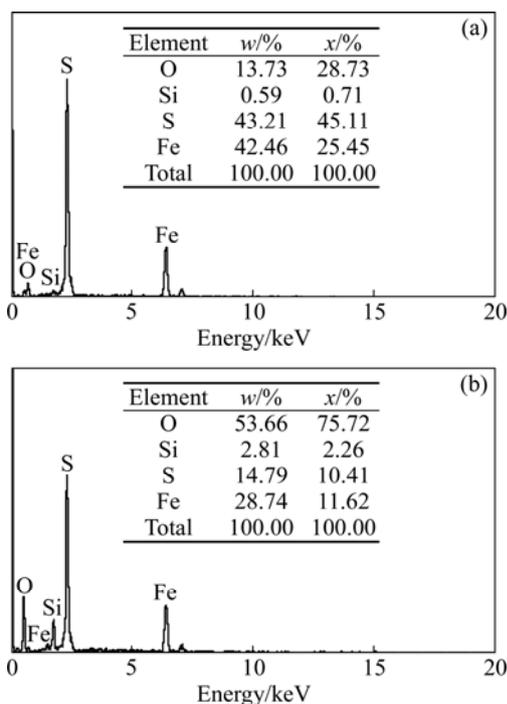


图 7 细菌脱硫前后矿石表面能谱图
Fig. 7 Energy spectra of ore surface before (a) and after (b) bacterial desulfurization

菌脱硫之后减少到 15% 以下, 由此计算出的柱 2 中的矿石表面脱硫率为 65.77%。

由金属硫化矿硫含量与自然性的关系可知, 硫含量小于 15% 时, 自然的可能性较小^[19]。上述分析表明, 虽然液计脱硫率只有不到 22%, 但是矿石表面的脱硫率较高, 矿石表面的硫含量降至 15% 以下。矿石表面发生脱硫反应之后, 矿石内部的硫难与氧气接触, 不易被氧化。细菌脱硫作用可有效阻止矿石内部的硫元素被氧化, 从而达到抑制硫化矿自燃的目的。而且在细菌脱硫反应过程中, 矿石表明持续被菌液浸润, 亦不存在自燃风险。

3 反应动力学与脱硫率分析

3.1 脱硫反应动力学模型

细菌脱硫过程为一系列复杂的生物、化学动力学过程, 菌液在分子扩散和对流作用下扩散至矿石毛细裂隙和矿块内部, 与矿石发生氧化还原反应后再由矿物内部扩散至矿石表面进入到菌液中。矿块反应模型^[20]认为矿块中存在已反应区、反应区和未反应区, 如图 8 所示。假设矿块为球形, 矿块直径为 r_0 , 未反应区的半径为 r 。3 个区域之间有着明确的界限, 反应区的厚度很小, 而且不断向矿块中心移动。菌液经过已反应区的孔裂隙扩散到反应区。

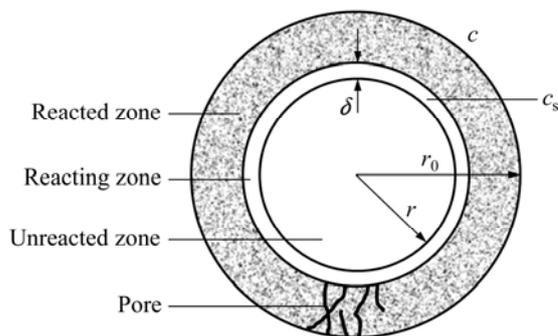


图 8 矿块脱硫反应示意图
Fig. 8 Desulfurization reaction of ore block

反应区内反应速率可表示为

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi r^2 \delta A_p}{\phi} N_p k c_s \quad (9)$$

式中: n 为可反应矿物摩尔数; k 为脱硫反应速率常数; c_s 为菌液在反应区内平均浓度; δ 为反应区厚度; N_p 为单位岩石体积中矿物颗粒的数目; A_p 为反应区内每

个颗粒的平均面积； φ 为对矿块与反应区形状偏离球体与球面进行正交的集合因素。

菌液扩散穿过孔隙进入反应区的扩散速度可表示为

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{4\pi r^2}{\varphi} \right) \left(\frac{Df}{b} \right) \left(\frac{dc}{dr} \right) \quad (10)$$

式中： D 为菌液在已反应区内的有效扩散系数； c 为主体菌液浓度； b 为脱硫反应式中的计量系数； f 为矿石的孔隙度。

对式(10)积分得

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi r r_0}{\varphi} \frac{Df}{b} \frac{(c - c_s)}{r_0 - r} \quad (11)$$

由式(9)和(11)得

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi r^2}{\varphi} c \left[\frac{1}{\delta N_p A_p k} + \frac{b}{Df} \frac{r}{r_0} (r_0 - r) \right]^{-1} \quad (12)$$

假设 $B = \frac{3\rho_r \delta k}{r_p \rho_p}$ ，矿块内硫元素所占含量

$$w = \frac{\delta N_p r_p \rho_p}{3\rho_r}$$
，则

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi r^2}{\varphi} c \left[\frac{1}{wB} + \left(\frac{b}{Df} \right) \left(\frac{r}{r_0} \right) (r_0 - r) \right]^{-1} \quad (13)$$

式中： r_p 为矿物颗粒的平均半径； ρ_p 为矿物颗粒的密度； ρ_r 为岩石脉石的密度； n 为可参与脱硫反应的矿物的物质的量。

$$n = \frac{4}{3M} \pi r^3 \rho_r w \quad (14)$$

式中： M 为可参与反应的矿物的相对分子质量。

将式(14)代入式(13)得

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{Mc}{\varphi \rho_r w} \left[\frac{1}{wB} + \frac{b}{Df} \frac{r}{r_0} (r_0 - r) \right]^{-1} \quad (15)$$

脱硫率 α 可由式(16)表示：

$$\alpha = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (16)$$

故式(15)可转换为

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3Mc}{\varphi \rho_r r_0 w} \frac{(1-\alpha)^{2/3}}{\left\{ \frac{1}{wB} + \frac{b}{Df} r_0 (1-\alpha)^{1/3} [1 - (1-\alpha)^{1/3}] \right\}} \quad (17)$$

在 c 为常数的条件下，对式(17)积分后得矿块脱硫

率 α 与时间 t 关系：

$$t = A_1 \left[1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{2/3} \right] + A_2 [1 - (1-\alpha)^{1/3}] \quad (18)$$

$$\text{式中： } A_1 = \frac{\varphi w r_0^2 \rho_r b}{2MDfc}, \quad A_2 = \frac{2Df \varphi r_p \rho_p r_0}{3b\delta k B M c}。$$

对于硫浸出，细菌脱硫率随着时间的延长而增长。式(18)中右边第一、二项分别表示内扩散及界面化学反应的贡献。内扩散指菌液通过矿石表面孔裂隙进入反应区以及脱硫反应产物进入菌液两个过程；界面化学反应是指在矿石反应区发生的氧化还原反应。

3.2 反应动力学参数拟合

应用 Matlab 软件，分别以 $1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{2/3}$ 和 $1 - (1-\alpha)^{1/3}$ 为 X 轴和 Y 轴，以时间 t 为 Z 轴，绘制出内扩散和界面化学反应与反应时间之间的关系，如图 9 所示。图 9(a)~(f) 分别对应柱 1~6，6 条曲线逐渐变陡， t 值增长速度逐渐加快，变化趋势与式(18)的数学规律一致。

根据图 5 中脱硫率与时间的关系，应用 DPS(Data processing system) 软件对式(18)中的 A_1 、 A_2 进行回归分析，找出制约脱硫反应的关键因素，拟合结果如表 4 所示。

表 4 中列出了式(18)中两项与 t 之间的相关系数，对比两列数据可以看出， A_1 的相关系数 (γ_{A_1}) 大于 A_2 的 (γ_{A_2})，表明内扩散对于细菌脱硫的贡献大于界面化学反应，内扩散成为限制脱硫反应的主要环节。

从化学动力学角度分析，细菌氧化反应为非均质反应，分子扩散主要是通过溶液浓度不均匀特性所带

表 4 反应动力学特征参数回归

Table 4 Regression of kinetics parameters

Column No.	A_1	A_2	Correlation coefficient with t		Regression coefficient
			γ_{A_1}	γ_{A_2}	
1	8037	-220.2	0.905	0.850	0.919
2	9002	-225.1	0.935	0.875	0.950
3	8592	-134.9	0.942	0.891	0.950
4	8441	29.5	0.974	0.937	0.975
5	7687	268.7	0.977	0.963	0.980
6	21111.578	88.883	0.991	0.961	0.991

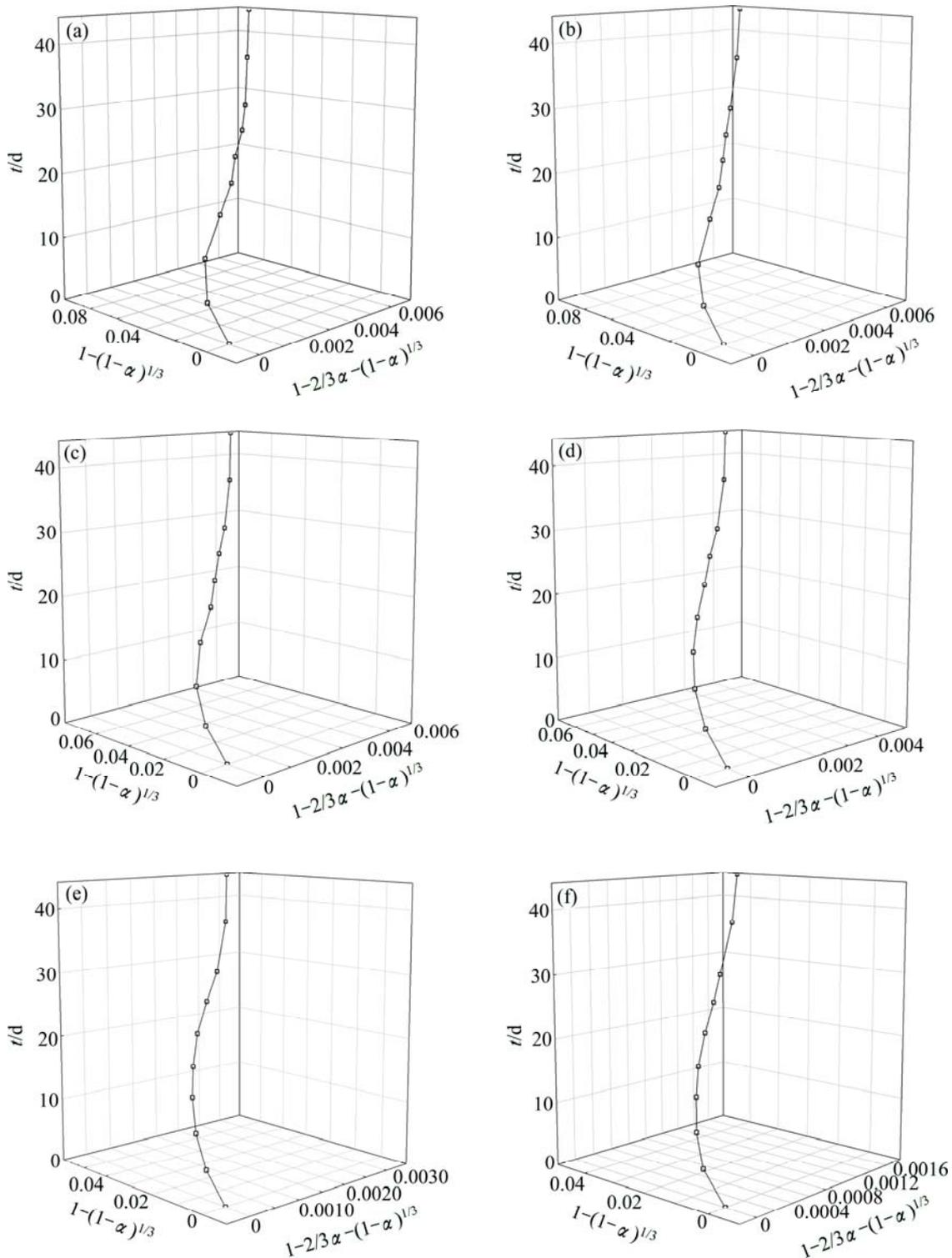


图 9 反应动力学参数曲线

Fig. 9 Curves of reaction kinetics parameters: (a) Column 1; (b) Column 2; (c) Column 3; (d) Column 4; (e) Column 5; (f) Column 6

来的对流作用进行的, 液体浓度空间分布差异是菌液运动的基本动力。随着脱硫反应的不断进行, 菌液中 SO_4^{2-} 浓度持续增加, 反应区与菌液中离子浓度差减

小, 扩散作用减弱。在脱硫反应之后, 矿石表面会被生成的单质硫所覆盖, 如式(1)~(6)中的反应产物, 同时, Fe^{3+} 在溶液中会生成黄钾铁矾沉淀。这些固体产

物在矿石表面形成位阻，影响细菌的吸附及结合，并且堵塞了矿石表面的孔裂隙，阻碍了菌液的内扩散作用。因此，随着脱硫反应的进行，脱硫率增长速度减缓，直至为0。

相对而言，随着脱硫反应的进行，菌液的电位值增加，具有较强的氧化能力，界面化学反应速度较快，不是抑制细菌脱硫反应的主要因素。

对于不同粒径的矿石，矿石粒径越小，菌液扩散路径越短，对于菌液的内扩散作用越有利。因此，在细菌脱硫试验中，柱1中矿石粒径最小，其脱硫率最大。

表4中 A_1 、 A_2 与 t 之间的相关系数差距不是很大，这是受到了试验矿石粒度和试验时间的限制，矿山实际的脱硫矿石粒度远大于室内试验，并且试验时间会相应延长。若扩大矿石粒度并延长反应时间，内扩散的优势作用会更加明显。

根据拟合得出的反应动力学特征参数 A_1 、 A_2 ，结合式(19)和图2中的试验结果得出了脱硫率的拟合曲线，实验曲线与拟合曲线的对比如图10所示。

从图10中可以看出，拟合曲线与试验曲线十分接近，误差较小，回归结果较理想。

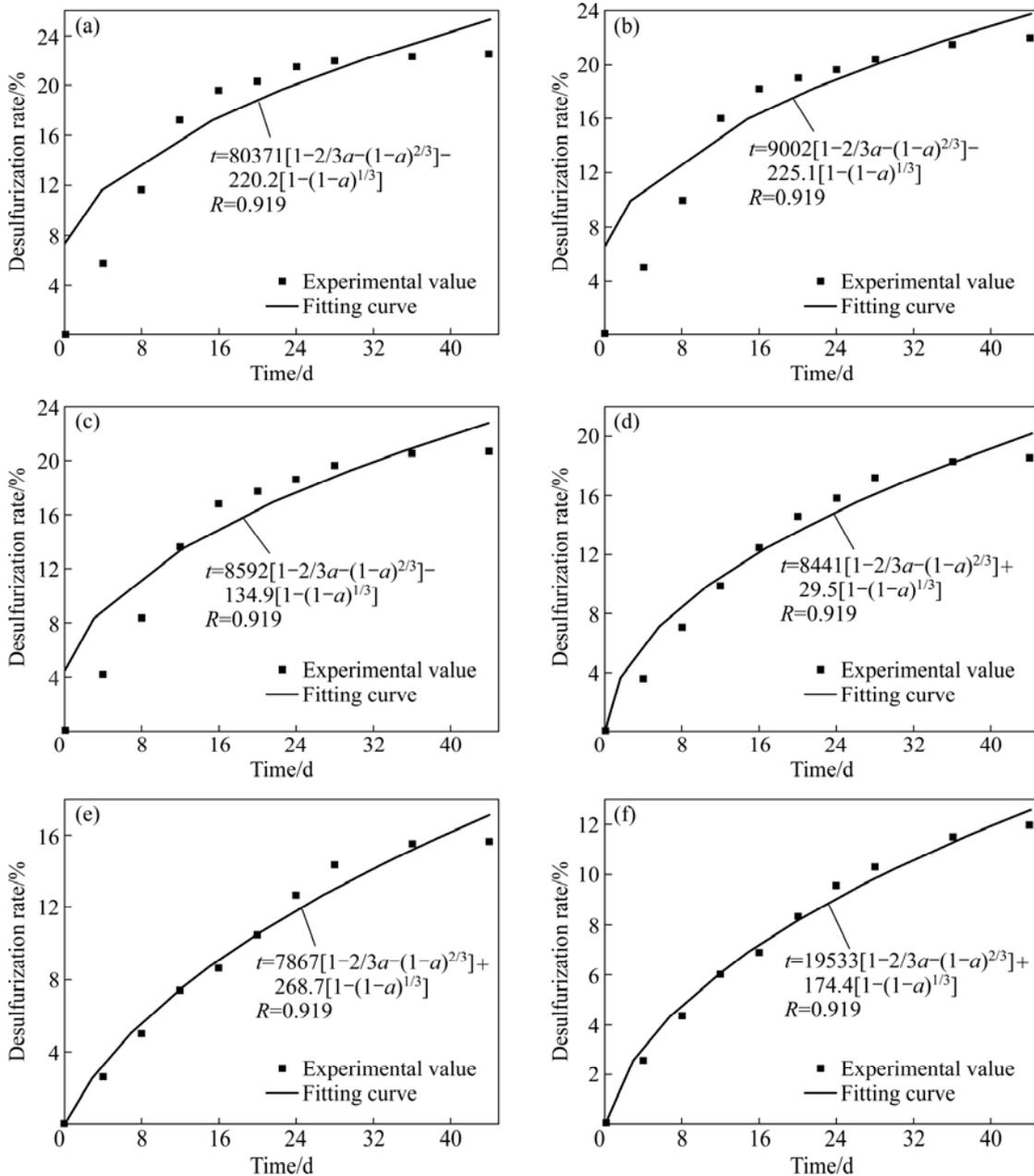


图10 矿石脱硫率拟合曲线

Fig. 10 Fitting curves of desulfurization rate: (a) Column 1; (b) Column 2; (c) Column 3; (d) Column 4; (e) Column 5; (f) Column 6

4 结论

1) 矿石粒径与细菌脱硫率呈负相关, 矿石粒径越小, 脱硫率越大。6组细菌脱硫试验中, 柱1的脱硫率最大, 达到22.56%。

2) 细菌脱硫后矿石的表面脱硫率为65%, 矿石表面硫含量小于15%。反应后矿石表面硫含量低, 矿石表面已不会发生氧化升温, 矿石的自燃可能性较小, 细菌脱硫用于抑制硫化矿自燃效果良好。

3) 通过对反应动力学进行分析得出, 细菌脱硫反应受到内扩散与化学反应速率共同控制, 其中内扩散对于反应速率的控制作用大于界面化学反应。增强细菌脱硫反应的内扩散作用, 对于提高脱硫率具有重大意义。

REFERENCES

- [1] 潘伟, 吴超, 刘辉, 阳富强. 硫化矿石堆自热实验模拟和热场数值仿真[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(1): 149-155.
- PAN Wei, WU Chao, LIU Hui, YANG Fu-qiang. Self-heating test of sulfide ore heap and numerical simulation of temperature field[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(1): 149-155.
- [2] SOUNDARARAJAN R, AMYOTTE P R, PEGG M J. Explosibility hazard of iron sulphide dusts as a function of particle size[J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 51(1/3): 225-239.
- [3] 阳富强, 吴超. 硫化矿氧化自热性质测试的新方法[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(5): 976-982.
- YANG Fu-qiang, WU Chao. New test method of oxidation and self-heating properties of sulfide ore samples[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(5): 976-982.
- [4] 潘伟, 吴超, 李孜军, 汪发松, 郭宁. 硫化矿石堆动态自热过程模拟[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(7): 2126-2131.
- PAN Wei, WU Chao, LI Zi-jun, WANG Fa-song, GUO Ning. Simulation experiment of dynamic self-heating process of sulfide ore heap[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(7): 2126-2131.
- [5] YANG Fu-qiang, WU Chao. Mechanism of mechanical activation for spontaneous combustion of sulfide minerals[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1): 276-282.
- [6] 阳富强, 吴超, 刘辉, 潘伟, 崔燕. 硫化矿石自燃的热分析动力学[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(8): 2469-2474.
- YANG Fu-qiang, WU Chao, LIU Hui, PAN Wei, CUI Yan. Thermal analysis kinetics of sulfide ores for spontaneous combustion[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(8): 2469-2474.
- [7] 吴大敏. 新桥硫铁矿矿石自燃特征及综合防治措施[J]. 化工矿物与加工, 2001(10): 20-22.
- WU Da-min. The characteristics of spontaneous combustion of sulfide ores and the complex measures for preventing and extinguishing fire[J]. Industrial Minerals and Processing, 2001(10): 20-22.
- [8] 李孜军, 汪发松, 李光晓. 硫化矿石自燃阻化剂优选试验研究[J]. 安全与环境学报, 2009(3): 132-134.
- LI Zi-jun, WANG Fa-song, LI Guang-xiao. Experimental study on the spontaneous combustion inhibitor of sulfide ores[J]. Journal of Safety and Environment, 2009(3): 132-134.
- [9] YIN Sheng-hua, WU Ai-xiang, LI Xi-wen, WANG Yi-ming. Mathematical model for coupled reactive flow and solute transport during heap bioleaching of copper sulfide[J]. Journal of Central South University of Technology, 2011, 18(5): 1434-1440.
- [10] LI Wang-liang, TANG Huang, LIU Qing-fen, XING Jian-min, LI Qiang, WANG Dan, YANG Mao-hua, LI Xin, LIU Hui-zhou. Deep desulfurization of diesel by integrating adsorption and microbial method[J]. Biochemical Engineering Journal, 2009, 44(2/3): 297-301.
- [11] TIAN Xiao-juan, TANG Ling-tian, PENG Li-e, LI Xing-hong. Research on identification and screen of microbial desulfurization strains for petroleum[J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(6): 192-198.
- [12] SOLEIMANI M, BASSI A, MARGARITIS A. Bio-desulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels[J]. Biotechnology Advances, 2007, 25(6): 570-596.
- [13] 王永川, 陈光明, 李建新, 刘启旺. 细菌湿法烟气脱硫试验研究初探[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(8): 236-240.
- WANG Yong-chuan, CHEN Guang-ming, LI Jian-xin, LIU Qi-wang. Experimental research in fgd by liquid biochemical ways[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(8): 236-240.
- [14] SARTI A, POZZI E, CHINALIA F A, ONO A, FORESTIA E. Microbial processes and bacterial populations associated to anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater[J]. Process Biochemistry, 2010, 45(2): 164-170.
- [15] JORJANI E, CHEHREH CHELGANI S, MESROGHLI S. Prediction of microbial desulfurization of coal using artificial neural networks[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(14): 1285-1292.

- [16] CARDONA I C, MÁRQUEZ M A. Biotransformation of two Colombian coals with native microorganisms[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(9): 1099–1106.
- [17] 罗飞侠, 王洪江, 吴爱祥. 金属硫化矿的微生物脱硫可行性分析[J]. 中国安全生产科学技术, 2009, 5(4): 23–26.
LUO Fei-xia, WANG Hong-jiang, WU Ai-xiang. Analysis on feasibility of removing sulfur from metal sulfide ores with microorganism[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2009, 5(4): 23–26.
- [18] WANG Hong-jiang, XU Chao-shui, WU Ai-xiang, AI Chun-ming, LI Xi-wen, MIAO Xiu-xiu. Inhibition of spontaneous combustion of sulfide ores by thermopile sulfide oxidation[J]. Minerals Engineering, 2013, 49: 61–67.
- [19] 张虹, 张春生. 黄铁矿自燃机理及其预防[J]. 铜业工程, 2004(3): 53–54.
ZHANG Hong, ZHANG Chun-sheng. Principle of pyrite spontaneous combustion and its prevention[J]. Copper Engineering, 2004(3): 53–54.
- [20] LIZAMA H M. A kinetic description of percolation bioleaching[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(1): 23–32.

(编辑 李艳红)