



低温下 YL15 对黄铜矿和斑铜矿的 协同浸出及电化学研究

彭珣萍^{1,2}, 彭堂见^{1,2}, 曾伟民^{1,2}

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 生物冶金教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用生物浸出和电化学测试, 研究低温 10 °C 下 *Acidithiobacillus ferrivorans* YL15 对黄铜矿和斑铜矿的协同浸出过程, 结合不同的电化学测试手段探究其电化学溶解和表面钝化行为。结果表明: 不同矿物体系的生物浸出和电化学行为存在极大差异。协同浸出组的浸出率最高, 达到了 48.4%, 斑铜矿的次之, 且两者都远高于黄铜矿的 16.4%。斑铜矿的加入降低了氧化还原电位并维持到一个适宜的范围(400~420 mV), 加快了矿物的氧化。另外, 通过电化学测试, 发现协同浸出组的电位降低、电流升高和阻抗减小、氧化速率大幅提高。

关键词: 黄铜矿; 斑铜矿; 协同浸出; 低温; 电化学; 钝化

文章编号: 1004-0609(2022)-01-0271-08

中图分类号: TF18

文献标志码: A

引文格式: 彭珣萍, 彭堂见, 曾伟民. 低温下 YL15 对黄铜矿和斑铜矿的协同浸出及电化学研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(1): 271–278. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37760

PENG Yu-ping, PENG Tang-jian, ZENG Wei-min. Synergistic bioleaching of chalcopyrite and bornite in *Acidithiobacillus ferrivorans* YL15 and electrochemical study at low temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 271–278. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37760

黄铜矿是世上最为富含铜资源^[1-2], 也是最难处理的铜矿资源。目前, 生物冶金可以经济合理地从铜矿物中回收金属, 且对环境友好^[3-4], 表现出其特有的优越性。然而, 难熔硫化物黄铜矿的微生物湿法冶金处理仍然具有挑战性。其中, 最大的问题是细菌浸出时钝化层^[5-6]的生成导致其较低的浸出速率。研究者们指出^[7-9], 可能通过将溶液电位控制在一个相对较低值来提高黄铜矿的浸出率, 大部分研究者运用仪器和软件程序来控制物理化学参数, 通过添加化学试剂, 或是采用多种矿物的协同浸出来提高矿物的浸出效率。

黄铜矿最为常见的协同浸出矿物有黄铁矿^[8]和斑铜矿。常发现斑铜矿和黄铜矿一起形成混合矿

床^[10-11], 考虑到实际工业应用, 这两者的协同浸出更为可行。有研究^[12]报道了在中高温环境下的斑铜矿和黄铜矿的溶解行为, 加入斑铜矿可以降低混合体系溶液的电势加速后者溶解。但是, 在低温情况下, 斑铜矿对其溶解和钝化的研究尚少。因此, 本文作者研究 10 °C 下斑铜矿和黄铜矿微生物协同浸出反应, 并分析矿物的电化学溶解和钝化过程。

1 实验

1.1 浸矿微生物和矿样

实验所用适冷嗜酸菌 *Acidithiobacillus ferrivorans* YL15 来自中南大学生物冶金重点实验

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51934009, 51604308, 31900108); 湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ2486); 湖南省青年人才基金资助项目(2017RS3003); 湖南省博士后科研资助计划项目(207159); 国家博士后科学基金资助项目(2019M662802); 中南大学研究生调查研究项目(2018DCYJ058)

收稿日期: 2020-03-30; **修订日期:** 2021-05-06

通信作者: 曾伟民, 教授, 博士; 电话: 010-88877472; E-mail: zengweimin1024@sina.com

室,从中国玉龙铜矿山矿坑水中^[13]富集、分离纯化得到。细菌生长的基础培养基的组成为(NH₄)₂SO₄ (3.0 g/L)、MgSO₄·7H₂O(0.5 g/L)、K₂HPO₄(0.5 g/L)、KCl(0.1 g/L)和 Ca(NO₃)₂(0.01 g/L)。

实验所需黄铜矿和斑铜矿纯度较高,分别为 96.0%和 97.6%,均来自中国湖北大冶铜矿山。矿样被破碎到细粒,再经磨矿、干式筛分(至小于 75 μm),用于浸矿实验和电化学实验。矿物样品各元素质量分数为如表 1 所示,其 X 线衍射(XRD)谱如图 1 所示。

表 1 矿物的化学组成

Mineral	Mass fraction/%					
	Cu	Fe	S	O	Si	Others
Chalcopyrite	33.65	30.15	31.62	1.18	0.65	2.75
Bornite	62.28	11.36	25.33	0.21	0.19	0.63

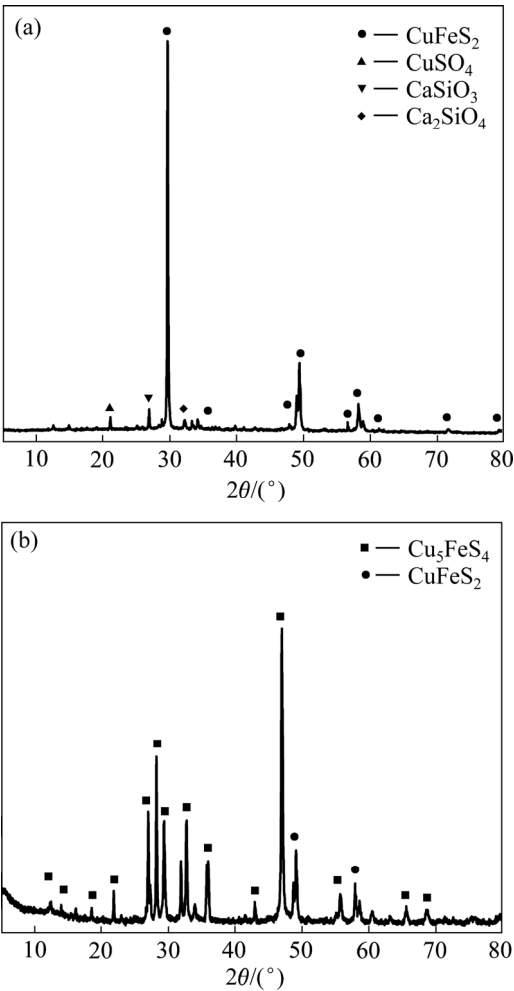


图 1 黄铜矿和斑铜矿的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of chalcopyrite(a) and bornite(b) samples

1.2 生物浸出实验

微生物浸出实验在 250 mL 的细颈摇瓶中进行。取 120 mL 的基础盐培养基和不同质量比的矿物 6 g 于摇瓶中, 115℃ 下灭菌处理 30 min。用 49% 的稀硫酸调节 pH 至 2.0, 并接种对数期细菌使初始细胞密度约为 1×10⁷ cells/mL。将摇瓶放在恒温空气培养箱中振荡培养, 控制条件为转速 160 r/min 和温度 10℃。根据以前的研究结果^[14], 浸出实验设置了 A、B、C 3 个不同比例的黄铜矿和斑铜矿的组合(见表 2), 每组有 3 个平行和一个无菌对照组(AS、BS、CS)。

表 2 不同的矿物体系

System	Mass/g	
	Chalcopyrite	Bornite
A	6	—
B	—	6
C	1.5	4.5

在整个 60 d 的浸出周期中, 每 2 d 分析溶液中铜的浓度, 并测量溶液体系的氧化还原电位和 pH 值。铜离子浓度采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP)分析以测定铜浸出率。pH 值的测定采用 PHS-3C 型 pH 计测量, 而氧化还原电位采用铂电极在该 pH 计的电位档测定, 测定的电位是相对于甘汞电极(SCE, 0.242 V (vs SHE))。浸出完成后的矿渣经离心、酸化水漂洗数次, 再于真空干燥箱中干燥 24 h, 用于 XRD 检测。

1.3 电极制备

电化学试验所用工作电极为矿物碳糊电极^[15], 其制作步骤为: 称量矿粉 1.4 g 和光谱纯石墨粉 0.2 g, 在研钵内均匀混合, 加到熔化的 0.4 g 石蜡中, 足够混匀后立即放入压片槽中, 用压片机制成高 4 mm, 直径约 13 mm 的圆柱体。将其嵌入定制的电极套中, 使电极的一个面(约 1 cm²)暴露在溶液中, 以避免电极非工作面被侵蚀。试验前, 用 5 μm 砂布将碳糊电极外露面进行抛光, 以得到一个新的工作面。

1.4 低温浸出过程中的电化学实验

电化学试验装置为美国 Gamry 电化学工作站, 与电脑相连接, 所用软件为 Gamry Framework。电

极系统为常见的三电极系统。特制的不同比例的矿物碳糊电极用作工作电极, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极(MSE, 0.640 V (vs SHE))为参比电极, 石墨电极用作对电极。电解质为 50 mL 的基础盐培养基(pH=2.0)。论文中电位如无特殊说明皆相对 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 参比电极的标准电压值 0.640 V。为了减少实验误差, 要将工作电极和参比电极固定在一个较小的距离, 并保持距离不变。循环伏安法(CV)的扫描速率为 20 mV/s, 扫描范围是-1.0~0.4 V。电位从-0.3 V(vs 开路电位 ϕ_0)到 0.3 V(vs 开路电位 ϕ_0)变化得到电位动态极化曲线。交流阻抗谱(EIS)实验的频率为 $10^{-1} \sim 10^5$ Hz。采用循环伏安法研究了矿物的电化学溶解行为, 并进行了电位动态极化和交流阻抗谱实验。

2 结果与分析

2.1 生物浸出实验

图 2 所示为 60 d 内 YL15 对不同矿物体系的浸

出结果。如图 2(a)所示, 各体系中铜的浸出率由高到低分别为体系 C、B、A、CS、BS、AS。在 C 体系中, 混合矿物协同浸出的最大浸出率为 48.4%。而在其单独的体系 A(16.4%)和 B(43.7%)中, 浸出率较小, 说明黄铜矿和斑铜矿的加入能够协同促进铜的浸出。该现象同样出现在无菌对照组中, 并且铜的浸出率远低于实验组, 说明细菌 YL15 的加入明显促进了矿物的浸出。在图 2(b)中, 黄铜矿和斑铜矿的单独生物浸出时菌浓度在后期会进入一个平台期, 然而协同浸出时细菌活性较强, 菌浓仍在不断增长, 这可能有利于铜的溶出。

浸出初始不同矿物体系的浸出液 pH 值都升高。这是由于黄铜矿和斑铜矿的溶解是一系列耗酸反应, 如式(1)^[16]和(2)^[17]所示:

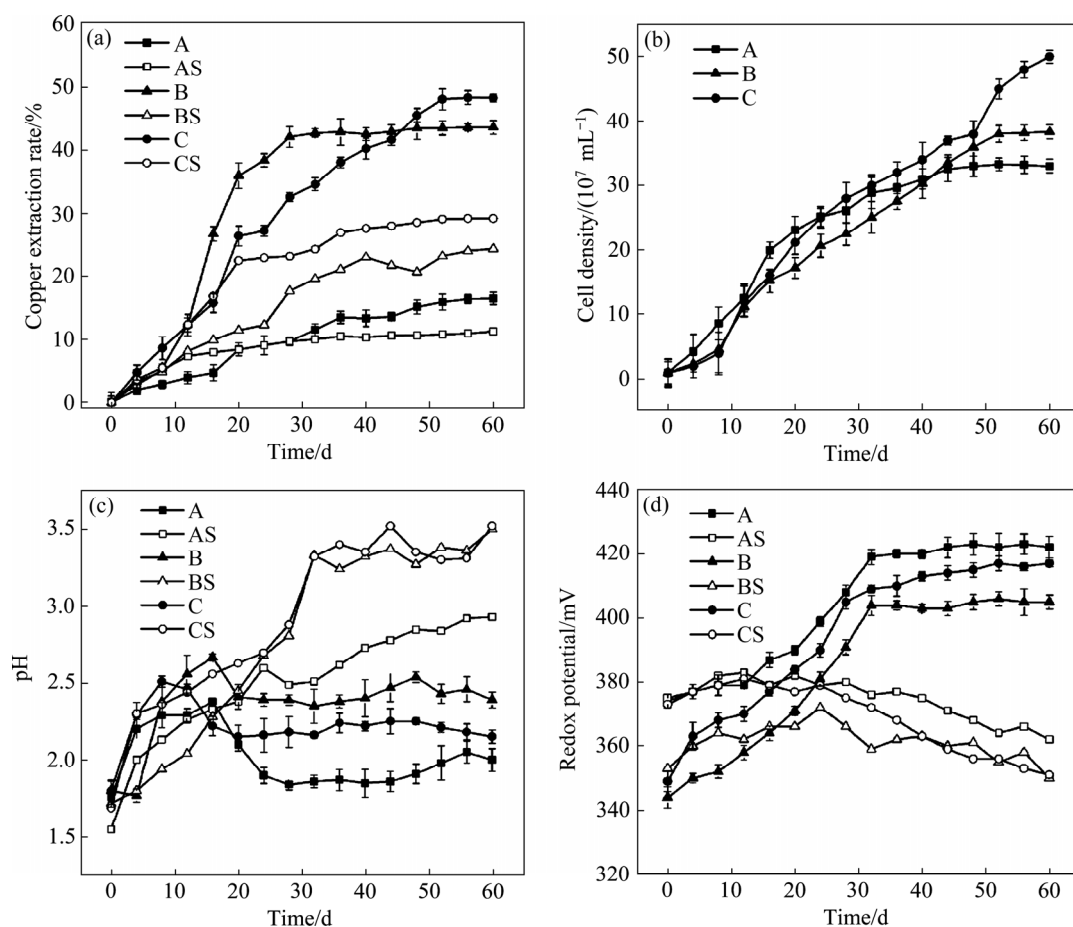
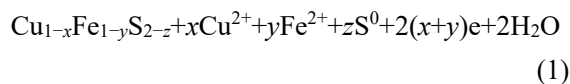
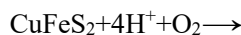
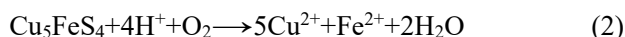
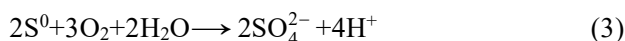


图 2 矿物生物浸出过程不同体系铜浸出率、菌浓度、pH 值和氧化还原电位的变化

Fig. 2 Variation of copper extraction rate(a), cell density(b), pH value(c) and redox potential(d) with time during bioleaching for different systems

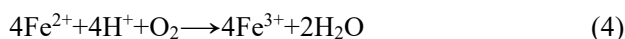


实验组 pH 值又持续下降,可能归因于细菌将单质硫氧化成硫酸的反应^[18-19],反应式如下:



其中,体系 A 的硫相对含量最高,因此,其 pH 值最小。

通过比较图 2(c)和(d)可知,有菌酸浸下 pH 值下降往往伴随着氧化还原电位的上升,前者提供的 H^+ 促进了反应(4)^[20]式的发生导致了后者。因此, pH 值对矿物溶解的影响是复杂的, pH 值下降一方面会有利于酸浸过程,另一方面也会引起氧化还原电位过高,不利于黄铜矿的快速溶解。



在图 2(d)中,黄铜矿和斑铜矿协同浸出的氧化还原电位低于黄铜矿的,斑铜矿的加入确实减小了黄铜矿的氧化还原电位值。

2.2 电化学分析

2.2.1 开路电位测试

为了阐明电极的表面活性,在开始每个电化学测试之前^[21],电极需在溶液中浸泡 20 min 并进行开路电位测试。开路电位对于 CV、塔菲尔曲线(Tafel)、EIS 等技术的应用至关重要。不同矿物电极的 ϕ_0 曲线随时间变化如图 3 所示。由图 3 可知,在所有的曲线中,电极电位在 20 min 内先稍许波动,然后达到稳态开路电位。

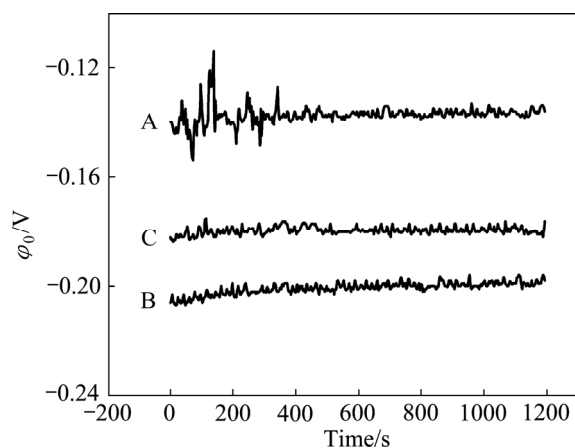


图 3 不同的矿物体系的开路电位

Fig. 3 Open circuit potential of different mineral systems

另一方面,开路电位也关系到矿物的氧化能力。大多数硫化矿都是半导体,硫化矿的氧化溶解实质是半导体与溶液界面电子或空穴转移的过程^[22]。

将矿物电极的静电位转化为相对于标准氢电极 SHE(费米能级为 0),再代入方程得到费米能级,如表 3 所示。一般来说,费米能级较高的半导体材料较容易失掉电子而被氧化剂氧化^[23-24]。3 种体系(体系 A、B、C)的费米能级最高到低分别为体系 B、体系 C、体系 A,表示斑铜矿和协同浸出组更容易浸出,其理论浸出率更高。相反,黄铜矿很难浸出。加入静电位低的斑铜矿确实会降低静电位从而加速黄铜矿的溶解,这与浸出实验(见图 2(a)和 2(d))的结果一致。

表 3 不同矿物体系的开路电位和费米能级参数

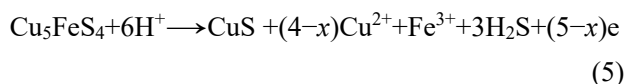
Table 3 Open circuit potential and Fermi level parameters of different mineral systems

System	ϕ_0 (vs MSE)/V	ϕ_0 (vs SHE)/V	E_F /eV
A	-0.138	0.502	-0.502
B	-0.198	0.442	-0.442
C	-0.182	0.458	-0.458

2.2.2 循环伏安

图 4 所示为开路电位稳定后不同体系电极的 CV 曲线。曲线首先从开路电位正向扫描至 0.4 V,然后扫描至 -1.0 V,再回到开路电位结束,如图 4 所示,出现 3 个氧化峰 a1、a2、a3 和 2 个还原峰 c1、c2。

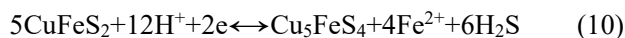
阳极扫描中 a1 峰为主要的氧化反应,表示黄铜矿或斑铜矿生成非化学计量的中间产物,如方程式(1)和(6)^[25-26]所示。



阴极扫描中,当电位在 -0.2 V 至 0 V 区间,还原峰 c1 出现,认为 c1 峰涉及到 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 和 S^0 的还原^[20, 27](如方程式(7)~(10))



还原峰 c2 峰对应于黄铜矿和铜蓝^[27-28]还原反应, 分别生成 Cu_5FeS_4 、 Cu_2S 等硫化物, 如方程式 (11)~(12):



在 $-0.6 \sim -0.4 \text{ V}$ 出现了阳极氧化峰 a2 和 a3, 如反应方程式 (13) 和 (14) 所示^[29], 峰 a2 被认为对应单质铜的氧化, 生成辉铜矿; 峰 a3 则对应辉铜矿的氧化, 生成一种 Cu-S 中间产物 $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$ 。

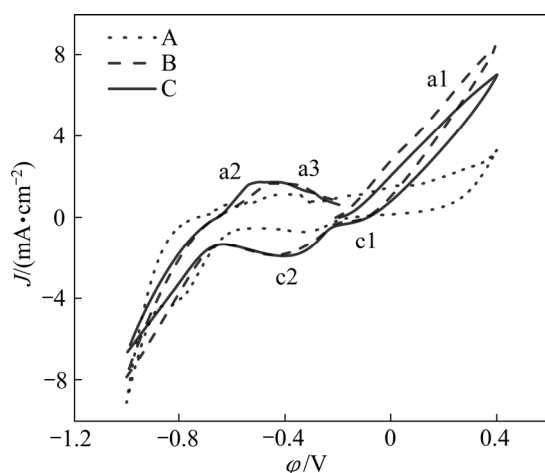
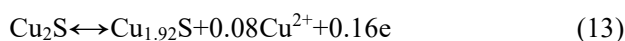
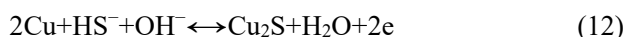


图 4 电极的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of electrodes

如图 4 所示, 不同矿物体系电极的 CV 曲线中峰电压值(ϕ)和响应电流(J)略有不同, 形状轮廓十分相似, 说明不同浸矿物体系下的氧化溶解机理基本相同。对比发现: 黄铜矿和斑铜矿混合电极的电流密度远远高于黄铜矿的, 说明此时更快的氧化速率更有利于矿物的氧化分解; 加入斑铜矿后, 电极发生了电位负移, 说明降低了氧化反应所需的电压, 从而使矿物的溶解更易发生。

2.2.3 塔菲尔曲线

采用 Tafel 法对矿物的腐蚀动力学进行了分析。腐蚀电位(ϕ_{corr})和腐蚀电流(J_{corr})都是反映矿物抗腐蚀能力的参数—腐蚀电位值越低, 腐蚀电流密度越大, 材料越容易被腐蚀或氧化。对不同体系电极进

行了一系列电位动态极化实验(见图 5)。表 4 列出了依据 Tafel 曲线拟合计算获得的电化学腐蚀动力学参数。根据 Tafel 公式, 阳极斜率(b_a)和阴极斜率(b_c)有以下含义:

$$b_a = 2.303RT/(n\beta F) \quad (14)$$

$$b_c = 2.303RT/(n\alpha F) \quad (15)$$

由图 5 可知, 混合矿物体系下 C 的 ϕ_{corr} 较低, J_{corr} 密度较大, 由于电极斜率 b_a 和 b_c 都较小(见式 (15)~(16), 电子传递系数 β 和 α 大)。这些数据都表明矿物的腐蚀反应速率增大容易被腐蚀。反之, 纯黄铜矿的 J_{corr} 较小、 ϕ_{corr} 较高, 表明可能生物浸出^[30]过程中产物覆盖了黄铜矿表面, 不利于其氧化反应。不难发现, -218.7 mV (vs MSE) 的斑铜矿的腐蚀电位低于黄铜矿的 (-191.4 mV (vs MSE)), 这表明在这两种矿物一起混合可形成加伐尼克电池(原电池)^[31-32]。因此, 加伐尼克效应是黄铜矿中加入斑铜矿可以达到很高的铜萃取率其中的原因之一。自然腐蚀难度由大到小依次为体系 A、体系 C、体系 B。

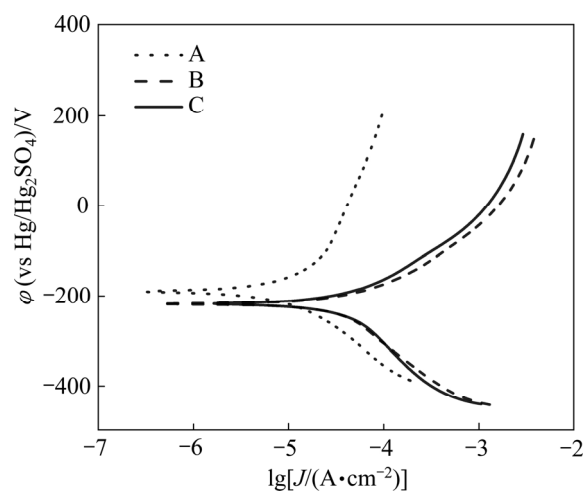


图 5 电极的塔菲尔曲线

Fig. 5 Tafel curves of electrodes

表 4 电极极化动力学参数

Table 4 Polarization dynamic parameters of different electrodes

System	$\phi_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$
A	-191.4	5.75	94.9	134.4
B	-218.7	22.0	67.4	105.9
C	-227.3	24.6	67.6	106.8

2.2.4 交流阻抗

交流阻抗研究中,任何模拟电路都可看作电阻和电容的简单并联电路的线性组合。当阻抗复平面(Nyquist)图呈现一个圆弧即一个并联电路时,有

$$Z(j_w) = R_L + R_i / (1 + j_w R_i C_i) \quad (16)$$

$$[Z_{re} - (R_L + R_i / 2)]^2 + Z_{im}^2 = (R_i / 2)^2 \quad (17)$$

式中: Z 为阻抗; j_w 为频域角度分析的自变量; Z_{re} 为实阻; Z_{im} 为虚阻; R_L 为溶液电阻; R_i 为电荷传递面对的阻力即电阻; C_i 为电容。

图 6 所示为开路电压下电极的实测 Nyquist 图。图 6 中的 Nyquist 图均由三部分组成: 高频的 2 段实轴以上的圆弧, 表示电极过程由电化学过程控制, 被称为容抗弧; 低频的一条直线, 表示电极过程由扩散步骤控制 Warburg 阻抗的出现。体系 C 的 EIS 谱中圆弧直径要远小于体系 A 的, 说明斑铜矿的加入降低了反应电阻。协同浸出时, 能将黄铜矿的电位降低来减少表面钝化层^[33], 可能是导致电极阻抗降低的关键原因。因此, 设计了电荷传递过程和传质过程共同控制的电极等效电路(见图 7)。其中: R_s 表示电解质的电阻; 根据式(17), Nyquist 图中圆弧的直径即是 R_i , 代表电荷传递的阻力。 R_2 和

R_1 为电荷传递的阻抗; CPE_1 和 CPE_2 是电容元件; W_1 是 Warburg 元素, 与电极和电解质界面间的扩散有关。

高频的半圆对应于矿物的初始电化学溶解。在低频率区出现的另外一个容抗圆弧归因于矿物表面形成的钝化膜。低频的直线对应于氧化剂(Fe^{3+})或氧化产物(Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 S^0)通过电极电解质界面的扩散作用。因此, 矿物电极表面的阻抗主要来源于离子交换和表面钝化层。

3 结论

1) 低温生物浸出时黄铜矿和斑铜矿浸出率分别为 16.4%和 43.7%, 两者协同作用时浸出率(48.4%)更高。一方面, 由于加伐尼克效应促进了斑铜矿的氧化。另一方面, 通过 ORP、OCP、CV 和 Tafel 测试发现斑铜矿的加入降低了体系的电位。此时, 较高的费米能级、响应电流和腐蚀电流都直接体现了协同浸出体系更快的氧化速率。

2) EIS 分析发现, 黄铜矿和斑铜矿电极的表面阻抗很大, 可能是多硫化物和单质硫形成的钝化膜造成的, 而不是中温环境经常生成的黄钾铁矾。

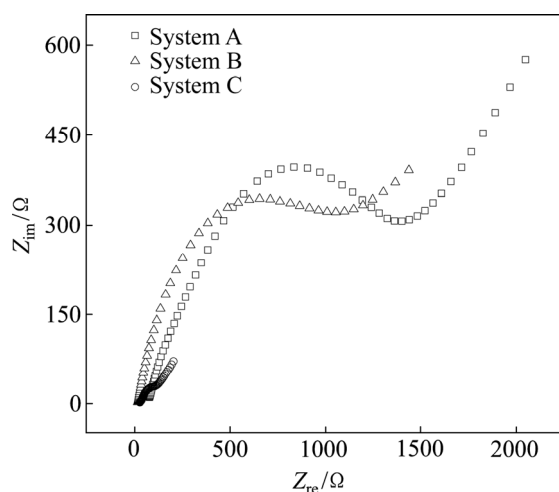


图 6 不同电极的交流阻抗谱

Fig. 6 Ac impedance spectra of different electrodes

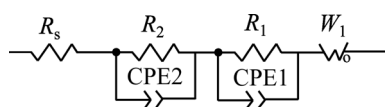


图 7 电极的等效电路图

Fig. 7 Equivalent circuit diagram of electrodes

REFERENCES

- [1] CORDOBA E M, MUNOZ J A, BLAZQUEZ M L, et al. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects[J]. Hydrometallurgy, 2008, 93(3/4): 81–87.
- [2] LI Yu-biao, KAWASHIMA N, LI Jun, et al. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2013, 197/198: 1–32.
- [3] PRADHAN N, NATHSARMA K C, RAO K S, et al. Heap bioleaching of chalcopyrite: A review[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(5): 355–365.
- [4] OLSON G J, BRIERLEY J A, BRIERLEY C L. Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2003, 63(3): 249–257.
- [5] KLAUBER C. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution[J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 86(1/4): 1–17.

- [6] MAJUSTE D, CIMINELLI V S T, ENG P J, et al. Cheminform abstract: Applications of in situ synchrotron XRD in hydrometallurgy: literature review and investigation of chalcopryrite dissolution[J]. ChemInform, 2013, 44(28): 131–132.
- [7] AHMADI A, SCHAFFIE M, MANAFI Z, et al. Electrochemical bioleaching of high grade chalcopryrite flotation concentrates in a stirred bioreactor[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(1): 99–105.
- [8] NATARAJAN K A. Bioleaching of sulphides under applied potentials[J]. Hydrometallurgy, 1992, 29(1/3): 161–172.
- [9] QIN Wen-qing, YANG C, LAI Shao-shi, et al. Bioleaching of chalcopryrite by moderately thermophilic microorganisms[J]. Bioresource Technology, 2013, 129: 200–208.
- [10] DUTRIZAC J E, MACDONALDR J C, INGRAHAM T R. The kinetics of dissolution of bornite in acidified ferric sulfate solutions[J]. Metallurgical Transactions, 1983, 14(4): 577–588.
- [11] WANG Jun, TAO Lang, ZHAO Hong-bo, et al. Cooperative effect of chalcopryrite and bornite interactions during bioleaching by mixed moderately thermophilic culture[J]. Minerals Engineering, 2016, 95: 116–123.
- [12] ZHAO Hong-bo, WANG Jun, HU Ming-hao, et al. Synergistic bioleaching of chalcopryrite and bornite in the presence of *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Bioresource Technology, 2013, 149(4): 71–76.
- [13] PENG Tang-jian, MA Li-yuan, FENG Xue, et al. Genomic and transcriptomic analyses reveal adaptation mechanisms of an *Acidithiobacillus ferrivorans* strain YL15 to alpine acid mine drainage[J]. Plos One, 2017, 12(5): e0178008.
- [14] 彭堂见. 适冷嗜酸菌 *Acidithiobacillus ferrivorans* 的环境适应机制及其对硫化矿的浸出研究[D]. 长沙: 中南大学, 2017: 68–70.
- PENG Tang-jian. Insights into the environmental adaptation mechanisms of cold-adapted acidophile *Acidithiobacillus ferrivorans* and its application in bioleaching of sulfide minerals[D]. Changsha: Central South University, 2017: 68–70.
- [15] LAZARO I, MARTINEZ-MEDINA N, RODRIGUEZ I, et al. The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopryrite[J]. Hydrometallurgy, 1995, 38(3): 277–287.
- [16] ZENG Wei-min, QIU Guan-zhou, CHEN Miao. Investigation of Cu-S intermediate species during electrochemical dissolution and bioleaching of chalcopryrite concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2013, 134/135: 158–165.
- [17] BEVILAQUA D, GARCIA-Jr O G, TUOYINEN O H. Oxidative dissolution of bornite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Process Biochemistry, 2010, 45(1): 101–106.
- [18] LEAHY M J, SCHWARZ M P. Modelling jarosite precipitation in isothermal chalcopryrite bioleaching columns[J]. Hydrometallurgy, 2009, 98(1/2): 181–191.
- [19] ZHOU Hong-bo, ZENG Wei-min, YANG Zhi-feng, et al. Bioleaching of chalcopryrite concentrate by a moderately thermophilic culture in a stirred tank reactor[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(2): 515–520.
- [20] GOMEZ C, FIGUEROA M, MUNOZ J, et al. Electrochemistry of chalcopryrite[J]. Hydrometallurgy, 1996, 43(1/3): 331–344.
- [21] GHAREMANINEZHAD A, ASSELIN E, DIXON D G. Electrochemical evaluation of the surface of chalcopryrite during dissolution in sulfuric acid solution[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(18): 5041–5056.
- [22] 李宏煦, 王淀佐. 硫化矿细菌浸出的半导体能带理论分析[J]. 有色金属工程, 2004, 56(3): 35–37, 48.
- LI Hong-xu, WANG Dian-zuo. Fundamental analysis of sulfide bioleaching process based on semiconductor electrochemistry[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2004, 56(3): 35–37, 48.
- [23] CRUNDWELL F K. The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals[J]. Hydrometallurgy, 1988, 21(2): 155–190.
- [24] MORRISON S R. Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes[M]. New York: Plenum Press, 1980: 401.
- [25] ARCE E M, GONZALEZ I. A comparative study of electrochemical behavior of chalcopryrite, chalcocite and bornite in sulfuric acidsolution[J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 67(1): 17–28.
- [26] LIANG Chang-li, XIA Jin-lan, NIE Zhen-yuan, et al. Comparison of electrochemical behaviors of chalcopryrite, bornite, chalcocite and covellite in 9K medium[J]. Advanced Materials Research, 2013, 634: 68–71.
- [27] LU Z Y, JEFFREY M I, LAWSON F. An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopryrite in acidic solutions[J]. Hydrometallurgy, 2000, 56(2): 145–155.
- [28] BIEGLER T, SWIFT D A. Anodic electrochemistry of chalcopryrite[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1979, 9(5): 545–554.
- [29] VELASQUEZ P, LEINEN D, PASCUAL J, et al. XPS, SEM, EDX and EIS study of an electrochemically modified

- electrode surface of natural chalcocite (Cu_2S)[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 510(1/2): 20–28.
- [30] O'CONNOR G M, LEPKOVA K, EKSTEEN J J, et al. Electrochemical behaviour of copper in alkaline glycine solutions[J]. Hydrometallurgy, 2018, 181: 221–229.
- [31] ATTIA Y A. Effects of galvanic interactions of sulfides on extraction of precious metals from refractory complex sulfides by bioleaching[J]. International Journal of Mineral Processing, 1990, 30(1/2): 99–111.
- [32] 李宏煦, 邱冠周, 胡岳华, 等. 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.
- LI Hong-xu, QIU Guan-zhou, HU Yue-hua, et al. Galvanic effect on mixed sulfide bioleaching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1283–1287.
- [33] WANG Jun, GAN Xiao-wen, ZHAO Hong-bo, et al. Dissolution and passivation mechanisms of chalcopyrite during bioleaching: DFT calculation, XPS and electrochemistry analysis[J]. Minerals Engineering, 2016, 98: 264–278.

Synergistic bioleaching of chalcopyrite and bornite in *Acidithiobacillus ferrivorans* YL15 and electrochemical study at low temperature

PENG Yu-ping^{1,2}, PENG Tang-jian^{1,2}, ZENG Wei-min^{1,2}

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Biometallurgy, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In this paper, the synergistic leaching process of chalcopyrite and bornite by *Acidithiobacillus ferrivorans* YL15 was studied at low temperature of 10 °C. And its electrochemical dissolution and surface passivation behaviors were investigated by combining different electrochemical test methods. The results show that the bioleaching and electrochemical behavior of various mineral systems are extremely different. The optimal extraction rate of 48.4% in synergetic leaching group is obtained, followed by bornite, both of which are much higher than 16.4% of chalcopyrite. The redox potential is reduced and maintained to a suitable range (400–420 mV) as the addition of bornite to accelerate the oxidation of minerals. In addition, the electrochemical tests results indicate that the reduced potential, increased current and decreased impedance corporately reflect the significant increase of oxidation rate during synergistic leaching.

Key words: chalcopyrite; bornite; synergistic bioleaching; low temperature; electrochemical; passivation

Foundation item: Projects(51934009, 51604308, 31900108) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2018JJ2486) Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project(2017RS3003) supported by the Youth Talent Foundation of Hunan Province, China; Project(207159) supported by the Postdoctoral Research Funding Plan in Hunan Province, China; Project(2019M662802) supported by China Postdoctoral Science Foundation; Project(2018DCYJ058) supported by Post-graduate Investigate and Research Projects of Central South University, China

Received date: 2020-03-30; **Accepted date:** 2021-05-06

Corresponding author: ZENG Wei-min; Tel: +86-10-88877472; E-mail: zengweimin1024@sina.com

(编辑 李艳红)