

氧化硫硫杆菌作用下黄铜矿-MnO₂同时 发电浸出的机制

肖 利^{1,3}, 邱冠周^{1,2}, 方 正¹

- (1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 资源加工及生物工程学院, 长沙 410083;
3. 湖南工业大学 冶金学院, 株洲 412000)

摘 要: 采用双电池体系研究发电浸出过程和生物发电浸出过程中放电量、Fe²⁺和Mn²⁺浸出率与时间的关系。结果表明: 生物发电浸出的Cu²⁺和Fe²⁺浸出率比单纯发电浸出提高近 2 倍, 发电量和Mn²⁺浸出率提高近 3 倍。对发电浸出产物进行XRD和SEM分析表明, 经历发电浸出过程, 晶体的形貌与反应前相似, 发电浸出产物单质硫和杂质PbS大量存在; 经历生物发电浸出过程, 杂质PbS被氧化成PbSO₄, 沉积在残渣表面。对氧化硫硫杆菌作用下CuFeS₂-MnO₂发电浸出机制研究表明, 黄铜矿的发电浸出和生物发电浸出都存在表层的黄铜矿离解产生Cu²⁺、Fe²⁺和单质硫的过程, 而生物发电浸出中还进行了单质硫部分被A.t菌氧化的后续过程, 且生物氧化过程为控制步骤。MnO₂的浸出在本研究的系统中是被动的, 如果黄铜矿的浸出还能进行, MnO₂的浸出就能持续。

关键词: 黄铜矿; 二氧化锰; 生物氧化; 发电浸出

中图分类号: TF 811

文献标识码: A

Electro-generative mechanism for simultaneous leaching of chalcopyrite-MnO₂ in presence of *Acidithiobacillus thiooxidans*

XIAO Li^{1,3}, QIU Guan-zhou², FANG Zheng¹

- (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;
3. Metallurgic College, Hunan Industrial University, Zhuzhou 412000, China)

Abstract: A dual cell system was used to study the relationship between time and electric quantity, dissolved Cu²⁺, Fe²⁺ and Mn²⁺ ratio in the process of electro-generative simultaneous leaching (EGSL) and bio-electro-generative simultaneous leaching (BEGSL). The results show that the dissolved Cu²⁺ and Fe²⁺ ratios in BEGSL are increased by almost 2 times, and the dissolved Mn²⁺ ratio and the electric quantity output in BEGSL are nearly 3 times more than those in EGSL. The oxidation debris for chalcopyrite characterized by XRD and TEM indicate that the crystal pattern is similar to that of the raw ore in EGSL. The impurity PbS is oxidized to insoluble PbSO₄ in BEGSL. The reaction mechanism of CuFeS₂-MnO₂ in the presence of *Acidithiobacillus thiooxidans* (*A. thiooxidans*) could be supposed as a successive reaction of two independent sub-processes. The stage both in EGSL and in BEGSL is the dissolution of chalcopyrite on the surface to Cu²⁺, Fe²⁺ and sulfur; and the accumulated sulfur is oxidized by *A. thiooxidans* in the following procedure in BEGSL. The latter is controlling step in BEGL. The leaching of MnO₂ in this system is dependent on the leaching of chalcopyrite. If the reaction of chalcopyrite can be performed, the reaction of MnO₂ will continue.

Key words: chalcopyrite; MnO₂; bio-oxidation; electro-generative leaching

硫化矿的浸出过程实质上是硫化物与氧化剂之间的放热氧化还原反应, 矿物离解的能量大部分以热的形式释放, 除小部分使反应体系温度升高而使反应速率有所提高外, 大部分能量散发到环境中被浪费。若能将该浸出过程设计为一原电池, 则可使矿物解体所释放的化学能转变为电能被利用^[1]。发电浸出技术(简称EGSL)是将硫化矿离解的Gibbs自由能转变为可供利用的电功, 同时获得浸出产物^[2-6]。在这种技术中, 浸出反应设计成原电池, 电解槽的阴、阳两极区由阴离子膜连接, 阴离子膜能够使阴阳两极区的阳离子分开, 而阴离子却能自由迁移; 阳极区由阳极电解液和硫化矿粉末电极组成, 阴极区由氧化性物质及强酸组成。采用这种技术可以简化浸出的有价金属离子净化处理过程, 硫化物氧化生成的硫以单质形式存在, 不产生污染环境的H₂S^[7]和SO₂^[8]气体。

黄铜矿是一种主要的铜矿物, 是铜湿法冶金研究的主要对象^[3, 9-11]。其中, 有关黄铜矿-MnO₂的同时浸出, 已有很多学者^[9-10]研究了MnO₂和黄铜矿在稀硫酸中的原电池腐蚀, 并认为该体系中原电池腐蚀作用远大于自腐蚀作用。王少芬等^[3]研究了黄铜矿-MnO₂同时发电浸出过程动力学, 肖利等^[11]研究了黄铜矿-MnO₂同时发电浸出过程的影响因素和阻碍机制, 结果表明, 要保证同时发电浸出反应彻底进行, 要解决的关键问题是采用一种新技术来清除硫化物表面沉积的单质硫。

作为生物氧化硫的主要微生物, 氧化硫硫杆菌(简称A.t菌)能直接氧化固态硫^[12], 获得生长所需的能量。如果将A.t菌加到发电浸出电解槽的阳极区电解质中, 使之氧化黄铜矿发电浸出过程中产生的硫, 黄铜矿发电浸出的阻碍将会降低。本研究中作者将A.t菌加入发电浸出电解槽的阳极区电解质中, 把利用微生物氧化发电浸出产生的单质硫的同时发电浸出的过程称为生物发电浸出过程(简称BEGSL)。

本文中作者研究了没有加入 A.t 菌的发电浸出过程(EGSL)和生物发电浸出过程中(BEGSL)放电量、浸出率与时间的关系, 并通过比较有 A.t 菌和无菌时黄铜矿浸出残渣 SEM 和 XRD 的变化, 来分析 A.t 菌作用下黄铜矿的发电浸出机制。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用的黄铜矿选自广东金雁, 采用化学分析法得到主要元素组成如表 1 所示。采用XRD进行物相分析, 结果表明主要物相为CuFeS₂, 杂质相含有PbS和SiO₂。将黄铜矿破碎至平均粒度为 17.8 μm, 进行发电浸出和生物发电浸出实验。实验所用MnO₂和其他试剂为国内购买的分析纯试剂。

1.2 实验过程

发电浸出和生物发电浸出采用的实验装置均为双电池体系^[3, 5-6, 11]。实验中阴、阳极分别采用MnO₂和黄铜矿粉作为电极, 为了增加粉末电极的导电性, MnO₂(2.0 g)和黄铜矿(2.0 g)粉末先分别与乙炔黑(0.2 g)混合, 然后分别装入孔径 45 μm的耐酸的尼龙滤网布, 压紧并与直径 2.48 cm的炭棒相连做成电极以收集电流。该结构有利于有价金属离子离开矿物表面, 也有利于生物发电浸出中A.t菌与硫化矿接触。两个充气搅拌器分别伸入阴、阳极电解液中, 进行搅拌并为参与生物氧化发电浸出的A.t菌提供氧气。用PHS-3C酸度计测定pH值、发电浸出电池的输出电势和电极电势(vs. SCE), 输出电流用安培表测定, 氧气浓度用Degussa氧气表测定。所有仪器使用之前都经过校准。

本实验中采用的细菌采自中国湖北, 为纯化后的 A. t 菌, 并进行了黄铜矿的适应性培养。A.t菌进行发电浸出之前, 在硫培养基中((NH₄)₂SO₄ 3.0 g/L, KCl 0.1 g/L, K₂HPO₄ 0.5 g/L, MgSO₄·7H₂O 0.5 g/L, Ca(NO₃)₂ 0.01 g/L, S 10 g/L)生长, 培养温度 303 K。为了防止A.t菌生长过程中代谢产物对浸出反应的影响, 每次生物发电浸出之前, 将A.t菌离心收集, 并使之在阳极电解液中浓度达到 10⁸ /mL。

为了比较研究生物发电浸出与发电浸出的阳极过程, 发电浸出过程的阳极液采用适应A.t菌生长的培养基^[12] ((NH₄)₂SO₄ 3.0 g/L, KCl 0.1 g/L, K₂HPO₄ 0.5

表 1 黄铜矿的化学组成

Table 1 Chemical composition of chalpyrite

w(Cu)/%	w(Fe)/%	w(S)/%	w(Zn)/%	w(Pb)/%	w(SiO ₂)/%
29.06	25.96	30.46	1.72	8.95	4.46

g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 g/L, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 g/L), pH=1.8; 同样的培养基连同进入指数生长期的 *A.t* 菌作为生物发电浸出过程的阳极液, 实验温度为适应细菌生长的温度 303 K。

阴极电解液采用 1 mol/L H_2SO_4 。实验所用试剂均为分析纯, 水为蒸馏水。浸出溶液体系中溶解氧浓度为 5.9 mg/L。

1.3 生物发电量分析

根据黄铜矿的分子式, 1 mol CuFeS_2 进行发电浸出反应可以离解为 1 mol Cu^{2+} 、1 mol Fe^{2+} 和 2 mol S^0 , 因此, 通过定量分析反应生成的 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} , 可确定发电浸出中参与放电的硫元素总量。如果将硫从 S^{2-} 氧化为 S^0 转移的电量为理论发电量, 则可以由反应生成的 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 确定放电的元素硫, 结合法拉第定律 $Q=nzF$ 得到理论发电量。系统的实验发电量由实验电流 I 和实验时间 t 根据库仑定律 $Q=It$ 确定。

实验中发现, 生物发电浸出过程所转移的电子数远大于元素硫完全氧化为单质硫所需理论发电量, 即: 生物发电浸出所转移的电子数使元素硫完全转化为单质硫后, 还有剩余, 如果将剩余部分的电荷称为生物发电量, 则生物发电量为生物氧化在外电路输出的电量:

生物发电量 = 实验发电量 - 理论发电量 (1)

生物发电量在实验发电量中的比例, 可以用来衡量微生物在生物发电浸出系统的活性以及生物发电浸出反应进行的程度^[6]:

生物发电量比例 = $\frac{\text{生物发电量}}{\text{实验发电量}}$ (2)

2 结果与讨论

2.1 发电浸出和生物发电浸出发电量、浸出率与时间的关系

开路状态下的发电浸出和生物发电浸出电池的负

载都无穷大, 无电流输出。闭合开关, 电池开始工作, 选定最大功率时的电阻(8 Ω)作为恒阻发电浸出反应电阻。发电量 Q 由实验电流 I 和实验时间 t 根据库仑定律 $Q=It$ 确定。

从图 1 可以看出, 黄铜矿在无菌、加入 *A.t* 菌条件下, 发电浸出 12 h 的放电量与时间呈线性关系。线性拟合后得到直线方程:

无菌时: $y=17.361\ 68+0.797\ 45x, R=0.998\ 4$
有 *A.t* 菌时: $y=30.744\ 17+0.915\ 16x, R=0.998\ 9$ (3)

直线方程斜率表示发电量随时间的变化率。从图 1 斜率可以看出, 黄铜矿中加入 *A.t* 菌, 发电量随时间的变化率增大, 表明 *A.t* 菌促进发电量的增加。然而, 发电浸出 12 h, 生物发电浸出的优势并不显著。为了研究微生物在发电浸出中的作用, 进行了无菌和加入 *A.t* 菌较长时间发电浸出, 每组反应进行至电流低于 5 A。每组中 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 浸出率、理论发电量(Q_T)、实验发电量(Q_M)与时间的关系如表 2 所示。表 3 所示为每组中 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 浸出率、理论发电量(Q_T)、实验发电量(Q_M)、生物发电量(Q_B)比例与时间的关系。

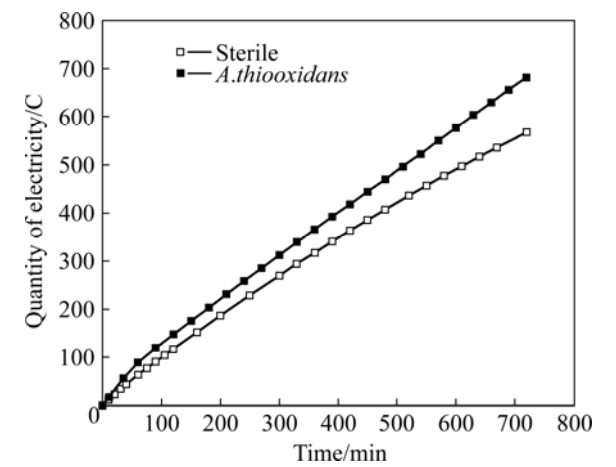


图 1 黄铜矿发电浸出和生物发电浸出 12 h 的放电量与时间的关系

Fig.1 Relationships between measured electric quantity and time in 12 h for EGSL and BEGSL

表 2 无菌条件下黄铜矿发电浸出中 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 浸出率、发电量与时间的关系

Table 2 Relationship between time and dissolved Mn^{2+} , Cu^{2+} , and Fe^{2+} , Q_T and Q_M in EGSL after 12 h

Reaction time/ h	$w(\text{Cu}^{2+})/\%$	$w(\text{Fe}^{2+})/\%$	$w(\text{Mn}^{2+})/\%$	Q_T/C	Q_M/C
12	17.01	16.53	13.62	593.76	597.3
24	27.82	25.93	22.47	951.48	986.1
36	32.61	31.18	26.11	1129.18	1145.3

表 3 A.t菌作用下黄铜矿生物发电浸出中Mn²⁺、Cu²⁺和Fe²⁺浸出率、发电量与时间的关系

Table 3 Relationship between time and dissolved ferrous and manganese ion ratio, Q_T, Q_M, and ratio of Q_B in BEGSL after 12 h

Reaction time/h	w(Cu ²⁺)/%	w(Fe ²⁺)/%	w(Mn ²⁺)/%	Q _T /C	Q _M /C	Ratio of Q _B /%
12	18.08	17.32	15.55	626.43	681.9	8.13
24	27.36	24.96	27.85	925.25	1221.7	24.27
36	32.46	29.76	39.67	1101.27	1740.1	36.71
48	37.82	35.19	49.53	1292.42	2172.3	40.50
60	42.43	39.86	57.92	1456.85	2539.5	42.63
72	47.94	44.57	64.79	1637.62	2841.9	42.38
84	53.07	49.06	73.69	1807.9	3230.7	44.04
96	57.64	54.32	81.06	1982.11	3554.7	44.24

由表 2 中Cu²⁺和Fe²⁺浸出总量, 根据法拉第定律计算得到理论发电量与实验测定发电量之间差别较小, 这表明无菌条件下, 黄铜矿发电浸出过程中S²⁻只是氧化为单质硫。由表 3 中Cu²⁺和Fe²⁺浸出总量, 根据法拉第定律计算得到的理论发电量比实验测得的发电量要小很多。反应 12 h 时, 生物发电比例达到 8.13%, 表明此时A.t菌已经开始发生反应; 反应 24 h 时, 生物发电比例达到 24.27%, 表明此时A.t菌的作用已经比较显著; 反应 36 h 至反应结束, 生物发电比例一直很高, 其中反应 96 h 时, 生物发电比例高达 44.24%, 表明黄铜矿的生物发电浸出中元素硫除了被氧化成S⁰, 还被氧化为更高价态的硫氧化物, 且生物氧化过程中转移的电子能够通过外电路输出, 发电总量达到 327 032.4 C/mol。

表 2 中Mn²⁺的浸出率仅为 26.11%, 而表 3 中Mn²⁺的最后浸出率达到 81.06%, 且没有采取任何直接措施促使MnO₂反应。因此可以认为, MnO₂的浸出在本文研究的系统中是被动的, 只要黄铜矿的浸出还能进行, MnO₂的浸出就能持续; 如果硫化矿的浸出受到阻碍, MnO₂的浸出率就会很低。

2.2 黄铜矿发电浸出前后的 XRD 分析

图 2 所示为黄铜矿发电浸出前后的XRD谱。从图 2 可以看出, 经历生物发电浸出和单纯发电浸出过程的黄铜矿浸出残渣表面区别很大。经历发电浸出过程, 晶体的形貌与反应前相似, 杂质PbS大量存在, 但经历生物发电浸出后, PbS被氧化成PbSO₄, 沉积在残渣表面。浸出残渣仍然明显存在黄铜矿吸收峰, 这表明残渣中有部分黄铜矿因为不溶性杂质或生成的PbSO₄的阻隔而可能没有参与反应。因此, 要进一步提高黄铜矿浸出率, 应当选择含不溶性杂质少、与微生物反应不生成不溶性杂质的矿石。

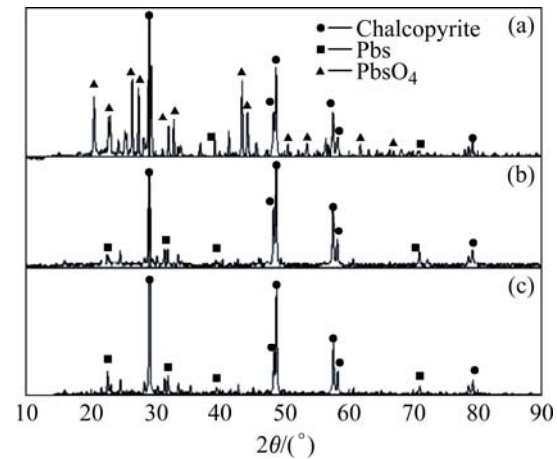


图 2 黄铜矿发电浸出前后的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of chalcopyrite before and after leaching
(a) Before EGSL; (b) After EGSL; (c) After BEGSL

2.3 黄铜矿发电浸出前后的 SEM 分析

图 3(a)和(b)所示为黄铜矿浸出残渣 SEM 照片。表 4 所列图 3(a)和(b)样品能谱分析结果。

从图 3 和表 4 可以看出, 无菌发电浸出后单质硫在浸出残渣表面聚集较多, 而在生物发电浸出残渣表面聚集较少。浸出后, Cu、Fe 元素的含量相对浸出前有所下降, 而 S 的含量相对增加, 这可能是 S 因为滤网布的阻隔没有被完全氧化, 或者硫被氧化成不稳定的中间产物, 反应停止后中间产物发生歧化反应, 相当一部分又被分解为单质硫。

2.4 黄铜矿发电浸出和生物发电浸机制

从发电浸出和生物发电浸出产物的SEM照片和 XRD来推测整个生物发电浸出反应过程为: 黄铜矿中 S²⁻在发电浸出反应中氧化为S⁰, Cu²⁺和Fe²⁺同时从矿物表面离解, 在随后进行的生物氧化步骤中单质硫被

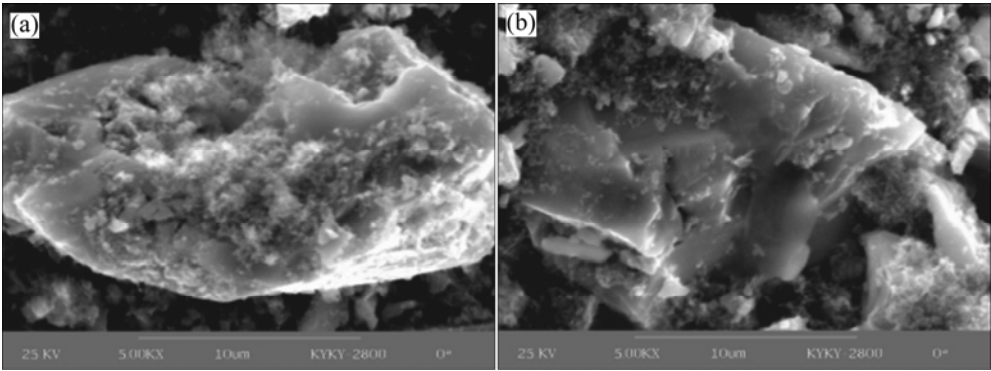


图 3 黄铜矿发电浸出后浸出残渣的 SEM 图

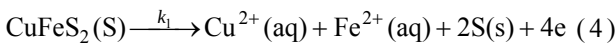
Fig.3 SEM images of oxidation debris for chalpyrite (a)EGSL; (b)BEGSL

表 4 黄铜矿浸出前后主要元素的含量

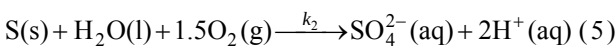
State	$x(\text{Fe})/\%$	$x(\text{S})/\%$	$x(\text{Cu})/\%$	$x(\text{Pb})/\%$
Before EGL	34.0441	33.4652	32.4907	0.7834
After EGSL	22.5753	56.8715	20.5532	0.6452
After BEGSL	24.6817	47.7827	27.5355	1.1273

部分氧化。根据反应起始阶段微生物氧化比例较低，以及生物发电浸出过程中单质硫会在阳极堆积，假定黄铜矿生物发电浸出过程为连串反应，则有如下两个步骤：

1)黄铜矿分解为亚铁离子、铜离子和元素硫：



2)元素硫在细菌作用下根据如下反应式氧化为硫酸根：



式中 k_1 为步骤 1)的速率常数， k_2 为步骤 2)的速率常数。在第一阶段的氧化中，黄铜矿中 S^{2-} 氧化为 S ，在随后步骤中 S 氧化为硫酸根。因为开始阶段生物发电比例并不高，而且生物发电过程中生成的硫不断积累，可以认为反应(5)的生物氧化反应相对较慢，即： $k_1 \gg k_2$ ，因此步骤 2)为控制步骤^[13-15]，而要提高步骤 2)的速率常数，主要的办法是使微生物催化性能更好，并选用最适合微生物与矿物接触的电极结构。

另一方面，生物发电浸出残留在滤网电极内部的不溶性杂质 PbSO_4 也阻碍了未反应的黄铜矿与微生物继续发生反应，这也是黄铜矿发电浸出持续进行的主要制约因素之一。如果要使黄铜矿完全浸出，应当要将原矿中不溶性杂质和生物发电浸出中能转化为不溶

性杂质的成分剥离。

3 结论

1) 生物发电浸出的浸出率和发电量比单纯发电浸出的显著提高，其中反应 96 h 时，生物发电比例高达 44.24%， Cu^{2+} 的浸出率达到 57.64%，发电量达到 327 032.4 C/mol。 MnO_2 的浸出在本文研究的系统中是被动的，黄铜矿的浸出还能进行， MnO_2 的浸出就能持续；黄铜矿的浸出受到阻碍， MnO_2 的浸出率也就变低。

2) 黄铜矿的发电浸出和生物发电浸出产物 XRD 分析表明，经历发电浸出过程，晶体的形貌与反应前相似，杂质 PbS 大量存在；但经历生物发电浸出后，杂质 PbS 也被氧化成了 PbSO_4 ，沉积在残渣表面。SEM 分析表明，无菌发电浸出后单质硫在浸出残渣表面聚集较多，而在生物发电浸出残渣表面聚集较少。

3) 黄铜矿的发电浸出和生物发电浸出都存在表层的黄铜矿离解产生 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和单质硫的过程，而生物发电浸出中还进行了单质硫部分被 *A.t* 菌氧化的后续过程，且生物氧化过程为控制步骤。提高发电浸出效率，主要的办法是使微生物催化性能更好，并选用最适合微生物与矿物接触的电极结构。如果要使黄铜矿完全浸出，应当要将原矿中不溶性杂质和生物发电浸出中能转化为不溶性杂质的成分剥离。

REFERENCES

- [1] ZHANG H Z, FANG Z, ZHANG P M. An investigation on electrogenerative leaching of Ni₃S₂ [C]// Proc of CHM-92. Beijing: Inter Academic Pub, 1992: 286-289.
- [2] FANG Z, ZHANG Q R. Thermoelectrochemistry and its application to metallurgical research[J]. J Mater Sci Technol, 2001, 17: 20-24.
- [3] WANG S F, FANG Z. Simultaneous electrogenerative leaching of chalcopyrite concentrate and MnO₂[J]. J Cent South Univ Technol, 2006, 13(1): 49-52.
- [4] WANG S F, FANG Z. Electrogenerative leaching of galena with ferric chloride[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(2): 869-872.
- [5] XIAO Li, QIU Guan-zhou, FANG Zheng, LIU Jian-she. Dynamics in simultaneous electro-generative leaching for sphalerite-MnO₂[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2007, 17(5): 1045-1051
- [6] XIAO Li, FANG Zheng, QIU Guan-zhou, LIU Jian-she. Electro-generative mechanism for simultaneous leaching of pyrite and MnO₂ in presence of *A. ferrooxidans*[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2007, 17(6): 1373-1378.
- [7] RAMACHANDRA R S, HEPLER L G. Equilibrium constants and thermodynamics of ionization of aqueous hydrogen sulfide[J]. Hydrometallurgy, 1977, 2 (2): 293-299.
- [8] DALEWSKI F. Removing arsenic from copper smelter gases[J]. JOM, 1999, 51(1): 24-26.
- [9] DEVI N B, MADHUCHHANDA M, RATH P C, RAO K S, PARAMGURU R K. Simultaneous leaching of a deep-sea manganese nodule and chalcopyrite in hydrochloric acid[J]. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2001, 32(5): 777-784
- [10] DEVI N B, MADHUCHHANDA M, RAO K S, RATH P C, PARAMGURU R K. Oxidation of chalcopyrite in the presence of manganese dioxide in hydrochloric acid medium[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57(1): 57-76
- [11] 肖 利, 柳建设, 方 正, 邱冠周. 黄铜矿发电浸出体系输出功的影响因素[J]. 过程工程学报, 2006, 6(4): 576-579.
- XIAO Li, LIU Jian-she, FANG Zheng, QIU Guan-zhou. Factors affecting output power in electro-generative leaching system of chalcopyrite [J]. The Chinese Journal of Process Engineering 2006, 6(4): 576-579.
- [12] SANTHIYA D, SUBRAMANLAN S, NATARAJAN K A. Surface chemical studies on galena and sphalerite in the presence of *Thiobacillus thiooxidans* with reference to mineral beneficiation[J]. Minerals engineering, 2000, 13(7): 747-763.
- [13] FOWLER T A, HOLMES P R, CRUNDWEDD F K. On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2): 257-270.
- [14] GABRIEL D S. Relative importance of diffusion and reaction control during the bacterial and ferric sulphate leaching of zinc sulphide[J]. Hydrometallurgy, 2004. 73(2): 313-324.
- [15] 田昭武. 电化学研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 240-246.
- TIAN Shao-wu. Electro-chemical study technique[M]. Beijing: Science Press, 1984: 240-246

(编辑 杨 兵)