

氧化亚铁硫杆菌协同闪锌矿-MnO₂ 的发电浸出

王少芬¹, 肖利², 方正², 邱冠周³

(1. 长沙理工大学 化学与环境工程学院, 长沙 410076;

2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

3. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用双电池系统研究了常规发电浸出过程和微生物协同发电浸出过程, 考察了阳极、阴极极化, 发电量、Zn²⁺和 Fe²⁺的浸出率与时间的关系。结果表明, 微生物协同发电浸出的浸出率和发电量比常规发电浸出的显著提高。其中, Zn²⁺的浸出率提高近 60%, 发电量增加约 134%。采用电化学三电极系统研究了阳极和阴极的自腐蚀。结果表明, 闪锌矿和 MnO₂ 的原电池作用在整个系统中占主导作用; 微生物协同发电浸出过程中氧化亚铁硫杆菌(*A.f*菌)能氧化闪锌矿离解生成的单质硫, 反应 72 h 时, 生物发电比例达 31.72%。

关键词: 氧化亚铁硫杆菌; 发电浸出; 闪锌矿

中图分类号: TF 111.3

文献标识码: A

Electrogenerative leaching for sphalerite-MnO₂ in presence of *A. ferrooxidans*

WANG Shao-fen¹, XIAO Li², FANG Zheng², QIU Guan-zhou³

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China;

2. School of Chemistry and Chemical engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A dual cell system was used to study the electrogenerative leaching for sphalerite-MnO₂ in the presence of or in the absence of *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. ferrooxidans*). The polarization of anode and cathode, and the relationship between the electric quantity and some factors such as the dissolved Zn²⁺, Fe²⁺, the time, were studied. The results show that the dissolved Zn²⁺ content in the presence of *A. ferrooxidans* is nearly 60% higher than that in the absence of *A. ferrooxidans*; the electrogenerative quantity in the former is about 134% larger than that in the latter. A three-electrode system was applied to study anodic and cathodic self-corrosion current, which was inappreciably compared with the galvanic current between sphalerite and MnO₂. The accumulated sulfur on the surface of sulfides produced in the leaching process could be oxidized by *A. ferrooxidans*, and the ratio of biologic electric quantity reaches 31.72% within 72 h.

Key words: *A. ferrooxidans*; electrogenerative-leaching; sphalerite

闪锌矿是自然界中常见的硫化矿, 闪锌矿的浸出过程实质上是矿物与氧化剂之间的放热氧化还原反应。采用发电浸出技术, 硫化矿解离过程的吉布斯自

由能转变为可供利用的电能, 同时获得浸出产物^[1-4]。这项措施在湿法冶金中可简化净化流程, 提供可利用的电能, 在浸出的同时最有效地将化学能转换为电能。

王少芬等^[5-7]、肖利等^[8]将这一技术用于闪锌矿、黄铜矿、镍精矿等与 MnO₂ 的同时发电浸出过程(简称为 EL), 以软锰矿的主要成分 MnO₂ 作为氧化剂在酸性条件下与硫化矿构成原电池获得电能的同时, 在阳极区和阴极区以氯化物的形式将硫化矿和软锰矿中的有价金属同时浸出并分离, 而且发电, 其有价金属的浸出率比用三氯化铁作为氧化剂的效果更好。但是, 工艺仍然有缺陷, 阳极浸出产物中单质硫依然覆盖在未反应的硫化矿的表面, 阻碍反应进一步进行。因此, 探索新技术来清除硫化矿表面沉积的单质硫是使发电浸出过程持续进行的关键。氧化亚铁硫杆菌(简称 *A. f* 菌), 作为生物氧化硫和亚铁离子的主要微生物, 能利用溶液中的亚铁离子作为能源物质^[9], 也可以直接氧化单质硫^[10], 获得生长所需的能量。预期将 *A. f* 菌加到发电浸出电解槽的阳极区电解液中, 氧化闪锌矿发电浸出过程中产生硫, 发电浸出的阻力将会降低。把同时发生微生物氧化发电浸出产物硫的发电浸出过程, 称为微生物协同发电浸出过程(简称为 BEL)。

本文作者将 *A. f* 菌加入发电浸出电解槽的阳极区电解液中, 对比研究常规发电浸出过程和微生物协同发电浸出过程中阳极、阴极极化, 阳极、阴极的自腐蚀以及常规发电浸出和微生物协同发电浸出过程发电量、浸出率与时间的关系, 为发电浸出工艺的工业化进程提供理论依据。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用的闪锌矿选自湖南水口山, 采用化学分析法得到主要元素化学组成如表 1 所示。

表 1 闪锌矿的组成

Table 1 Chemical composition of sphalerite (mass fraction, %)				
Zn	S	Fe	Sn	Si
51.54	29.74	12.27	0.33	4.45

将矿物分级破碎, 用英国 Malvern 激光粒度仪测得粒度分别为 33.9、26.1、16.6 和 10.4 μm。

1.2 常规发电浸出和微生物协同发电浸出实验装置

本研究采用的发电浸出实验装置与作者前期工作的实验装置基本一致^[5-7], 仅将电动搅拌装置改为两个充气搅拌器, 分别伸入阳、阴极电解液中进行搅拌, 为参与协同发电浸出的 *A. f* 菌提供氧气。氧气浓度用

Degussa 氧气表测定, 浸出溶液系统中溶解氧浓度为 5.9 mg/L。

本实验采用的 *A. f* 菌采自中国云南, 纯化并进行了闪锌矿的适应性培养。为了进行对比研究, 采用适应 *A. f* 菌生长的培养基作为常规发电浸出的阳极液; 同样的培养基和进入指数生长期的 *A. f* 菌作为微生物协同发电浸出过程的阳极液。为了防止 *A. f* 菌生长过程中代谢产物对浸出反应的影响, 每次微生物协同发电浸出之前, 将 *A. f* 菌离心收集, 并使之在阳极电解液中浓度达到 10⁸/mL。*A. f* 菌不能耐受 Cl⁻ 离子, 阴极电解液采用 1 mol/L H₂SO₄。实验所用试剂均为分析纯, 水为蒸馏水。

1.3 电化学实验装置

采用三电极系统测定 Tafel 曲线研究阳极及阴极的自腐蚀。

电化学测试设备为 CHI660B 电化学工作站, 整个实验过程由计算机控制和进行数据处理。工作电极分别为闪锌矿碳糊电极和 MnO₂ 碳糊电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为大面积 Pt 电极, 实验中扫描速度设定为 0.1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 常规发电浸出和微生物协同发电浸出过程中阴、阳极极化

为了研究发电浸出过程的控制因素, 采用伊文思图、阳极和阴极极化率 P_a 和 P_c , 以及电池内阻 R 来说明常规发电浸出和微生物协同发电浸出系统的腐蚀控制因素。一般来说, 极化率 P_a 、 P_c 和电池内阻 3 个因素中取值越大的量, 对浸出过程影响越大。从图 1 可以看出, 随着输出电流的增加, 阳极及阴极过电势都增加。

将极化率 P 定义为^[11]:

$$P = \frac{d\varepsilon}{dI} = \frac{\Delta\varepsilon}{I} \quad (1)$$

阳极和阴极的极化率分别为 P_a 和 P_c :

$$P_a = \frac{\Delta\varepsilon_a}{I}; \quad P_c = \frac{\Delta\varepsilon_c}{I} \quad (2)$$

$$\varepsilon_c - \varepsilon_a = \Delta\varepsilon_c + \Delta\varepsilon_a + IR = IP_c + IP_a + IR \quad (3)$$

$$I = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_a}{P_c + P_a + R} \quad (4)$$

式中 $\Delta\varepsilon$ 为一定电流下电极电势相对开路电势的变

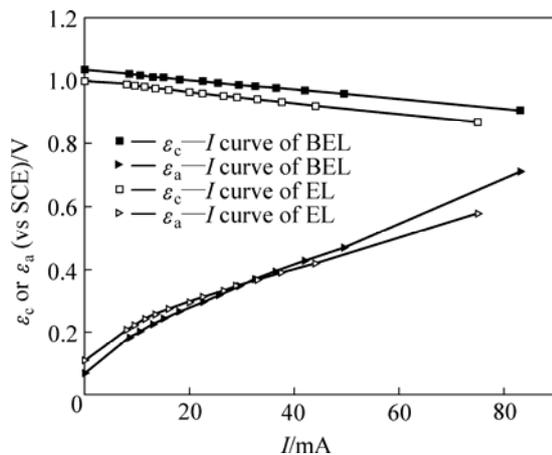


图1 闪锌矿-MnO₂系统常规发电浸出和微生物协同发电浸出过程的伊文思图

Fig.1 Evans diagram of EL and BEL for sphalerite-MnO₂

化, I 为输出电流, R 为电池内阻。由实验伊文思图获得不同发电时间条件下的闪锌矿-MnO₂ 系统微生物协同发电浸出和常规发电浸出的阴极、阳极的极化率及电池内阻等数据, 如表 2 所示。

表2 闪锌矿-MnO₂系统常规发电浸出和微生物协同发电浸出的过程阴极、阳极的极化率、电池内阻及原电池作用电流密度

Table 2 P_c , P_a , R and J_c of EL and BEL for sphalerite-MnO₂

System	t/h	P_c/Ω	P_a/Ω	R/Ω	$J_c/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
BEL	0	1.75	7	2.64	9.11
	12	6.58	19.04	3.58	8.41
	24	8.05	21.19	3.89	7.83
	36	14.81	22.53	3.51	7.48
	0	1.54	8.04	1.21	10.25
EL	12	5.46	22.51	2.92	5.53
	24	7.84	28.63	2.63	4.86
	36	15.47	35.17	2.45	3.73

在常规发电浸出和微生物协同发电浸出过程中, 阳极电极电势缓慢上升, 输出电压和阴极电极电势缓慢下降。实验结果表明, 反应开始阶段, 电池内阻 R 、 P_a 和 P_c 都小, 这主要是加入了导电性的乙炔黑减小了电极极化^[12-13]。随着反应进行, 与常规发电浸出过程相比, 微生物协同发电浸出过程中阳极极化率 P_a 较小, 而输出电流较大。这是因为常规发电浸出过程中生成的单质硫富集在阳极而引起阳极极化, 使输出电流显著下降, 而微生物协同发电浸出过程中生成

的单质硫部分被 *A.f* 菌氧化, 使阳极极化减弱, 输出电流下降幅度减小。阴极极化率 P_c 在两个过程中都随放电过程的进行有所增加, 可能是因为阴极区的电解质浓度在放电过程中逐渐降低、极化增加所致。

2.2 闪锌矿和 MnO₂ 的自腐蚀

在常规发电浸出和微生物协同发电浸出过程中, 除闪锌矿和 MnO₂ 原电池作用引起消耗外, 可能同时进行自腐蚀作用。究竟系统中以哪类作用为主, 通过比较各电极材料的自腐蚀电流密度 J_{corr} 和原电池作用电流密度 J_c 来判定。一般来说, 电流密度大的反应, 在发电电池系统中占主导。

闪锌矿和 MnO₂ 的自腐蚀根据 Tafel 极化曲线来研究^[14-15]。整个电化学实验采用三电极系统, 在 CHI660B 电化学工作站上完成, 其中的腐蚀动力学参数, 如腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (J_{corr}) 和极化阻力 R_p 由仪器自带软件算出。所获得的 E_{corr} 、 J_{corr} 和极化阻力 R_p 列于表 3。

表3 从塔菲尔曲线计算获得的腐蚀电位、腐蚀电流密度和极化阻力

Table 3 E_{corr} , J_{corr} and R_p calculated from Tafel curves

Electrode	E_{corr} (vs SCE)/V	$J_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	R_p/Ω
Sphalerite (<i>A. ferrooxidans</i>)	0.499	0.420 0	77
Sphalerite(germfree)	0.197	0.008 7	1 034
MnO ₂	1.062	1.120 0	17

将表 3 所示腐蚀电流密度和极化阻力与表 2 中发电浸出电流密度和阴、阳极电阻分别进行比较可以看出, 常规发电浸出和微生物协同发电浸出过程输出电流远大于电极自腐蚀电流, 且阳极电阻远低于自腐蚀时的极化阻力。因此, 常规发电浸出和微生物协同发电浸出过程的原电池作用在整个系统中占主导作用。

2.3 常规发电浸出和微生物协同发电浸出放电量、浸出率与时间的关系

闪锌矿离解产生的锌离子、亚铁离子与元素硫存在定量关系, 而锌离子和亚铁离子含量可以定量分析。因此, 通过研究反应中锌离子和亚铁离子的数量, 结合法拉第定律 $Q=zF\zeta$, 可确定参与放电的硫元素总量以及硫从 S²⁻ 氧化为 S⁰ 的理论发电量 (TEQ)。系统的实验发电量根据库仑定律 $Q=It$ 确定。

研究表明, 微生物协同发电浸出过程中所转

移的电子数远大于 S²⁻完全转化为单质硫所放出的电子数, 即: 微生物协同发电浸出所转移的电子使 S²⁻完全氧化为单质硫后, 还有剩余, 如果将剩余部分的电荷称为生物发电量(BEQ), 则生物发电量为生物氧化在外电路输出的电量。

$$\text{生物发电量(BEQ)} = \text{实验发电量(MEQ)} - \text{理论发电量(TEQ)} \quad (5)$$

生物发电量在实验发电量中的比例, 可以衡量微生物在协同发电浸出系统的活性以及发电浸出反应进行的程度。

$$\text{生物发电量比例} = \frac{\text{生物发电量}}{\text{实验发电量}} \quad (6)$$

图 2 所示为闪锌矿常规无菌(germfree)发电浸出和微生物(*A. ferrooxidans*)协同发电浸出 12 h 的放电量与时间的关系。

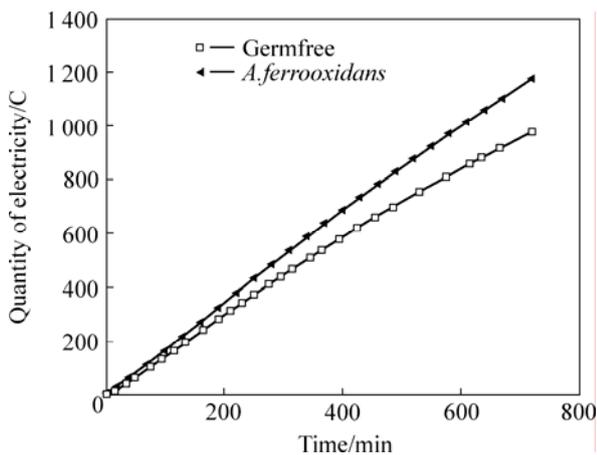


图 2 闪锌矿-MnO₂ 系统微生物协同发电浸出和常规发电浸出过程电量和时间的关系

Fig.2 Relationship between measured electric quantity and time for EL and BEL

从图 2 可以看出, 两种过程的放电量与时间都呈线性关系。拟合得到如下直线方程:

无菌时, $y=15.015+1.386x, R=0.99875$;

加入 *A.f* 菌时, $y=8.9228+1.658x, R=0.99949$ 。

直线方程斜率表示发电量随时间的变化率, 由斜率可以看出, 加入微生物, 发电量随时间变化率增大, 表明微生物的介入促进发电量的增加。但是, 发电浸出直至 12 h 时, 微生物协同发电浸出的优势还不显著。因此, 进行了无菌和加入 *A.f* 菌条件下更长时间发电浸出研究, 每组发电浸出进行至电流低于 5 mA。无菌条件下锌离子浸出率、亚铁离子浸出率、理论发电量

(TEQ)、实验发电量(MEQ)与时间的关系如表 4 所示。

表 4 常规发电浸出 12 h 后锌离子及亚铁离子浸出率、理论发电量、实验发电量与时间的关系

Table 4 Relationship between time and such indexes as dissolved Zn²⁺, Fe²⁺, TEQ and MEQ in EL after 12 h

t/h	w(Zn ²⁺)/%	w(Fe ²⁺)/%	TEQ/C	MEQ/C
12	22.21	32.56	975.96	976.35
24	32.54	49.54	1445.73	1451.55
36	39.02	58.02	1722.03	1667.55

由表 4 中数据可见, 根据法拉第定律计算得到的理论发电量与实验测定的发电量之间的误差很小。这表明无菌条件下, 闪锌矿发电浸出过程电荷转移基本符合理论计算, S²⁻氧化成单质硫。

加入 *A.f* 菌条件下锌离子浸出率、亚铁离子浸出率、理论发电量(TEQ)、实验发电量(MEQ)与时间的关系如表 5 所示。

表 5 微生物协同发电浸出 12 h 后锌离子及亚铁离子浸出率、理论发电量、实验发电量与时间的关系

Table 5 Relationship between time and such indexes as dissolved Zn²⁺, Fe²⁺, TEQ, MEQ and rate of BEQ in BEL after 12 h

t/h	w(Zn ²⁺)/%	w(Fe ²⁺)/%	TEQ/C	MEQ/C	(BEQ/MEQ)/%
12	27.12	35.76	1158.58	1174.5	1.36
24	39.58	48.13	1656.72	2016.9	17.86
36	47.46	60.15	2007.16	2906.1	30.93
48	52.69	69.73	2253.38	3460.5	34.88
60	58.12	77.16	2487.99	3762.9	33.88
72	62.13	84.17	2672.73	3914.1	31.72

由表 5 可以看出, 反应 12 h 时, 生物发电比例为 1.36%, 表明此时 *A.f* 菌还没有明显开始参与反应; 反应 24h 时, 生物发电比例为 17.86%, 表明在微生物协同发电浸出已经开始; 此后生物发电比例一直高于 30%, 表明微生物协同发电浸出闪锌矿中, 元素硫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, 输出的电量在整个发电浸出过程输出电量中占重要比重。将表 4、表 5 数据进行比较可知, 微生物协同发电浸出过程中金属离子的浸出率和发电量比常规发电浸出过程的有显著提

高。其中, Zn^{2+} 的浸出率提高近 60%, 发电量增加近 134%。

3 结论

1) 与自腐蚀比较, 常规发电浸出过程和微生物协同发电浸出过程中闪锌矿和 MnO_2 的原电池作用在系统中都占主导作用。

2) 微生物协同发电浸出过程的浸出率和发电量比常规发电浸出过程的显著提高, 其中 Zn^{2+} 的浸出率提高近 60%, 发电量增加约 134%。

3) 闪锌矿的常规发电浸出和微生物协同发电浸出过程都存在闪锌矿离解产生 Zn^{2+} 和单质硫的过程, 而后者在微生物协同下还进行了单质硫部分被氧化的后续过程。

REFERENCES

- [1] ZHANG Heng-zhong, FANG Zheng, ZHANG Ping-min. An investigation on electrogenerative leaching of Ni_3S_2 [C]//Proc of ICHM'92. Beijing: Inter Academic Pub, 1992, 1: 286-289.
- [2] WANG Shao-fen, FANG Zheng, WANG Yun-yan, CHEN Yang-guo. Electrogenerative leaching of galena with ferric chloride[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(9): 869-872.
- [3] WANG Shao-fen, FANG Zheng. Electrogenerative leaching of nickel concentrates with ferric chloride[J]. Journal of Central South University, 2004, 11(4): 405-409.
- [4] WANG Shao-fen, FANG Zheng, TAN Ya-fei. Electrogenerative leaching of Chalcopyrite with Ferric Chloride[J]. Journal of Rare Earths, 2005, 23: 69-72.
- [5] WANG Shao-fen, FANG Zheng, TAN Ya-fei. Simultaneous leaching of Chalcopyrite concentrate and MnO_2 [J]. Journal of Central South University, 2006, 13: 49-52.
- [6] WANG Shao-fen, FANG Zheng, TAN Ya-fei. Application of thermo-electrochemistry to simultaneous leaching of sphalerite and MnO_2 [J]. Journal of Thermal analysis and Calorimetry, 2006, 85: 741-744.
- [7] WANG Shao-fen, FANG Zheng, TAN Ya-fei. Simultaneous electrogenerative leaching of MnO_2 and nickel concentrate[J]. J Rare earth, 2005, 23: 73-76.
- [8] XIAO Li, QIU Guan-zhou, FANG Zheng, LIU Jian-she. A Study on dynamics in the simultaneous electro-generative-leaching for sphalerite- MnO_2 [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16: 747-752.
- [9] DALEWSKI F. Removing arsenic from copper smelter gases[J]. JOM, 1999, 51(1): 24-26.
- [10] FOWLER T A, CRUNDWELL F K. Leaching of zinc sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Experiments with a controlled redox potential indicate no direct bacterial mechanism[J]. Appl Environ Microbiol, 1998, 64(12): 3570-3575.
- [11] 蒋汉瀛. 冶金电化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 343-343.
JIANG Han-ying. Metallurgical electrochemistry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 343-343.
- [12] 王少芬, 方正, 王云燕. 碳糊电极在硫化矿的电浸出过程中的应用研究[J]. 电化学, 2005, 11(1): 77-82.
WANG Shao-fen, FANG Zheng, WANG Yun-yan. Application of carbon paste electrode on the electro-generative leaching process of sulfide minerals[J]. Electrochemistry, 2005, 11(1): 77-82.
- [13] AHLBERG E, ASBJORNSSON J. Carbon paste electrodes in mineral processing: An electrochemical study of galena[J]. Hydrometallurgy, 1993, 34: 171-185.
- [14] CHOI W K, TORMA A E, OHLIN R W, GHALI E. Electrochemical aspects of zinc sulphide leaching by *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. Hydrometallurgy, 1993, 33: 137-152.
- [15] GANTAYAT B P, RATH P C, PARAMGURU R K, RAO S B. Galvanic interaction between chalcopyrite and manganese dioxide in sulfuric acid medium[J]. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2000, 31(1): 55-61.

(编辑 陈卫萍)