

文章编号: 1004-0609(2003)05-1283-05

原电池效应对混合硫化矿细菌浸出的影响^①

李宏煦¹, 邱冠周², 胡岳华², 王淀佐¹

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;
3. 福建紫金矿业股份有限公司, 上杭 364200)

摘 要: 研究了黄铜矿与黄铁矿混合矿细菌浸出过程的原电池效应, 提出了原电池效应模型。研究结果表明: 当黄铜矿细菌浸出过程中加入黄铁矿及 C 时, 浸出率大大提高, 黄铜矿浸出 30 d, Cu 浸出率可达 40%; 单一黄铁矿细菌浸出时, 黄铁矿会被大量氧化分解, 而当与黄铜矿混合浸出时, 黄铜矿氧化加快, 黄铁矿氧化速率降低; 加入 C 及黄铁矿与黄铜矿混合时, 由于接触电位的影响, 黄铜矿氧化反应电流增大、反应起始电位负移, 反应加剧, 而黄铁矿的氧化反应受到抑制; 混合矿浸出过程中, 黄铜矿表面 Cu 含量较单一矿浸出时低得多, 说明混合效应对浸出具有强化作用; 黄铜矿中 Cu 浸出愈多, 表面生成的元素硫愈多, 黄铁矿细菌浸出时, 表面不会有元素硫产生。

关键词: 细菌浸出; 原电池效应; 粉末微电极; 电化学机理

中图分类号: TF 18

文献标识码: A

早在 1910 年, Buehler 等的研究表明, 磁黄铁矿、黄铁矿的存在会加速其它硫化矿的氧化速度。他们认为氧化速度提高的原因在于由于氧的存在, 铁的硫化矿氧化形成铁盐、硫酸。Gottschalk 等^[1]研究了黄铁矿和磁黄铁矿氧化的可能性, 他们提出由于硫化矿之间静电位的不同, 一种硫化矿会显著氧化, 而另一种硫化矿由于原电池作用而得到保护。Dutrizac 等^[2]通过研究认为加入黄铁矿、氧化钼、辉锑矿会加速黄铜矿的氧化, 但加入方铅矿会抑制其氧化。Hiskey^[3]发现将铜与黄铜矿接触时, 由于二者之间的电对作用, 黄铜矿会很快转化为辉铜矿。Majima 等^[4-12]认为, 在酸性溶液中, 当两种不同电位的硫化矿相接触时, 电位高的矿物会充当阴极而得到保护。不同硫化矿物间浸出时存在的原电池效应可用如下过程表示^[13-15]:

阴极反应 $1/2O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O$

阳极反应 $MS = M^{2+} + S^0 + 2e$

总反应为

$MS + 1/2O_2 + 2H^+ = M^{2+} + S^0 + H_2O$

近年来, 尽管对于硫化矿浸出时不同硫化矿之间电对效应的研究已有报道^[16], 但该过程的许多方面还需进一步研究, 且对于细菌存在时硫化矿浸出电对效应的研究鲜有报道。本文作者较系统地研

究了原电池效应对黄铁矿、黄铜矿与碳粉相互混合浸出时的影响, 采用混合矿粉末制备的细菌修饰粉末微电极, 应用循环伏安法研究了作为阳极的黄铜矿在原电池作用下浸出时的氧化机理, 并运用 SME 和 EDS 等测试手段研究了细菌存在时混合硫化矿浸出后表面性质的变化。

1 实验

1.1 矿样及细菌培养基的制备

实验用黄铁矿、黄铜矿、单矿物标本购自湖南省博物馆, 矿物经过初碎、细磨、分级、干燥后得到纯矿物粉末, 密闭保存备用。各矿物化学成分如表 1 所示。

表 1 硫化矿化学组成

Table 1 Chemical compositions of sulfides
(mass fraction, %)

Sulfide	S	Fe	Cu
Pyrite	48.10	47.32	
Chalcopyrite	29.78	29.50	32.58

T.f 菌培养基用标准 9K 培养基, 其组成(g/L)为: $(NH_4)_2SO_4$, 3.0; KCl, 0.1; K_2HPO_4 , 0.5;

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50204001)

收稿日期: 2002-06-03; 修订日期: 2002-12-02

作者简介: 李宏煦(1971-), 高级工程师, 博士。

通讯联系人: 李宏煦, 高级工程师, 博士; 电话: 010-62014824; E-mail: lihongxu2001@163.com

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.5; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.01; Fe^{2+} , 9。以上试剂均为分析纯, 培养基用去离子水配制, 培养基 pH 值根据需要用 6 mol/L 的 H_2SO_4 调节。

1.2 浸出实验

摇瓶浸出在恒温振荡器中进行, 转速为 150 r/min, 反应温度 25 °C, 反应初始 pH 值均为 2.0。

1.3 T.f 菌粉末微电极的制备

用煮沸王水腐蚀一 20~50 μm 深的微孔, 取纯矿物粉末, 加入一定量纯 T.f 菌液, 拌均匀, 制成细菌修饰硫化矿粉末, T.f 菌则通过细胞表面分泌出的蛋白物粘附于硫化矿粉末表面, 待一定时间后, 压入微电极中便制成细菌修饰硫化矿粉末微电极。压入时将粉末放于平镜上, 反复加压以保证电极表面平整光洁^[17]。

1.4 电化学实验

循环伏安曲线等的测定采用典型的三电极体系, 以 T.f 菌修饰粉末微电极为工作电极, 饱和氯化钾甘汞电极为参比电极, 铂片电极为对电极, 参比电极和工作电极之间由带有鲁金毛细管的盐桥连接。在 500 mL 的电解槽中, 运用英国 Solartron 公司的 S1-1287 电化学测量系统(包括恒电位仪、信号发生器、函数记录仪、P III 计算机、Corrware 和 Corrview 测试软件)进行测试, 电解质为 9 K 液(配制的化学药品均为分析纯, 配制溶液及洗涤水均用去离子水)。

2 结果与讨论

2.1 原电池效应对硫化矿细菌浸出的影响

2.1.1 原电池效应对黄铜矿浸出的影响

图 1 所示为黄铜矿中铜浸出率与时间的关系。由图 1 可知, 当有细菌存在而不混入黄铁矿时, 浸出 30 d, 浸出率为 18%。当细菌和黄铁矿综合影响时, 黄铜矿浸出率大大提高, 浸出率可为 35%。C 是一种良导体, 且极为稳定, 将其掺入硫化矿中可认为是一种充当阴极的理想材料。在浸出体系中 C 充当阴极, 硫化矿则充当阳极而氧化浸出。结果表明, C 的加入会增大 Cu 的浸出率, 浸出 30 d, 浸出率达 40%。可见, 加入 C 作为阴极, 强化了原电池作用, 提高了浸出率。

2.1.2 原电池作用下浸出过程中溶液中铁浓度的变化

图 2 所示为在黄铁矿、黄铜矿和黄铁矿混合

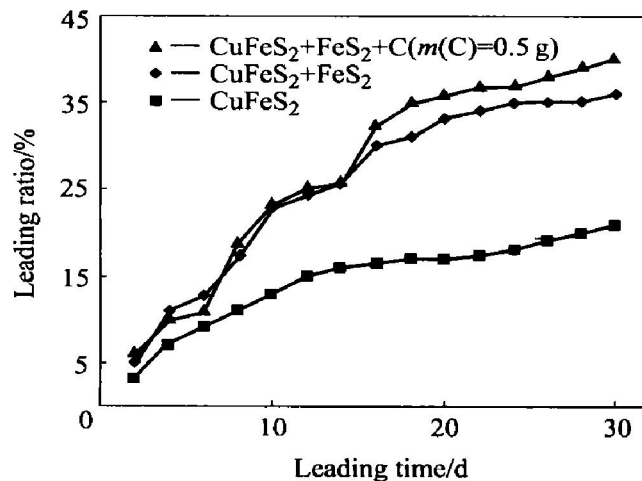


图 1 原电池效应对黄铜矿细菌浸出率的影响

Fig. 1 Influence of galvanic effect on leaching ratio of chalcopyrite in presence of bacteria at 25 °C

(Content of solid is 20%,
 $m(\text{CuFeS}_2) : m(\text{FeS}_2) = 1 : 1$)

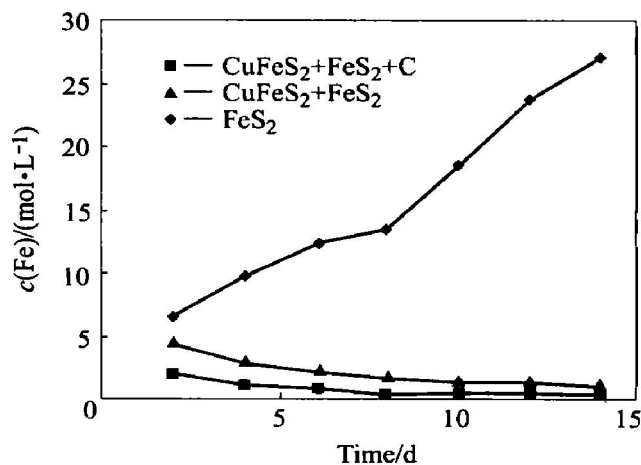


图 2 原电池效应对浸出过程液中 Fe 浓度的影响

Fig. 2 Influence of galvanic effect on dissolution of iron during bio-leaching at 25 °C
(Content of solid is 20%, with bacteria)

矿、加 C 黄铜矿和黄铁矿混合矿的有菌浸出过程中, 浸出液中铁浓度的变化。由图 2 可知: 对于单一黄铁矿, 随着浸出时间的延长, 黄铁矿不断氧化分解, 黄铁矿铁不断转入浸出液中, 浸出液中铁浓度稳步增长; 而对于黄铜矿与黄铁矿混合矿, 溶液中铁的浓度随浸出过程的进行, 反而有所下降。可见: 对于黄铁矿与黄铜矿混合矿浸出过程, 黄铁矿会作为阴极, 由于原电池效应的影响, 其氧化浸出受到抑制, 同时硫化矿氧化析出的二价铁离子会被细菌氧化成三价离子, 作为间接作用的氧化剂, 三价铁吸附于黄铜矿及镍黄铁矿表面, 使溶液中的铁

浓度降低; 另外, 随着浸出的进行, 黄钾铁矾的生成亦使溶液中的铁降低。尽管有上述后 2 种因素的影响, 但浸出结果表明: 对于混合矿浸出过程中浸出液中铁含量少的主要原因则在于原电池作用, 黄铁矿作为阴极受到保护而较少地被氧化分解。图中曲线 1 表明, 当加入 C 后, 溶液中铁离子浓度有所下降, 可见其强化了原电池效应, 同时使作为阴极的黄铁矿进一步受到保护。

2.2 原电池作用下混合矿细菌浸出前后表面性质的变化

对 CuFeS_2 和 FeS_2 单一矿及混合矿细菌浸出前后分别进行表面 EDS 能谱分析, 分析结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 混合矿浸出后 CuFeS_2 表面 Cu 质量分数为 19.98%, 其摩尔分数为 14.65%, 与浸出前的对比可知黄铜矿中混入黄铁矿会大大加速黄铜矿的分解。混合矿浸出后黄铜矿表面 S 质量分数为 33.70%, $x(\text{S})/x(\text{Cu})$ 为 43.68%; 单一 CuFeS_2 浸出后 $x(\text{S})/x(\text{Cu})$ 为 2.31, 而 FeS_2 混合浸出后 $x(\text{s})/x(\text{Cu})$ 为 2.98, 可见 Cu 的浸出逾多, S^0 在表面的积聚越多, 会逐步生成硫膜, 从而对黄铜矿的进一步浸出起阻碍作用。

与无菌黄铜矿浸出相比, 有菌体系中 S^0 在表面积聚的速率较无菌时慢, 这是由于细菌对 S^0 的氧化所致。当混合矿浸出时黄铁矿表面 Fe 的质量分数由浸出前 31.01% 增为 49.95%, 其摩尔分数由 25.95% 增为 41.67%。可见, 浸出过程中黄铜矿表面有铁的富集。这可能是溶液中氧化产生的铁及吸附于矿物表面的细菌代谢产生的铁矾沉淀物积聚所致。

对于 FeS_2 , 混合矿浸出后, FeS_2 表面 Fe 的质量分数为 48.87%, 摩尔分数为 41.75%, S 的质量分数为 51.13%, 摩尔分数为 58.25%, 浸出前后 FeS_2 表面成分变化不大, 说明 FeS_2 得到保护, 基

本未被氧化。
表面分析结果表明黄铜矿和黄铁矿混合浸出时, 由于原电池作用, 黄铜矿作为阳极, 其氧化反应加剧, 而黄铁矿为阴极得到保护而未氧化溶解。

2.3 原电池作用下黄铜矿阳极氧化的电化学机理

图 3 所示为不同条件下黄铜矿粉末微电极循环伏安扫描曲线。图 3 中 3 条曲线的形状基本吻合, 未出现黄铁矿的氧化峰, 证明当在黄铜矿中加入 C 及黄铁矿进行循环伏安扫描时, 极化的为黄铜矿, 而黄铁矿受到保护。

从图 3 可知, 加入黄铁矿后, 黄铜矿阳极氧化峰 a 和 f 明显高于单一黄铜矿时的氧化峰, 说明加入黄铁矿使黄铜矿阳极氧化反应加剧。由图可知, 在 $V = 0.3\text{ V}$ 左右便出现 CuFeS_2 阳极氧化反应析出 Cu^{2+} 的反应峰, 而在 -0.34 V 便发生黄铜矿氧化为中间相 CuS 的反应, 且此反应峰 f 区域很宽, 可见 CuFeS_2 的各阳极氧化溶解反应加快且呈现连续性。反向扫描时各还原峰 b , c 和 d 亦相应增强,

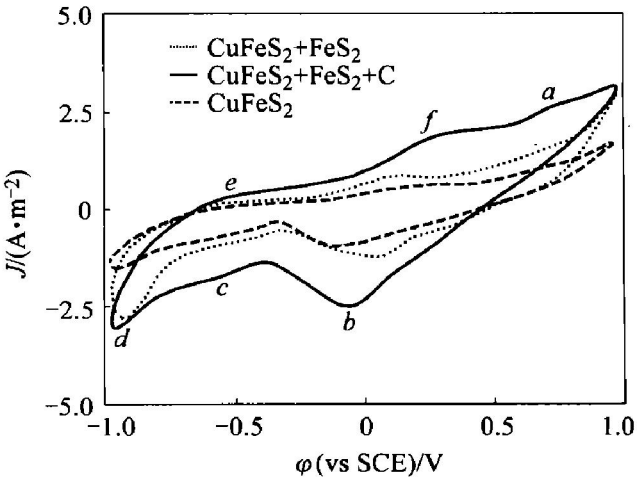


图 3 CuFeS_2 粉末微电极的循环伏安扫描曲线

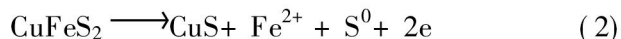
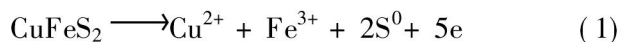
Fig. 3 CV curve of mixed sulfide
(With bacteria; $r_0 = 25 \times 10^{-5}\text{ m}$; $v = 50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,
 $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2$, scanning direction: anode)

表 2 矿物浸出前后 CuFeS_2 、 FeS_2 表面 EDS 分析结果

Sulfide		w / %			x / %		
		Before leaching	After leaching		Before leaching	After leaching	
			Monomineral	Mixed ore		Monomineral	Mixed ore
CuFeS_2	Cu	35.29	32.22	19.98	25.19	22.57	14.65
	Fe	31.01	31.11	49.95	25.95	25.28	41.67
	S	33.70	36.66	33.70	48.86	52.15	43.68
FeS_2	Fe	47.14	55.52	48.87	35.43	33.86	41.75
	S	52.86	44.48	51.13	64.57	66.14	58.25

尤其峰 b 负移, 极化程度大, 说明与之相对的氧化反应的加强。

FeS_2 与 CuFeS_2 混合后, CuFeS_2 氧化峰电位负移, 电流增加, 证明了在有细菌的体系中 FeS_2 的存在加强了 CuFeS_2 的氧化反应:



从而加速了黄铜矿的溶解。

FeS_2 与 CuFeS_2 混合矿掺入 C 后, 峰 a 和 f 2 处的氧化峰电流明显增加, 且阳极氧化起始电位分别由 0.46 V 负移至 0.42 V 及由 -0.025 V 负移至 -0.3 V 左右, 同时峰电流亦有所增加, 可见 C 的掺入强化了 CuFeS_2 的阳极溶解反应。

3 混合硫化矿细菌浸出过程原电池效应模型

在浸出体系中, 当黄铜矿与黄铁矿颗粒接触时, 组成一个原电池, 如图 4 所示。黄铜矿为阳极, 在其表面发生阳极反应^[17]:

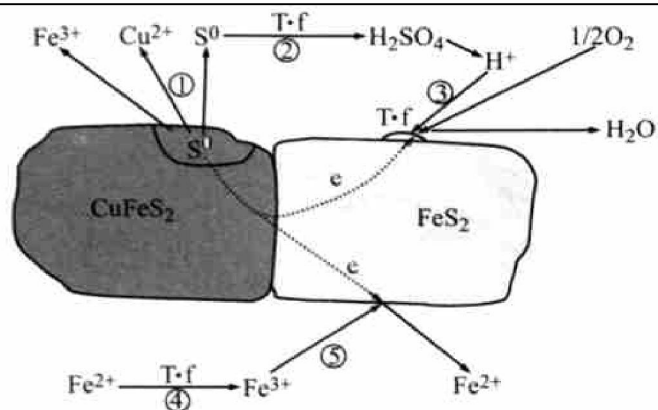
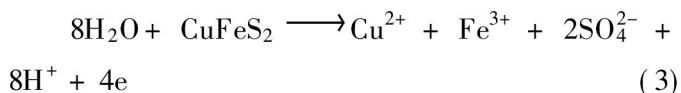
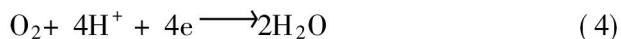


图 4 黄铜矿黄铁矿原电池浸反应示意图

Fig. 4 Galvanic sketch of bio-leaching of mixed sulfide



黄铁矿充当阴极, 在其表面发生阴极反应:

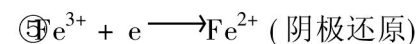
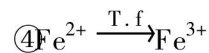
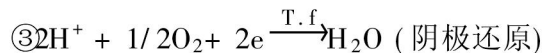
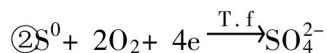
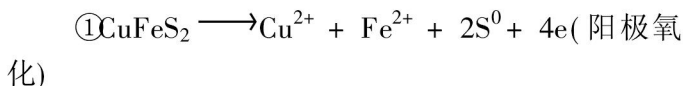


T.f 细菌吸附于黄铁矿表面, 强化了阴极 O_2 的电子行为, 且黄铜矿氧化生成的 Fe^{2+} 被细菌氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 亦在黄铁矿表面得电子, 发生反应:



Fe^{3+} 是氧化剂, 加强了黄铜矿的溶解; 再者,

细菌会将黄铜矿表面生成的元素硫氧化成 SO_4^{2-} , 降低表面产物层对黄铜矿氧化溶解的阻碍作用。概括而言, 图 4 中所对应的各反应为:



4 结论

1) 在黄铜矿中加入黄铁矿及 C 时, 由于细菌和黄铁矿的综合影响, 浸出率大大提高, 黄铜矿浸出 30 d 时, Cu 的浸出率可达 35%。在混合矿浸出过程中黄铁矿颗粒与黄铜矿颗粒间形成了原电池, 加速了作为阳极的黄铜矿的氧化分解, 而作为阴极的黄铁矿受到保护。

2) 混合矿浸出过程中, 黄铜矿表面 Cu 的含量较单一矿浸出时低得多, 说明混合效应对浸出具有强化作用; 黄铜矿中 Cu 浸出愈多, 表面生成的元素硫愈多。黄铁矿氧化分解时, 表面不会有元素硫产生, 浸出过程中黄铜矿表面均会有铁富集。

3) 加入 C 及混合矿时, 由于混合电位的影响黄铜矿氧化反应电流增大、反应起始电位负移, 反应加剧, 而黄铁矿的氧化反应受到抑制。

4) 原电池效应模型直观地说明了混合矿细菌浸出过程的原电池效应作用过程。

REFERENCES

- [1] Gottschalk V, Buehler H. Oxidation of sulfides[J]. Econ Geol, 1910, 5: 28-35.
- [2] Dutrizac J E, MacDonald R A J. The effect of some impurities on the rate of chalcopryrite dissolution[J]. Can Metall, 1973, 12: 409-420.
- [3] Hesky J B, Wadsworth M E. Galvanic conversion of chalcopryrite[J]. Metall Trans B, 1975, 6B: 183-190.
- [4] Nicol M J. Mechanism of aqueous reduction of chalcopryrite by copper, iron, and lead[J]. Trans Min Metall, 1975, 84: C206-C209.
- [5] Berry V K, Murr L E, Hiskey J B. Galvanic interaction between chalcopryrite and pyrite during bacterial leaching of low grade waste[J]. Hydrometallurgy, 1978, 3: 309-326.

- [6] Mehta A P, Murr L E. Kinetic study of sulfide leaching by galvanic interaction between chalcopyrite, pyrite and sphalerite in the presence of *T. ferrooxidans* and thermophilic micro-organism[J]. *Biotech Bioeng*, 1982, 24: 919 - 940.
- [7] Mehta A P, Murr L E. Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides[A]. *Hydrometallurgy*, 1983, 9: 235 - 256.
- [8] Natarajan K A, Iwasaki I. Role of galvanic interactions in the bioleaching of Duluth gabbro copper-nickel sulfides [J]. *Sep Sci Tech*, 1983, 18: 1095 - 1111.
- [9] Natarajan K A. Electrochemical aspects of bioleaching of base-metal sulfides[J]. Ehrlich H L, Brierly C L. *Microbial Mineral Recovery*[C]. Newyork: McGraw-Hill Publishing Company, 1990. 81 - 87.
- [10] Woods R. Recent advances in electrochemistry of sulfide mineral flotation[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2000, 10(S1): 26 - 29.
- [11] Palencia I, Wan R Y, Miller J D. The electrochemical behavior of a semiconducting natural pyrite in the presence of bacteria [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1991, 22B: 774.
- [12] Mahmood M N, Turner A K. The selective leaching of Zinc from chalcopyrite-sphalerite concentrates using slurry electrodes [J]. *Hydrometallurgy*, 1985, 14: 317 - 329.
- [13] Yelloji Rao M K, Natarajan K A. Electrochemical aspects of sphalerite dissolution in the presence and absence of chalcopyrite[J]. *Miner Metall Process*, 1989, 6: 29 - 35.
- [14] Pozzo R L, Natarajan K A. Electrochemical processing of complex copper-nickel sulfide concentrate [A]. In *Proc XV IMPC* [C]. Cannes, France, 1985. 303 - 313.
- [15] Tapper K P, Naveke R. Experiments on combined electro and bacterial leaching[A]. *Conf Bacterial Leaching* [C]. Veslay Chemie, Weinheim, 1977. 211 - 216.
- [16] Michael J N, Isabel La'zaro. The role of EH measurements in the interpretation of the kinetics and mechanisms of the oxidation and leaching of sulphide minerals [J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 63: 15 - 22.
- [17] 李宏煦. 硫化矿细菌浸出过程的电化学机理及工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2001.
- LI Hong-xu. Study on the Chemistry Mechanism and Technology of Sulfide Bioleaching[D]. Changsha: Department of Mineral Engineering of Central South University, 2001.

Galvanic effect on mixed sulfide bioleaching

LI Hong-xu¹, QIU Guangzhou², HU Yue-hua², WANG Dian-zuo¹

(1. General Research Institute of Nonferrous Metal, Beijing 100088, China;

2. School of Resources Processing and Bioengineering, Changsha 410083, China;

3. Fujian Zijin Mining, Shanghang 364200, China)

Abstract: The galvanic effect of pyrite and chalcopyrite mixed sulfide at bioleaching was investigated. It is indicated that the chalcopyrite leaching rate increases after adding pyrite as well as carbon, after leached 30 d, the leaching date is up to 36%. The results show that in the presence of bacteria the pyrite will be oxidized greatly, but when mixed with chalcopyrite, few pyrite is oxidized, however the oxidation of chalcopyrite is increased. The CV curve demonstrates that when pyrite and carbon are added, the current of oxidation peak of chalcopyrite increases, the potential decreases and the reaction rate increases. The surface EDS analysis reveals that the galvanic effect of mixed sulfide strengthens the oxidation of mineral. During bioleaching, to the chalcopyrite, the more Cu is leached, the more element sulfur can form on the mineral surface, but to the pyrite, no element sulfur is on the surface.

Key words: bioleaching; galvanic effect; powder microelectrode;

(编辑 龙怀中)