

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2019.10.022

基于不同粒级硫化铜矿石生物浸出的动力学

姜良友, 魏德洲, 刘凯凯, 张浩
(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 西藏甲玛地区的硫化铜矿石中含铜矿物以次生硫化铜矿物为主,且含量较低. 采用氧化亚铁硫杆菌柱浸的方法对该矿石进行了生物浸出并研究了浸出动力学. 基于不同粒级矿石,考察了粒级对铜浸出速率和浸出率的影响,并对浸出率与收缩核模型中的控制方程进行了拟合,确定了浸出过程的控速环节. 试验结果表明,铜的浸出速率和浸出率随粒级的减小而增加. 矿石表面形貌的 SEM 表明,浸出过程中矿石表面形成了包含黄钾铁矾的产物层,阻碍了浸出反应的进行. 浸出动力学表明,该矿石的浸出过程符合收缩核模型,且浸出应主要受固体产物层内扩散控制.

关 键 词: 硫化铜矿石;氧化亚铁硫杆菌;粒级;生物浸出动力学;控速机理
中图分类号: TF 18 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2019)10-1491-05

Kinetics of Bioleaching for Copper Sulfide Ore with Different Grade

JIANG Liang-you, WEI De-zhou, LIU Kai-kai, ZHANG Hao
(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Hao, E-mail: zhanghao66@163.com)

Abstract: The copper-bearing minerals in the copper sulfide ore in the Jiama area of Tibet are mainly composed of secondary copper sulfide minerals with low content. The ore was bioleached using the column leaching method of *Thiobacillus ferrooxidans* and the leaching kinetics was studied. For different ore grades, the effects of particle size on copper leaching rate and leaching ratio were investigated. The leaching ratio and the control equation in the shrinkage nucleus model were fitted to determine the speed control link in the leaching process. The test results show that the leaching rate and leaching ratio of copper increase with the decrease of the grain size. The SEM of the surface morphology of the ore indicates that the product layer containing jarosite is formed on the surface of the ore during the leaching process, which hinders the progress of the leaching reaction. The leaching kinetics indicates that the leaching process of the ore is conformed to the shrinkage nucleus model, which is mainly controlled by the diffusion within the solid product layer.

Key words: copper sulfide ore; *Thiobacillus ferrooxidans*; particle size; bioleaching kinetics; rate-controlling mechanism

资源的微生物处理(又称微生物浸出、生物冶金)是利用微生物作用释放矿石中有用金属的技术,具有生产工艺简单、成本低廉、无污染等优点,常用于处理难选、低品位矿石. 金属铜作为重要的有色金属,在国民经济和国防建设中具有重要的战略地位,目前世界上约 25% 铜的生产应用了微生物处理技术^[1-2].

微生物浸矿过程本身是液相和固相的反应,涉及到传质和离子交换. 对于某一个浸出过程而言,重要的不仅仅是浸出过程的方向和浸出率的最大值,从生产实际考虑,只有足够快的浸出速率才具有实用价值^[3-7]. 但是,采用微生物技术浸出

低品位矿石往往存在浸出效率低、周期长等问题^[8-13]. 本研究针对西藏甲玛低品位硫化铜矿石柱浸过程的浸出动力学模型进行研究, 确定浸出的关键控速步骤, 旨在提高低品位硫化铜矿的浸出速率和浸出率, 从而促进低品位矿石的开发利用.

1 材料和方法

1.1 试验试样

试验所用的低品位硫化铜矿石取自西藏甲玛华泰龙矿业公司, 经 PEF125 mm × 250 mm 和 PEF100 mm × 60 mm 破碎机破碎后, 筛分获得 - 15, - 10, - 5 mm 三个粒级的矿样. 矿石主要化学成分如表 1 所示, 其中铜的质量分数仅为 0. 26%, SiO₂ 质量分数达 68. 05%, 除此之外, 矿石中还含有少量的 K₂O, MgO, Na₂O, CaO 等碱性脉石矿物. 矿石的 X 射线衍射分析(XRD)结果如图 1 所示, 矿石中含铜矿物主要为辉铜矿, 其次为赤铜矿、斜蓝铜矾和假孔雀石, 脉石矿物主要为石英.

表 1 矿样主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical composition of ore(mass fraction)

						%
Cu	Fe	S	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
0. 26	3. 54	3. 58	68. 05	1. 14	1. 08	13. 61

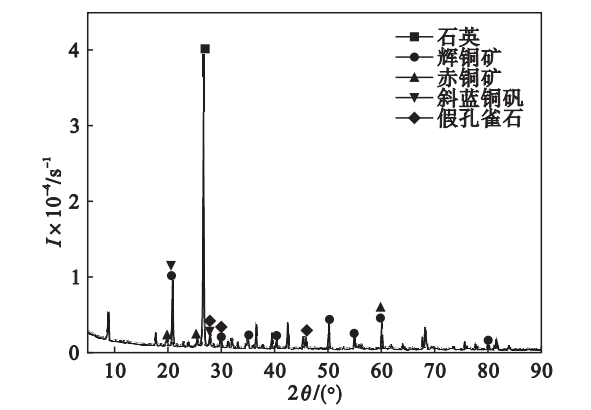


图 1 矿样 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD pattern of ore

1.2 微生物和培养基

试验所用微生物是从西藏甲玛铜矿矿坑水中分离, 经多代转接培养, 获得以氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*) 为主的混合菌株.

试验采用 9 K 培养基, 配制方法: 将 3. 0 g (NH₄)₂SO₄, 0. 1 g KCl, 0. 5 g K₂HPO₄, 0. 5 g

MgSO₄ · 7H₂O 和 0. 01 g Ca(NO₃)₂ 加入 700 mL 蒸馏水中, 获得基础盐溶液; 把 44. 2 g FeSO₄ · 7H₂O 溶于 300 mL 蒸馏水中, 调节 pH 至 1. 6, 获得亚铁溶液; 基础盐溶液在 0. 1 MPa, 120 ℃ 下灭菌, 亚铁溶液经滤膜过滤去除杂质, 在使用前把两种溶液混合.

1.3 柱浸试验

柱浸试验是在自制有机玻璃柱及相关试验装置中进行. 试验装置包括有机玻璃柱、浸出液收集槽、恒流泵等组成部分. 柱浸装置示意图如图 2 所示.

浸出试验在室温条件下进行, 首先将 1 kg 矿石装入玻璃柱中, 用硫酸将 5 L 浸出剂(微生物菌体积分数固定在 10%) 的 pH 调为 2, 于柱体上部喷淋酸性菌液, 并于下方收集槽中收集浸出液, 采用恒流泵将收集的浸出液输送至浸矿柱顶部进行循环. 浸出过程中, 定期取样测定浸出液中 Cu²⁺ 浓度, 取样后补加无铁 9 K 培养基.

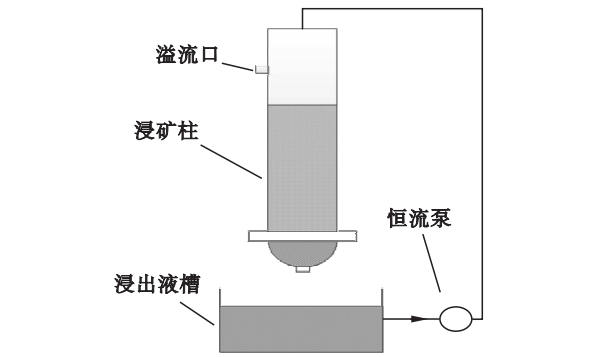


图 2 柱浸试验装置示意图
Fig. 2 Schematic diagram of column bioleaching

2 结果与讨论

2.1 矿石粒度对柱浸效果的影响

为探究矿石粒度对氧化亚铁硫杆菌浸出低品位硫化铜矿石的影响, 系统研究了 - 15, - 10, - 5 mm 粒级矿石的微生物浸出效果. 浸出率 X 和浸出速率 v 是研究浸出动力学的基础指标和衡量浸出效果的重要数据, 其计算公式为

$$X = V\rho \times 100\% / mw, \tag{1}$$

$$v = (\rho_1 - \rho_0) / (t_1 - t_0). \tag{2}$$

其中: V 为浸出液的体积, L; ρ 为浸出液中 Cu²⁺ 质量浓度, g/L; m 为浸出液中矿石质量, g; w 为矿石中 Cu 的质量分数, %; t_0, t_1 为相邻检测时间, d; ρ_0, ρ_1 为对应相邻检测时间的 Cu²⁺ 质量浓度, g/L.

不同粒级低品位硫化铜矿石的浸出速率 v 与

浸出率 X 随时间变化关系如图 3 和图 4 所示。

由图 3 和图 4 可知：浸出初期，三种粒级矿石浸出速率均比较大，浸出液充分润湿矿石表面并相互发生化学作用，浸出率呈直线增长。矿石颗粒的粒径越小，与浸出液接触的比表面积越大，所以浸出初期粒级小的矿石浸出效果最好。随着浸出反应的进行，矿石颗粒不断溶解，固体颗粒变细且发生泥化，浸出液渗透速率减小了，与此同时，微生物氧化生成的 Fe^{3+} 不断发生水解反应生成一些含铁沉淀物，覆盖在矿石颗粒表面，阻碍细菌和矿石的接触反应，故浸出率增幅减缓，呈现缓慢增加，直到最后达到浸出终点。其中， -5 mm 粒级矿石的浸出率最大为 13.5% ， -10 mm 和 -15 mm 粒级矿石的浸出率分别为 11.7% ， 7.02% 。

取浸出前后低品位硫化铜矿石进行扫描电镜 (SEM) 观察，探究矿石表面形貌变化，结果如图 5 所示。

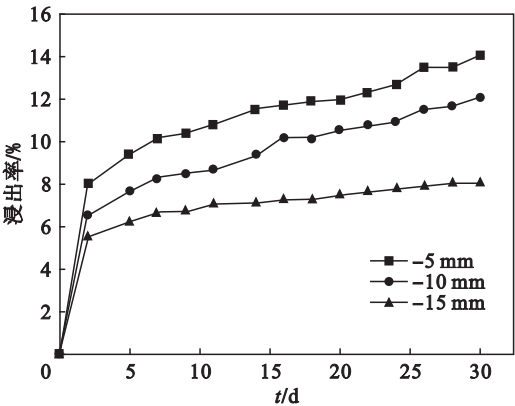


图 3 不同浸出时间下铜的浸出率
Fig. 3 Leaching ratios of copper at different leaching time

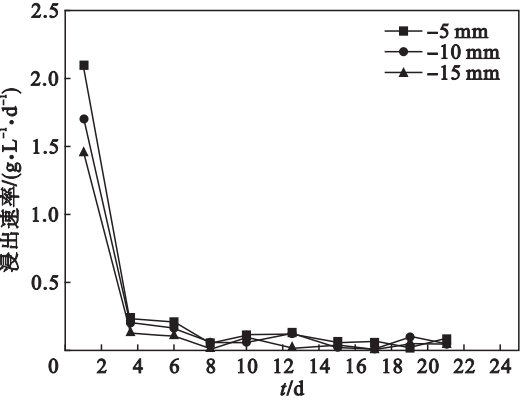


图 4 不同浸出时间下铜的浸出速率
Fig. 4 Leaching rates of copper at different leaching time

由图 5 可知：与原矿表面相比，浸出后矿石表面变得凹凸不平、疏松多孔，浸出反应生成一层固

体膜附着在矿石表面。由图 6 中 EDS 能谱得出，固体膜主要含有 O、Si、Al、K 等元素，推测黄钾铁矾为主要成分。黄钾铁矾阻碍了硫酸和金属离子在界面的扩散，影响了矿石生物浸出速率。由固-液反应动力学原理可知，矿石生物浸出速率受固体产物层的扩散控制，即内扩散控制。

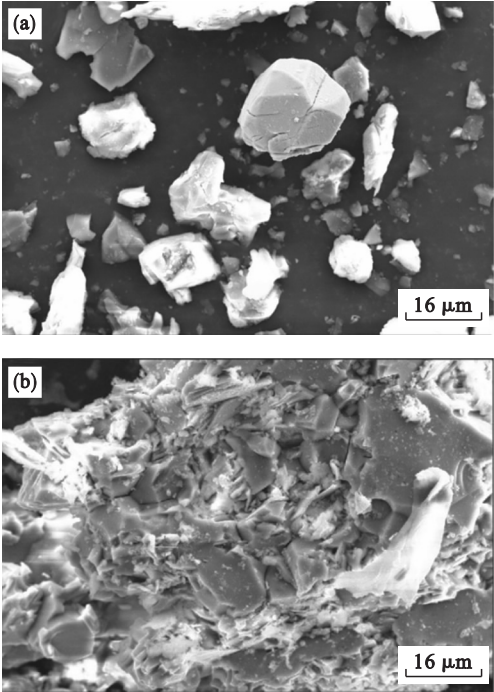


图 5 浸出前后矿石的表面形貌
Fig. 5 Morphologies of ore before and after leaching
(a)—浸出前；(b)—浸出后。

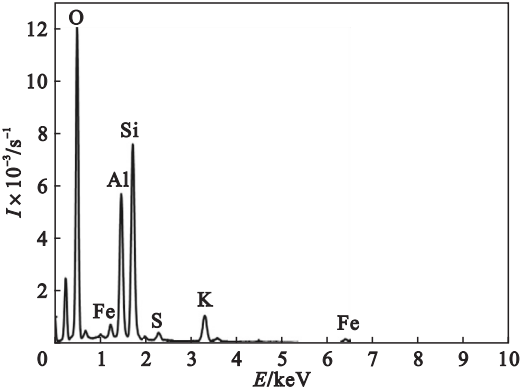
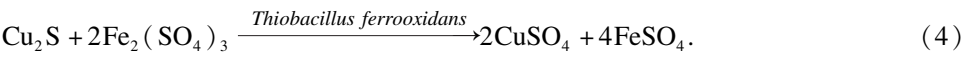
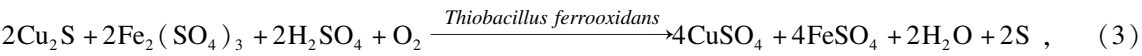


图 6 浸出后矿石表面元素的 EDS 能谱分析
Fig. 6 EDS analysis of ore after leaching

2.2 浸出动力学分析

微生物浸出矿石中金属铜的过程，实际上是固相与液相之间相互作用进行传质的过程。以辉铜矿为例，其在微生物浸出过程的化学反应如式 (3) 和式 (4) 所示。



在浸出过程中,矿石的浸出反应速度较慢,且浸出后矿样表面形成固体膜,浸出效率主要由内扩散、界面化学反应及二者联合作用决定,速度最慢的环节决定了浸出反应的速率及浸出效果,该浸出过程符合“收缩核模型”. 化学反应控制动力学方程式、内扩散控制动力学方程式、内扩散和化学反应联合作用控制动力学方程式分别为

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_1 t \quad , \quad (5)$$

$$1 - 2/3X - (1 - X)^{2/3} = k_2 t \quad , \quad (6)$$

$$\ln(1 - X)/3 + (1 - X)^{-1/3} - 1 = k_3 t \quad . \quad (7)$$

式中: k_1 为受化学反应控制时的反应速率; k_2 为受内扩散控制时的反应速率; k_3 为受内扩散和化学反应联合作用时的反应速率; t 为浸出时间.

将生物浸出不同粒级矿石的铜浸出率随时间变化的数据代入方程(5)~(7)中,以得出数值为纵坐标,时间为横坐标,绘制出曲线得到拟合方程,求出化学反应速率 k 值和相关系数 R^2 ,通过 R^2 确定模型与动力学浸出数据的相关性,拟合结果如图 7 所示. 不同条件下各反应速率和相关系数 R^2 如表 2 所示. 由图 7 和表 2 可知:综合不同作用模型的三种粒级矿石浸出的拟合曲线,内扩散控制模型的反应速率最小,同时内扩散控制模型的相关系数大于化学反应控制模型和联合作用模型的相关系数,故固体产物层的内扩散控制为矿石浸出的主要控速步骤,是影响浸出过程的关键环节. 因此,提高该矿石的生物浸出效率,应首先考虑降低或消除固体产物层的影响.

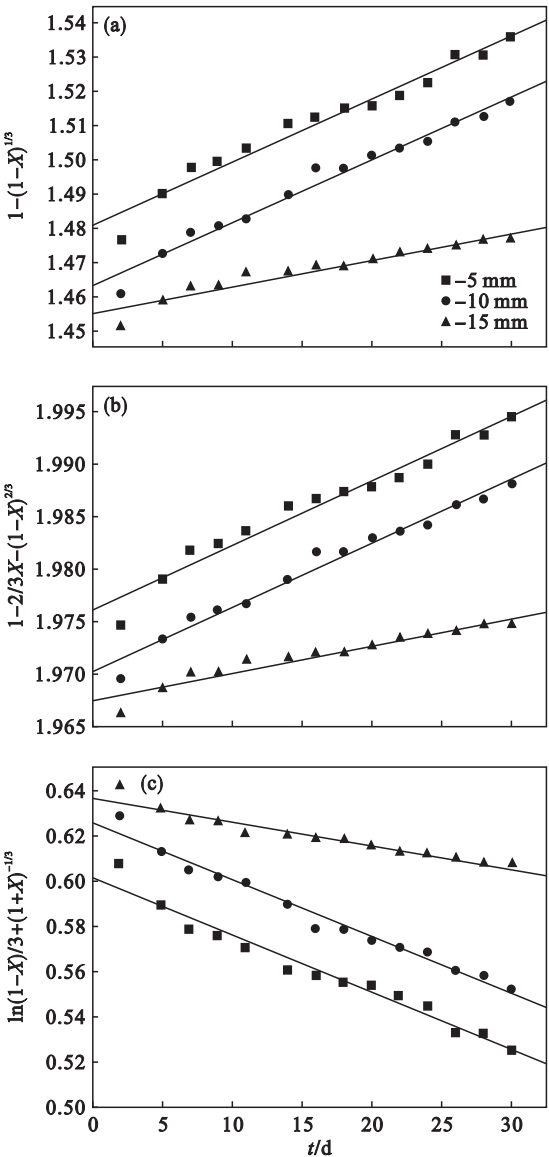


图 7 矿石浸出拟合曲线
Fig. 7 Fitting curves of ore leaching
(a)—化学反应控制模型; (b)—内扩散控制模型;
(c)—联合控制模型.

表 2 不同粒级动力学模型的相关系数 R^2						
Table 2 Correlation coefficient R^2 of kinetics models for different grades						
矿石粒级/mm	化学反应控制模型		内扩散控制模型		联合控制模型	
	$1 - (1 - X)^{1/3} = k_1 t$		$1 - 2/3X - (1 - X)^{2/3} = k_2 t$		$\ln(1 - X)/3 + (1 - X)^{-1/3} - 1 = k_3 t$	
	k_1	R^2	k_2	R^2	k_3	R^2
-5	0.001 84	0.981 58	0.000 614	0.981 58	0.002 53	0.980 93
-10	0.001 84	0.988 33	0.000 612	0.989 69	0.002 51	0.988 60
-15	0.000 78	0.963 49	0.000 259	0.964 01	0.001 05	0.963 80

3 结 论

- 1) 西藏甲玛低品位硫化铜矿石中铜的质量分数较低,为 0.26%。含铜矿物主要有辉铜矿、赤铜矿等次生硫化矿,不同粒级矿石的生物浸出效果不同,粒度越细浸出速率和浸出率越高。
- 2) 甲玛低品位硫化铜矿石的生物浸出动力学符合收缩核模型,浸出过程中受固体产物层的内扩散控制。提高该矿石的生物浸出率,实现生物浸出该矿石的高效工业化生产,关键在于弱化或消除浸出过程中产生的固体钝化层。

参考文献：

[1] Ilankoon I M S K, Tang Y, Ghorbani Y, et al. The current state and future directions of percolation leaching in the Chinese mining industry: challenges and opportunities [J]. *Minerals Engineering*, 2018, 125 : 206 – 222.

[2] Yin S, Wang L, Kabwe E, et al. Copper bioleaching in China: review and prospect [J]. *Minerals*, 2018, 8 (1) : 1 – 26.

[3] Ranjbar M, Fazaelipoor M, Schaffie M, et al. Kinetic analysis of copper sulfide (chalcopyrite) dissolution by moderately thermophilic bacteria [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2017, 38 (5) : 292 – 297.

[4] Noei S B, Sheibani S, Rashchi F, et al. Kinetic modeling of copper bioleaching from low-grade ore from the Shahr Babak copper complex [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2017, 38 (5) : 611 – 620.

[5] Dong Y, Lin H, Xu X, et al. Comparative study on the bioleaching, biosorption and passivation of copper sulfide minerals [J]. *International Biodeterioration and*

Biodegradation, 2013, 84 : 29 – 34.

[6] 胡凯建. 复杂氧化铜矿碱性浸矿菌种的选育及浸出规律研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2017.

(Hu Kai-jian. Study on breeding of alkalophilic bacteria for bioleaching of complex oxidized copper ore and leaching mechanism [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017.)

[7] 代宗, 方建军, 尧章伟, 等. 某难处理氧化铜矿酸浸实验及动力学分析 [J]. 硅酸盐通报, 2018, 37 (8) : 2361 – 2366.

(Dai Zong, Fang Jian-jun, Yao Zhang-wei, et al. Leaching kinetic of copper oxide ore in sulphuric acid [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37 (8) : 2361 – 2366.)

[8] Mazuelos A, Garcia-Tinajero C, Romero R, et al. Oxygen solubility in copper bioleaching solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 167 (1) : 1 – 7.

[9] Ma L, Wang X, Tao J, et al. Bioleaching of the mixed oxide-sulfide copper ore by artificial indigenous and exogenous microbial community [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169 (1) : 41 – 46.

[10] Wu Z, Zou L, Chen J, et al. Column bioleaching characteristic of copper and iron from Zijinshan sulfide ores by acid mine drainage [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 149 : 18 – 24.

[11] Wang J, Zhu S, Zhang Y, et al. Bioleaching of low-grade copper sulfide ores by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* [J]. *Journal of Central South University*, 2014, 21 (2) : 728 – 734.

[12] Dong Y, Lin H, Xu X, et al. Bioleaching of different copper sulfides by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and its adsorption on minerals [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 140 (1) : 42 – 47.

[13] 尹升华, 王雷鸣, 潘晨阳, 等. 次生硫化铜矿微生物浸出实验 [J]. 工程科学学报, 2017, 39 (10) : 1498 – 1506.

(Yin Sheng-hua, Wang Lei-ming, Pan Chen-yang, et al. Secondary copper sulfide bioleaching experiments [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2017, 39 (10) : 1498 – 1506.)



(上接第 1490 页)

[8] Feng C J, Tsai C C, Ma C Y, et al. Integrating cost-effective microbial fuel cells and energy-efficient capacitive deionization for advanced domestic wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330 : 1 – 10.

[9] Lee K S, Cho Y, Choo K Y, et al. Membrane-spacer assembly for flow-electrode capacitive deionization [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 433 : 437 – 442.

[10] 赵研, 胡筱敏, 姜彬慧, 等. 类超级电容活性炭的电容去离子除盐性能 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2013, 34 (5) : 727 – 730.

(Zhao Yan, Hu Xiao-min, Jiang Bin-hui, et al. Performance of capacitive deionization in saline water by like-super capacitance activated carbon [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2013, 34 (5) : 727 – 730.)