

## 表面活性剂对钴矿石生物浸出的影响

刘 伟, 杨洪英, 佟琳琳, 金哲男  
(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 研究了表面活性剂 Tween-20, Tween-80 与 RB-1181 对钴矿石生物浸出的影响. 研究结果表明: 添加表面活性剂使溶液与矿物的接触角显著减小, 溶液对矿物表面的润湿作用增强; 当质量浓度小于 0.25 g/L 时, 表面活性剂对细菌的生长没有不利影响, 添加表面活性剂试样与空白试样的亚铁离子均在 72 h 内被氧化完全; 添加表面活性剂能够改变中间产物 S 的表面性质, 促进细菌对 S 的氧化, 加速矿物表面钝化层的溶解. 进而矿物溶解加速, 金属浸出率提高. 在矿浆质量分数为 10%, 浸出温度为 45 °C, 转速为 180 r/min 的条件下, 加入表面活性剂后, 钴浸出率可提高 34% 以上, 铜浸出率提高 15% 以上, 强化效果显著.

**关 键 词:** 表面活性剂; 生物浸出; 催化; 钴矿石; 硫铜钴矿

中图分类号: TF 18 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2015)06-0814-05

## Catalytic Effects of Surfactants on the Cobalt Ore Bioleaching

LIU Wei, YANG Hong-ying, TONG Lin-lin, JIN Zhe-nan

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YANG Hong-ying, E-mail: yanghy@smm.neu.edu.cn)

**Abstract:** The effects of Tween-20, Tween-80 and RB-1181 surfactants on the bioleaching of cobalt ore were investigated. The results showed when the surfactant was employed, the contact angle between the solution and mineral was significantly decreased and the wetting action of the solution to the surface of ores increased. In addition, there were not negative effects on the growth of bacteria in the presence of appropriate concentrations of surfactants with the mass concentration of 0.25 g/L, and the oxidation rates of ferrous ions were the same which were fully oxidized within 72 hrs with or without surfactants. When surfactants were added, the surface properties of the intermediate product element sulfur were changed and the dispersion of surface passivation element sulfur was enhanced, thus the oxidation of element sulfur by bacteria was improved. As a result, the dissolution of the cobalt ore was accelerated, and the leaching efficiencies of metals were improved. In the presence of surfactants, the leaching efficiency of cobalt increased by approximately 34%, and that of copper increased by approximately 15% under the condition with ore pulp concentration of 10%, leaching temperature of 45 °C and the rotation rate of 180 r/min.

**Key words:** surfactant; bioleaching; catalytic effect; cobalt ore; carrollite

在生物浸出过程中, 由于氧化剂与细菌存在于溶浸液中, 溶浸液与矿物的接触、润湿和渗透是影响生物浸矿速率的一个关键因素. 矿物表面性质、溶浸液自身的表面张力在一定程度上阻碍溶浸液与矿物的接触, 降低浸出速率<sup>[1]</sup>. 为了解决这一问题, 研究者们考虑加入表面活性剂. 表面活性剂具有特殊的双亲结构, 易于吸附、定向于物质

界面上, 从而降低表面张力, 增强物质界面的渗透性、润湿性. 添加表面活性剂可以改变矿物表面性质, 降低界面张力, 增强矿物的亲水性<sup>[2]</sup>. 促进中间产物 S 在矿物表面的分散<sup>[3]</sup>, 有利于细菌在 S 颗粒表面上的吸附, 进而加速矿物表面的元素硫层的氧化溶解<sup>[4]</sup>. 研究结果<sup>[5-7]</sup>表明添加适量的表面活性剂可以提高硫颗粒的亲水性, 增强细菌

收稿日期: 2014-05-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174062, 51374066, 51304047); 国家高技术研究发展计划项目(2012AA061501); 国家科技支撑计划项目(2012BAE06B05).

作者简介: 刘 伟(1978-), 男, 吉林通化人, 东北大学博士研究生; 杨洪英(1960-), 女, 河北张家口人, 东北大学教授, 博士生导师.

在硫颗粒表面的吸附,促进细菌氧化矿物表面的元素硫层,金属浸出率大大提高。

本研究以国外某矿山的钴矿石为研究对象,在浸出过程中添加表面活性剂 Tween-20, Tween-80 和 RB-1181,考察这三种表面活性剂对细菌生长及钴矿石生物浸出的影响,探讨利用表面活性剂强化钴矿物生物浸出的可行性。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料

1) 矿样与表面活性剂. 本研究所用矿样为国外某矿山选矿过程中的中间产品,其主要元素含量见表1. 含钴矿物为硫铜钴矿. 矿样用球磨机细磨至粒度小于 38  $\mu\text{m}$  的颗粒占 80%, 备用. 表面活性剂 Tween-20 与 Tween-80 购自天津市大茂化学试剂厂, RB-1181 为非离子型有机硅改性聚硅氧烷活性剂, 购自广州雷邦化工有限公司。

表1 矿石中主要元素含量(质量分数)  
Table 1 Contents of main elements of the ore (mass fraction) %

Cu	Co	Fe	S	Ca	Mg
1.05	1.63	12.4	15.00	1.78	3.97

2) 菌种与培养基. 本研究所用菌种为 ZY101 菌, 培养基采用 9K 培养基<sup>[8]</sup>。

3) 试验设备与仪器. HZQ-QX 型恒温振荡箱(哈尔滨东联电子技术开发有限公司), YS2 生物显微镜(日本尼康), TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), JC2000D 接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司), ESCALAB250 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo VG 公司)等。

### 1.2 试验方法

1) 表面活性剂对细菌生长的影响. 向 4 个盛有 190 mL 培养基与 10 mL 菌液(接种量为 5%)的锥形瓶中加入表面活性剂, 质量浓度分别为 0, 0.10, 0.25, 0.50 g/L. 调节初始 pH 值为 1.5, 在温度为 45  $^{\circ}\text{C}$ , 转速为 180 r/min 的恒温振荡箱中进行培养, 定时监测溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度与细菌浓度, 考察表面活性剂对细菌生长的影响. 亚铁离子浓度采用重铬酸钾滴定法测定, 细菌浓度采用直接计数法测定。

2) 表面活性剂对钴矿石生物浸出的影响. 向 4 个盛有 200 mL 培养至稳定初期的菌液的锥形瓶中分别加入 20 g 矿样及表面活性剂. 表面活性

剂的质量浓度分别为 0, 0.10, 0.25, 0.50 g/L. 调节矿浆的初始 pH 值为 1.5, 在温度为 45  $^{\circ}\text{C}$ , 转速为 180 r/min 的恒温振荡箱中进行浸出. 定时监测溶浸液中  $\text{Co}^{2+}$  浓度, 考察表面活性剂对钴矿石生物浸出的影响.  $\text{Co}^{2+}$  浓度采用亚硝基 R 盐分光光度法进行测量,  $\text{Cu}^{2+}$  浓度利用原子吸收分光光度计测定. 金属浸出率计算公式为

$$\text{金属浸出率} = \frac{C_{\text{Me}} \times V}{m \times w_{\text{Me}}} \times 100\%$$

式中:  $C_{\text{Me}}$  为溶浸液中金属离子浓度;  $V$  为溶浸液体积;  $m$  为矿石质量;  $w_{\text{Me}}$  为矿石中金属质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面活性剂对溶液与矿物表面接触角的影响

图1所示为添加不同表面活性剂对溶液与矿物表面接触角的影响, 表面活性剂的质量浓度为 0.1 g/L. 经过测量, 接触角分别为 65.21  $^{\circ}$  (无表面活性剂)、41.75  $^{\circ}$  (添加 Tween-20)、45.27  $^{\circ}$  (添加 Tween-80)、52.75  $^{\circ}$  (添加 RB-1181). 可见添加表面活性剂后, 溶液表面张力降低, 溶液与矿物表面的接触角显著减小. 吴爱祥等<sup>[1]</sup>研究指出, 溶浸液与矿物表面的接触角减小, 可提高矿物表面的润湿性、渗透性, 有利于溶浸液在矿石表面的铺展及在矿石裂隙间的渗透. 同时减小矿石表面的液膜厚度, 加快传质过程和对流扩散过程, 从而加快矿物溶解反应速率, 金属浸出率提高. 此外, 经过对比发现, 添加 Tween-20 与 Tween-80 对降低溶液的表面张力和固-液界面张力的效果要优于添加 RB-1181。

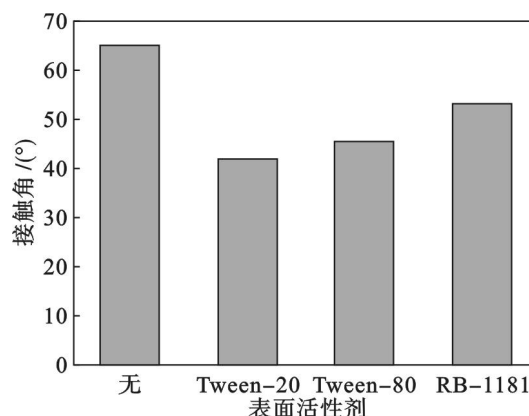


图1 表面活性剂对溶液与矿物接触角的影响

Fig. 1 Effects of the surfactants on the contact angle between the solution and mineral

### 2.2 表面活性剂对细菌生长的影响

图2所示为添加不同质量浓度表面活性剂对

细菌氧化  $\text{Fe}^{2+}$  的影响. 由图 2a 可见, 当表面活性剂 Tween-20 的质量浓度小于 0.25 g/L 时, 添加表面活性剂试样与未添加试样的亚铁离子氧化速率基本一致, 72 h 内全部被氧化成三价铁离子. 但随着质量浓度的升高, 亚铁离子氧化速率开始下降, 当质量浓度达到 0.50 g/L 时, 96 h 后溶液中的亚铁离子浓度仍为 5.83 g/L. 表 2 为培养 96 h 后溶液中的细菌浓度. 当质量浓度为 0.1, 0.25 g/L 时, 溶液中的细菌浓度与未添加表面活性剂试样的细菌浓度十分接近, 而添加 0.5 g/L 表面活性剂试样的细菌浓度仅为  $2.4 \times 10^7$  cfu/mL. 可见, 添加适当浓度的表面活性剂对细菌的生长没有不

利影响, 但添加浓度过高则会对细菌的生长产生抑制作用. 表面活性剂 Tween-80 和 RB-1181 对细菌生长的影响与 Tween-20 相同, 如图 2b, 2c 所示. Peng 等<sup>[6]</sup> 研究了单质 S 存在情况下 Tween-80 对氧化亚铁硫杆菌生长的影响, 当表面活性剂质量浓度小于 0.1 g/L 时, 由于元素 S 的氧化得到强化, 细菌的生长被促进. 而当表面活性剂质量浓度高于 1 g/L 时, 细菌的生长被严重抑制. Zhang 等<sup>[9]</sup> 在研究 Tween-80 与异丁基纳黄药对 *Acidithiobacillus albertensis* BY-05 细菌的生长和硫氧化能力的影响时, 也得出表面活性剂浓度过高会对细菌的生长产生抑制作用.

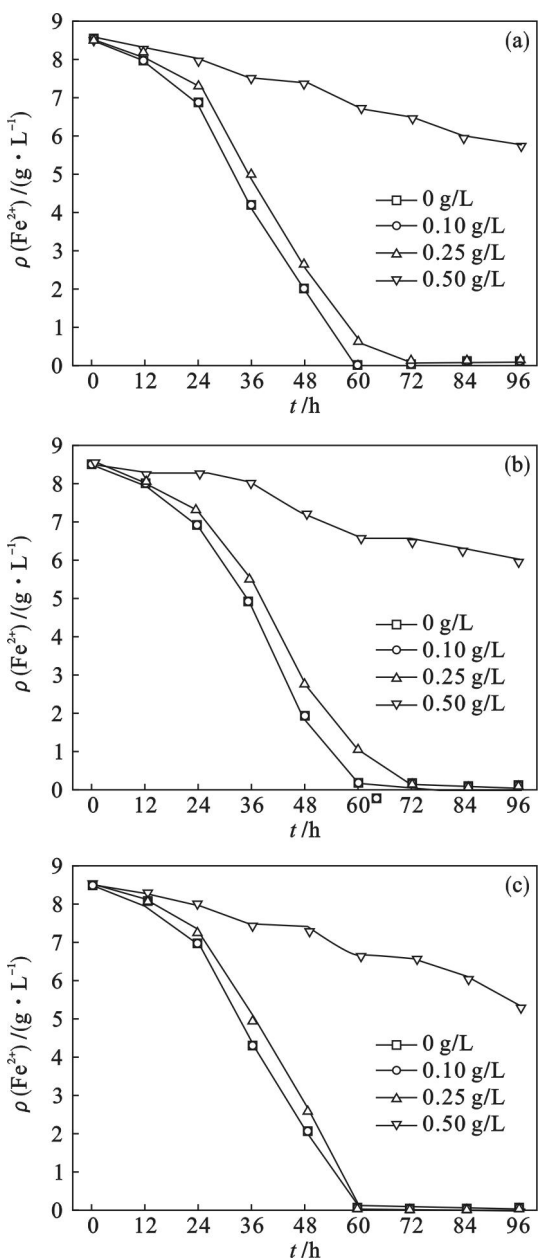


图2 表面活性剂对细菌氧化  $\text{Fe}^{2+}$  的影响  
Fig. 2 Effects of the surfactants on  $\text{Fe}^{2+}$  oxidation by bacteria

(a)—Tween-20; (b)—Tween-80; (c)—RB-1181.

表2 溶液中细菌浓度  $\times 10^{-7}$   
Table 2 The bacteria concentrations of the liquid  $\times 10^{-7}$  cfu/mL

表面活性剂	表面活性剂质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )			
	0	0.10	0.25	0.50
Tween-20	26.8	26.5	24.3	2.4
Tween-80	26.8	27.8	26.4	2.9
RB-1181	26.8	27.5	25.6	2.2

2.3 表面活性剂对钴矿石生物浸出的影响

表面活性剂对钴矿石生物浸出的影响如表 3 所示. 在 Tween-20 对钴矿石生物浸出的影响试验中, 浸出 15 d, 钴浸出率分别为 57.6%, 92.4%, 84.4% 与 16.8%, 铜浸出率分别为 48.6%, 64.3%, 62.9% 与 15.6%. 可见, 添加表面活性剂 Tween-20 能够强化钴矿石的生物浸出, 提高金属钴、铜的浸出率. 当质量浓度为 0.10 g/L 时, 钴浸出率提高 34.8%, 铜浸出率提高 15.7%, 强化效果显著. 图 3 所示为纯硫铜钴矿生物浸出 96 h 后表面 S 2p 的 XPS 光谱. S 2p 谱图中 4 个拟合峰对应的结合能分别为 161.606, 162.783, 166.869 和 168.303 eV. 其中结合能为 161.606 和 162.783 eV 的拟合峰对应的是  $\text{S}^0$ , 说明在生物浸出过程中硫铜钴矿表面有元素 S 生成. 元素 S 与黄钾铁矾等产物会在矿物表面形成一层钝化层, 阻碍矿物的进一步氧化溶解, 降低反应动力学<sup>[10-11]</sup>. 添加表面活性剂可以增强硫颗粒的亲水性, 促进 S 颗粒在矿物表面的分散<sup>[3]</sup>, 有利于细菌在 S 颗粒表面的吸附, 促进细菌对 S 的氧化, 加速钝化层的氧化溶解. 矿物氧化溶解加速, 金属浸出率提高<sup>[5-7]</sup>.

但是随着质量浓度的增加, 强化效果开始减弱. 当质量浓度为 0.5 g/L 时, 钴矿石的浸出反而受到抑制, 钴、铜浸出率最多仅为 16.8% 和

15.6%, 远低于空白试样的金属浸出率. 通过生物显微镜观察发现, 矿浆中的细菌大量死亡, 溶液中细菌浓度仅为  $6.3 \times 10^5$  cfu/mL. 可见添加浓度过

高会抑制细菌的生长, 进而钴矿石的氧化溶解速率降低, 金属浸出率很低, 这与表面活性剂对细菌生长影响实验的结果相符.

表 3 表面活性剂对钴矿石生物浸出的影响  
Table 3 Effects of the surfactants on the cobalt ore bioleaching %

表面活性剂	浸出率	表面活性剂质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )			
		0	0.10	0.25	0.50
Tween-20	钴	57.6	92.4	84.4	16.8
	铜	48.6	64.3	62.9	15.6
Tween-80	钴	57.6	93.2	82.6	17.4
	铜	48.6	65.7	58.1	14.8
RB-1181	钴	57.6	69.5	92.3	9.4
	铜	48.6	54.6	63.8	12.3

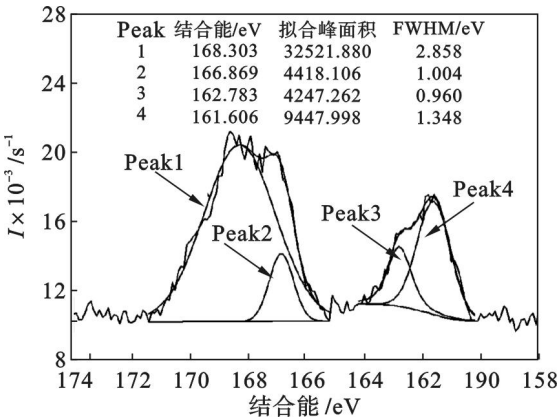


图 3 硫铜钴矿生物浸出 96 h 后表面 S 2p 光谱  
Fig. 3 S 2p spectrum of carrollite surface after bioleaching for 96 h

表面活性剂 Tween-80 对钴矿石生物浸出的影响与 Tween-20 具有相同的趋势. 添加 0.10 g/L 的 Tween-80 时, 钴浸出率提高 35.6%, 铜浸出率提高 17.1%. RB-1181 对钴矿石生物浸出的影响与 Tween-20 稍有不同, 其质量浓度为 0.25 g/L 时催化效果最佳, 钴浸出率提高 34.7%, 铜浸出率提高 15.2%. 可见这三种表面活性剂均能够强化钴矿石的生物浸出, 提高金属钴、铜浸出率. Tween-20 和 Tween-80 强化钴矿石生物浸出的效果要优于 RB-1181. 添加 0.25 g/L 的 RB-1181 可使钴浸出率提高 34.7%, 但生产成本增加. 因此利用表面活性剂强化钴矿石生物浸出时, 优先选择 Tween-20 或 Tween-80.

3 结 论

1) 添加表面活性剂可以降低溶液表面张力

和固-液界面张力, 降低溶液与矿物表面的接触角, 促进溶液在矿石表面的润湿作用, 增强细菌和氧化剂与矿物的接触, 有利于矿物的氧化溶解. Tween-20 与 Tween-80 降低溶液表面张力和固-液界面张力的效果要优于 RB-1181.

2) 当表面活性剂的质量浓度小于 0.25 g/L 时对细菌的生长没有不利影响, 添加表面活性剂试样与空白试样的亚铁离子氧化速率基本一致. 但是浓度继续增加, 则对细菌的生长产生抑制作用, 亚铁离子氧化速率迅速下降.

3) 三种表面活性剂均能强化钴矿石生物浸出, 提高金属钴、铜浸出率. Tween-20 和 Tween-80 的催化效果优于 RB-1181, 因此可优先选择 Tween-20 或 Tween-80 进行强化钴矿石生物浸出.

参考文献:

[1] 吴爱祥, 艾纯明, 王贻明, 等. 表面活性剂强化铜矿石浸出[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(6): 709-713.  
(Wu Ai-xiang, Ai Chun-ming, Wang Yi-ming, et al. Surfactant accelerating leaching of copper ores[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2013, 35(6): 709-713.)

[2] 龚文琪, 张晓峥, 刘艳菊, 等. 表面活性剂对嗜酸氧化硫杆菌浸磷的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(1): 60-64.  
(Gong Wen-qi, Zhang Xiao-zheng, Liu Yan-ju, et al. Influence of surfactants on leaching of phosphate ore with Acidithiobacillus thiooxidans[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2007, 38(1): 60-64.)

[3] Owusu G, Dreisinger D B, Ernest P. Effect of surfactants on zinc and iron dissolution rates during oxidative leaching of sphalerite[J]. Hydrometallurgy, 1995, 38: 315-324.

[4] Pich Otero A, Curutchet G, Donati E, et al. Action of Thiobacillus thiooxidans on sulphur in the presence of a



surfactant agent and its application in the indirect dissolution of phosphorus [J]. *Process Biochemistry*, 1995, 30 (8): 747–750.

- [5] Lan Z Y, Hu Y H, Qin W Q. Effect of surfactant OPD on the bioleaching of marmatite [J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22: 10–13.
- [6] Peng A A, Liu H C, Nie Z Y, et al. Effect of surfactant Tween-80 on sulfur oxidation and expression of sulfur metabolism relevant genes of *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22: 3147–3155.
- [7] Behera S K, Sukla L B. Microbial extraction of nickel from chromite overburdens in the presence of surfactant [J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22: 2840–2845.
- [8] 刘伟, 杨洪英, 刘媛媛, 等. 含钴矿石摇瓶生物浸出比较试验的研究[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2013, 34 (11):

1606–1609.

- (Liu Wei, Yang Hong-ying, Liu Yuan-yuan, et al. Comparison of the bioleaching and chemical leaching of cobaltiferous ores [J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2013, 34 (11): 1606–1609.)
- [9] Zhang C G, Xia J L, Zhang R Y, et al. Comparative study on effects of Tween-80 and sodium isobutyl-xanthate on growth and sulfur-oxidizing activities of *Acidithiobacillus albertensis* BY-05 [J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18: 1003–1007.
- [10] Li Y, Kawashima N, Li J, 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.
- [11] Ahmadi A, Schaffie M, Manafi Z, et al. Electrochemical bioleaching of high grade chalcopyrite flotation concentrates in a stirred bioreactor [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104: 99–105.

(上接第 813 页)

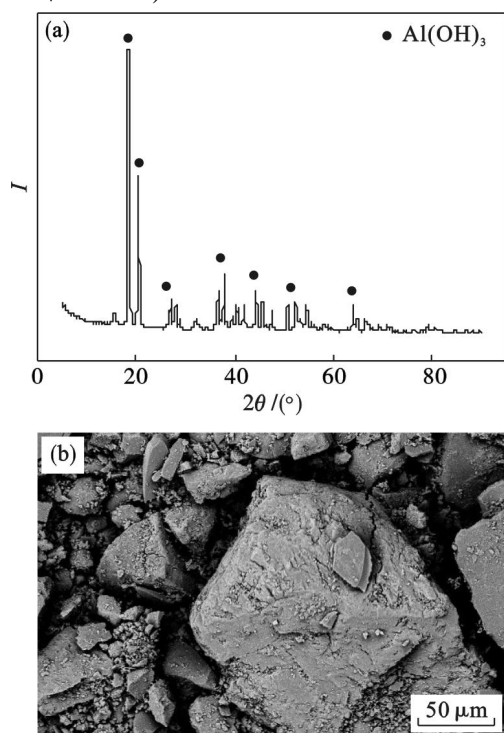


图 4 铝渣的 XRD 图谱和 SEM 照片

Fig. 4 XRD pattern and SEM image of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  slags

(a)—XRD; (b)—SEM.

### 3 结 论

1) 随溶液 pH 值、反应温度和反应时间的增加,除铁率提高,在 95 ℃,终点 pH 值 3.8,反应时间 3.5 h 条件下,除铁率达 98% 以上. 反应温度和反应时间对除铝率影响不大.

2) 黄铵铁矾法和水解法除杂得到黄铵铁矾和

铝渣,可有效去除溶液中 Fe、Al 杂质. 黄铵铁矾为外形规则的粉体颗粒,氢氧化铝渣粒度不均匀.

### 参考文献:

- [1] Li C X, Xu H S, Deng Z G, et al. Pressure leaching of zinc silicate ore in sulfuric acid medium [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20 (5): 918–923.
- [2] He S M, Wang J K, Yan J F. Pressure leaching of synthetic zinc silicate in sulfuric acid medium [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108 (3/4): 171–176.
- [3] 申晓毅, 孙毅, 宋继强, 等. 硫酸铵低温焙烧中低品位氧化锌矿 [J]. *材料研究学报*, 2012, 26 (4): 396–401.  
(Shen Xiao-yi, Sun Yi, Song Ji-qiang, et al. Low grade zinc ore by low temperature roasting using  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2012, 26 (4): 396–401.)
- [4] 王志法, 彭志辉. 氧化锌矿火法炼锌的工艺特点 [J]. *吉首大学学报*, 1992, 13 (6): 116–118.  
(Wang Zhi-fa, Peng Zhi-hui. Characteristic of thermometallurgy of zinc oxide ore [J]. *Journal of Jishou University*, 1992, 13 (6): 116–118.)
- [5] Moradi S, Monhemius A J. Mixed sulphide oxide lead and zinc ores problems and solutions [J]. *Mineral Engineering*, 2011, 24 (10): 1062–1076.
- [6] He S M, Wang J K, Yan J F. Pressure leaching of synthetic zinc silicate in sulfuric acid medium [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108 (3/4): 171–176.
- [7] Xu H S, Wei C, Li C X, et al. Sulfuric acid leaching of zinc silicate ore under pressure [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 105 (1/2): 186–190.
- [8] Feng L Y, Yang X W, Shen Q F, et al. Pelletizing and alkaline leaching of powdery low grade zinc oxide ores [J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 89 (3/4): 305–310.
- [9] Babu M N, Sahu K K, Pandey B D. Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates [J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 64 (2): 119–129.
- [10] 陈家镛, 湿法冶金手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.  
(Chen Jia-yong. Handbook of hydrometallurgy [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2005.)