

# 磁铁矿对氧化亚铁硫杆菌浸出黄铜矿的影响<sup>①</sup>

邓莎<sup>1,2</sup>, 杨佳鑫<sup>1,2</sup>, 龙涛<sup>1,2</sup>, 杨玮<sup>1,2</sup>

(1.西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055; 2.陕西省黄金与资源重点实验室, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 采用开路电位、循环伏安曲线等电化学测试方法, 系统研究了磁铁矿对氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) 微生物浸出黄铜矿的影响。结果表明, 未驯化菌浸出体系中, 黄铜矿浸出率随磁铁矿添加量增大而增大; 细菌驯化后, 细菌活性增强, 当磁铁矿添加量为 0.5 g 时, 铜浸出率可提高 8% 左右; 当磁铁矿添加量大于 0.5 g 时, 浸出过程中生成了黄钾铁矾, 恶化了浸出环境, 铜浸出率仅提升 2% 左右; 在不同浓度  $Fe^{3+}$  体系中, 黄铜矿开路电位始终高于磁铁矿开路电位, 两者间发生伽伐尼作用时, 黄铜矿作阴极, 不利于黄铜矿氧化溶解; 但溶液中  $Fe^{3+}$  可以提高黄铜矿的腐蚀速率, 从而提高黄铜矿浸出率。

**关键词:** 黄铜矿; 磁铁矿; 生物浸出; 细菌驯化; 电化学测试

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.05.023

文章编号: 0253-6099(2023)05-0098-05

## Influence of Magnetite on Bioleaching of Chalcopyrite by *Acidithiobacillus Ferrooxidans*

DENG Sha<sup>1,2</sup>, YANG Jiabin<sup>1,2</sup>, LONG Tao<sup>1,2</sup>, YANG Wei<sup>1,2</sup>

(1. School of Resource Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Gold and Resources, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

**Abstract:** The influence of magnetite on bioleaching of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* was systematically explored by electrochemical tests such as open-circuit potential and cyclic voltammetry. Results show that the leaching rate of chalcopyrite can be increased by increasing the addition of magnetite in the leaching system by undomesticated bacteria. The bacteria after domestication presents enhanced activity. With the addition of magnetite at an amount of 0.5 g, the copper leaching rate can be increased by around 8%. With the addition of magnetite at an amount over 0.5 g, jarosite is generated during the leaching process, which can worsen the leaching environment, leading to the copper leaching rate just up by about 2%. The open circuit potential of chalcopyrite is always higher than that of magnetite in the system with different concentrations of  $Fe^{3+}$ . During the galvanic reaction between chalcopyrite and magnetite, chalcopyrite acts as the cathode, which is not conducive to oxidation and dissolution of chalcopyrite. However,  $Fe^{3+}$  in the solution can increase the corrosion rate of chalcopyrite, leading to an increased leaching rate of chalcopyrite.

**Key words:** chalcopyrite; magnetite; bioleaching; bacterial domestication; electrochemical test

生物湿法炼铜具有环境和经济优势, 被认为是一种很有前景的工艺。黄铜矿因自身晶格能较高, 浸出过程中会生成黄钾铁矾<sup>[1-2]</sup>、多硫化物<sup>[3-4]</sup>等钝化层, 导致其溶解速率慢<sup>[5]</sup>。提高黄铜矿溶解速率是目前黄铜矿生物浸出的难点和重点问题。

磁铁矿是黄铜矿常见的伴生氧化矿<sup>[6]</sup>, 目前鲜有关于磁铁矿影响黄铜矿浸出的研究。磁铁矿-黄铜矿混合

浸出体系较为复杂, 一方面可能涉及中间物质(如辉铜矿、铜蓝、单质硫)的生成与转化, 另一方面, 磁铁矿溶解生成的铁离子会影响体系氧化还原电位, 可能会改变黄铜矿的溶解机制, 也会影响黄铜矿的氧化溶解动力学。本文通过氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, 简称 A F 菌) 浸出体系中磁铁矿-黄铜矿混合矿的浸出实验和电化学测试, 探究磁铁矿对黄铜

① 收稿日期: 2023-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(52004198); 陕西自然科学基金(2020JQ-666)

作者简介: 邓莎(1991—), 女, 陕西咸阳人, 博士, 副教授, 主要从事微生物冶金及矿产资源综合利用研究。

通信作者: 杨玮(1971—), 男, 河南灵宝人, 博士, 教授, 主要从事黄金选冶及矿产资源综合利用研究。

矿物浸出的影响机制,旨在为完善和发展黄铜矿生物浸出基础理论提供依据。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

试验所用黄铜矿取自云南东川,磁铁矿取自湖北大冶。矿样先经手选除杂后,再经高速粉碎机破碎、干筛得 38~74  $\mu\text{m}$  粒级,用于摇瓶浸出试验。矿物化学元素分析结果表明,黄铜矿纯度 98.37%,磁铁矿纯度 96.00%,可用于纯矿物试验。

### 1.2 摇瓶浸出试验

摇瓶浸出试验在 250 mL 锥形瓶中进行,采用 A F 菌作为浸矿细菌,细菌初始浓度为  $3 \times 10^7$  个/mL,浸出液为 100 mL 的 pH=2.0 的无铁 9K 培养基(组成为:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  3 g/L, KCl 0.1 g/L,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0.5 g/L,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5 g/L,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0.01g/L)。用 20% 稀硫酸调节初始 pH 值,实验过程中不再调节 pH 值。锥形瓶中分别加入 1 g 黄铜矿(C)和不同质量的磁铁矿(M),磁铁矿与黄铜矿质量比例记为 M/C。将锥形瓶放在恒温空气浴振荡器中,温度 35  $^\circ\text{C}$ ,转速 170 r/min。浸出试验共进行 27 d,在浸出过程中,每 3 d 检测体系 pH 值和氧化还原电位(vs NHE),并取 1 mL 浸出液用于测量铜离子<sup>[7]</sup>和铁离子浓度<sup>[8]</sup>,取样损失用 pH=2.0 的无铁 9K 培养基补加,蒸发损失用 pH=2.0 的无菌蒸馏

水补加。为增加试验可信度,每组浸出试验重复 3 次。

### 1.3 电化学试验

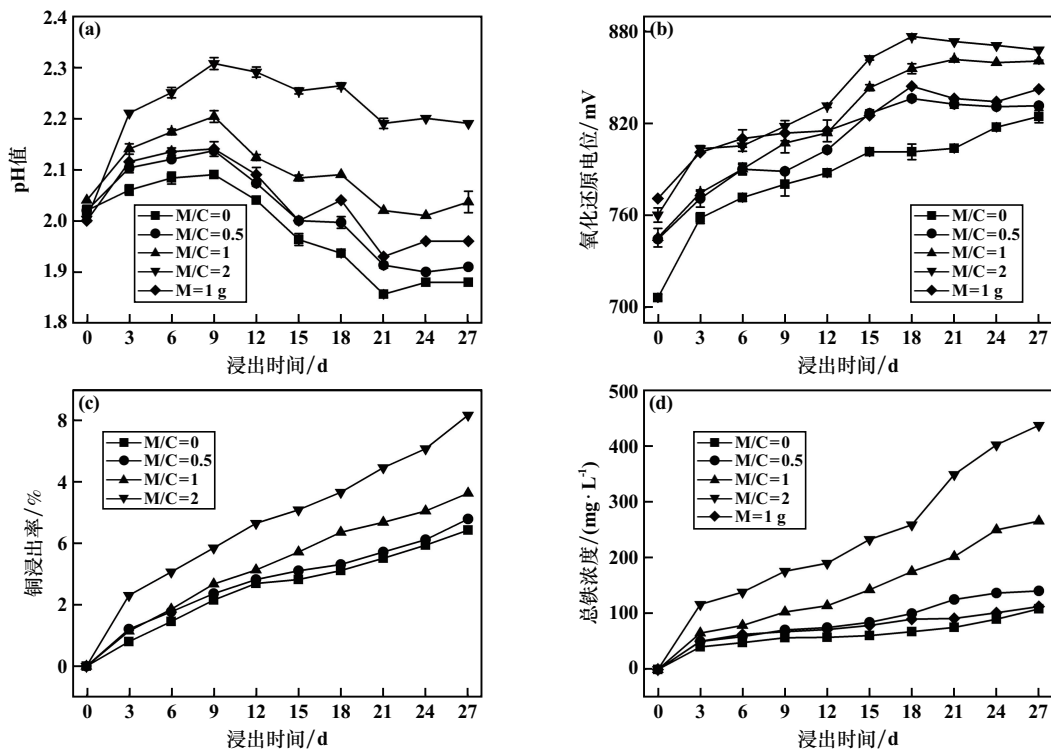
电化学测试在德国 Zahner Zennium E 电化学工作站中进行,采用三电极体系。工作电极为黄铜矿电极和磁铁矿电极,对电极为石墨电极,参比电极为饱和甘汞电极。伽伐尼电流测试采用两电极体系,黄铜矿连接到工作电极,磁铁矿连接到对电极/参比电极,将黄铜矿与磁铁矿之间的电位设为 0 V,测量时间为 300 s<sup>[9]</sup>。本文所有电位均相对于标准氢电极(vs NHE)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浸出试验

#### 2.1.1 未驯化 A F 菌浸出试验

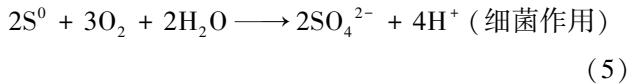
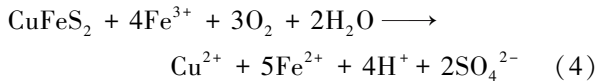
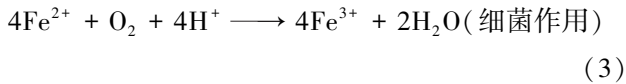
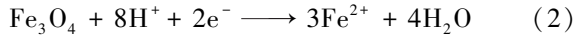
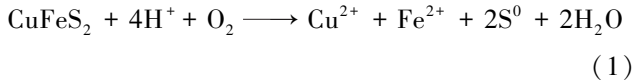
图 1 为未驯化 A F 菌浸出过程中 pH 值、氧化还原电位、铜浸出率和总铁浓度变化情况。从图 2 可以看到,浸出过程中,5 组试验 pH 值的变化规律相似,均呈先升高后下降的趋势。pH 值的升高主要是因为黄铜矿和磁铁矿的溶解耗酸(式(1)~(2))。细菌以  $\text{Fe}^{2+}$  为能源大量生长繁殖(式(3)),生成的  $\text{Fe}^{3+}$  氧化黄铜矿为产酸反应(式(4)),同时细菌对单质硫的氧化也是产酸反应(式(5)),导致体系 pH 值降低。当体系各反应达到平衡状态时,pH 值保持稳定。浸出过程中 5 组试验氧化还原电位的变化规律也相似。氧化还原电位与浸出液中  $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$  成正比<sup>[10-11]</sup>,在浸出体



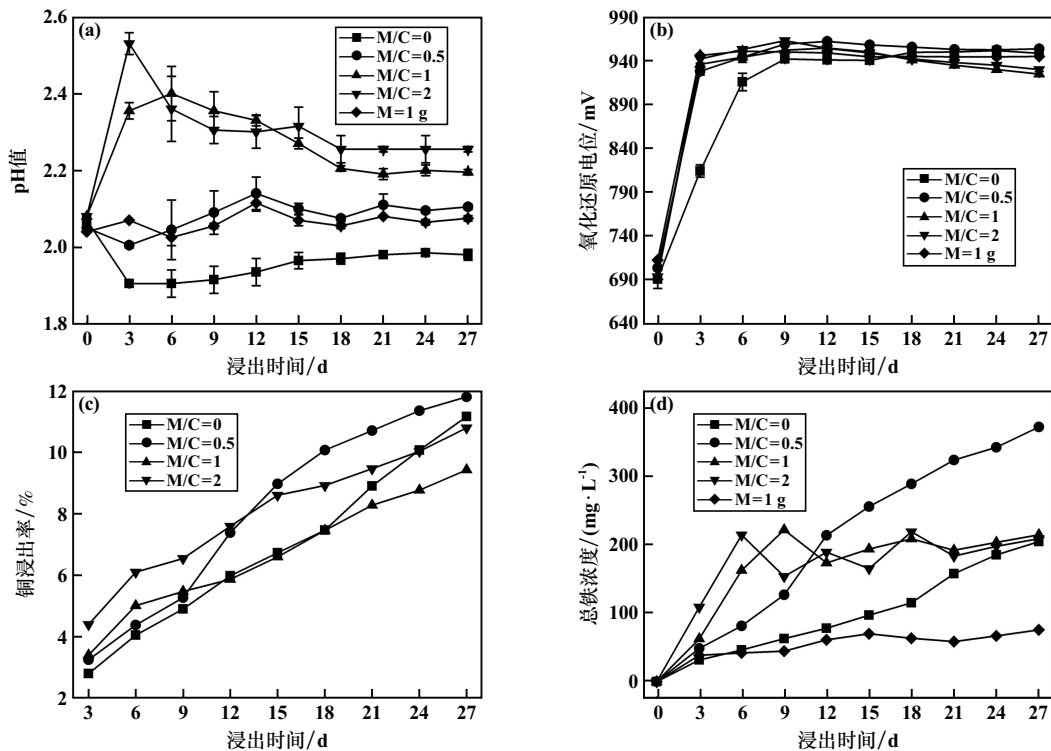
(a) pH 值; (b) 氧化还原电位; (c) 铜浸出率; (d) 总铁浓度

图 1 未驯化 A F 菌浸出黄铜矿试验结果

系中,未驯化菌活性较低,氧化  $\text{Fe}^{2+}$  能力较弱(式(3)),体系氧化还原电位升高缓慢。



增加磁铁矿添加量,总铁浓度和铜浸出率呈上升趋势,说明未驯化菌体系中,添加磁铁矿有利于黄铜矿的浸出,且铜浸出率随着磁铁矿添加量增大而增大。



(a) pH 值; (b) 氧化还原电位; (c) 铜浸出率; (d) 总铁浓度

图2 驯化 A F 菌浸出黄铜矿试验结果

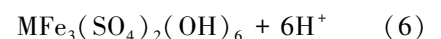
## 2.2 浸出渣 XRD 测试

图3为浸出27天后黄铜矿-磁铁矿混合矿浸出渣的XRD测试结果。未驯化菌体系浸出渣中并没有发现其他物相的衍射峰,说明对于未驯化菌体系,黄铜矿浸出过程没有新物质生成。驯化菌体系中,M/C=0和M/C=0.5浸出渣中也没有发现新的物质,而M/C=2浸出渣中有明显的黄钾铁矾衍射峰,说明图2中M/C=1和M/C=2时总铁浓度降低主要与黄钾铁矾的生成

## 2.1.2 驯化 A F 菌浸出试验

图2为驯化 A F 菌浸出过程中pH值、氧化还原电位、铜浸出率和总铁浓度变化情况。如图2所示,在驯化菌体系中,M/C=0、M/C=0.5及M=1g的pH值变化不明显且快速达到较稳定状态,M/C=1和M/C=2时前3天pH值先快速升高,之后开始降低,第18天后基本维持稳定。驯化后的细菌活性高,能快速将溶出的 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,使浸出体系氧化还原电位迅速升高,并维持在较高范围内。M/C=1和M/C=2时,浸出前6天铜浸出率较高,之后铜浸出速度有所降低;最终,M/C=0.5时铜浸出率最高,M/C=1时铜浸出率最低。M/C=0和M/C=0.5时总铁浓度呈增长趋势,而M/C=1和M/C=2时总铁浓度在第6天后有降低现象,说明有铁盐沉淀的生成,这也就解释了第6天之后铜浸出速度下降的原因。

(式(6))<sup>[12]</sup>有关,这也是M/C=1和M/C=2时浸出后期铜浸出速度减慢的原因。



M为正一价或正二价阳离子,如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 等。

## 2.3 电化学测试

在 A F 菌作用下,磁铁矿和黄铜矿溶出的 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,通过往电解液中添加与浸出液中相当浓度

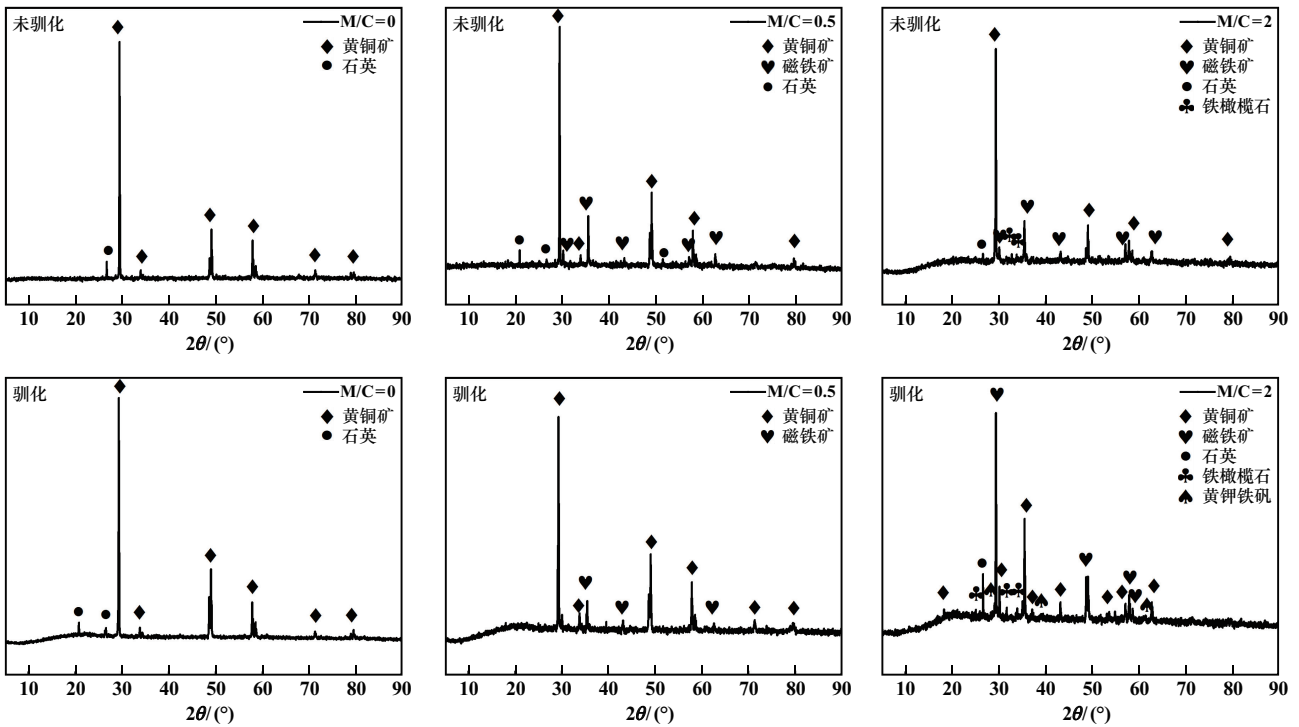
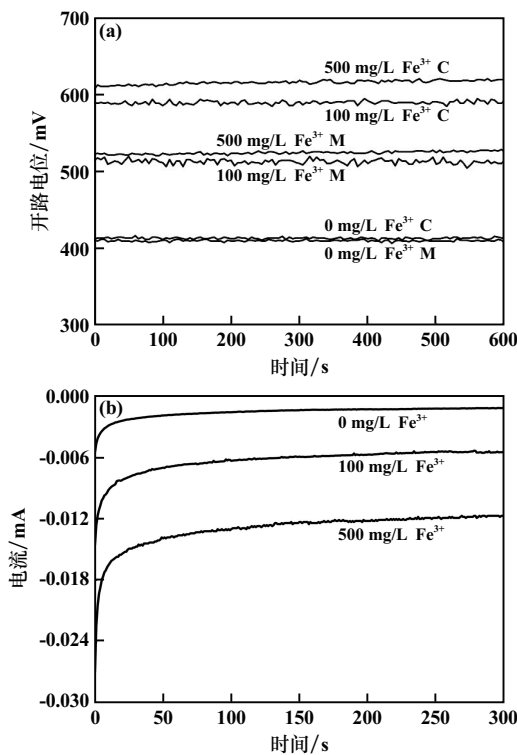


图 3 驯化和未驯化 A F 菌浸出渣 XRD 图谱

的  $Fe^{3+}$ , 研究浸出过程中的电化学。图 4 为 A F 菌体系中  $Fe^{3+}$  对黄铜矿、磁铁矿表面开路电位和黄铜矿-磁铁矿间伽伐尼电流的影响。



(a) 开路电位; (b) 伽伐尼电流

图 4 A F 菌体系中  $Fe^{3+}$  对黄铜矿、磁铁矿表面开路电位和黄铜矿-磁铁矿间伽伐尼电流的影响

从图 4 可以看到,  $Fe^{3+}$  对磁铁矿和黄铜矿表面电位都有影响, 但黄铜矿的 OCP 始终高于磁铁矿的 OCP。伽伐尼电流为负向, 由磁铁矿流向黄铜矿。从测试结果可知伽伐尼作用中磁铁矿作阳极、黄铜矿作阴极, 不利于黄铜矿的氧化溶解。

为了进一步明确伽伐尼作用对黄铜矿电化学溶解的影响, 测试了黄铜矿电极与磁铁矿电极伽伐尼腐蚀以及黄铜矿电极自腐蚀 2 h 后的循环伏安曲线, 结果如图 5 所示。伽伐尼腐蚀后黄铜矿反应峰电流密度小于黄铜矿自腐蚀的电流密度, 进一步说明黄铜矿与磁铁矿之间的伽伐尼作用不利于黄铜矿的电化学溶解。

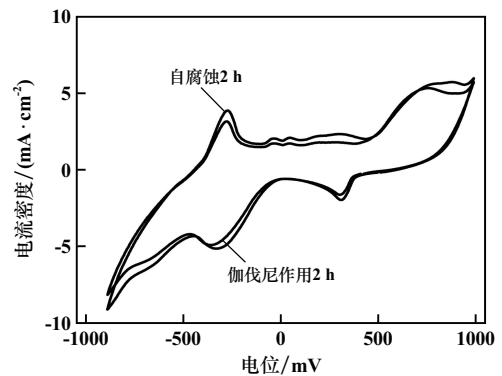


图 5 伽伐尼作用下黄铜矿的循环伏安曲线

黄铜矿在不同浓度  $Fe^{3+}$  中的 Tafel 曲线如图 6 所示, 动力学拟合参数如表 1 所示。随着  $Fe^{3+}$  浓度增大,

腐蚀电位升高,与表面开路电位变化规律相似。腐蚀电流随着  $\text{Fe}^{3+}$  浓度增大而增大,表明  $\text{Fe}^{3+}$  可提高黄铜矿的腐蚀速率,增强黄铜矿的氧化溶解能力。

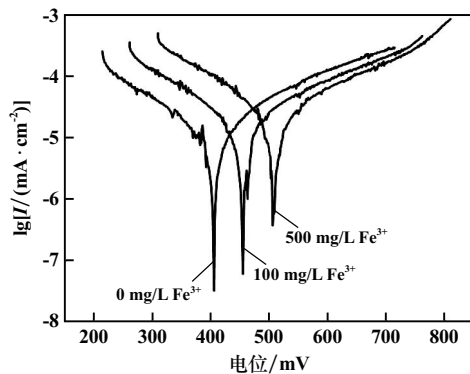


图6 黄铜矿的Tafel曲线

表1 A F 菌体系中不同浓度  $\text{Fe}^{3+}$  作用下黄铜矿的Tafel极化参数

$\text{Fe}^{3+}$ 浓度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	阳极斜率/ ( $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ )	阴极斜率/ ( $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ )	腐蚀电流密度/ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	腐蚀电位/ mV
0	219	261	0.019 7	405
100	214	239	0.038 0	460
500	194	291	0.056 4	508

### 3 结 论

1) A F 细菌未驯化时,氧化  $\text{Fe}^{2+}$  的能力较弱。黄铜矿浸出率随磁铁矿添加量增大而升高。

2) A F 细菌驯化后,可将  $\text{Fe}^{2+}$  迅速氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,黄铜矿氧化溶解速率显著增强;M/C=1 和 M/C=2 时,因生成的黄钾铁矾覆盖在黄铜矿表面,阻碍了黄铜矿的进一步氧化溶解。

3) 磁铁矿与黄铜矿混合浸出时,两者间的伽伐尼作用不利于黄铜矿的氧化溶解。体系中  $\text{Fe}^{3+}$  有利于黄铜矿的氧化溶解,增大  $\text{Fe}^{3+}$  浓度,能够提高黄铜矿腐蚀速率,强化黄铜矿的微生物浸出。

### 参考文献:

- [1] 张雁生. 细菌浸出黄铜矿过程中矿物表面化学变化的研究[D]. 长沙:中南大学, 2011.
- [2] Klauber C. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution[J]. International Journal of Mineral Processing, 2007,86(1):1-17.
- [3] WANG J, GAN X, QIU G, et al. Dissolution and passivation mechanisms of chalcopyrite during bioleaching: DFT calculation, XPS and electrochemistry analysis[J]. Minerals Engineering, 2016,98(1):264-278.
- [4] FU K B, LIN H, WEN Z L, et al. Comparative study on the passivation layers of copper sulphide minerals during bioleaching[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2012,19(10):886-892.
- [5] 胡可婷. 黄铜矿浸矿体系微生物对其表面性质的影响及分步溶解机制[D]. 长沙:中南大学, 2014.
- [6] Makvandi S, Beaudoin G, Layton-Matthews D, et al. The surface texture and morphology of magnetite from the Izok Lake volcanogenic massive sulfide deposit and local glacial sediments, Nunavut, Canada; Application to mineral exploration [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015,150(1):84-103.
- [7] 孙德志,孙 怡,高 筠,等. 铜试剂测定溶液铜离子浓度分光光度法的改进[J]. 化学工程师, 2019,33(3):70-73.
- [8] 张悦君,何旭伦,刘文敏,等. 《邻菲罗啉分光光度法测定水中微量铁》实训改进研究[J]. 绿色科技, 2020,1(21):271-272.
- [9] DENG S, GU G H, LONG T, et al. Galvanic effect of magnetite on electrochemical oxidation of arsenopyrite in acidic culture medium[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022,32(11):3744-3752.
- [10] WANG J, TAO L, WANG D, et al. Cooperative effect of chalcopyrite and bornite interactions during bioleaching by mixed moderately thermophilic culture[J]. Minerals Engineering, 2016,95(1):116-123.
- [11] YANG C, JIAO F, QIN W. Leaching of chalcopyrite: An emphasis on effect of copper and iron ions[J]. Journal of Central South University, 2018,25(10):2380-2386.
- [12] ZHU W, XIA J L, QIU G Z, et al. Sulfur oxidation activities of pure and mixed thermophiles and sulfur speciation in bioleaching of chalcopyrite[J]. Bioresource Technology, 2011,102(4):3877-3882.

引用本文: 邓 莎,杨佳鑫,龙 涛,等. 磁铁矿对氧化亚铁硫杆菌浸出黄铜矿的影响[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):98-102.