

硫化铜矿超声波预处理提高细菌浸铜浸出率

张通, 张志全, 张冬艳, 张晨鼎

(内蒙古工业大学化工学院, 内蒙 呼和浩特 010062)

摘要: 用氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)炭^{1#}菌株, 通过摇瓶实验探索了超声波强化对白乃庙硫化铜矿生物浸铜的影响, 并通过正交实验选择适宜的工艺条件. 结果表明: 超声波对铜浸出率的提高有一定作用, 增加超声波处理时间对粒度较大的矿样作用明显.

关键词: 氧化亚铁硫杆菌; 硫化铜矿; 生物氧化; 超声波; 浸出率

中图分类号: Q93.331; TN014 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2001)03-0315-03

1 前言

生物湿法冶金是以微生物或其代谢产物溶浸矿石中有用金属的一种新工艺^[1]. 其最大特点是适用于传统冶金方法难以处理的矿石, 并具有工艺简单、易操作、能耗低、不污染环境等特点. 近年来此方面的研究, 除了进行提高或强化细菌活性及选育新型菌种、研究不同条件细菌浸矿的作用机理及最佳条件外, 还发展了用声、光、磁场等处理矿石进行细菌氧化的强化技术. Slaczka^[2]研究了超声波对锌矿浸取的影响, 发现超声波使锌的浸取率提高, 大大缩短了浸取时间. 本课题在对内蒙古白乃庙硫化铜矿进行细菌氧化研究^[3]的基础上, 采用超声波处理矿粉, 改善矿物表面状况来强化细菌氧化过程, 探索了影响细菌浸铜的因素, 并通过正交实验, 得出了超声波强化细菌浸铜的较适宜的工艺条件.

2 实验

2.1 实验材料

菌种是从内蒙古炭窑口硫铁矿酸性矿水中分离筛选得到的氧化亚铁硫杆菌菌株炭^{1#}^[4]. 该菌株系化能自养菌, 形状为短杆状, 端圆, 长约 0.8~1.6 μm , 宽约 0.3~0.5 μm . 其主要能源物质为 S^0 , Fe^{2+} 及硫化物, 碳源为 CO_2 , 氮源为 NH_4^+ . 其生存 pH 值范围为 1.2~6.0, 最佳为 2.0~2.5. 生长最佳温度为 28~35 $^{\circ}\text{C}$. 实验中采用改进列仁(Leathen)培养基. 矿样采用内蒙古白乃庙硫化铜矿精矿, 其组成分析结果见表 1, 对矿样用 X 射线粉末衍射进行了物相鉴定(图 1), 结果表明, 白乃庙铜精矿主要由黄铜矿(CuFeS_2)、黄铁矿(FeS_2)组成, 而钼以辉钼矿(MoS_2)形式存在.

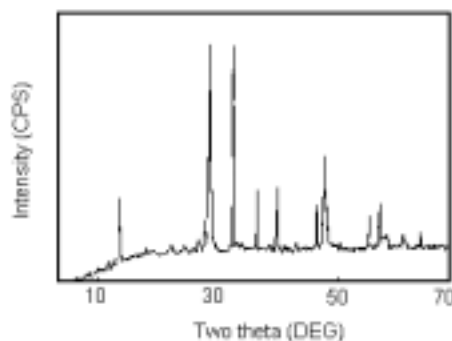


图 1 白乃庙硫化铜矿精矿 X 射线粉末衍射图
Fig.1 X-ray diffraction diagram for the copper sulfide of Bainaimiao

表 1 白乃庙硫化铜精矿组成

Table 1 Ingredients of the Bainaimiao copper sulfide (ω , %)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Cu
3.45	1.39	36.34	1.11	0.66	0.20	0.00	16.65

收稿日期: 2000-07-07, 修回日期: 2000-10-08

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金资助项目(编号: 295009)

作者简介: 张通(1951-), 男, 内蒙古集宁市人, 大学毕业, 副教授, 化工工艺专业; 张志全, 现在北京市经济开发区环保局工作.

2.2 实验与分析测试方法

实验设备：细菌浸矿实验装置为 HZQ-X 型振荡培养器。超声波发生装置为 CJY-1 型超声波发生器，由频率调节器、功率调节器、超声波探头和支架等组成。

菌种培养：在锥形瓶中加入 100 ml 改进的 Leathen 培养基，用 1:1 H₂SO₄ 调节 pH 为 2.0。用蒸汽灭菌器灭菌 20 min，每瓶接入纯化的菌种 1 ml，在(32±1)°C 恒温振荡培养，空气浴振荡培养器转速为 140 r/min，培养时间为 2~3 d。

细菌浸矿实验：将不同粒度的矿样、培养液、接种菌液加入锥形瓶，置于空气浴振荡培养器，控制空气浴的温度和振荡培养器转速，经细菌浸出后，洗涤、过滤矿渣，测定滤液中铜的含量，计算铜浸出率。

超声波预处理细菌浸矿实验：将不同粒度的矿样、培养液加入锥形瓶，将超声波发生器探头伸入锥形瓶中，距锥形瓶底部 5 mm 左右，按要求调节超声波发生器输出功率，以不同的时间进行超声波处理。接种菌液加入锥形瓶，置于空气浴振荡培养器，控制空气浴的温度和振荡培养器转速，经细菌浸出后，洗涤、过滤矿渣，测定滤液中铜的含量，计算铜浸出率。

分析测试方法：菌量的测定用血球板计数器在显微镜下直接计数。滤液中铜含量采用碘量法测定，固体矿样中铜含量采用原子吸收法测定。pH 值用 pHB-4 型酸度计测定。

3 实验结果与讨论

3.1 超声波强化对细菌浸矿的影响

取粒度 0.147~0.097 mm, 0.097~0.074 mm, 0.074~0.045 mm 3 种矿样，调节超声波功率为 6 W，用超声波处理 30 min 后与未经超声波处理的同粒度矿样在相同条件下进行铜浸出实验。反应初始菌浓度为 0.99×10^9 个/ml，pH≤2.0，矿浆浓度 5%，控制温度为(32±1)°C，转速 140 r/min，做 3 组平行实验，浸出 11 d 后测定滤液中铜含量，计算铜浸出液，结果见表 2。

表 2 超声波处理矿样的铜浸出率对照
Table 2 Effect of ultrasonic wave treatment on copper leaching rate

Size (mm)	0.147~0.097	0.097~0.074	0.074~0.045
Treated	10.71%	11.57%	11.68%
Untreated	10.11%	11.11%	11.68%

由表 2 可知处理后 0.147~0.097 mm 矿样铜浸出率提高 5.93%，0.097~0.074 mm 矿样铜浸出率提高 4.23%。其它条件相同时，用超声波处理粒度大的矿样比处理粒度小的矿样效果更明显。这是因为存于液体中的微气核在超声场的作用下振动、生长和崩溃，产生超声空化^[9-11]。超声空化产生的声冲流和冲击波可引起体系的宏观湍动和高速冲撞，增大固体分散程度^[11]。超声空化产生的微射流对固体表面的剥离、凹蚀作用创造了新的活性表面，增大了固体颗粒的传质和吸附表面积^[12]。

3.2 超声波强化细菌浸矿条件实验

预实验称取 3 种粒度矿样各 10 g，超声波处理时间分别为 10, 20, 30 min，调节超声波发生器输出功率(A)为 4, 5, 6 W。反应初始菌浓度为 0.99×10^9 个/ml，pH≤2.0，矿浆浓度 10%，控制温度为(32±1)°C，转速 140 r/min。对实验数据进行方差分析并采用 F 检验法判断因素的显著性，发现超声波处理时间、矿样粒度为高度显著因素。

为进一步探索矿样粒度和超声波处理时间的影响，采用较大粒度的矿样，适当增加超声波处理时间，寻求超声波强化细菌氧化的较佳操作条件。实验条件分别为初始菌浓度 1.0×10^8 个/ml，矿样采用 >0.147 mm, 0.147~0.097 mm, 0.097~0.074 mm 3 种粒度(C)，超声波处理时间(B)为 20，

30, 40 min, 其余条件同上, 选用四因素三水平正交实验, 每一条件做 3 组平行实验, 测定铜浸出率, 并对各因素影响通过方差分析做出评价. 实验结果见表 3.

表 3 $L_9(3^4)$ 正交实验
Table 3 $L_9(3^4)$ orthogonal table of the test

No.	A	B	C	Leached Cu (%)			Σ (%)
1	1	1	1	7.02	7.02	6.90	20.94
2	1	2	2	11.01	11.01	11.01	33.03
3	1	3	3	8.25	8.25	8.25	24.75
4	2	1	2	10.71	10.42	10.42	31.55
5	2	2	3	6.48	6.94	6.71	20.13
6	2	3	1	12.50	12.50	12.50	37.50
7	3	1	3	6.48	6.02	6.48	18.98
8	3	2	1	11.90	11.90	11.90	35.70
9	3	3	2	11.71	11.71	11.42	34.84
M_{1i}	$M_{11}=74.84$	$M_{12}=71.59$	$M_{13}=94.26$				$T=257.54$
M_{2i}	$M_{21}=89.18$	$M_{22}=88.86$	$M_{23}=99.42$				$y=9.54$
M_{3i}	$M_{31}=89.52$	$M_{32}=97.09$	$M_{33}=63.86$				
S_j	$S_A=8.19$	$S_B=37.64$	$S_C=82.05$				

4 结 语

通过方差分析得出: 超声波处理时间(B)、矿样粒度(C)为高度显著因素, 较佳条件为: A3B3C2, 即超声波功率(A)为 6 W, 处理时间为 40 min, 粒度为 0.147~0.097 mm.

综合两个实验确定的工艺条件, 可以看出: 超声波处理对矿样铜浸出率的提高有一定作用, 增加超声波处理时间对粒度较大的矿样作用明显.

参考文献:

- [1] 袁宗仪. 应用矿业生物工程技术回收利用难选矿产资源 [J]. 湿法冶金, 1998, (3): 6-13.
- [2] Slaczka A S. Effect of Ultrasound on Ammonium Leaching of Zinc from Galmei Ore [J]. Ultrasonics, 1986, 24(1): 53-55.
- [3] 张通, 张志全, 张冬艳, 等. 白乃庙硫化铜矿的细菌浸出研究 [J]. 有色金属, 2000, (1): 6-9.
- [4] 张冬艳. 氧化亚铁硫杆菌 C-1 菌株的分离及特性研究 [J]. 内蒙古工业大学学报, 1995, 14(1): 27-30.
- [5] Pinches A, Al-jaid F O, Williams D J A, et al. Leaching of Chalcopyrite Concentrates with Thiobacillus Ferrooxidans in the Batch Culture [J]. Hydrometallurgy, 1976, (2): 87-103.
- [6] Brierley C L, Murr L E. Leaching: Use of a Thermophilic and Chemoautotrophic Microbe [J]. Science, 1973, 173: 488-491.
- [7] John R S, Richard G L, Andrew C M. Microbial Ferrous Ironoxidation in Acidic Solution [J]. Hydrometallurgy, 1988, (5): 113-115.
- [8] Pinches A. 用分批培养的氧化亚铁硫杆菌浸出黄铜矿精矿 [J]. 应用微生物, 1984, (60): 8-10.
- [9] Mason T J. Advances in Sonochemistry, Vol. 1 [M]. Greenwich: Jai Press Ltd., 1990.
- [10] 应学福. 超声学 [M]. 北京: 科学出版社, 1990. 131-136.
- [11] 克洛福德. 超声工程 [M]. 杜连耀, 等译. 北京: 科学出版社, 1959. 181-229.
- [12] 秦炜, 原永辉, 戴猷元. 超声场对化工分离过程的强化 [J]. 化工进展, 1995, (1): 1-5.

Enhancement of Biooxidative Leaching Copper Sulfide with Ultrasonic Wave Treatment

ZHANG Tong, ZHANG Zhi-quan, ZHANG Dong-yan, ZHANG Chen-ding

(Inst. Chem. Eng., Inner Mongolia Polytechnic University, Huhehaote, Inner Mongolia 010062, China)

Abstract: The effect of ultrasonic wave on biooxidative leaching of copper sulfide mineral from Bainaimiao, Inner Mongolia is investigated. *Thiobacillus ferrooxidans* (C⁻¹ strain) is used and the shaking-bottle test is performed. The experimental results show that ultrasonic wave has the effect of promoting lixiviation rate. Increasing the time of ultrasonic wave action has more effect on larger mineral particles.

Key words: *Thiobacillus ferrooxidans*; copper sulfide; biooxidation; ultrasonic wave; leached rate