

银离子对钴矿石微生物浸出的影响^①

刘伟^{1,2}, 张树江¹, 孙峰¹, 黄海峰¹, 刘畅¹

(1.辽宁石油化工大学 矿业工程学院,辽宁 抚顺 113001; 2.中国科学院金属研究所,辽宁 沈阳 110016)

摘要:在微生物浸出钴矿石过程中添加银离子,考察了银离子对浸矿细菌生长、钴矿石生物浸出行为的影响。结果表明,银离子添加量对浸矿细菌的生长有直接影响,当添加量低于 20 mg/L 时,银离子对浸矿细菌的生长影响不大,但继续提高银离子浓度将对浸矿细菌的生长产生抑制作用;添加银离子能够加速含钴矿物的氧化溶解速率,显著提高金属浸出率,在矿浆浓度 10%、浸出温度 38 ℃、转速 160 r/min、银离子浓度 15 mg/L 条件下,银离子的催化效果最佳,此时金属钴浸出率可提高 28.0%,金属铜浸出率可提高 26.8%。

关键词:生物浸出; 银离子; 钴矿石; 催化

中图分类号: TF18

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2019.01.021

文章编号: 0253-6099(2019)01-0082-04

Effect of Silver Ion on Bioleaching of Cobalt Ore

LIU Wei^{1,2}, ZHANG Shu-jiang¹, SUN Feng¹, HUANG Hai-feng¹, LIU Chang¹

(1.School of Mining Engineering, Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Fushun 113001, Liaoning, China; 2.Institute of Metal Research of Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China)

Abstract: A study was conducted on the bioleaching of cobalt ore by adding silver ion for investigating effects of Ag⁺ on the bacterial growth and bioleaching behavior of cobalt ore. The results indicated that the bacterial growth was sensitive to the concentration of Ag⁺ in the culture medium. When the Ag⁺ concentration was less than 20 mg/L, Ag⁺ had less effect on bacterial growth. However, the bacterial growth was inhibited as the concentration of Ag⁺ increased. Furthermore, the addition of Ag⁺ promoted the dissolution of minerals, thus significantly enhanced the bioleaching efficiencies of metals. It was shown that with slurry concentration of 10%, leaching temperature of 38 ℃, rotation speed at 160 r/min, Ag⁺ concentration of 15 mg/L, the leaching efficiencies of cobalt and copper could be increased by 28.0% and 26.8%, respectively, achieving a best catalytic effect of Ag⁺.

Key words: bioleaching; silver ion; cobalt ore; catalysis

微生物冶金技术是一种成本低、环境污染小的新兴冶炼技术,在处理低品位难处理矿、矿山尾矿、固体废弃物等方面具有传统冶炼工艺无可比拟的优势^[1-3]。但是,该法浸出速率慢、金属回收率低,严重限制了该技术在工业上的推广与应用^[4]。为了加快矿物氧化溶解速率、提高金属浸出率,研究人员采用各种措施来强化微生物浸矿过程^[5-7],其中,添加银离子催化剂的方法受到众多关注,相继开展了大量研究^[8-10]。

在生物浸出过程中,矿物表面会生成一层由元素硫、黄钾铁矾等氧化产物组成的致密氧化产物层,形成扩散屏障,使电子传递困难,抑制矿物进一步氧化溶

解^[11-12]。添加银离子后,银离子可取代硫化矿物表面晶格中的待溶金属,使硫化矿物晶体激活,并在矿物表面生成 Ag₂S 中间产物;生成的 Ag₂S 中间产物极易被 Fe³⁺ 氧化溶解,使得矿物表面的氧化产物层由于 Ag₂S 的溶解变得疏松多孔,抑制了氧化产物层的钝化作用,进而促进了矿物的氧化溶解,大幅度提高金属浸出率^[13-15]。目前,银离子催化硫化矿物生物浸出的研究主要集中在黄铜矿方面,银离子对含钴矿物生物浸出的影响还未见报道。本文以国外某矿山的钴矿石为研究对象,考察银离子对浸矿细菌生长及钴矿石生物浸出的影响,探讨利用银离子强化含钴矿物生物浸出过程、提高金属浸出率的可行性。

① 收稿日期: 2018-08-10

基金项目: 辽宁省科技厅自然科学基金(20170540588); 辽宁省教育厅项目(L2016012); 辽宁省博士科研启动基金项目(20180540057)

作者简介: 刘伟(1978-),男,吉林通化人,副教授,博士(后),主要从事微生物冶金、金属材料腐蚀与防护及矿物加工等方面研究。

1 实 验

1.1 实验材料与设备

1) 浸矿菌种与培养基: 所用菌种为 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 与 *Acidithiobacillus thiooxidans* 的混合菌。经过长期驯化培养, 该混合菌种可在钴离子浓度为 10 g/L 的环境中正常生长。培养基采用 9K 培养基。

2) 矿样与试剂: 所用钴矿石与单体硫铜钴矿物采自国外某矿山, 含钴矿物为硫铜钴矿, 矿石主要化学成分分析结果见表 1。矿样细磨至粒度为 $-38 \mu\text{m}$ 粒级占 70%, 备用。硝酸银(分析纯)购自武汉赛沃尔化工有限公司, 用去离子水配制成 10 g/L 的硝酸银溶液, 备用。

表 1 钴矿石主要化学成分分析结果(质量分数)/%

Cu	Co	Fe	S	Ca	Mg
1.54	0.88	13.44	16.88	1.65	4.68

3) 实验设备: 恒温振荡箱(哈尔滨东联电子技术开发有限公司 HZQ-QX 型); pH 计(上海精密科学仪器有限公司 pHS-25 型); 生物显微镜(日本尼康 YS2); 台式离心机(长沙湘仪离心机有限公司 TG-WS); 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司 DHG-9248A 型); 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国珀金埃尔默公司 Optima 8000 型); EDS 能谱分析仪(日本日立公司的 SU8010 型); X 射线多晶粉末衍射仪(德国布鲁克公司的 D8 Advance 型)。

1.2 实验方法

1) Ag^+ 对浸矿菌种生长的影响。向 5 个 500 mL 的锥形瓶中分别加入 9K 培养基 180 mL 与菌液(接种量为 10%) 20 mL, 然后分别加入不同体积的硝酸银溶液, 使溶液中的 Ag^+ 浓度分别为 0, 10, 20, 30, 40 mg/L。调节溶液 $\text{pH}=1.7$, 放入恒温振荡箱中, 在温度 38 °C、转速 160 r/min 条件下进行培养。采用重铬酸钾滴定法, 每 12 h 检测一次溶液中 Fe^{2+} 浓度。

2) Ag^+ 对钴矿石微生物浸出的影响。向 6 个 500 mL 的锥形瓶中分别加入 200 mL 培养至稳定初期的菌液与 20 g 钴矿石(矿浆浓度为 10%), 然后分别加入不同体积的硝酸银溶液, 使矿浆中的 Ag^+ 浓度分别为 0, 5, 10, 15, 20, 25 mg/L。调节矿浆 $\text{pH}=1.7$, 放入恒温振荡箱中, 在温度 38 °C、转速 160 r/min 条件下进行振荡浸出。定时监测浸出体系中 E_h 、pH 值及 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 浓度。浸出体系的 E_h 与 pH 值采用 ORP 复合电极测量。 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪测量。

3) 硫铜钴矿单体矿物生物浸出渣分析。向 500 mL

的锥形瓶中加入 200 mL 培养至稳定初期的菌液与 4 g 单体硫铜钴矿, 在 Ag^+ 浓度 15 mg/L、温度 38 °C、转速 160 r/min 条件下进行振荡浸出。浸出 20 d 后, 在离心机中进行固液分离, 得到的浸出渣用去离子水洗净, 在干燥箱中干燥, 然后对浸出渣进行 EDS 与 XRD 分析。

2 实验结果及讨论

2.1 Ag^+ 对浸矿菌种生长的影响

Ag^+ 浓度对 Fe^{2+} 氧化速率的影响如图 1 所示。由图 1 可见, 当 Ag^+ 质量浓度低于 20 mg/L 时, Fe^{2+} 氧化速率与空白试样基本一致, 72 h 后 Fe^{2+} 全部被氧化成 Fe^{3+} 。但是, 随着 Ag^+ 浓度逐渐增加, Fe^{2+} 氧化速率开始下降, 当 Ag^+ 浓度为 40 mg/L 时, 96 h 后溶液中 Fe^{2+} 浓度仍为 5.8 g/L。培养 96 h 后, 溶液中的细菌浓度见表 2。由表 2 可见, 当 Ag^+ 浓度低于 20 mg/L 时, 溶液中的细菌浓度与空白试样的十分接近。但是, 当 Ag^+ 浓度增加, 溶液中细菌浓度开始降低, Ag^+ 浓度为 40 mg/L 时, 其细菌浓度仅为 1.7×10^7 个/mL, 远低于空白试样的细菌浓度。实验结果表明, Ag^+ 浓度对浸矿细菌的生长有直接影响, 当质量浓度较低时, 添加 Ag^+ 对细菌的生长没有不利影响, 但是添加高浓度的 Ag^+ 将对细菌的生长产生抑制作用。这是因为 Ag^+ 对细菌具有毒性, 它可以与微生物用于呼吸的物质(如含有氧、硫、氮元素的分子)结合, 使这些物质不能被微生物所利用, 从而使微生物因窒息而死亡^[16]。

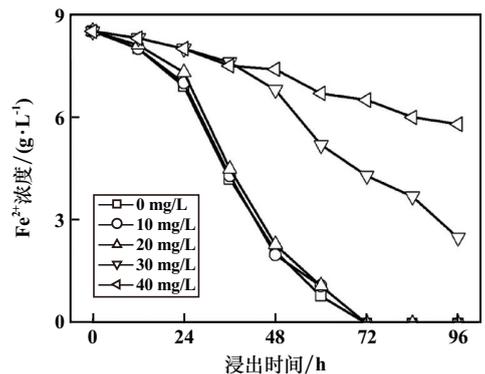


图 1 Ag^+ 浓度对亚铁离子氧化速率的影响

表 2 不同 Ag^+ 浓度下溶液中的细菌浓度

Ag^+ 浓度/(mg · L ⁻¹)	细菌浓度/($\times 10^7$ 个 · mL ⁻¹)
0	15.8
10	14.2
20	15.5
30	7.8
40	1.7

2.2 Ag^+ 对钴矿石微生物浸出的影响

Ag^+ 浓度对钴矿石微生物浸出的影响结果如图 2 所示。由图 2 可见, 浸出过程中添加 Ag^+ 能够显著促

进钴矿石的氧化溶解,浸出时间为 20 d 时,与空白试样相比,金属钴、铜浸出率大幅度提高,并且随着浓度增加 Ag^+ 的催化作用逐渐增强。当 Ag^+ 质量浓度为 15 或 20 mg/L 时,金属钴浸出率可提高 28% 以上,金属铜浸出率可提高 25% 以上。但是,当 Ag^+ 浓度继续增加至 25 mg/L 时, Ag^+ 的催化效果开始减弱,金属钴、铜浸出率仅分别提高了 9.8% 与 9.9%。由此可知,添加高浓度的 Ag^+ 将对细菌的生长产生抑制作用,因此钴矿

石的氧化溶解受到抑制,金属浸出率降低。当 Ag^+ 浓度为 25 mg/L 时,对细菌生长的抑制作用不是很强(见图 1),因此 Ag^+ 的催化作用仍占主导地位,只是与 Ag^+ 浓度较低时相比有所减弱。实验结果表明,随着 Ag^+ 浓度增加, Ag^+ 对钴矿石生物浸出的催化效果呈先增强后减弱的趋势,当 Ag^+ 浓度为 15 或 20 mg/L 时催化效果较好。由于 Ag^+ 浓度为 15 或 20 mg/L 时催化效果基本一致,出于成本考虑,选择 Ag^+ 添加浓度为 15 mg/L。

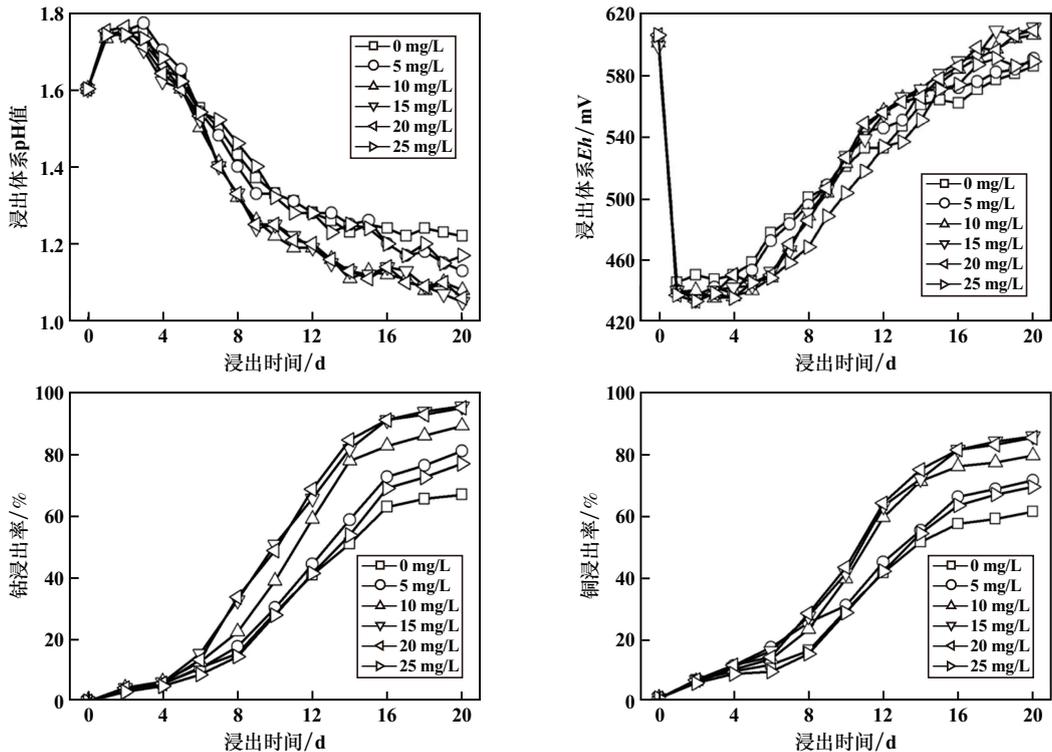


图 2 Ag^+ 浓度对浸出体系中 E_h 、pH 值及金属钴、铜浸出率的影响

硫铜钴矿单体矿物生物浸出渣的 EDS 与 XRD 分析结果分别见图 3 与图 4。由分析结果可知,浸出渣主要由单体硫铜钴矿矿物、黄钾铁矾及硫酸银组成。浸出渣的 XRD 分析中没有发现 Ag_2S , 其原因是 Ag^+ 质量浓度较低, Ag_2S 生成量很少, 并且 Ag_2S 是中间产物, 极易被 Fe^{3+} 氧化溶解, 因此 Ag_2S 在矿物表面极难留存。

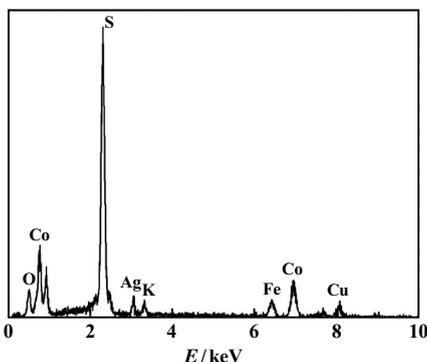


图 3 硫铜钴矿单体矿物生物浸出渣 EDS 分析

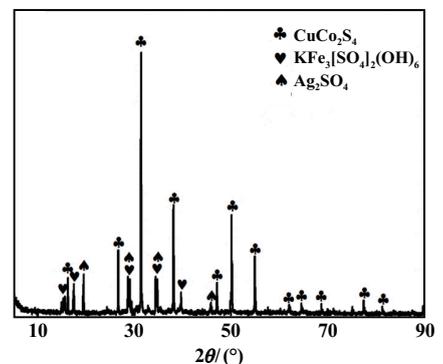
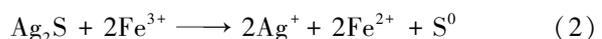
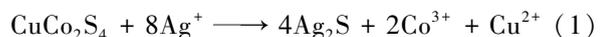
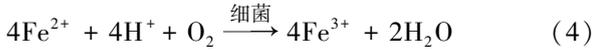
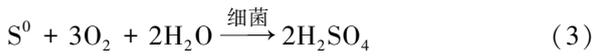


图 4 硫铜钴矿单体矿物生物浸出渣 XRD 分析

根据文献中对 Ag^+ 催化硫化矿物生物浸出机理的分析与表述, Ag^+ 催化硫铜钴矿生物浸出机理可表述为^[13-16]:





在生物浸出过程中, Ag^+ 取代硫铜钴矿表面晶格中的金属钴与铜, 并生成 Ag_2S 中间产物(反应式(1))。随后, 生成的 Ag_2S 中间产物被 Fe^{3+} 氧化成 Ag^+ 、 Fe^{2+} 与 S^0 , 使得催化剂 Ag^+ 再生(反应式(2))。由于 Ag_2S 的氧化溶解使得矿物表面的氧化产物层变得疏松多孔, 促进了矿物表面的物质扩散及电子传递, 抑制了氧化产物层的钝化作用。另外, 由于氧化产物层变得疏松多孔, 也促进了浸矿细菌对氧化产物层中元素硫的氧化溶解(见图2与反应式(3)), 进一步抑制了氧化产物层的钝化作用。因此, 硫铜钴矿的氧化溶解加速, 金属浸出率大幅度提高。

3 结 论

1) 由于 Ag^+ 对浸矿细菌具有一定的毒性, 因此 Ag^+ 质量浓度对浸矿细菌的生长具有直接影响。当 Ag^+ 浓度低于 20 mg/L 时, Ag^+ 所产生的毒性很弱, 对浸矿细菌的生长影响不大。但是, 继续增加 Ag^+ 浓度, Ag^+ 所产生的毒性迅速增强并逐渐超过细菌的耐受范围, 进而对细菌的生长产生抑制作用。

2) 在生物浸出过程中, 添加 Ag^+ 可加速矿物的氧化溶解, 显著提高金属浸出率。随着 Ag^+ 浓度逐渐增加, Ag^+ 对钴矿石生物浸出的催化效果呈现先增强后减弱的趋势, 当 Ag^+ 质量浓度为 15 mg/L 时催化效果较好, 金属钴浸出率可提高 28.0%, 金属铜浸出率可提高 26.8%。

参考文献:

- [1] Zeng J, Gou M, Tang Y Q, et al. Effective bioleaching of chromium in tannery sludge with an enriched sulfur-oxidizing bacterial community[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218(10): 859-866.
- [2] 甘晓文, 王 军, 赵红波, 等. Fe^{3+} 对黄铜矿与铁闪锌矿分步浸出的影响机制[J]. *矿冶工程*, 2017, 37(1): 77-80.
- [3] 张 旭, 冯雅丽, 王雅静. 黄铁矿高效培养嗜酸氧化亚铁硫杆菌及

过程分析[J]. *矿冶工程*, 2018, 38(1): 88-91.

- [4] Pathak A, Morrison L, Healy M G. Catalytic potential of selected metal ions for bioleaching, and potential techno-economic and environmental issues: A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 229: 211-221.
- [5] 刘 伟, 杨洪英, 佟琳琳, 等. 活性炭对钴矿物生物浸出的催化作用[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(4): 1050-1055.
- [6] Zhang R Y, Wei D Z, Shen Y B, et al. Catalytic effect of polyethylene glycol on sulfur oxidation in chalcopyrite bioleaching by *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 95: 74-78.
- [7] 刘 伟, 杨洪英, 佟琳琳, 等. 表面活性剂对钴矿石生物浸出的影响[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2015, 36(6): 814-818.
- [8] Wang J, Liao R, Tao L, et al. A comprehensive utilization of silver-bearing solid wastes in chalcopyrite bioleaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169(5): 152-157.
- [9] Tai L M, Xu C F. The leaching behavior of copper from chalcopyrite tailings in the presence of silver ion in bioleaching system[J]. *Disaster Advances*, 2013(6): 145-150.
- [10] Zeng G S, Luo S L, Deng X R, et al. Influence of silver ions on bioleaching of cobalt from spent lithium batteries[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 49: 40-44.
- [11] 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: 1-32.
- [12] Ahmadi A, Schaffie M, Manafi Z, et al. Electrochemical bioleaching of high grade chalcopyrite flotation concentrates in a stirred bioreactor[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(1): 99-105.
- [13] Chen S, Lin J. Enhancement of metal bioleaching from contaminated sediment using silver ion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2): 893-899.
- [14] Guo P, Zhang G, Cao J. Catalytic effect of Ag^+ and Cu^{2+} on leaching realgar (As_2S_2)[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 106(1-2): 99-103.
- [15] Abdollahi H, Shafaei S Z, Noaparast M, et al. Mesophilic and thermophilic bioleaching of copper from a chalcopyrite-containing molybdenite concentrate[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 128: 25-32.
- [16] 曲 峰, 许恒毅, 熊勇华, 等. 纳米银杀菌机理的研究进展[J]. *食品科学*, 2010, 31(17): 420-424.

引用本文: 刘 伟, 张树江, 孙 峰, 等. 银离子对钴矿石微生物浸出的影响[J]. *矿冶工程*, 2019, 39(1): 82-85.