

文章编号: 1000-582X(2012)11-117-05

柠檬酸强化黄铜尾矿的生物浸矿

李东伟, 梁志蓉, 焦斌权, 李 斗

(重庆大学 资源及环境科学学院, 重庆 400044)

摘 要: 通过摇瓶试验研究混合硫杆菌浸出黄铜矿尾矿砂, 并初步探讨不同矿浆质量浓度和柠檬酸质量浓度对浸提实验的影响。研究表明, 添加柠檬酸在一定质量浓度范围内对黄铜矿尾矿砂的硫杆菌浸提有促进作用。在整个浸提实验中, 浸矿效率最高达到 44.8%, 溶液中柠檬酸质量浓度和矿浆质量浓度都会直接影响细菌的氧化活性和浸矿效果。

关键词: 黄铜尾矿砂; 细菌浸出; 柠檬酸质量浓度; 矿浆质量浓度

中图分类号: X753

文献标志码: A

Addition of citric acid to enhance the bioleaching chalcopyrite tailings

LI Dongwei, LIANG Zhirong, JIAO Binqun, LI Dou

(College of Resource and Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The effect of mixed sulphur bacilli on the bioleaching of chalcopyrite tailings in shake flask and the effect of different citric acid concentrations and slurry densities on leaching tailings are studied. The results show that the concentration of citric acid in a certain range can promote chalcopyrite tailings bioleaching, and the highest of leaching rate is 44.8%. The citric acid concentration and slurry density directly affect the oxidation activity of bacteria and the effect of leaching.

Key words: chalcopyrite tailings; bioleaching; citric acid concentration; slurry density

微生物浸矿是指借助某些微生物的催化作用使矿石中的有价金属溶解的湿法冶金过程, 特别适合于处理贫矿、尾矿及难采、难选、难冶矿的堆浸和就地浸出^[1]。

微生物浸矿技术由于工艺简单、投资少、生产成本低得到了广泛的应用和推广。近 20 年来, 湿法冶金中关于微生物浸矿的研究越来越多, 主要包括浸矿菌的分离和鉴定, 浸出工艺, 浸出动力学及其浸出机理等^[2]。现在采用微生物浸矿可以提取的金属包括铜、铀、金、钼、锌、锰、镉等, 全世界铜、铀、金矿山已经有大规模的工业应用, 据了解世界每年利用细菌法溶浸得到的铜量占整个采铜量的 20% 以上。在美国, 据称至少有 19 个难采难选铜矿采用细菌堆

浸或井下就地浸出技术提取铜, 处理矿石量从数百万吨到数亿吨不等^[3]。但对于用生物浸提的方法来处理尾矿砂中的重金属元素, 有研究者提到但没有做具体和深入的研究。

笔者通过研究柠檬酸强化黄铜尾矿的生物浸提作用和效果^[4], 旨在减轻尾矿砂中重金属对环境污染和人类的危害, 达到治理尾矿砂环境污染的目的。

1 实验材料和方法

1.1 尾矿砂样品

尾矿砂是一种矿渣, 是矿石经磨碎的选矿弃物,

收稿日期: 2012-05-03

基金项目: 国家自然科学基金面上项目资助项目(51274262); 笹川良一优秀青年奖学金基金资助项目(SYLFF)

作者简介: 李东伟(1966-), 男, 重庆大学资源及环境科学学院教授, 博士生导师, 主要从事矿业环境生物技术研究,
(E-mail)lironwei@cqu.edu.cn。

呈粉细砂土状,它以浆状形式从选厂排出,储存在尾矿库内^[5]。实验所用的尾矿砂样来自云南羊拉铜矿,云南羊拉铜矿的金属矿物以黄铜矿、黄铁矿为主,共生大量的硫化铁矿物。其主要化学成分结果如表 1 所示。

表 1 尾矿样品的化学成分 %

成分	Cu	SiO ₂	S	Fe
含量	0.26	21.03	5.40	17.10
成分	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	
含量	10.27	6.25	1.70	

1.2 菌种

本实验细菌采用混合菌种(At. f 菌和 At. t 菌)浸提^[6-7],采集自奉节硫铁矿酸性水,通过 9K 培养基和 Starkey 培养基富集培养之后作为试验浸矿菌株。

1.3 培养基

9K 培养基^[8],A 液:(NH₄)₂SO₄ 3.0 g, KCl 0.1 g, K₂HPO₄ 0.5 g, MgSO₄·7H₂O 0.5 g, Ca(NO₃)₂ 0.01 g,蒸馏水 750 mL,硫酸调 pH 至 2.0,121 °C 下高压灭菌 20 min。9K 培养的 B 液:Fe₂SO₄·7H₂O 50 g,蒸馏水 250 mL,pH 调至 2.0,用孔径 0.22 μm 滤膜过滤除菌。将灭菌后冷却的 A 液和 B 液混匀,然后分装于锥形瓶中。

Starkey 培养基^[9]:NH₄Cl 1.0 g,NaCl 1.0 g, KCl 0.05 g,K₂HPO₄ 0.5 g,MgSO₄·7H₂O 0.5 g, CaCl₂ 0.01 g,蒸馏水 1 000 mL,硫酸调 pH 至 2.0,121 °C 下高压灭菌 20 min。硫粉 10 g,隔湿灭菌后无菌地加入上述无机培养基中。

1.4 浸矿实验

1) 细菌富集培养。吸取 15 mL 含菌种的矿坑水加入装有 50 mL 灭菌的 9K 或 100 mL Starkey 培养基的 250 mL 锥形瓶中,放入 120 r/min,30 °C 的恒温培养箱中培养。直到锥形瓶中的溶液变成红棕色或浑浊后,将其转接到新配制的 9K 或 Starkey 培养基中,如此重复富集培养 3 次。

2) 驯化培养^[10]。首先取 10 mL 富集培养的硫杆菌加到 100 mL 矿浆质量浓度为 1% 的锥形瓶中,放置于恒温培养箱中培养,每天调节 pH 使其维持在 2 左右。当体系的 pH 稳定在 2 左右,矿液变成红棕色时,取 10 mL 转接到矿浆浓度为 5% 的锥形瓶中。每转移一次,提高一次矿浆浓度,这样就可以获得耐性较强、性能较高的浸矿混合微生物。

3) 浸矿实验^[11]。本实验尾矿砂采用 1%、5%、15% 三个质量浓度^[12],柠檬酸选取 0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1.0% 五个质量浓度梯度^[13]。尾矿砂首先加入装有 100 mL 无铁 9K 培养基的 250 mL 的锥形瓶中,在 121 °C 下高压灭菌 20 min,待其冷却后对应地加入不同浓度梯度的柠檬酸和 5 mL 驯化培养好的 At. f 和 At. t 菌液。然后置于 30 °C,120 r/min 的气浴恒温振荡器培养。在浸出前期,每天调节其 pH 值在 2.0 左右^[14],待体系中 pH 值稳定之后,每隔 3 天取 5 mL 浸出液测氧化还原电位、pH、铜离子和亚铁离子浓度。每次取样损失的浸出液用等量的无铁 9K 培养基补充。根据浸提前后溶液中铜离子和亚铁离子的变化计算铜的浸矿率和亚铁的氧化率。

2 测定方法

2.1 铜浸出率的测定^[15]

铜的浸矿率通过铜品位和浸出液中 Cu²⁺ 质量浓度计算得到。浸矿过程中浸出液中 Cu²⁺ 的质量浓度通过荧光光谱仪测定。浸矿试验中 Cu²⁺ 浸出率通过式(1)计算:

铜浸出率(%) = $CV / (0.01aW) \times 100\%$ 。(1)
式中:C 为浸出液铜离子质量浓度,g/L;V 为浸出液体积,L;W 为矿样质量;a 为矿样铜品位。

2.2 pH 和氧化还原的测定

ORP 测定仪测量溶液的氧化还原电位和 pH 值。

3 结果与讨论

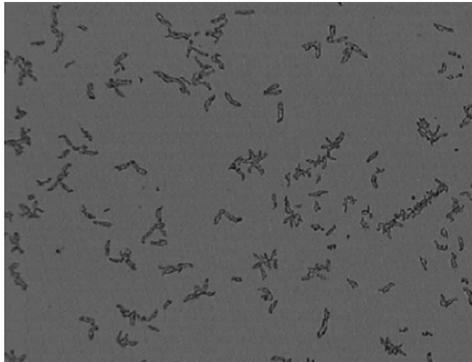
3.1 细菌形态特征^[16]

从图 1 显微镜观察中可以清楚地看到硫杆菌的形态特征。At. f 菌菌体成短杆菌或棒状,菌体宽约 0.5 μm,长 1.0~2.0 μm,圆钝末端;At. t 菌菌体成短杆状,菌体宽 0.3~0.5 μm,长 1.0~2.0 μm,两端略尖。硫杆菌的菌体都很小,以单个、双个或多个成短链状存在。其营养型为化能自养,革兰氏染色成阴性,是好氧嗜酸菌,生有鞭毛,能游动。

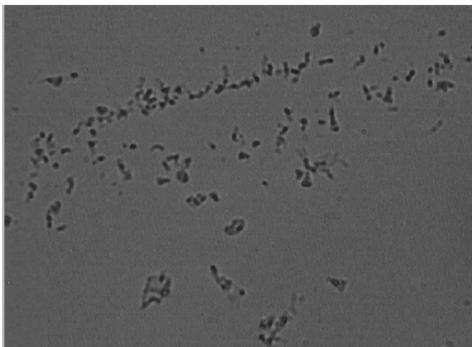
3.2 浸矿作用后的 SEM 观察

图 2 的 SEM 图片反映了混合硫杆菌对尾矿砂的浸矿情况,从图中可以看出尾矿砂经过混合硫杆菌的作用后,随着放大倍数增加,大部分尾矿砂颗粒有明显的细菌侵蚀痕迹,光滑的表面被氧化出许多孔洞,其晶体表面还形成了一些串珠状、团状的生物絮凝结构,开始出现凹凸不平的痕迹。这是因为在浸提过程中,细菌通过其菌毛或矿物表面粘着力

作用,吸附在尾矿砂颗粒表面,通过细胞特有的酶或分泌的胞外多聚酶直接氧化尾矿砂颗粒使其溶解^[17]。当整个体系的浸矿效果比较好,浸矿率比较高的时候,从它的 SEM 图片可以看出大部分的尾矿

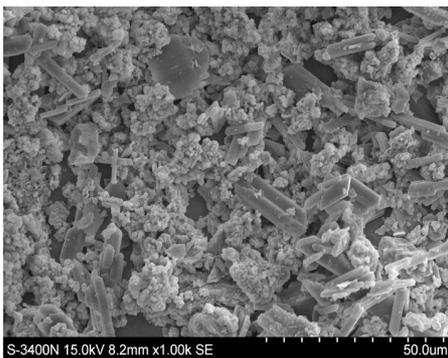


(a) At.f菌 (400倍)

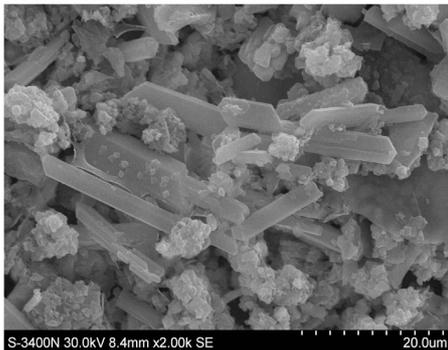


(b) At.f菌 (400倍)

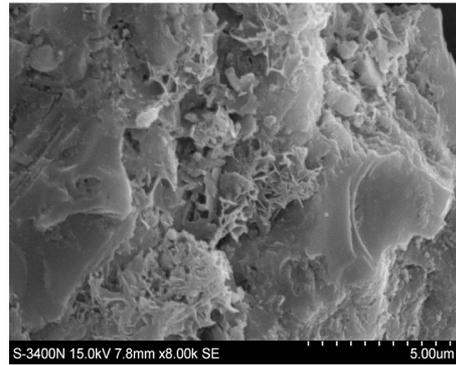
图 1 硫杆菌在光学显微镜下的形态



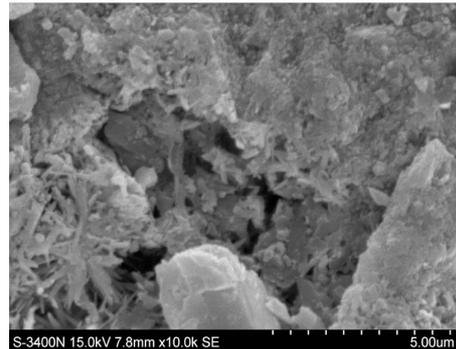
(a) 1 000倍



(b) 2 000倍



(c) 8 000倍



(d) 10 000倍

图 2 硫杆菌作用的黄铜矿尾矿 SEM 图

砂颗粒都变成不规则的絮状体,表明细菌与尾矿砂充分接触并发生了腐蚀作用。

3.3 硫杆菌浸矿能力的分析

矿浆质量浓度分别为 1%、5%和 15%时,在不同柠檬酸浓度下细菌浸矿率随时间的变化曲线如图 6 所示。

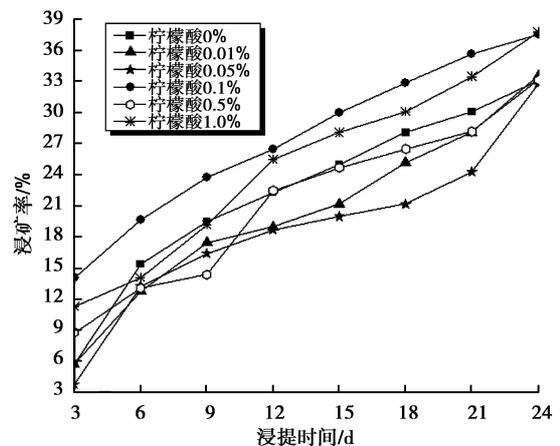


图 6 矿浆质量浓度 1%时不同质量浓度的柠檬酸其浸矿率随时间的变化

从图中的曲线变化可以看出,矿浆质量浓度为 1%,加入不同质量浓度梯度的柠檬酸后硫杆菌表现出明显不同的浸出效果,在浸矿初期,刚开始的浸矿

率都较低,随着浸提时间的延长而提高。添加的柠檬酸质量浓度大于 0.1% 的实验组气浸矿率比较高,同一时期其浸矿率大于或者接近于未加柠檬酸的实验组的浸矿率,由此可以说明,矿浆质量浓度为 1% 时,浸矿体系中添加无机酸对浸矿率有比较明显的作用,在一定浓度范围内,相对高质量浓度的柠檬酸其浸矿效果越好。从图中可知,在整个浸提过程中,添加的柠檬酸质量浓度为 0.1% 时其浸矿率最高,最高时达到 37.8%。

由图 7 可知,矿浆质量浓度为 5%,不同柠檬酸质量浓度之间的浸矿率差异很小,并且呈现交替增长的趋势。浸提 3 天之后其浸矿率大部分都低于同一时期矿浆质量浓度为 1% 时的浸矿率。在浸提初期,浸矿率都较低,但随着细菌对环境的适应,其氧化能力增加,浸矿作用增加,浸矿效果明显增强。在浸提后期,出了柠檬酸质量浓度为 1.0% 是实验组以外,其余柠檬酸实验组的浸矿率都超过了没有添加柠檬酸的对照组,说明在矿浆质量浓度为 5% 时,加入柠檬酸对细菌浸矿的影响显著。最高浸矿率为 23.8%,明显低于同一时期矿浆质量浓度为 1% 时的浸矿率,说明浸矿率受矿浆质量浓度的影响比较明显。

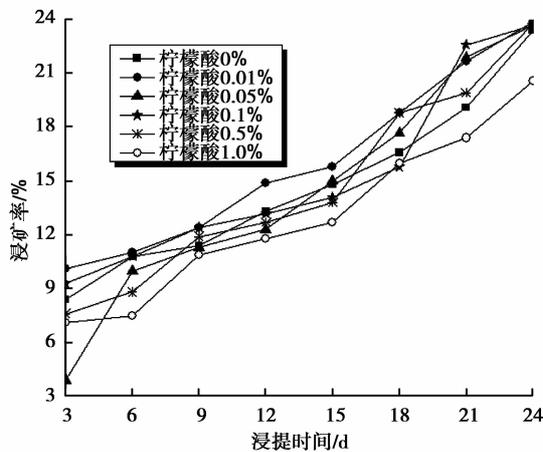


图 7 矿浆质量浓度 5% 时添加不同质量浓度的柠檬酸后其浸矿率随时间的变化

从图 8 中可知,矿浆质量浓度为 15%,体系中浸矿率随时间的变化曲线比较分散,说明添加不同质量浓度的柠檬酸之后浸矿率差异比较大。与矿浆质量浓度 1% 和 5% 相比,整体浸矿率偏低。浸提初期浸矿率均在 0.3% 左右,这是因为体系中矿浆质量浓度过高对细菌生长繁殖产生很大的影响,从而影响浸矿效果。

在整个浸提过程中不同柠檬酸质量浓度之间的

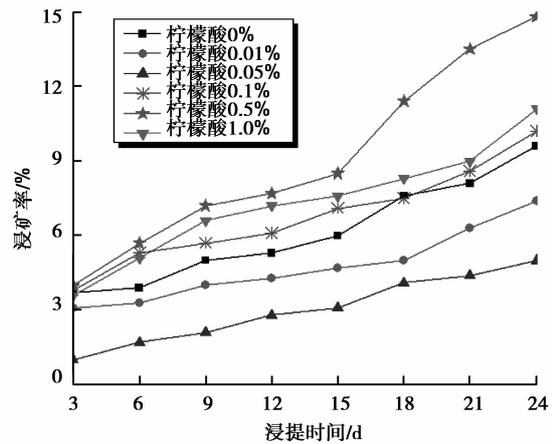


图 8 矿浆质量浓度 15% 时添加不同质量浓度的柠檬酸后其浸矿率随时间的变化

浸矿率相差比较大。在一定浓度范围内,添加的柠檬酸质量浓度 0.01% 时,其浸矿率明显大于没有加柠檬酸的实验组,其中柠檬酸质量浓度为 0.5% 时,浸矿率最高达到 14.8%。

4 结 论

1) 浸矿实验研究表明,添加无机酸柠檬酸在一定质量浓度范围内对硫杆菌浸提黄铜尾矿砂有一定作用。矿浆质量浓度为 1% 时,由于矿浆浓度比较低,体系中的营养物质有限,在浸提过程中对细菌的生长繁殖有很大的影响,而当矿浆浓度为 15% 时,矿浆浓度比较高,体系中对细菌有害的重金属含量相对较高,也将大大影响细菌的生长繁殖,因此在这两个体系中,不同质量浓度的柠檬酸的浸矿率差异较大,当矿浆浓度为 5% 时,不同质量浓度的柠檬酸的浸矿率差异不明显。在本次试验选取的 5 个柠檬酸浓度中,添加的柠檬酸浓度大于 0.1% 时,对体系的浸矿作用明显,浸矿率明显提高。

2) 实验过程中,添加柠檬酸质量浓度较高时,对应的 pH 值变化比较快, Eh 值上升趋势比较明显,说明体系中的氧化性比较强, Fe^{2+} 的氧化率很高,因此其浸矿率较高,这说明无机酸柠檬酸在一定的质量浓度范围内能促进细菌的浸矿作用,但是当添加到柠檬酸质量浓度低于 0.1% 时,浸矿率反而比无菌组低。从以上曲线变化图中综合分析可以得知,经过一个月的浸提实验,柠檬酸浓度在 0.1% 左右时,硫杆菌对黄铜尾矿砂的浸提效果比较明显,浸矿率较高。

3) 在柠檬酸强化黄铜尾矿的生物浸矿实验中,浸矿率最高达到 44.8%。这是因为此次浸提实验

采用的是黄铜矿尾矿砂,其中的铜的含量很低,只有 0.2601%,通过本次实验可以说明添加柠檬酸能提高细菌浸矿率,对硫杆菌浸提黄铜尾矿砂有一定的强化作用。

参考文献:

- [1] 刘晓荣,姜圣才. 磁黄铁矿和黄铁矿的生物浸出研究[J]. 矿冶工程, 2006, 26(6):39-42.
LIU Xiaorong, JIANG Shengcai. Bioleaching of pyrrhotite and pyrite using thiobacillus ferrooxidans[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2006, 26(6): 39-42.
- [2] 李小燕,张卫民,高曙光,等. 微生物浸出技术在处理低品位铜矿中的现状及发展趋势[J]. 中国矿业, 2007, 16(7): 91-93.
LI Xiaoyan, ZHANG Weimin, GAO Shuguang, et al. Present situation and developing trend in low-grade copper ore with bioleaching [J]. China Mining Magazine, 2007, 16(7): 91-93.
- [3] 董颖博,林海. 低品位铜矿微生物浸出技术的研究进展[J]. 金属矿山, 2010, 45(1):11-15.
DONG Yingbo, LIN Hai. Research progress on bioleaching technology of low-grade copper ore [J]. Metal Mine, 2010, 45(1):11-15.
- [4] Vilcáez J, Suto K, Inoue C. Response of thermophiles to the simultaneous addition of sulfur and ferric ion to enhance the bioleaching of chalcopyrite[J]. Minerals Engineering. 2008, 21(15):1063-1074.
- [5] Olubambi P A, Ndlovu S, Potgieter J H, et al. Role of ore mineralogy in optimizing conditions for bioleaching low-grade complex sulphide ores[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(5): 1234-1246.
- [6] Dopson M, Lövgren L, Boström D. Silicate mineral dissolution in the presence of acidophilic microorganisms: Implications for heap bioleaching[J]. Hydrometallurgy. 2009, 96(4): 288-293.
- [7] Vegliò F, Beolchini F, Gasbarro A, et al. Batch and semi-continuous tests in the bioleaching of manganiferous minerals by heterotrophic mixed microorganisms[J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 50(4): 255-273.
- [8] 张在海,邱冠周,胡岳华,等. 氧化亚铁硫杆菌的菌落分离研究[J]. 矿产综合利用, 2001, 22(1):19-23.
ZHANG Zhaihai, QIU Guanzhou, HU Yuehua, et al. The investigation of the colony isolation of thiobacillus ferrooxidans[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2001, 22(1):19-23.
- [9] Knickerbocker C, Nordstrom D K, Southama G. The role of "blebbing" in overcoming the hydrophobic barrier during biooxidation of elemental sulfur by Thiobacillus thiooxidans[J]. Chemical Geology, 2000, 169(3/4): 425-433.
- [10] 沈璧蓉,吴学玲,杜修桥,等. 抗 Cu²⁺ 嗜酸氧化亚铁硫杆菌的驯化及诱变育种[J]. 现代生物医学进展, 2007, 7(4):507-510.
SHEN Birong, WU Xueling, DU Xiuqiao, et al. Adaptation and mutagenic breeding of copper-resistant acidithiobacillus ferrooxidans[J]. Progress in Modern Biomedicine, 2007, 7(4):507-510.
- [11] Olson G J, Clark T R. Bioleaching of molybdenite[J]. Hydrometallurgy, 2008, 93(1/2): 10-15.
- [12] Sadowski Z, Jazdyk E, Karas H. Bioleaching of copper ore flotation concentrates [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(1): 51-53.
- [13] Mulligan C N, Kamali M, Gibbs B F. Bioleaching of heavy metals from a low-grade mining ore using Aspergillus niger [J]. Hazardous Materials, 2004, 110(1/2/3):77-84.
- [14] Deveci H, Jordan M A, Powell N, et al. Effect of salinity and acidity on bioleaching activity of mesophilic and extremely thermophilic bacteria[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(3): 14-721.
- [15] 邹平,张文彬,林连兵,等. 以黄铜矿为主的低品位硫化铜矿生物浸出体系中的细菌优势菌群[J]. 过程工程学报, 2008, 8(4):761-767.
ZOU Ping, ZHANG Wenbin, LIN Lianbing, et al. Dominant bacteria in bioleaching system of low-grade copper sulphide ore consisting mainly of chalcopyrite[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(4):761-767.
- [16] 龚文琪,陈伟,张晓峥. 氧化亚铁硫杆菌的分离培养及其浸磷效果[J]. 过程工程学报, 2007, 7(3): 584-588.
GONG Wenqi, CHEN Wei, ZHANG Xiaozheng. Isolation and cultivation of acidithiobacillus ferrooxidans and its effects on bioleaching of phosphate ore[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(3): 584-588.
- [17] Cancho L, Blázquez M L, Ballester A. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system [J]. Hydrometallurgy, 2007, 87(3/4):100-111.