

Ag⁺ 在细菌浸出中的催化作用研究^①

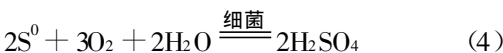
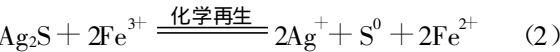
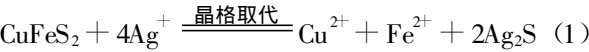
胡岳华¹, 张在海¹, 邱冠周¹, 王淀佐²

(1. 中南大学 矿物工程系, 湖南 长沙 410083; 2. 北京有色金属研究总院, 北京 100044)

摘 要: 研究了 Ag⁺ 催化浸出中的细菌生理作用, 结果表明: Ag⁺ 对 Fe²⁺ 氧化有很强的抑制作用, 即随着 Cu²⁺ 在浸出液中的浓度增加而增强了其对 Ag⁺ 毒性的拮抗作用; 在较低的 Fe²⁺ 与 S⁰ 的原子摩尔比下, S⁰ 对 Fe²⁺ 的细菌氧化有强抑制作用; 矿物中的 Fe²⁺ 细菌氧化浸出抑制是 Ag⁺ 催化浸出体系中高效浸出的最重要的细菌生理原因。因此, 增强对 Fe²⁺ 细菌氧化的抑制作用, 可大幅度提高铜浸出率。

关键词: Ag⁺ 催化; 黄铜矿; 细菌浸出; 机理

Ag⁺ 能够催化黄铜矿的浸出, 提高黄铜矿的浸出速率和浸出率, 已见不少资料报导^[1~3]。虽然 Ag⁺ 作为催化剂在工业中应用是不实际的, 但通过 Ag⁺ 催化机理研究, 可能发现更为廉价的代用品。目前认为 Ag⁺ 催化机理是 Ag⁺ 取代和细菌间接浸出作用:



在 Ag⁺ 催化浸出体系中, Ag⁺ 是毒性很强的重金属离子, 可跟细菌的酶络合, 使酶变性失活; 在浸出过程中, 还不断产生 Cu²⁺, 中间能源 Fe²⁺ 和 S⁰。在这些环境中, 细菌必有某些特别的生理功能改变以适应环境。Ag⁺ 的作用可能有两个方面: 一是改变了矿物表面化学反应性质, 二是影响了细菌代谢生理。研究 Ag⁺ 高效细菌浸出下的生理变化将有助于进一步弄清细菌浸矿机理, 为无 Ag⁺ 细菌浸出时实现高效浸出提供指导。

1 研究方法

1.1 Ag⁺ 存在下的细菌生理研究

原始菌种取自广东大宝山铜矿的酸性排水, 氧化亚铁硫杆菌 *Thiobacillus ferrooxidans* (简称 T. f) 用 9 K 富集培养得到。待生长至对数期时用微孔菌膜过滤收集, 然后反复用稀硫酸冲洗, 用血小球计数器计数, 稀释后细菌浓度约为 2.56×10^7 个/mL, 接种量为 1 mL, 接种到 100 mL 培养液中。所有实验中溶液的 pH 值均为 2.0, 硫酸亚铁含量为 22.2 g/L。研究 Ag⁺ 影响时, Ag⁺ 的含量分别为 0, 4, 10, 50, 100 mg/L; 研究 Ag⁺、

Cu²⁺ 间相互影响时, Ag⁺ 浓度为 50 mg/L, Cu²⁺ 浓度分别为 0, 50, 100, 500, 1 000 mg/L; 研究中间能源 Fe²⁺ 和 S⁰ 共存时, Fe²⁺ 与 S⁰ 原子摩尔比为 5:2, 5:10, 5:20, 5:30, 5:40。将样品进行编号后置于 180~200 r/min、30℃ 恒温振荡器中培养。用重铬酸钾标准滴定法测 Fe²⁺ 的氧化率。

1.2 不同菌液条件下的 Ag⁺ 催化浸出研究

用两瓶亚铁液体培养基培养 T. f 菌, 一瓶加入 Ag⁺ 50 mg/L 以驯化培养 T. f 菌 (称作 TT. f), 另一瓶未加 Ag⁺, 培养条件及培养后的细菌处理同 1.1。

黄铜矿精矿取自江西德兴, 铜、铁、硫、镁质量分数分别为 22.32%, 26.64%, 25.2%, 0.12%。实验中矿物磨至 -0.355 mm, 矿浆浓度为 100 g/L。试验编号分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6。Ag⁺ 加入量为 50 mg/L。瓶口盖上 16 层灭菌纱布, 培养条件同 1.1。浸出条件见表 1。

表 1 浸出的不同菌液条件

序号	条件	序号	条件
1	Ag ⁺	4	Ag ⁺ + T. f
2	T. f	5	Ag ⁺ + T. f + TT. f
3	TT. f	6	Ag ⁺ + TT. f

每次取样 2 mL, 为无菌操作, 互不污染。样液经台式高速离心机处理后, 用原子吸收光谱法测定上清溶液中的铜离子和总铁浓度; 用重铬酸钾滴定法测定亚铁离子含量; 用雷磁 pH 仪测定 pH 值变化; 用 X 射线分析矿渣沉淀的物相组成; 另一部分经稀硝酸冲洗后分析铜、铁、硫浸出率。取样后的蒸发水量用称重法补足水分。

① 基金项目: 国家杰出青年科学基金(59925412)
收稿日期: 2000-08-29 第一作者 男, 教授, 博士生导师。

2 实验结果

2.1 Ag^+ 对 Fe^{2+} 细菌氧化的影响

图1反映了 Ag^+ 对细菌氧化亚铁离子的影响。表明 Ag^+ 对细菌氧化亚铁具有很强的抑制作用, 在浓度为 4 mg/L 时, 抑制作用已十分明显, 可使亚铁的完全氧化时间推迟 4 d ; 当浓度达 50 mg/L 以上时, 完全氧化时间推迟 10 d 以上。

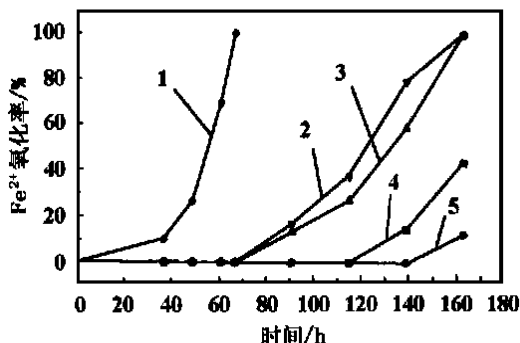


图1 Ag^+ 对 Fe^{2+} 细菌氧化的影响

1——未加 Ag^+ ; 2——加 Ag^+ 4 mg/L ; 3——加 Ag^+ 10 mg/L ;
4——加 Ag^+ 50 mg/L ; 5——加 Ag^+ 100 mg/L

2.2 Cu^{2+} 对 Ag^+ 毒性的影响

在不同 Cu^{2+} 浓度下, Cu^{2+} 对 Ag^+ 毒性的影响如图2。可见 Cu^{2+} 具有随其浓度增加而增强的 Ag^+ 毒性拮抗作用。在高达 1 g/L 的 Cu^{2+} 的拮抗下, 亚铁完全氧化时间仅推迟 3 d 。

2.3 S^0 对 Fe^{2+} 细菌氧化的影响

S^0 对 Fe^{2+} 细菌氧化的影响如图3。由此可知, S^0 对 Fe^{2+} 细菌氧化具有抑制作用。当 Fe^{2+} 与 S^0 原子摩尔比为 $5:2$ 和 $5:10$ 时, 抑制作用较小; 当高于 $5:20$ 时, 抑制作用就较明显, 如经 36 h 后, 可抑制 30.9% 的亚铁氧化; 当摩尔比为 $5:30$ 以上时, 几乎完全抑制了 Fe^{2+} 氧化。

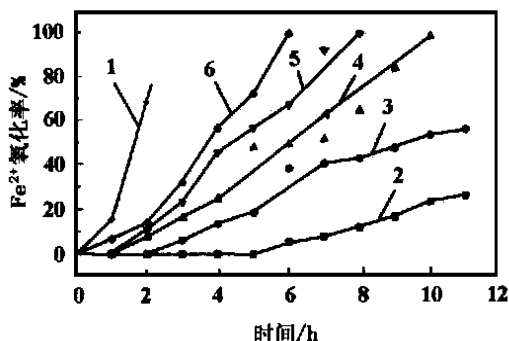


图2 Cu^{2+} 对 Ag^+ 毒性的影响

1——无 Ag^+ 和 Cu^{2+} ; 2——无 Cu^{2+} , 加 Ag^+ 50 mg/L ; 3——加 Cu^{2+} 50 mg/L , Ag^+ 50 mg/L ; 4——加 Cu^{2+} 100 mg/L , Ag^+ 50 mg/L ; 5——加 Cu^{2+} 500 mg/L , Ag^+ 50 mg/L ; 6——加 Cu^{2+} 1000 mg/L , Ag^+ 50 mg/L

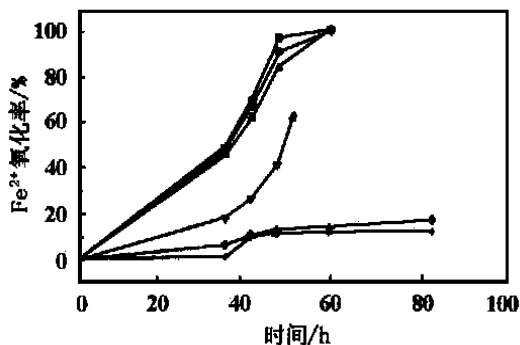


图3 Cu^{2+} 对 Ag^+ 毒性的影响

1——无 S^0 ; 2—— $\text{Fe}^{2+}:\text{S}^0=5:2$ 3—— $\text{Fe}^{2+}:\text{S}^0=5:10$;
4—— $\text{Fe}^{2+}:\text{S}^0=5:20$; 5—— $\text{Fe}^{2+}:\text{S}^0=5:30$ 6—— $\text{Fe}^{2+}:\text{S}^0=5:40$

2.4 不同菌液条件下浸出实验结果

在浸出过程中, 不同菌液条件下, 溶液中的 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、可溶总铁浓度及 pH 值随浸出时间的变化如图4所示。

从图4(a)可知, 没有细菌存在时, Ag^+ 对铜的浸出几乎没有作用; 当加入细菌时, 铜浸出量随之增加, 但浸出过程相当缓慢; 有 Ag^+ 和菌存在的条件下, Cu^{2+} 浸出量有显著的提高, 而且随加入的菌液条件不同而不同。当用 TT.f 进行银催化浸出时, 则铜浸出量明显高于其它的浸出条件。

由图4(b)可知, 没有细菌时, 溶液中铁离子以 Fe^{2+} 形式存在, 而且含量相对稳定; 当加入细菌后, 即使有 Ag^+ 存在, 溶液中的 Fe^{2+} 也在 5 d 之内被迅速氧化; 当 Ag^+ 和 TT.f 同时存在时, 溶液中的 Fe^{2+} 浓度先是高于对照中的 Fe^{2+} 浓度, 然后才逐渐加速 Fe^{2+} 的细菌氧化, 出现显著的“滞后效应”, 使完全氧化时间推迟到 14 d 。

由图4(c)可知, 浸出液中可溶总铁质量分数因菌液条件不同而出现明显差别。无菌时, 可溶总铁浓度基本恒定在 0.06% 左右; 只有细菌存在, 没有 Ag^+ 时, 溶液中的可溶总铁浓度明显高于 0.06% ; Ag^+ 和细菌同时存在时, 可溶总铁基本恒定于 0.01% 左右。

由图4(d)可知, 无菌时, 浸出液中的 pH 值基本恒定在 $\text{pH } 2.8$; 有菌无 Ag^+ 时, pH 值不断下降, 最低达 1.8 ; 有 Ag^+ 催化时, 浸出液的 pH 值变化范围为 $3.1 \sim 3.4$ 。

根据浸渣元素分析结果进行近似计算得到: ① T.f 在有 Ag^+ 催化时, 铜浸出率仅达 49.6% , 硫浸出率为 18.9% ; ② 加入 T.t 菌, 铜浸出率可提高到 67.1% , 硫浸出率为 21.1% ; ③ TT.f 浸出时, 铜浸出率高达 82.0% , 硫浸出率为 24.3% 。由于铁矾等铁水解产物的生成, 附着于浸渣表面, 稀硝酸很难冲洗干净, 因而本实验未能得到准确的铁浸出率数值。

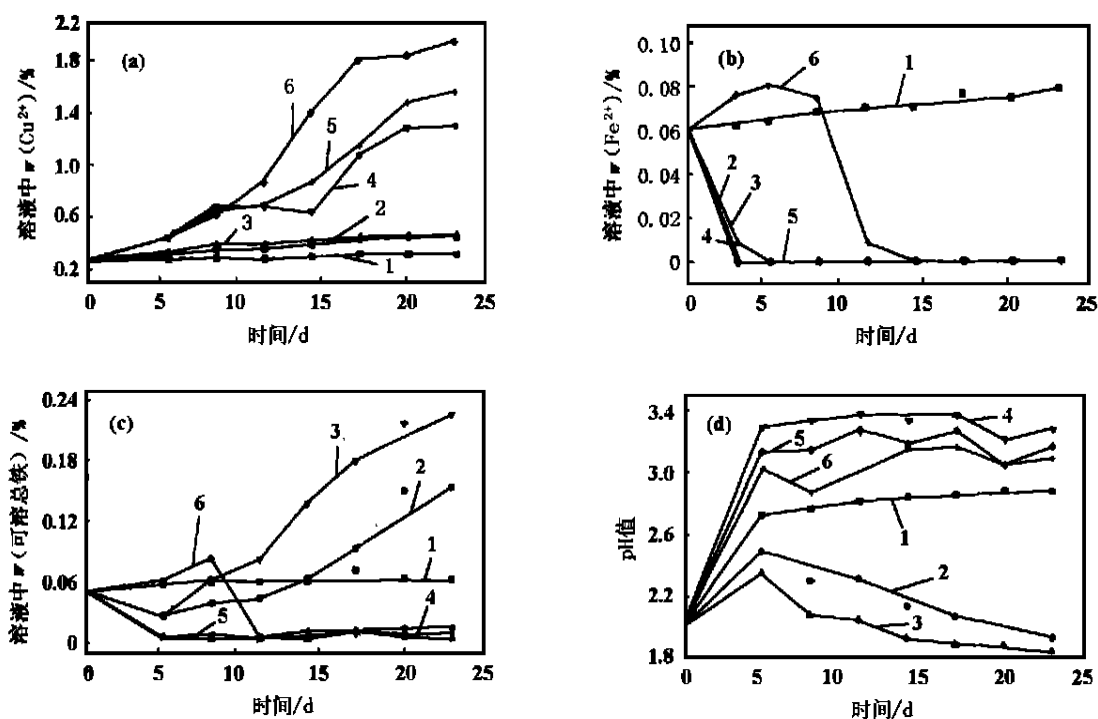


图4 浸出液中 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、总铁和 pH 值随浸出时间的变化规律

1——不加 T.f 加 Ag^+ ；2——加 T.f，不加 Ag^+ ；3——加 TT.f 不加 Ag^+ ；4——加 T.f 加 Ag^+ ；5——加 T.f，加 Ag^+ ，加 T.t；6——加 TT.f 加 Ag^+

3 讨论

3.1 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 S^0 和 Fe^{2+} 之间的相互作用

Ag^+ 是有毒的重金属离子，可使细胞内的亚铁氧化酶变性失活，因而对 T.f 菌的 Fe^{2+} 氧化活性具有很强的抑制作用。 Cu^{2+} 是 T.f 生长环境中的一种正常存在的离子，T.f 对 Cu^{2+} 具有很强的适应性，耐铜离子高达 $55 \text{ g/L}^{[4]}$ ，因而在一般情况下 Cu^{2+} 对 T.f 不具有毒性。 Cu^{2+} 对 Ag^+ 毒性的拮抗作用随其浓度增加而增加，表明 Cu^{2+} 可能通过与 Ag^+ 竞争作用位点而起解毒作用，可认为拮抗作用是通过 Cu^{2+} 对 Ag^+ 的稀释实现的。 S^0 对 Fe^{2+} 细菌氧化有抑制作用，其可能机理是： S^0 更为电子传递链提供电子，发生电子传递竞争抑制；另一方面，从生物能学角度看， Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的氧化还原电位高，在电子传递链中只有一处可获得 ATP，合成还原力 NADH 还需逆向电子传递^[5]。 Fe^{2+} 和 S^0 是 T.f 菌可利用的两种能源，而在优先利用上是有选择的，这与微生物学上的 G 效应相似。研究^[6]认为 T.f 菌最先利用易利用能源，对其本身来说是一种适应性。因此，在 Ag^+ 间接催化机理中， Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 S^0 和 Fe^{2+} 存在的关系是： Ag^+ 、 S^0 共同参与对 Fe^{2+} 氧化的抑制，而 Cu^{2+} 的不断浸出则有缓解 Ag^+ 的抑制作用。

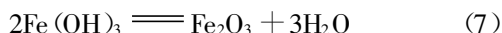
3.2 亚铁氧化抑制与浸出率的关系

从实验结果知，经 Ag^+ 预培养的 TT.f，可以更大幅

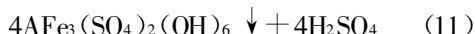
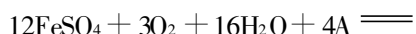
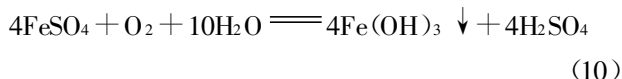
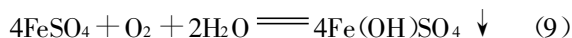
度提高 Ag^+ 催化中的铜浸出率。其细菌生理原因是：TT.f 的 Fe^{2+} 氧化酶的活性预先受到 Ag^+ 的强烈毒性破坏，当接种到含 Ag^+ 浸出瓶中，比未预处理的细菌受到更大程度的 Fe^{2+} 氧化抑制，足以使释放到溶液中的 Fe^{2+} 出现积累，因此出现了 Fe^{2+} 氧化“滞后”现象。同时，也表明了黄铜矿细菌氧化催化浸出中有硫酸亚铁产生。而正是由于 Fe^{2+} 氧化滞后，使铁的水解沉淀产物较慢形成，有利于 Ag^+ 继续同矿物发生取代反应，因为铁的水解沉淀物可能限制了细菌与黄铜矿的充分接触。而未经 Ag^+ 预培养的 T.f 菌，由于一开始溶液中就有较高的 Cu^{2+} 存在 ($> 2 \text{ g/L}$)， Cu^{2+} 对 Ag^+ 毒性的拮抗作用已很强，因而在每 3 d 的测定中，很难测到溶液中 Fe^{2+} 氧化抑制。可见，增大 Fe^{2+} 氧化抑制可提高铜浸出率。

3.3 Ag^+ 与矿相中 Fe^{2+} 细菌氧化浸出

有 Ag^+ 催化时，溶液中可溶铁的浓度保持很低，与 pH 值是有关的，pH 越高，铁离子可溶性越低。但引起不同的 pH 值的行为可能与 Ag^+ 对矿相中 Fe^{2+} 细菌氧化抑制有关。无论根据间接机理还是直接机理，黄铜矿最终被细菌氧化分解为硫酸铜和硫酸铁，然后发生铁水解反应。如果矿相中的亚铁是按反应式(1)释放到溶液中，再在溶液中按反应式(3)被氧化成 Fe^{3+} ，然后通过水解产生羟基水合物、氧化物、铁矾等铁矿不溶物而保持较低的可溶铁浓度，如：



式中A为 K^+ 、 NH_4^+ 或 H_3O^+ 等。综合反应式(3)分别得:



那么除了式(9)不耗酸也不产酸外,式(10)、式(11)都产酸,除非全部生成式(9)中的水解物,否则,溶液的pH值应不断下降。X射线分析表明,浸渣中有铁矾产生,然而pH值却高于对照样品,上升到一定值后基本恒定,表明有 Ag^+ 催化时并不遵守这样的铁浸出行为。因此,只可能是矿相中 Fe^{2+} 的细菌氧化浸出受到比溶液中 Fe^{2+} 更大程度的抑制。溶液中低浓度的 Fe^{3+} ,可能仅用于再生 Ag^+ 循环,溶液中只有极少量的 Ag^+ ,绝大部分 Ag^+ 集中于矿相表面^[3]。因此,在矿相表面, Ag^+ 相对丰富,对 Fe^{2+} 细菌氧化浸出产生很强的“就地抑制”,致使矿相中的 Fe^{2+} 很难被大量氧化浸出。浸渣元素分析表明硫的浸出远小于黄铜矿分子式中 $\text{Cu}:2\text{S}=1:1$ 的质量比例,表明铁与硫可能通过某种关系存在(例如矿相转型等)而被抑制。因此,在 Ag^+ 催化浸出中,亚铁的氧化浸出可能有“更复杂”的机理。总之, Ag^+ 对 Fe^{2+} 细菌氧化浸出的抑制是 Ag^+ 催化浸出中最重要的细菌生理原因。

3.4 S^0 积累与矿相中 Fe^{2+} 氧化浸出

按照 Ag^+ 间接催化机理,黄铜矿的浸出是通过产生 S^0 和 Fe^{2+} 中间过程进行的,然而在反应式(4)中,实验证明T.f菌对 S^0 的利用能力很弱^[7],因而可能造成 S^0 的积累,结果使产酸能力减弱,从而有利于pH值升高。铜硫浸出质量比远不是按 $\text{Cu}:2\text{S}=1:1$ 的比例浸出,表明银催化细菌浸出不是按直接作用机理进行,而可能是按间接作用机理进行。X衍射结果直接地证明了银催化浸出中有 S^0 的积累(图5)。 S^0 在矿粒表面的积累对浸出的影响可能具有自相矛盾的两个方面:一方面,使矿相表面 $\text{Fe}^{2+}:\text{S}^0=5:2$ 的比例破坏,往高硫比例方向增大,使矿相中 Fe^{2+} 的细菌氧化浸出受到不断增强的“就地抑制”;另一方面,过多的积累 S^0 对细菌与矿物的接触可能起一定的机械阻碍作用,当加入氧化硫硫杆菌,由于其对 S^0 的氧化能力很强^[6],故

减弱了 S^0 的阻碍作用,明显提高了铜的浸出率。所以,在银催化浸出中, S^0 对矿相中 Fe^{2+} 细菌氧化可能存在的抑制,也可能是重要的催化浸出细菌生理原因之一。

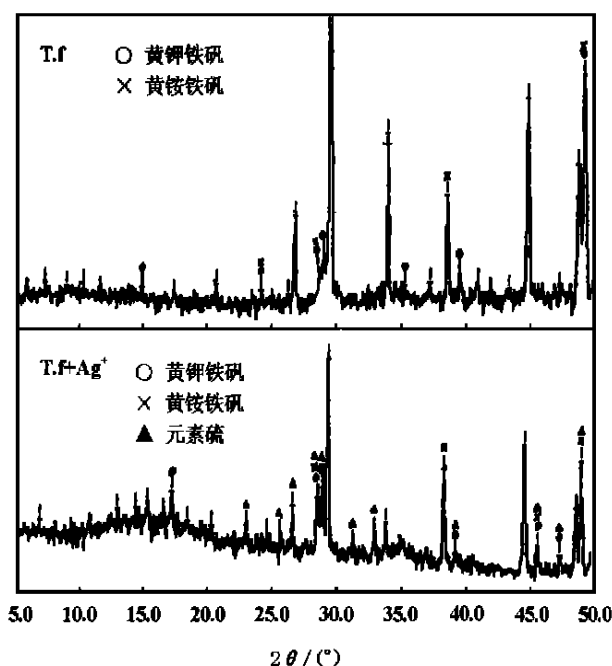


图5 不同浸渣的X衍射分析

3.5 Ag^+ 催化浸出机理与细菌浸出

实验符合 Ag^+ 间接催化机理假说的事实有:①在有 Ag^+ 浸出实验中,出现了 Fe^{2+} 的积累并验证了 S^0 的存在;②在有 Ag^+ 和无 Ag^+ 细菌浸出条件下,出现了两种截然不同趋势的溶液行为,并且后者没有 S^0 产生。表明二者有不同的浸出机理:有 Ag^+ 催化时,更符合间接浸出机理;只有细菌浸出时,才符合直接作用机理。文献[8]中黄铜矿的细菌浸出主要是直接作用。由此可见,在不同条件下,细菌浸出机理是可以改变的。两种机理的共同点是:黄铜矿中还原硫部分能被细菌氧化浸出,铜以硫酸铜形式被释放。不同点是:亚铁部分一种是被抑制,另一种是被氧化。因此,在不同条件下,抑制或促进铁氧化都有利于细菌浸出。

在只有细菌浸出时,其结果是铜、铁浸出与酸产生同步进行,铁的浸出行为按以上反应式进行。但这种浸出机理的速度非常慢,本研究认为这种结果与产生一些不溶铁水解物,阻碍了细菌与矿物的接触有关。实验通过抑制铁水解,如不断添加硫酸或补充元素硫,同时接种氧化硫硫杆菌以氧化产酸进行生态浸出,能够提高铜浸出速率。相反,不断加入碱,使pH值相对稳定;或加入硫酸亚铁,反而不利于细菌浸出^[4]。此外,通过菌种筛选与诱变出高 Fe^{2+} 氧化活性的菌株浸

出,但由于受其机理的限制,亚铁氧化率可成倍增加,但黄铜矿铜浸出率提高却不明显。原因是:黄铜矿的细菌氧化是分步的,首先被细菌氧化分解为硫酸铜和硫酸亚铁;硫酸亚铁的进一步细菌氧化消除,对浸出的作用是相互矛盾的,一方面在动力学上可能有利前一步的分解反应(但亚铁氧化往往很快,不是限制步骤),但另一方面高铁水解不溶物不断加强了对细菌浸出的机械阻碍作用。因此,欲实现高速浸出,通过控制铁的氧化浸出,强化还原硫的氧化能力可能更有效。通过控制菌种培养方式,如用硫化铜作细菌能源,而非亚铁(因未事先诱导细菌的亚铁氧化活性),铜浸出率有较明显提高^[8];或用 Fe^{2+} 氧化缺陷型诱变菌株进行浸矿,也可提高铜浸出率^[9]。

4 结 论

1) 在 Ag^+ 细菌催化浸出中, Ag^+ 对 Fe^{2+} 的细菌氧化浸出有很强的抑制作用,但可随着 Cu^{2+} 的不断浸出, Ag^+ 的抑制作用由于铜的拮抗作用而不断减弱;高 S^0 低 Fe^{2+} 的原子摩尔比对 Fe^{2+} 细菌氧化有抑制作用,在矿物表面上可能存在着 S^0 对 Fe^{2+} 的“就地抑制”作用。

2) 有或无 Ag^+ 细菌的浸出,遵循不同的浸出机

理:有 Ag^+ 时,为间接浸出机理,加入 T. t 能提高铜浸出率;无 Ag^+ 时,为直接浸出机理。 Ag^+ 间接催化浸出机理中矿物表面可能有“更复杂”的中间反应。在不同条件下,细菌浸出机理是可改变的。

3) 间接浸出时,抑制矿相中 Fe^{2+} 的细菌氧化浸出有利于提高铜浸出率。直接浸出时,增强 Fe^{2+} 的氧化,或以某种方式添加硫酸,以有利于细菌浸出。欲实现黄铜矿高速浸出,通过抑制铁部分的氧化浸出,强化还原硫部分的氧化能力可能更有效。

参 考 文 献

- [1] Lasse Ahonen, Olli Tuovinen. Hydrometallurgy, 1990, 24: 219~236
- [2] Gomez E, Ballester A, Blazquez M L, et al. Hydrometallurgy, 1999, 51: 37~46
- [3] 邱冠周, 王军, 钟康年, 等. 矿冶工程, 1998, (3): 22~25
- [4] 王恩德. 环境资源中的微生物技术. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 100
- [5] 施莱杰 H G (德国). 普通微生物学. 陆卫平, 周德庆, 郭杰炎, 等译. 上海: 复旦大学出版社, 1990. 345~346
- [6] 张在海, 胡岳华, 邱冠周, 等. 矿冶工程, 2000, (2): 15~18
- [7] 张在海, 邱冠周, 胡岳华, 等. 有色矿冶, 2000, (4): 11~14
- [8] 张维庆, 魏德洲, 沈俊. 矿冶工程, 1999, 19(3): 30~33
- [9] 柳建设, 邱冠周, 王淀佐. 湿法冶金, 1997, (3): 1~3

Catalytic Effect of Ag^+ on Bacterial Leaching——A Study

HU Yue-hua¹, ZHANG Zai-hai¹, QU Guan-zhou¹, WANG Dian-zuo²

(1. Dept of Mineral Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Chinese Academy of Engineering Beijing 100044, China)

Abstract: Bacterial physiological functions are investigated by catalysing bacterial leaching with Ag^+ . From the results obtained, it is found that Ag^+ has a strong depressing effect on bacterial oxidation of Fe^{2+} , that is to say, the resistance of Cu^{2+} to the toxicity of Ag^+ increases with the concentration of Cu^{2+} in solution. At a low mol ratio of Fe^{2+} to S^0 , S^0 has a strong depressing effect on bacterial oxidation of Fe^{2+} . The inhibition of bacterial oxidation leaching of Fe^{2+} in mineral is the important reason why high leaching rate can be achieved by catalysing bacterial leaching with Ag^+ . Therefore, enhancing the inhibition of bacterial oxidation of Fe^{2+} can lead to a great increase in leaching rate of copper.

Key words: Ag^+ catalysing; chalcopryrite; bacterial leaching; mechanism