

文章编号: 1004-0609(2003)01-0229-05

Cu^{2+} 对 Fe^{2+} 在 T.f 菌修饰粉末微电极上氧化行为的影响^①

李宏煦¹, 胡岳华², 邱冠周², 王淀佐^{1, 2}, 阮仁满¹

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 2. 中南大学 矿物工程系, 长沙 410083)

摘 要: Fe^{2+} 的氧化在细菌浸矿过程中具有重要作用, 细菌浸铜过程中, Cu^{2+} 的存在对 T.f 菌的生长代谢和其氧化 Fe^{2+} 的能力有一定影响。制备了 T.f 菌修饰碳粉粉末微电极, 研究了 Cu^{2+} 存在下 Fe^{2+} 在 T.f 菌修饰粉末微电极上氧化的电化学反应机理, 并测定了相应的电极过程动力学参数。循环伏安研究表明, Cu^{2+} 的存在不影响 Fe^{2+} 在 T.f 菌修饰粉末微电极上的氧化反应的可逆性。对电极稳态及暂态过程研究表明, 当 Cu^{2+} 浓度在 12 mmol/L 以下时, Cu^{2+} 的存在不会抑制 Fe^{2+} 在 T.f 菌修饰粉末微电极上的氧化, 适量 Cu^{2+} 加强 T.f 菌氧化 Fe^{2+} 的作用是在于其加快了电荷传递速率。

关键词: 细菌浸矿; T.f 菌修饰粉末微电极; 电化学机理

中图分类号: TF 111; TF 803

文献标识码: A

T.f 菌为生物冶金浸矿过程的主导菌种, T.f 菌必须迅速氧化大量的 Fe^{2+} 以获得能量而维持正常的生理代谢。在细菌浸矿过程中, 其对 Fe^{2+} 的氧化具有两方面的作用: 一方面, Fe^{2+} 的氧化为 T.f 菌的生长提供能量以完成其生理代谢, 促进 T.f 菌的生长繁殖, 增大细菌数量, 为细菌浸矿提供基础^[1~3]; 另一方面, Fe^{2+} 氧化产生的 Fe^{3+} 对硫化矿具有氧化浸出作用, 即细菌浸出的间接作用。报道表明, 细菌浸矿的作用主要为间接作用^[4~6]。在细菌浸出含铜硫化矿时, 溶液中的 Cu^{2+} 离子的存在必然会对 T.f 菌的生长及 Fe^{2+} 的氧化具有影响, 目前在细菌培养过程中对于 Cu^{2+} 对细菌生长状况的研究已有不少报道^[7, 8], 但对于 Cu^{2+} 对细菌氧化 Fe^{2+} 反应过程电化学方面的研究尚无报道, 为此, 作者制备了 T.f 菌修饰粉末微电极, 从电化学角度揭示 Cu^{2+} 对 T.f 菌氧化 Fe^{2+} 的影响机理。

1 实验

1.1 T.f 菌分离、纯化及其修饰粉末微电极制备

浸矿主导菌株 T.f 菌是由广东大宝山酸性矿坑水中分离、纯化得到, 并根据试验需要驯化。T.f 菌培养基用标准 9 K 培养基, 其组成为 (g/L): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3.0, KCl 0.1, K_2HPO_4 0.5, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01, Fe^{2+} 9。以上试剂均为分析纯, 培养基用去离子水配制, 培养基 pH 根据

需要用 6 mol/L 的 H_2SO_4 调节。

制备微铂盘电极时, 用煮沸王水将其腐蚀出一个 d 0.1 mm 深 20~50 μm 的微孔。取光谱纯石墨粉, 加入一定量纯 T.f 菌液, 拌均匀, 制成细菌表面修饰粉末, T.f 菌则通过细胞表面分泌出的蛋白质粘附于碳糊表面, 待一定时间后, 压入铂盘微电极微孔, 压入时将粉末放于平镜上, 反复加压以保证电极表面平整光洁^[9]。

1.2 电化学实验

稳态极化曲线、循环伏安曲线、电位阶跃曲线等的测定均采用典型的三电极体系, 以 T.f 菌修饰粉末微电极为工作电极, 饱和氯化钾甘汞电极为参比电极, 铂片电极为对电极, 参比电极和工作电极之间由带有鲁金毛细管的盐桥连接。在 500 mL 的电解槽中, 用英国 Solartron 公司的 SI-1287 电化学测量系统(包括恒电位仪、信号发生器、函数记录仪、P III 计算机、Corrware 和 Corrview 测试软件)进行测试, 电解质为加入了 Cu^{2+} 并具有 Fe^{2+} 的 9K 液。配制 9K 培养液及其它用的化学药品均为分析纯, 配制溶液及洗涤均用去离子水。

2 结果与讨论

2.1 Fe^{2+} 在修饰粉末微电极上氧化的特征

不同扫描速度下, Fe^{2+} 在 T.f 菌修饰碳糊微电极的循环伏安测量如图 1 所示, 由图可知, 随着扫

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50204001)

收稿日期: 2001-12-24; 修订日期: 2002-05-23

作者简介: 李宏煦(1971-), 男, 高级工程师, 博士

通讯联系人: 李宏煦, 北京新街口外大街 2 号, 北京有色研究总院矿冶所, 电话: 010-62014824, E-mail: Lihongxu 2001@163.com.

描速度的增加峰电流增大, 阳极峰电流始终与阴极峰电流基本相等, 根据粉末微电极理论及对 Fe^{2+} 在 T.f 菌修饰粉末微电极上氧化机理的研究, 可以推断该反应为一可逆反应^[9~12]。

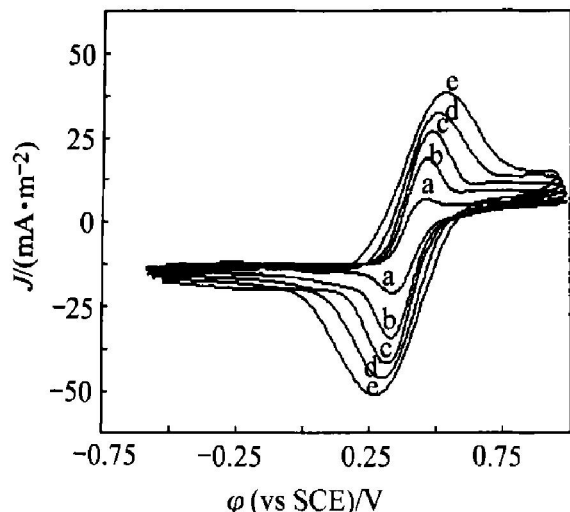


图 1 Fe^{2+} 在 T.f 菌修饰碳糊微电极上的循环伏安图

Fig. 1 Cycle voltammograms of Fe^{2+} on T.f modified carbon micro electrode under different scan rates (pH= 2.0; θ = 25 °C; $c(\text{FeSO}_4)$ = 0.16 mol/L; Initial sweep: anode)
a —1 mV/s; b —2 mV/s; c —3 mV/s;
d —4 mV/s; e —5 mV/s

2. 2 Cu^{2+} 对 Fe^{2+} 在 T.f 菌电极上氧化反应的影响

加入不同浓度的 Cu^{2+} 离子, FeSO_4 为 0.16 mol/L 时, T.f 菌修饰碳糊微电极循环伏安曲线如图 2 所示。不同 Cu^{2+} 离子浓度下循环伏安曲线各参数的关系见表 1。

结果显示, 不同 Cu^{2+} 离子浓度时阳极峰电流始终和阴极峰电流相等, 且 $\Delta \varphi_p$ 保持不变, 可见 Cu^{2+} 离子的加入不影响反应的可逆性。同时对比 Cu^{2+} 离子加入前后 Fe^{2+} 氧化的峰电流, 可知当 Cu^{2+} 小于 12 mmol/L 时, 随着 Cu^{2+} 浓度的增加, Fe^{2+} 的氧化峰电流增大, 但当 Cu^{2+} 大于 12 mmol/L 时, Cu^{2+} 对 Fe^{2+} 氧化的促进作用下降, 这与当 Cu^{2+} 浓度达到一定程度时, T.f 菌代谢活性降低, 氧化 Fe^{2+} 的能力下降有关。

亦由图 2 可知, 在 φ = 0.25 V 左右, 出现 Cu^+ 氧化为 Cu^{2+} 的峰, 且随着 Cu^{2+} 离子浓度的增加, 其氧化峰电流增加, 此过程为一不可逆过程。

表 1 不同 Cu^{2+} 离子浓度下循环伏安曲线各参数的关系

Table 1 Relation between sweep data and Cu^{2+} concentration

$c(\text{Cu}^{2+}) / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$J_p(\text{Fe}^{2+}) / (\text{mA} \cdot \text{m}^{-2})$	$J_p(\text{Cu}^{2+}) / (\text{mA} \cdot \text{m}^{-2})$	$\Delta \varphi_p(\text{Fe}^{2+}) / \text{V}$
1.5	37.2	—	0.18
4.0	37.7	2.80	0.18
8.0	38.7	5.13	0.18
12	51.1	9.93	0.19
15	45.5	16.0	0.18

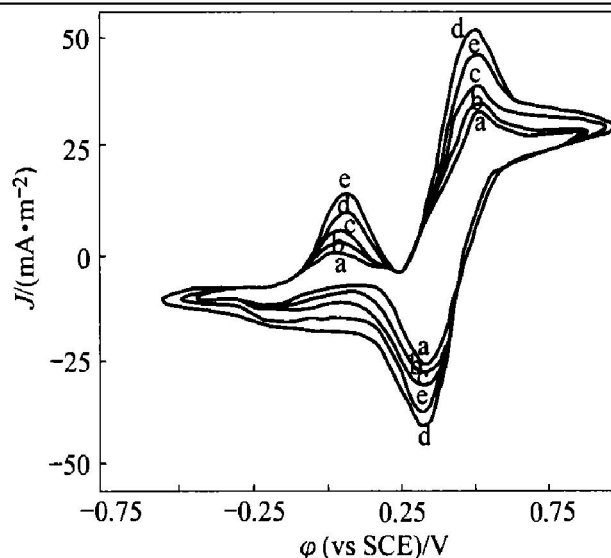


图 2 不同 Cu^{2+} 浓度下 Fe^{2+} 在 T.f 菌修饰碳糊微电极上的循环伏安图

Fig. 2 Cycle voltammograms of Fe^{2+} on T.f modified carbon micro electrode in different Cu^{2+} concentration solution (v = 5 mV/s; pH= 2.0; θ = 25 °C; $c(\text{FeSO}_4)$ = 0.16 mol/L; Initial sweep: anode)
a — $c(\text{Cu}^{2+})$ = 1.5 mmol/L; b — $c(\text{Cu}^{2+})$ = 4 mmol/L;
c — $c(\text{Cu}^{2+})$ = 8 mmol/L; d — $c(\text{Cu}^{2+})$ = 12 mmol/L;
e — $c(\text{Cu}^{2+})$ = 15 mmol/L

2. 3 Cu^{2+} 对稳态过程的影响

加入不同浓度 Cu^{2+} 后, T.f 菌修饰电极稳态过程极化曲线如图 3 所示。由图 3 可知, 随着 Cu^{2+} 的加入, 稳态电流 J_L 上升, 说明 Cu^{2+} 对细菌氧化 FeSO_4 有加强作用, 当 Cu^{2+} 达到一定浓度后 J_L 下降, 这是由于过高的 Cu^{2+} 对细菌的生长具有抑制作用。但 Cu^{2+} 浓度在 12 mmol/L 以下时, Cu^{2+} 对细菌氧化 Fe^{2+} 的抑制作用不很明显, 这与循环伏安研究结果一致, 为 T.f 菌在浸出铜矿物时, 对浸出液中的 Cu^{2+} 具有一定的耐受能力提供了一定证明。

根据电极稳态过程动力学方程^[10], 求得不同 Cu^{2+} 浓度下所测得的极限扩散电流, 计算所得相应

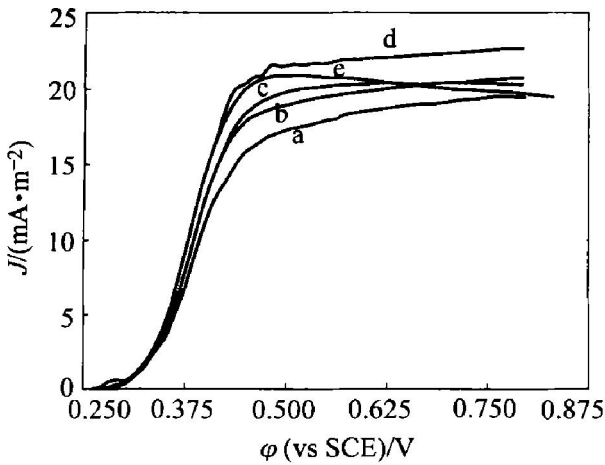


图 3 不同 Cu^{2+} 浓度下 Fe^{2+} 在 T.f 菌修饰碳糊微电极上的稳态极化曲线

Fig. 3 Steady-state polarization curves of Fe^{2+} on T.f modified carbon micro electrode in different Cu^{2+} concentration solution
($v = 5 \text{ mV/s}$; $\text{pH} = 2$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$;
 $c(\text{FeSO}_4) = 0.16 \text{ mol/L}$)
a— $c(\text{Cu}^{2+}) = 1.5 \text{ mmol/L}$; b— $c(\text{Cu}^{2+}) = 4 \text{ mmol/L}$;
c— $c(\text{Cu}^{2+}) = 8 \text{ mmol/L}$; d— $c(\text{Cu}^{2+}) = 12 \text{ mmol/L}$;
e— $c(\text{Cu}^{2+}) = 15 \text{ mmol/L}$

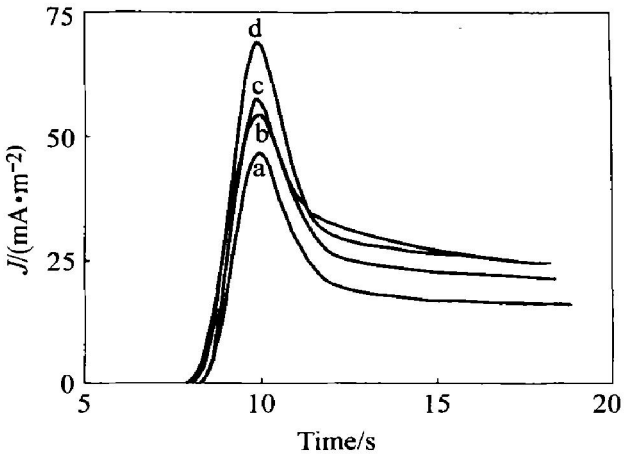


图 4 不同 Cu^{2+} 浓度时电位阶跃 $J-t$ 关系

Fig. 4 Potential stair step relation between J and t under different concentration of Cu^{2+}
($\varphi = 200 \text{ mV}$; $\text{pH} = 2.0$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$;
 $c(\text{FeSO}_4) = 0.16 \text{ mol/L}$)
a— $c(\text{Cu}^{2+}) = 4 \text{ mmol/L}$; b— $c(\text{Cu}^{2+}) = 8 \text{ mmol/L}$;
c— $c(\text{Cu}^{2+}) = 12 \text{ mmol/L}$; d— $c(\text{Cu}^{2+}) = 15 \text{ mmol/L}$

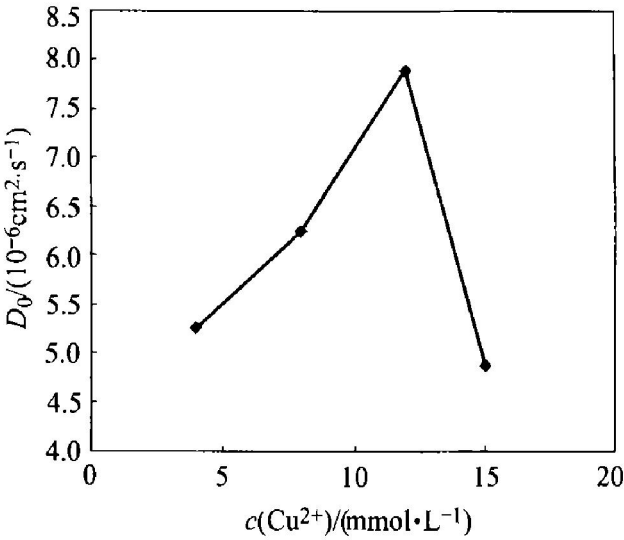


图 5 Cu^{2+} 浓度对 D_0 的影响

Fig. 5 Effect of Cu^{2+} concentration on D_0
 Fe^{2+} 在细菌修饰碳糊微电极上氧化时的 D_0 增大,
 Cu^{2+} 对 Fe^{2+} 在细菌修饰碳糊微电极上氧化有促进作用, 这与前述稳态极化过程的结果一致。

经过对电极稳态与暂态过程的研究可知, Cu^{2+} 对 Fe^{2+} 在 T.f 菌修饰粉末微电极上氧化的加强作用在于其加速了 Fe^{2+} 氧化反应过程电荷的传递。

3 结论

应用 T.f 菌修饰粉末微电极揭示细菌氧化

电极反应的动力学参数(扩散系数)如表 2 所示。由表可知, 当 Cu^{2+} 浓度在 15 mmol/L 以下时, 随着 Cu^{2+} 的加入, 电极反应扩散系数增大, Fe^{2+} 在 T.f 菌修饰电极上的氧化速率加快。

2.4 Cu^{2+} 对暂态过程的影响

在 FeSO_4 溶液中加入 Cu^{2+} 离子的浓度不同时, 由细菌修饰碳糊微电极电位阶跃计时电流法测得的电极反应电流密度 J 随时间 t 的变化如图 4 所示, 根据电化学研究方法^[12, 13], 取适当范围作 J 与 $t^{1/2}$ 的关系曲线, 并由其斜率和截距可以求出加入不同浓度 Cu^{2+} 时的 D_0 值, 所得 Cu^{2+} 对 D_0 的影响见图 5。可见, 当 Cu^{2+} 浓度在 12 mmol/L 时,

表 2 Cu^{2+} 加入浓度与极限扩散电流
及扩散系数 D_0 的关系

Table 2 Relation between J_L and D_0 under
different concentrations of Cu^{2+}

$c(\text{Cu}^{2+}) / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$J_L / (\text{mA} \cdot \text{m}^{-2})$	$D_0 / (10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
1.5	16.6	5.74
4.0	18.8	6.30
8.0	21.0	7.28
12	21.6	7.56
15	20.7	7.15

Fe^{2+} 的氧化反应机理与特征。循环伏安研究表明, Fe^{2+} 在 T. f 菌修饰粉末微电极上的氧化反应是一可逆反应。当 Cu^{2+} 浓度在 12 mmol/L 以下时, Cu^{2+} 的存在不会抑制 Fe^{2+} 在 T. f 菌修饰粉末微电极上的氧化, 且在 4~12 mmol/L 范围内, 随着 Cu^{2+} 的增加, 氧化反应加强, 反应的可逆程度不变。对电极反应稳态及暂态过程的研究表明, 一定浓度 Cu^{2+} 的加入会使 Fe^{2+} 在 T. f 菌修饰粉末微电极上的氧化反应过程扩散系数增大, 可推测适量 Cu^{2+} 加强 T. f 菌氧化 Fe^{2+} 的作用在于其加快了电荷传递速率。

REFERENCES

- [1] Tuovinen O H, Kelly D P. Studies on the growth of thiobacillus ferrooxidans: I. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable numbers, and comparison with 14CO_2 fixation and iron oxidation as measures of growth[J]. Archiv fur Mikrobiologie, 1973, 88: 285 - 98.
- [2] Tuovinen O H, Kelly D P. Studies on the growth of thiobacillus ferrooxidans: II. Toxicity of uranium to growing cultures and tolerance conferred by mutation, other metal cations and EDTA[J]. Archives of Microbiology, 1974, 95: 153 - 164.
- [3] Nagpal S. A structured model for thiobacillus ferrooxidans growth on ferrous iron[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1997, 53: 310 - 319.
- [4] Boon M, Heijnen J J. Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes[J]. Hydrometallurgy, 1998, 48: 27 - 44.
- [5] Boon M, Luyben K M, Heijnen J J. The use of on-line off-gas analyses and stoichiometry in the bio-oxidation kinetics of sulphide minerals[J]. Hydrometallurgy, 1998, 48: 1 - 26.
- [6] Samposn M I, Phillips C V, Blake R C. Influence of the attachment of acidophilic bacteria during the oxidation of sulfides[J]. Minerals Engineering, 2000, 13: 373 - 89.
- [7] Karamanev D G, Nikolov L N. Influence of physico-chemical parameters on bacterial activity of biofilm: ferrous iron oxidation by thiobacillus ferrooxidans[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1988, 31: 295 - 299.
- [8] Lewis A J, Miller J D A. Stannous and cuprous ion oxidation by thiobacillus ferrooxidans[J]. Canadian Journal of Microbiology, 1977, 23: 319 - 24.
- [9] 李宏煦. 硫化矿细菌浸出过程的电化学机理及工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2001.
LI Hong-xu. Study on the electrochemistry mechanism and technology of sulfide bio-leaching[D]. Changsha: Central South University, 2001.
- [10] 庄乾坤, 陈洪渊. 超微盘、微半球电极上准稳态电流公式及其实验验证[J]. 化学学报, 1996, 54: 1121 - 1127.
ZHUSNG Qian-kun, CHENG Hong-yuan. The equations of the quasi-steady-state voltammetric curves at disk and hemispherical micro electrodes[J]. Acta Chimica Sinica, 1996, 54: 1121 - 1127.
- [11] 李宏煦, 王淀佐, 胡岳华, 等. Fe^{2+} 在 T. f 菌修饰粉末微电极表面氧化的电化学[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1263 - 1267.
LI Hong-xu, WANG Dian-zuo, HU Yue-hua, et al. Electrochemistry on oxidation of Fe^{2+} on thiobacillus ferrooxidans modified powder microelectrode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1263 - 1267.
- [12] 吴浩青, 李永舫. 电化学动力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1998. 3 - 17.
WU Hao-qing, LI Yong-fang. Electrochemical Kinetics[M]. Beijing: Chinese High Education Press, 1998. 3 - 17.
- [13] 舒余德, 陈白珍. 冶金电化学研究方法[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1990. 104 - 156.
SHU Yu-de, CHENG Bai-zheng. The Instrument of Metallurgy Electrochemistry[M]. Changsha: Central South University Press. 1990. 104 - 156.

Influence of Cu^{2+} on oxidation of Fe^{2+} on *thiobacillus ferrooxidans* modified powder microelectrode

LI Hong-xu¹, HU Yue-hua², QIU Guang-zhou², WANG Dian-zuo^{1, 2}, RUAN Ren-man¹

(1. General Research Institute for Nonferrous Metal, Beijing 100088, China;

2. Department of Mineral Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The oxidation of Fe^{2+} plays a very important role in bio-leaching, the exist of Cu^{2+} has a un-excluded influence on the oxidation of Fe^{2+} and the growth of *thiobacillus ferrooxidans*. Using the *thiobacillus ferrooxidans* modified carbon powder microelectrode, the electrochemical mechanism of the influence of Cu^{2+} on the oxidation of Fe^{2+} was studied. The Cyclic voltammetry study shows that the presence of Cu^{2+} can not change the reversibility of Fe^{2+} oxidation reaction. Steady potentiodynamic and transient stair-step measurement demonstrate that the presence of Cu^{2+} can not suppress the oxidation of Fe^{2+} on the *thiobacillus ferrooxidans* modified powder microelectrode. However when the concentration of Cu^{2+} is under 15 mmol/L, it can enhance the mass transfer coefficient and accelerate the charge transfer rate of oxidation reaction

Key word: bio-leaching; *thiobacillus ferrooxidans* modified powder microelectrode; electrochemistry mechanism

(编辑 吴家泉)