

三乙烯四胺 (TETA) 抑制磁黄铁矿氧化的机理研究*

蔡美芳¹ 党志^{1*} NELSON Belzile² 陈雨薇²

(1 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州, 510640;

2 Department of Chemistry & Biochemistry, Laurentian University, Sudbury, Ontario, Canada P3E 2C6)

摘 要 本文分别对三乙烯四胺 (TETA) 抑制磁黄铁矿在空气和 *Thiobacillus ferrooxidans* 细菌作用下的氧化过程进行了研究. 结果表明: TETA 不但能有效防止磁黄铁矿在 85—90% 湿度空气中的氧化, 还能显著阻止 *Thiobacillus ferrooxidans* 对样品的生物氧化. 与对照样品相比, 在空气中氧化 90d 和被细菌氧化 42d 后, 经 TETA 简单包膜处理样品的氧化程度分别降低了 54.7% 和 82.07%. TETA 通过在样品表面形成一层致密的膜来隔绝样品与氧气的接触, 从而抑制了磁黄铁矿的空气氧化; 碱性 TETA 还能通过提高反应体系的 pH 值、恶化嗜酸细菌 *Thiobacillus ferrooxidans* 的生存环境来阻止样品的生物氧化.

关键词 磁黄铁矿, 三乙烯四胺, 氧化, *Thiobacillus ferrooxidans*

磁黄铁矿氧化后, 表面会生成疏水的单质硫, 导致浮选性增强, 从而加大了与其它矿物分离的难度^[1]. 浮选未能除去的磁黄铁矿将随同黄铜矿、镍黄铁矿等一道进入熔炼炉, 不但降低了贵金属的品位, 而且是产生 SO₂ 污染的主要来源. 更为严重的是, 排放到尾矿堆中的磁黄铁矿, 在水、空气和细菌的联合作用下氧化水解, 产生大量含重金属离子浓度很高的酸性矿山废水 (AMD), 严重破坏了矿区的生态环境^[2-4]. 目前, 用于防止黄铁矿氧化的技术有: 磷酸铁包膜技术^[5, 6]、8-羟基喹啉包膜法^[7]、有机盐包膜法^[8]等, 这些方法在实验室条件下能有效降低黄铁矿的化学和生物氧化, 然而, 这些方法由于在制膜过程中都采用了强氧化剂过氧化氢来预氧化矿样以释放三价铁, 因此, 在实际应用中都不是非常理想的.

本文对三乙烯四胺 (TETA) 抑制磁黄铁矿空气氧化和生物氧化的潜能进行了研究, 旨在为控制酸性矿山废水污染技术的开发和应用提供依据.

1 实验部分

1.1 材料和试剂

磁黄铁矿样品和氧化铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 分别由加拿大国际镍矿公司 (Inco Ltd) 和加拿大 Laurentian 大学生物系提供. 矿样经压碎、碾磨后过 200 目筛并储存于真空干燥器中备用. 薄片观察结果表明, 样品含有少量的黄铜矿和镍黄铁矿等杂质, CP-AES 测定的铁和硫的含量分别为 56% 和 33%.

实验中 TETA 为工业级, 其余试剂均为分析纯.

1.2 空气氧化

准确称取 100mg 样品置于 50m 烧杯中, 加入 1ml 2% 的 TETA, 轻轻晃动烧杯至样品均匀分布在烧杯底部. 对照样品则加入 1ml 甲醇并按相同方法操作. 将两组样品放置于通风厨中风干, 随后将它们转移到能有效控制温度 (25—30℃) 和湿度 (85—90%) 的塑料箱中进行空气氧化试验. 每隔一定的时间, 取出样品, 根据 Steger^[9-10] 方法, 其中一部分样品加入 H₃PO₄, 加热回流 5min, 冷却后, 过滤并分析萃取液中的二价铁和三价铁含量; 另一部分样品则用 (NH₄)₂S 萃取 10min, 过滤后分析硫代硫酸根以及硫酸根含量. 同时对原始样品、氧化后的对照样品和包膜样品进行了电镜扫描.

2005 年 1 月 1 日收稿.

* Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada Materials and Manufacturing Ontario Center of Excellence 和广东省科技厅重大专项项目 (2004A30308002) 共同资助. ** 通讯联系人: Tel: 020-87112631, E-mail: chzdang@scut.edu.cn

1.3 生物氧化

按 Tuovine^[11]的方法对 *Thiobacillus ferrooxidans* 进行培养, 基本盐溶液由 K_2HPO_4 , $MgSO_4$ 和 $(NH_4)_2SO_4$ 配制而成, 并用 H_2SO_4 将溶液的 pH 值调至 2.1—2.5. 细菌培育 7d 后离心, 并接种到对照矿样和包膜处理矿样中. 菌液:基本盐溶液:样品的比例为 10:790:8. 摇床转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$. 每次抽取 5ml 上清液, 经离心后分析溶液的氧化还原电位 (E_h)、pH 值、总铁和硫酸根含量. E_h 和 pH 值的测定采用配有铂电极和甘汞电极的 pH-25 酸度计. 铁采用 1,10-邻菲罗啉比色法测定, 硫酸根则采用高效液相色谱测定.

2 结果与讨论

2.1 空气氧化

有无包膜处理下样品在空气中的氧化情况见图 1. 在室温和 85—90% 湿度的环境下, 对照样品表面的总铁含量和三价铁含量一直呈上升趋势, 表明氧化程度随时间不断加深, 90d 后, 总铁和三价铁的含量分别达到 $5.28\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.67\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 而二价铁的量则很少, 在 $0.6\text{—}1.0\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 这表明随着氧化反应的进行, 铁原子不断从矿样内部向表面扩散并和氧气结合. 在相同的环境下, 经包膜处理的样品氧化程度大大减缓, 这表现在样品表面所生成的总铁含量不但很低, 且在整个实验过程中基本维持不变 ($2.2\text{—}2.7\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), 样品表面组成以低价态的二价铁为主. 包膜处理样品在空气中氧化 90d 后总铁的含量与对照样品相比下降了 54.7%. 对比样品在有无包膜处理情况下硫酸盐和硫代硫酸盐产生量也可以看出, 样品经包膜处理后, 在空气中的氧化程度大大降低, 60d 后表面硫酸盐的含量仅为对照样品的 11.6% (图 2), 氧化产物以低价态的硫代硫酸盐为主. 肉眼观察氧化后的样品表面还发现, 对照样品表面在一周内即生成黄褐色的锈斑, 显示了较强的氧化程度, 而包膜处理样品即使氧化 90d 后仍保持原来的土灰色, 表明样品未被氧化或氧化程度较低.

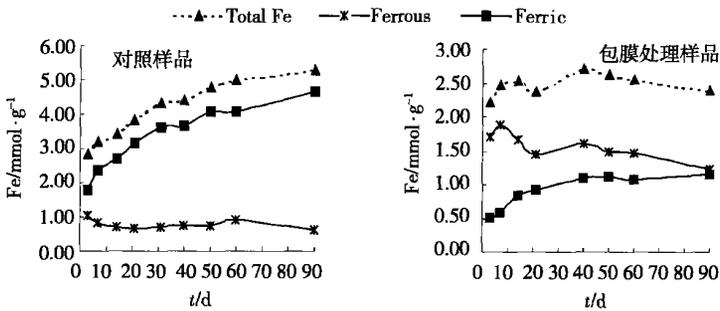


图 1 对照样品和包膜处理样品在空气中氧化后二价铁、三价铁以及总铁产生量的比较

Fig 1 The production of ferrous, ferric and total iron on the surface of the control and coated sample when oxidized by air

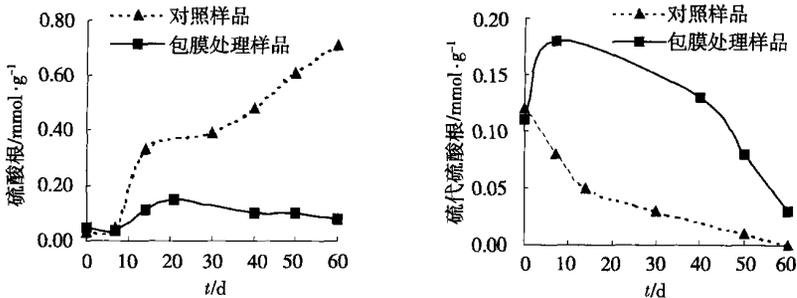


图 2 对照样品和包膜处理样品在空气中氧化后硫酸盐、硫代硫酸盐产生量的比较

Fig 2 The production of sulphate and thiosulphate on the surface of the control and coated sample when oxidized by air

图 3 给出了样品处理前后的扫描电镜分析结果. 由图 3 可见, 未经任何处理的原始样品棱角分明, 表面呈光洁状, 在空气中氧化 30d 后, 样品发生破碎, 呈疏松状. 而经包膜处理的样品在空气中放置一个月后, 表面形状几乎没有任何改变, 样品颗粒被 TETA 试剂包裹起来, 阻止了氧气和水的侵袭, 从而阻滞了氧化反应的进行.

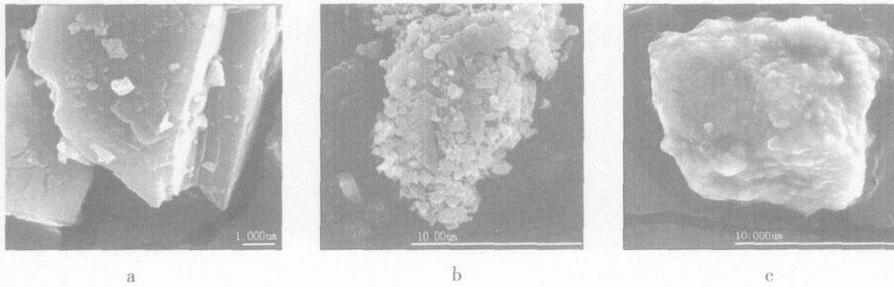


图 3 样品的扫描电镜照片

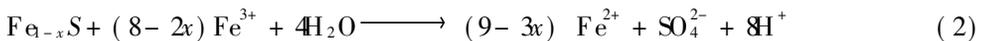
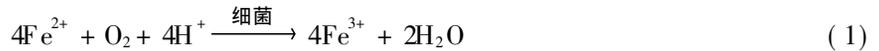
(a) 原始样品 (未经氧化); (b) 对照样品在空气中氧化 30 d (未包膜); (c) 经包膜处理后样品在空气中氧化 30 d

Fig 3 The SEM images of samples (a) the original sample (no oxidation);

(b) uncoated sample oxidized in air for 30 days; (c) coated sample oxidized in air for 30 days

2.2 生物氧化

对照样品和包膜处理样品被 *Thiobacillus ferrooxidans* 菌氧化后溶液 pH 和 E_h 的变化趋势 (见表 1). 生物氧化过程开始后 (接种第 5 天), 对照样品溶液中的 pH 值和 E_h 就发生急剧变化, pH 值呈不断下降、 E_h 大幅度上升的趋势. 这是因为 *Thiobacillus ferrooxidans* 菌将样品溶解出来的二价铁迅速转化成三价铁, 消除了 在无 菌 情 况 下 氧 气 将 二 价 铁 氧 化 为 三 价 铁 这 一 反 应 的 受 限 步 骤, 而 且 所 产 生 的 三 价 铁 在 酸 性 条 件 下 ($pH < 4$) 是磁黄铁矿的重要氧化剂, 能将更多的样品氧化溶解, 从而加速了整个反应速度, 产生大量的酸. 该过程可用以下两个反应来表示:



根据 Nernst 方程, 反应体系中高比例的三价铁是导致溶液中 E_h 上升的主要原因. 由于该膜试剂具有强碱性, 经包膜处理的样品其 pH 值一直维持在 7.49 以上. 碱性环境不但不利于 *Thiobacillus ferrooxidans* 这种嗜酸菌的生长 (适宜的 pH 范围为 1.5—3.5^[12]), 还会大大降低磁黄铁矿的化学氧化和溶解反应. 同时, 膜试剂还具有降低反应体系氧化还原电位的能力. pH 值上升和 E_h 下降抑制了包膜处理样品的生物氧化速度, 这可从图 4 反映出来. 在细菌作用下, 包膜处理样品氧化释放出来的总铁 (未检测出) 和硫酸根远远低于对照样品, 甚至低于对照样品在无菌条件下化学溶解出来的铁和硫酸根. 这充分说明包膜处理不但能有效防止样品的生物氧化, 还能减缓样品在水溶液中的溶解. 以 42d 的硫酸根产生量为例, 包膜处理后样品的氧化程度与对照相比下降了 82.07%. 有趣的是, 细菌计数结果发现, 接种一周后, 对照样品溶液中的细菌浓度为 3.9×10^6 个 $\cdot m^{-1}$, 而包膜处理样品溶液中则没有发现细菌, 这表明 TETA 通过提高反应体系的 pH 值来恶化 *Thiobacillus ferrooxidans* 的生存环境, 从而起到了杀菌剂的作用.

表 1 样品生物氧化时溶液 pH 值和 E_h 的变化

Table 1 The variation of pH and E_h during sample oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*

反应时间 /d		1	3	5	7	10	14	21	28	35	42
pH	对照	3.49	4.27	4.14	3.95	3.77	3.25	2.91	2.48	2.42	2.44
	包膜	7.66	7.65	7.49	7.54	7.55	7.75	7.54	7.64	7.65	7.60
E_h /mV	对照	212	222	220	269	273	—	412	563	563	554
	包膜	115	145	157	166	169	—	175	186	184	193

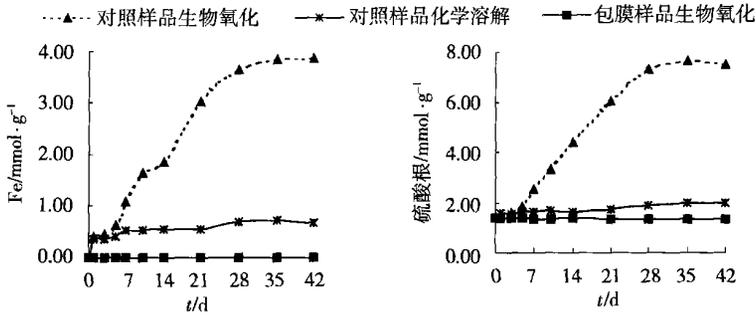


图 4 样品有无包膜处理情况下的生物氧化以及对照样品在无菌溶液中的溶解

Fig. 4 The oxidation of sample with or without coating treatment by bacteria and the dissolution of uncoated sample in the identical solution in absence of bacteria

3 结论

(1) 磁黄铁矿样品经 TETA 的简单包膜处理后, 空气氧化和生物氧化程度明显降低, TETA 抑制磁黄铁矿在空气中的氧化是通过隔绝样品和氧气的接触实现的, TETA 抑制磁黄铁矿的生物氧化则是通过提高反应体系的 pH 值和降低 E_h 实现的。

(2) 在 85—90% 湿度的空气中, TETA 有效抑制磁黄铁矿样品氧化的持续时间大于 90d, 在微生物存在情况下, 膜处理有效的持续时间大于 42d。直接将 TETA 试剂喷洒在爆破或磨碎后的矿物表面, 将能有效预防采矿过程中所发生的氧化反应, 提高贵金属的回收率, 降低 SO_2 的排放量, 减少酸性矿山废水的产生。

致谢: 感谢加拿大国际镍矿公司在样品采集、样品 ICP-AES 分析中给予的帮助, 并对加拿大安大略省地质调查局提供 SEM 仪器以及加拿大 Laurentian 大学生物系 Leduc 教授提供菌种一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 张芹, 胡岳华, 顾幅华等. 磁黄铁矿自诱导浮选电化学的研究. 有色金属, 2004, 2: 4—6
- [2] Nicholson R V, Gilham R W, Reardon E J. Pyrite Oxidation in Carbonate-Buffered Solution. 2. Rate Control by Oxide Coatings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 395—402
- [3] Pratt A R, Muir I J, Nesbitt H W. X-Ray Photoelectron and Auger Electron Spectroscopic Studies of Pyrrhotite and Mechanism of Air Oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 827—841
- [4] Mycroft J R, Nesbitt H W, Pratt A R. X-ray Photoelectron and Auger Electron Spectroscopy of Air-Oxidized Pyrrhotite. Distribution of Oxidized Species with Depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 721—733
- [5] Georgopoulou Z J, Fytas K, Evangelou B. Feasibility and Cost of Creating an Iron-Phosphate Coating on Pyrrhotite to Prevent Oxidation. *Environmental Geology*, 1996, 28: 61—69
- [6] Huang X, Evangelou V P. Suppression of Pyrite Oxidation Rate by Phosphate Addition. In: Alper C N and Blowes D W (Ed.). *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. Washington, DC: American Chemical Society, 1994, pp. 562—573
- [7] Lan Y, Huang X, Deng B. Suppression of Pyrite Oxidation by Iron-8-Hydroxyquinoline. *Environmental Contamination and Toxicology*, 2002, 43: 168—174
- [8] 兰叶青, 周刚, 刘正华等. 废矿堆中黄铁矿氧化控制新技术——有机盐包膜法. 环境化学, 2000, 19 (5): 455—459
- [9] Steger H F. Oxidation of Sulfide Minerals. I. Determination of Ferrous and Ferric Iron in Samples of Pyrrhotite, Pyrite and Chalkopyrite. *Talanta*, 1977, 24: 251—254
- [10] Steger H F, Desjardins L E. Oxidation of Sulfide Minerals. III. Determination of Sulfate and Thiosulfate in Oxidized Sulfide Minerals. *Talanta*, 1977, 24: 674—679
- [11] Tuovinen O H, Kelly D P. Studies on the Growth of *Thiobacillus Feroxidans*. I. Use of Membrane Filters and Ferrous Iron Agar to Determine Viable Numbers and Comparison with $^{14}CO_2$ -fixation and Iron Oxidation as Measures of Growth. *Arch. Microbiol.*, 1973, 88: 285—298
- [12] Roman R J, Benner B R. The Dissolution of Copper Concentrates. *Minerals Sci. & Eng.*, 1973, 5 (1): 3—24

THE PASSIVATION OF PYRRHOTITE BY TRIETHYLENETETRAMINE

CAI Meifang¹ DANG Zhi¹ NELSON Belaïe² CHEN Yuwei²

(1 College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510640;

2 Department of Chemistry & Biochemistry, Laurentian University, Sudbury, Ontario, Canada, P3E 2C6)

ABSTRACT

The potential of triethylenetetramine (TETA) to inhibit pyrrhotite oxidation by air and *Thiobacillus ferrooxidans* was investigated. The results showed that both the chemical oxidation in moist air (85–90% RH) and the biotic oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* of sample had been suppressed significantly after coating treatment with TETA. Compared to the control, the oxidation extent of coated sample in the air (90d) and coated sample in the presence of bacteria (42d) was reduced 54.7% and 82.07%, respectively. The formation of a strong non-porous passive film on the pyrrhotite surface and the alkaline property of this coating agent can be used to interpret the inhibition of oxidation.

Keywords pyrrhotite; triethylenetetramine; oxidation and passivation, *Thiobacillus ferrooxidans*.