耐锰菌 Fusarium sp. 浸出电解锰渣中锰的机制研究

黄玉霞^{1,3}, 曹建兵^{1,3}, 李小明^{1,2,3*}, 杨麒^{1,3}, 黄华军^{1,3}, 柳娴^{1,3}, 杨慧^{1,3}

(1. 湖南大学环境科学与工程学院,长沙 410082;2. 广西大学环境学院,南宁 530004;3. 环境生物与控制教育部重点实 验室(湖南大学),长沙 410082)

摘要:为了探讨耐锰菌 Fusarium sp. 浸出锰离子的作用机制,对比分析了用 Fusarium sp. 与外加有机酸浸取后电解锰废渣的表 征及锰离子浸出率的变化,重点考察了在 Fusarium sp. 浸取条件下锰离子浸出率、pH 以及部分有机酸含量变化的关系. 在锰离子的浸出过程中,当加入 Fusarium sp. 后,浸取后的电解锰废渣表现出更为疏松多孔的物理特质,且在 47 h 内锰离子浸出率 上升至 84%,比单独加入不同有机酸浸取 130 h 后的最高浸出率高 2.30 倍;锰离子浸取率和有机酸含量呈先增后降、pH 呈先降后增的变化趋势.同时,含量最多的琥珀酸和 L-苹果酸分别在浸出 57 h 和 62 h 后升至最高,分别为 11.12 g/L和 10.23 g/L, pH 在 29 h 后降至最低(4.09).结果表明,Fusarium sp. 及其代谢产生的有机酸在锰离子的浸出过程中起重要的作用,利用 Fusarium sp. 浸出锰渣中锰离子具有效果好,周期短等优点.但因电解锰废渣致密紧实的物理特质,以及浸出体系中有机酸的产出与消耗、吸附与络合作用同时存在,锰离子浸出率与 pH 值、有机酸含量的变化不成单一的线性关系,且在浸出后期锰离子浸出率下降趋势明显.

关键词:Fusarium sp.;电解锰废渣;浸出;有机酸;机制 中图分类号:X172 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)09-2703-07

Study on the Bioleaching Mechanism of Manganse (II) from Manganeseelectrolytic Residue by Manganese-resistant Strain *Fusarium* sp.

HUANG Yu-xia^{1,3}, CAO Jian-bing^{1,3}, LI Xiao-ming^{1,2,3}, YANG Qi^{1,3}, HUANG Hua-jun^{1,3}, LIU Xian^{1,3}, YANG Hui^{1,3}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. School of the Environment, Guangxi University, Nanning 530004, China; 3. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Abstract: The manganese bioleaching mechanism by a manganese-resistant strain *Fusarium* sp. was investigated, through analyzing the bioleaching rate and manganese-electrolytic residue characterizations with the presence of *Fusarium* sp. and with the addition of organic acids. Special attention was paid to explore the relationship among the manganese's leaching rate, pH, and organic acid concentration during *Fusarium* sp. bioleaching process. The research results showed that, with the addition of *Fusarium* sp., some looser and more porous manganese-electrolytic residues could be obtained. And after 47 hours, the leaching rate reached to 84% which was 2. 30 times higher than that leached by individual organic acid even after 130 hours; the leaching rate of manganese and the concentration of Succinic acid and L-Malic acid reached their crest value(11.12 g/L and 10.23 g/L) at 57 and 62 hours respectively. Yet the pH reached the lowest(4.09) at 29 h, which implied that, *Fusarium* sp. and organic acid together with the adsorption and complexation, the relationship among the extraction rate for manganese ion, pH, and the concentration of organic acid produced could not be described by simple linear correlation and the leaching rate decreased significantly in the later stage.

Key words: Fusarium sp. ; manganese-electrolytic residues; leaching; organic acids; mechanism

研究微生物回收废渣中的有用金属具有其重要的理论意义与应用价值,而利用微生物法处理电解 锰废渣的技术研究^[1-3]在国内外尚处于初步阶段. 现已有研究表明^[4],某些微生物对含锰废渣中的锰 离子有 90 %以上的浸出率,但由于浸出机制不明 确,无法满足苛刻的浸出条件等原因,微生物浸取锰 离子的技术至今无法有效推广,故微生物浸锰机制 的研究对此技术的应用具有重要意义.现已有学者 提到锰离子浸出的3种机制^[5,6],即氧化浸出、还原

基金项目:国家自然科学基金项目(50478054);新世纪优秀人才支 持计划项目(NCET-04-0770)

收稿日期: 2010-10-18; 修订日期: 2010-12-11

作者简介:黄玉霞(1986~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境 微生物技术,E-mail: hndxhyx@126.com

^{*} 通讯联系人, E-mail: xmli@ hnu. cn.

浸出、微生物代谢产物浸出等,但均只停留在推测阶段.还有学者提到蔗糖、葡萄糖、有机酸及 Fe²⁺ 对锰离子浸出的影响^[7-10].

为了进一步阐明锰渣中锰离子的浸出机制,本研究采用已驯化的耐锰真菌 Fusarium sp. 浸取电解 锰废渣中的锰,并基于微生物腐蚀和酸性环境能加 速重金属浸出及矿物表面溶解的原理^[11,12],结合 GC/MS 和 HPLC^[13]并采用 ESEM 等技术探讨了 Fusarium sp. 在锰离子浸出过程中的某些生长特性. Fusarium sp. 为镰刀霉菌^[14,15],有研究者指出其对 锰离子的积累率能达到 97. 1%^[3],其在生长繁殖的 过程中除能产生多种具有酸化和还原作用的有机酸 外,还能形成加速腐蚀的原电池以及去极化作用,加 速锰渣的腐蚀,这些特性的存在对锰离子浸出机制 的研究十分有利.

1 材料与方法

1.1 菌株、培养条件及电解锰废渣的物化性质

实验用菌种由吉首大学提供,经鉴定为镰刀霉菌 Fusarium sp.,是从电解锰废渣中分离驯化所得的一种耐锰型真菌^[6,16],其菌丝细长,干燥不透明,粗糙,成绒毛状,有白色绒毛状气生菌丝.菌种培养及保存方式为:将100 mL液体查氏培养基(其中硫酸锰浓度为0.1 g/L)置于250 mL锥形瓶中,接种菌液2 mL于29℃条件下气浴震荡培养(r = 120 r/min)72 h 后置于4℃冰箱中冷冻保存备用.菌种更新周期为3 个月.

实验用电解锰废渣(锰渣)采自湖南省花垣县 某电解锰厂遗弃数年未经任何处理的锰废渣堆,样 品经自然风干后,去除杂物,碾碎,过2 mm 尼龙筛, 装瓶备用. 此锰渣的理化性质如下:质硬,pH 6.72, 主要含 Mn、Zn、Cu、Pb、Cd 等重金属,其含量分别约 为 35 450.00、1 400.00、75.60、1.50 和 5.20 mg/kg, Mn 在电解锰渣中的质量分数大于 16.46%^[17],在所有重金属中的平均含量为 95% 以 上^[6].

1.2 试剂及仪器

试剂:查氏培养基的组分(分析纯);锰标液; KH₂PO₄(分析纯);H₂SO₄(分析纯);H₃PO₄(分析 纯);甲醇(色谱纯);丁醇(色谱纯);乙醚(色谱 纯).

仪器:自动电子分析天平(AX120,Shimadzu Corporation,日本);高压蒸汽灭菌锅(ZDX-35B,上 海申安医疗器械厂,中国);超净工作台(SW-CJ,江 苏苏净集团安泰公司,中国);水浴恒温振荡器(THZ-82B,江苏省金坛市医疗仪器厂,中国);原子吸收光谱仪(Perkin Elmer AA700,美国);酸度计(pHS-3C,中国);高效液相色谱仪(AGILENT 1100,美国);色-质联用仪(K65-1-20,日本);环境扫描电镜(ESEM FEI Quanta 200,美国).

1.3 实验方法

1.3.1 浸取实验

为验证 Fusarium sp. 对锰渣中锰的浸出效果, 并确定菌种代谢产有机酸的种类及有机酸对锰离子 的浸出作用. 课题组参照 Fusarium sp. 浸锰的最佳 条件^[3]进行了以下浸取实验:在 100 mL 的查氏培 养基中加入 10 g 电解锰废渣,灭菌冷却后接入处于 对数 生长期的 菌 悬液 Fusarium sp. 2 mL,恒温 (29℃)振荡(r=120 r/min)培养 130 h.同时按不同 时间间隔选定取样点测定反应体系的 pH,并取样. 样品经离心过滤后(0.45 µm 微孔滤膜)装瓶,待 测.此实验重复 3 次,同时做空白(用蒸馏水作浸取 液)实验,实验结果取 3 次实验的平均值.

1.3.2 验证实验

通过用环境扫描电镜观察,对比用 Fusarium sp.、去离子水、L-苹果酸及草酸浸取后锰渣的表面 特征,验证 Fusarium sp. 在锰离子浸出过程中的作 用.并根据所测浸取液中有机酸的种类和含量,选取 浸取液中酸性最强的草酸、酸性最弱的丙酸及含量 最高的琥珀酸和 L-苹果酸,配制成浓度为 1.00、 5.00、10.00 g/L的溶液,分别用于锰渣浸取实验. 130 h 后,取样测定浸滤液中游离态锰离子的浓度. 此实验重复 3 次,实验结果取 3 次实验的平均值.

1.4 分析方法

1.4.1 锰离子浸出率

游离态锰离子浓度的测定:取 50 μL 滤液稀释 1000倍,用原子吸收分光光度法(AAS)测定.

锰离子浸出率的计算方法为:

$$\eta = \frac{c_{iy} - c_{ik}}{c_0} \times 100\%$$

式中, η 为锰离子浸出率,%; c_{ty} 为t时刻样品中锰 离子平均浓度,g/L; c_{tk} 为t时刻空白样(去离子水作 浸滤液)中锰离子平均浓度(实际测得值为 0.40 g/L); c_0 为样品中总锰的平均浓度(3.55 g/L).

1.4.2 有机酸的定性定量分析

有机酸的定性分析:气相色谱/质谱法(GC/MS)^[18,19].样品中的有机酸先用丁醇酯化,再用乙醚液液萃取,水洗乙醚至中性后浓缩至1~2mL,待

测. 气相色谱/质谱分析条件:GC 条件:DB-5 石英毛 细管柱;载气 He;程序升温 60℃ 保持 5 min,以 5 ℃/min升至 250℃,保持 20 min;进样口温度 270℃; 进样量 1 μL. MS 条件:EI 电离;电子能量 70 eV;离 子源温度 200℃;扫描范围 40~500 u.

有机酸的定量分析:高效液相色谱法 (HPLC)^[20].根据有机酸的定性分析结果,选取含量 最高的琥珀酸和 L-苹果酸作定量测定,并测定其在 浸取过程中的含量变化趋势.高效液相色谱条件: C18 钻石柱(150 mm×4.60 mm);DAD(二极管紫外 检测器);流动相为 KH₂PO₄ 溶液(0.01 mol/L,用磷 酸调节 pH 值至 2.32),流速 1 mL/min,进样体积 20 μ L,检测波长 210 nm;柱温 30℃.

2 结果与分析

2.1 pH 值与锰离子浸出率的变化

图 1 和图 2 分别为浸取锰渣的过程中 pH 和锰 离子浸出率随时间的变化趋势.根据用 Fusarium sp. 浸取条件下 pH 达最低值(4.09)对应的时间点 (29 h)和最高值(6.78)对应的时间点(73 h)及锰 离子释放率达最高(84%)对应的时间点(47 h)将2 条曲线分别划分为4个区间.由图1知,用去离子水 作浸取液的情况下,pH值保持在6.60左右,没有升 降趋势,而在 Fusarium sp. 的作用下, pH 变化趋势 明显,说明 pH 的变化因 Fusarium sp. 的代谢产物 离解释放H⁺所致.对比图1中Fusarium sp. 浸取条 件下 pH 的变化趋势和图 2 锰离子浸出率变化曲 线,A区间,锰离子浸出率随 pH 值的下降迅速增 大,说明锰离子的浸出与有机酸的产出相关联,且由 有机酸电离出的 H⁺并未完全参与反应; B 区间, A 区剩余的 H⁺ 开始被锰渣利用, 且 H⁺ 的产出率低于 H⁺被利用的速率,致使浸取环境的 pH 迅速上升,



图 1 pH 随浸取时间的变化 Fig. 1 Variation of pH with bioleaching time 但锰离子浸出率却增至最大;C 区间,反应体系中的 H⁺逐渐被利用完全,此时,浸取环境的 pH 值继续 上升,但因游离态锰离子被大量繁殖的菌体吸附及 与有机酸配体络合等,锰离子浸出率有下降的趋势; 进入 D 区间后 pH 值和锰离子浸出率均不再有升降 趋势,说明反应体系的菌体量已接近饱和,有机酸的 产生量下降,反应体系趋于稳定.另外,浸滤液经过 滤、静置于空气中数小时后有棕绿色物质生成,经分 析,可判定为 $Mn(H_2O)_6^{2+}$ 、 $MnO(OH)_2$ 、 MnO_4^- 及 MnO_3^+ 等的混合物.



图 2 锰离子浸出率随浸取时间的变化 Fig. 2 Variation of manganese leaching rate with leaching time

2.2 Fusarium sp. 代谢产有机酸

选取锰离子释放率达最大值时刻(47 h)的样品 作质谱分析,用 GC/MS 法分析浸滤液中有机酸总离 子流图详见图 3. 经分析,测得 Fusarium sp. 代谢产 生的主要有机酸共10 种,详见表 1. 其中,琥珀酸和 L-苹果酸的生成量最大,其次是邻苯二甲酸等. 再用 液相色谱法测定产量最大的琥珀酸和 L-苹果酸随 时间的变化趋势如图 4 所示. 结果显示,在有 Fusarium sp. 的浸取环境中,2 种有机酸的含量在 0 ~130 h之间有升降变化趋势,而空白样中检测不 出此两种酸的存在. 按照 2.1 节中划分区间的方式 将图 4 划分为 4 个区间,在 A、B 区间以及 C 区的初 期,2 种酸的浓度均呈上升趋势,且分别在 57 h 和 62 h 时刻达到浓度的最大值,分别为 11. 12 g/L和 10. 23 g/L. 进入 C 区后期及 D 区,2 种酸的浓度值 均减小,浸取 95 h 后浓度值趋于稳定.

2.3 锰渣表征

图 5 分别为用 Fusarium sp.、去离子水、草酸、L-苹果酸浸取电解锰渣 130 h 后的电镜图.通过比较 得知,霉菌发酵液中由于菌种和有机酸的同时存在 使锰渣表面孔隙变大变多,锰渣变得疏松,其余浸取





$ \mathbf{T} \mathbf{T} \mathbf{T} \mathbf{T} \mathbf{T} \mathbf{T} \mathbf{T} \mathbf{T}$	Fig. 3	GC/MS	total ion	current	chromatogram	of	organic	acid
--	--------	-------	-----------	---------	--------------	----	---------	------

表1 F	usarium	sp.代i	射过程产	生的主	:要有机酸
------	---------	-------	------	-----	-------

Table 1 Organic acid produced by <i>Fusarium</i>	sp.	S	\mathbf{s}	5	ż	ı	ı	ı	ı	n	n	r	I	I	7	ľ	n	1	1	1	l	l	1	ι	l	J	l	l	1	r	i	l	2	ſ	C	l	(5	5	S	ł		ι	l	l	L	l			1	H	ŀ	l	ł							7	Ĩ	y	y	y)))	ł,	ł	ł	ļ	ļ	ļ	4	ļ	ļ	ļ	ļ	ļ	ļ	ļ	ļ	ļ	ļ	ļ	ļ							l	l	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	d	d	9	e	•	c	(ŀ	1	ι	l	ł	1	0	C	C	C	C	C	C	C	((((((()()())()()()()()()()()(
--	-----	---	--------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--	---	---	---	---	--	---	---	---	---	---	--	--	---	---	---	---	---	--	--	--	--	--	--	---	---	---	---	---	---	---	---	----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--	--	--	--	--	--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----

$t_{\rm R}/{ m min}$	有机酸的相应酯化物	酯化物相对分子质量	对应的有机酸	$\mathrm{p}K_{\mathrm{a1}}$, $\mathrm{p}K_{\mathrm{a2}}$ ($25^{\mathrm{o}}\!\mathrm{C}$)	在所测有机酸中的比例/%
8.24	$C_7 H_{14} O_2$	130. 18	丙酸(Propanoic acid)	4.88	11.05
10.78	$C_8 H_{16} O_2$	144. 22	正丁酸(n-butyric acid)	4.82	0.95
12.07	${\rm C_8H_{16}O_2}$	144. 22	异丁酸(i-butyric acid)	4.88	9.71
12.38	$C_7 H_{14} O_3$	146. 18	乳酸(Lactic acid)	3.08	0.65
13.86	${\rm C}_{10}{\rm H}_{18}{\rm O}_4$	202.12	草酸(Oxalic acid)	1.23,4.19	0.72
19.67	${\rm C}_8{\rm H}_{12}{\rm O}_4$	172.18	马来酸(Maleic acid)	1.83,6.07	0.92
22.75	$\mathrm{C_6H_6O_6}$	174.11	异柠檬酸(Isocitric acid)	3.29,4.71	0.88
27.71	${\rm C}_{12}{\rm H}_{20}{\rm O}_4$	228.28	琥珀酸(Succinic acid)	4.16,5.61	35.17
28.20	${\rm C}_{12}{\rm H}_{22}{\rm O}_5$	246.31	L-苹果酸(L-Malic acid)	3.40,5.11	25.04
36.35	${\rm C_{16}H_{22}O_4}$	278.34	邻苯二甲酸(o-Phthalic acid)	2.89,5.51	14.91





Fig. 4 Variation of Succinic acid and L-Malic acid concentrations with bioleaching time

液中锰渣形态几乎相似,表面没有较明显的孔隙且 较致密结实.由此推测,Fusarium sp. 的这种直接作 用使锰渣比表面积增大,促进了有机酸与固态锰结 合物的反应,也为游离态锰离子的快速转移提供了 更有利的条件.

2.4 外加有机酸浸出锰渣中的锰

图 6 所示为部分有机酸单独作用于锰渣后锰离 子浸出率的变化趋势.由图 6 可知,4 种有机酸对锰 离子的浸出作用强度大小为:丙酸 < 琥珀酸 < L-苹 果酸 < 草酸,浸出作用最强的有机酸在浸取 130 h 后,浸出率仅达 36.29%.

丙酸和草酸为所测得有机酸中酸性最弱和最强





图 5 各浸取液作用后锰渣表征(×6000) Fig. 5 Surface characteristics of manganese-electrolytic residue in different leaching filtrate(×6000)





的酸,此2种酸在3种浓度情况下对锰离子均有强弱不同的浸出作用,说明表1中有机酸均能按酸性强弱对锰离子的浸出表现出强弱不同的浸出效果.同时发现,初始有机酸浓度为5.00g/L和10.00g/L时,过滤后的浸率液为棕绿色,初始浓度为1.00g/L时,浸滤液颜色没有任何变化,说明在2.1中所述棕绿色物质的生成与Fusarium sp.代谢产生的有机酸有关.但在相同条件下,即使对锰渣作用最强的草酸浓度达10g/L,其对锰离子的浸出率比用Fusarium

sp. 浸出锰的效果低约 2.30 倍,此结果说明,锰离子的浸出虽与 Fusarium sp. 代谢产酸有直接关系,但并非有机酸单独作用的结果.

3 讨论

锰渣中锰元素的存在形态主要有三类:水溶性锰 (以 MnSO₄ 为主)、MnCO₃(s)及 MnO₂(s),其次还有 少量的硫化锰结合态及其他氧化物结合态等.本研究 主要讨论锰渣自身形态变化及固态 MnCO₃、MnO₂等 的转化.结合实验结果推测,锰离子的浸出是 *Fusarium* sp.直接浸出与间接浸出联合作用的结果.

3.1 直接作用

在图 1 的 A 区中, pH 值下降到最低点时, 锰离 子的浸出率并未达到最高; 再结合图 2 可知, 进入 B 区后, pH 值回升, 而锰离子浸出率达到最大, 且 B 区锰离子浸出率的增长速率要比 A 区快, 由此可推 测, A 区为 B 区锰离子的浸出提供了最佳浸出条件.

A 区主要表现为 Fusarium sp. 的直接作用. 根据微生物的生长特性,霉菌菌丝细胞的生长由菌丝顶端细胞的不断延伸而实现的,当电解锰渣表面的营养元素(如 S、K、Na、Ca、Fe、Mn 等)被 Fusarium sp. 利用后,其菌丝将顺着这些营养元素被利用后出

现的空隙不断向锰渣内部延伸,从而使锰渣表面看 起来比较疏松且有许多微孔形成.另外,与众多学者 的研究结论^[21,22]一致,微生物在生长繁殖的过程中 能形成加速腐蚀的原电池以及去极化作用外,还能 分泌一种特殊的黏性物质附着在菌体和矿渣表面, 加速锰渣的腐蚀作用,促使锰渣的表征发生变化.支 持该机制的主要依据在于电镜观察用霉菌浸取后的 锰渣变得疏松多孔,不含菌体的进浸取液中,锰渣表 面相对致密紧实.菌体在 A 区的这种直接作用为锰 渣中锰离子的后续浸出提供了更有利的条件.

3.2 间接作用

3.2.1 有机酸的化学作用浸出

结合图 1*Fusarium* sp. 作用情况下 pH、图 2 锰离 子浸出率的变化趋势以及图 4 有机酸的产生量变化 趋势,B 区锰离子的浸出率达到最大,但因产生的部 分有机酸与锰渣中的锰化合物已发生反应被消耗, 使有机酸浓度的检测值并未达到最大,且 pH 值在 此区间呈上升趋势.

根据 2.4 节的实验结果分析, Fusarium sp.代谢 产生的 10 种有机酸均能缓慢地电离出 H⁺, 与电解 锰渣中的固态锰化合物产生强弱不同的化学作用, 使固态锰化合物中的锰转化为溶解态而浸出.其反 应式可表示为:

 $\operatorname{MnX}(\operatorname{MnX}_2) + 2\operatorname{H}^+ \longrightarrow \operatorname{Mn}^{2+} + \operatorname{H}_2\operatorname{X}(\operatorname{HX})$

(X为CO₃²⁻、OH⁻、S²⁻等)

此理论也可用 MnX 的离解理论来解释, MnX 在水中的离解式为:

 $MnX(MnX_2) \Longrightarrow Mn^{2+} + X^{2-}(2X^{-})$

有机酸的产生使溶液中 H⁺浓度增大, H⁺与 $X^{2^-}(2X^-)$ 能有效结合,加速 MnX(MnX₂)的离解. 同时, pH < 6.5的环境能抑制含锰废渣中 Mn²⁺形成 MnS. 从图 1 可知, *Fusarium* sp. 产酸可使反应体系 pH 处于 4~7的范围,能更有效地阻止固态锰结合 物的再次生成.此理论符合文献[23]中的阐述.

另外,在酸性条件下,四价锰化合物能氧化有机 物为 CO₂ 和 H₂O,自身转化为可溶性的 Mn²⁺,而 Mn²⁺与水分子结合易形成浅绿色的 Mn(H₂O)²⁺₆. 有研究表明^[24-26],微生物在锰离子还原过程中起着 催化还原的作用,加速了锰离子的浸出,同时,在好 氧条件下,溶解态 Mn²⁺易缓慢被空气中的氧氧化为 高价态的锰离子 MnO⁺₃、MnO(OH)₂、MnO⁻₄等,高 价态的锰遇到还原性有机酸时又被还原为二价锰离 子,由此周而复始,形成一个动态的变化过程.以草 酸为例,涉及的反应式有:
$$\begin{split} &MnO_{2} + H_{2}C_{2}O_{4} + 2H^{+} \xrightarrow{Fusarium \text{ sp.}} \\ &Mn^{2+} + 2CO_{2} + 2H_{2}O \\ &Mn^{2+} + 6H_{2}O \longrightarrow Mn(H_{2}O)_{6}^{2+}(淡绿色) \\ &Mn^{2+} + O_{2} + H_{2}O \longrightarrow MnO(OH)_{2}(棕色) \\ &MnO(OH)_{2} + O_{2} \longrightarrow MnO_{4}^{-}(绿色) + H_{2}O \\ &MnO(OH)_{2} + H_{2}C_{2}O_{4} + 2H^{+} \xrightarrow{Fusarium \text{ sp.}} \\ &Mn^{2+} + 2CO_{2} + 3H_{2}O \\ &2MnO_{4}^{-} + 5H_{2}C_{2}O_{4} + 6H^{+} \xrightarrow{Fusarium \text{ sp.}} \\ &2MnO_{4}^{-} + 4H^{+} \xrightarrow{Fusarium \text{ sp.}} MnO_{3}^{+}(亮绿色) + \\ &Mn_{2}O_{7}(棕 e) + 2H_{2}O \end{split}$$

其中, $Mn(H_2O)_6^{2+}$ 、 $MnO(OH)_2$ 、 MnO_4^- 及 MnO_3^+ 等物质的生成是浸滤液颜色变化的原因所在.

3.2.2 Mn²⁺离子的再分配

电解锰渣表面及菌体 Fusarium sp. 自身对被还 原浸出的 Mn²⁺有吸附作用,在其表面形成胶体,自 然状态下很难将 Mn²⁺重新浸出.而 Fusarium sp. 代 谢产生的有机酸改变了反应体系的酸碱性环境,使 Mn²⁺在固液界面得以重新分配.在图 2 中,A、B 区 处于 pH <5 的环境,浸滤液中有相对较多量的 H⁺ 产生,锰渣表面及菌体表面被吸附的 Mn²⁺被浸滤液 中待吸附的 H⁺取代,从而使 Mn²⁺重新释放到浸滤 液中.

但与此相反的是,在 C 区和 D 区中,有机酸离 解后的酸酐除与锰等金属离子发生络合之外,还与 溶液中非金属离子结合,使得所检测出的有机酸含 量变化与浸滤液中 H⁺浓度和锰离子浸出率并非成 正相关和负相关关系;同时,由图 1 的 D 区浸滤液 pH 及图 4 有机酸产生量不再随浸出时间的延长产 生较大波动,并基于生理指标法测定微生物生长的 理论^[27]可推知,反应体系菌体量在浸出约 73 h 后 趋于饱和,有机酸的产生量下降,因锰渣和菌体表面 的吸附的吸附作用及酸酐的络合作用,使浸滤液中 锰离子浸出率呈下降趋势.

4 结论

(1) 耐锰镰刀霉 Fusarium sp. 的生长特性为锰 离子的后续浸出提供了更有利的条件,其催化金属 离子浸出的作用缩短了锰离子的浸出周期,而加速 矿物腐蚀的性能改变了电解锰废渣致密坚实的物理 特质,提高了锰离子的浸出率. (2) Fusarium sp. 代谢产生的有机酸对锰离子 形态的改变具有重要的作用. 其酸性和还原性除能 引起一系列化学变化,促使固态锰离子向游离态转 化外,还能改变浸出体系的酸碱性环境,使锰离子在 固-液间重新分配而得以释放.

(3)由于电解锰废渣存在致密紧实的物理特质,以及浸出体系中有机酸的产出、H⁺的消耗、吸附与络合作用等的同时存在,锰离子浸出效果最好的时刻并非 pH 值降至最低的时刻,也并非有机酸检测值最高的时刻.浸出后期,菌体量逐渐达到饱和,有机酸的产量下降,锰离子浸出率迅速下降,故反应体系中菌体量与有机酸的产出等的控制是锰离子有效浸出的关键.

参考文献:

- [1] 李浩然, 冯雅丽, 微生物催化还原浸出氧化锰矿物中锰的研究[J]. 有色金属, 2001, 53(3):5-8.
- Lee E Y, Rimnoh S, Cho K S, et al. Leaching of Mn, Co and Ni from manganese nodules using an anaerobic bioleaching method
 J. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2001, 92(4): 354-359.
- [3] 彭小伟,欧阳玉祝,李佑稷,等. 电解金属锰废渣中霉菌的分离驯化及吸附特性研究[J]. 中国锰业,2008,26(2):24-27.
- [4] 杜竹玮,李浩然等. 微生物还原浸出法回收废旧电池粉末中的金属锰[J]. 环境污染治理技术与设备,2005,6(9):62-64.
- [5] Acharya C, Kar R N, Sukla L B, et al. Studies on reaction mechanism of bioleaching of manganese ore [J]. Minerals Engineering, 2003, 16 (10): 1027-1030.
- [6] 李焕利,李小明,陈敏,等. 生物浸取电解锰渣中锰的研究
 [J].环境工程学报,2009,3(9):1668-1672.
- [7] 姚俊,陈上,肖松华,等.添加剂对电解锰矿石中锰浸出率的 影响[J].吉首大学学报,2003,24(1):43-45.
- [8] Zhang W S, Cheng C Y, Pranolo Y, et al. Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes [J]. Hydrometallurgy, 2010, 101 (1-2):58-63.
- [9] Michelis I D, Ferella F, Beolchini F, et al. Reducing acid leaching of manganiferous ore: effect of the iron removal operation on solid waste disposal [J]. Waste Management, 2009, 29(1): 128-135.
- [10] Ouyang Y Z, Li Y J, Li H, et al. Recovery of manganese from electrolytic manganese residue by different leaching techniques in the presence of accessory ingredients [J]. Rare Metal Materiails and Engineering, 2008, 22(2): 603-608.

- [11] 黄亮,周启星,张倩茹,等. 柠檬酸、草酸和乙酸对污泥中镉、铅、铜和锌的去除效果[J].应用生态学报,2008,19(3):641-646.
- [12] 任婉侠,李培军,李晓军,等.黑曲霉产酸淋滤去除污染土壤 中的重金属[J].中国环境科学,2008,28(8):736-741.
- [13] Markham K R, Mitchell K A, Wilkins A L, et al. HPLC and GC-MS identification of the major organic constituents in New Zealand propolis [J]. Phytochemical Analysis, 1996, 42 (1): 205-211.
- [14] 李济吾,李峰.降解酸性蓝 B 的镰刀菌(Fusarium sp.)HJ01 的分离和降解特性研究[J].环境科学学报,2005,25(12): 1641-1646.
- [15] Cai W J, Li J W, Zhang Z, et al. The characteristics and mechanisms of phenol biodegradation by Fusarium sp. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148 (1-2): 38-42.
- [16] Ouyang Y Z, Cao J B, Li X M, et al. Manganese waste water treatment by fungi derived from manganese slag [J]. Water Science and Technology, 2010, 62 (5): 1183-1189.
- [17] 欧阳玉祝,彭小伟,曹建兵,等.助剂作用下超声浸取电解猛 渣[J].化工环保,2007,27(3):257-259.
- Taveira M, Pinho P G, Goncalves R F, et al. Determination of eighty-one volatile organic compounds in dietary Rumex induratus leaves by GC/IT-MS, using different extractive techniques [J]. Microchemical Journal, 2009, 9 (3): 67-72.
- [19] Kawana S, Nakagawa K, Hasegawa Y, et al. Improvement of sample throughput using fast gas chromatographymassspectrometry for biochemical diagnosis of organic acid disorders [J]. Clinica Chimica Acta, 2008, **392** (1-2): 34-40.
- [20] 席琳乔,王静芳,马金萍,等.棉花根际解磷菌的解磷能力和 分泌有机酸的初步测定[J].微生物学杂志,2007,27(5):70-74.
- [21] 邢晓夏,刘均.洪生物腐蚀的研究进展[J].化学工业与工程 技术,2005,26(2):31-34.
- [22] 程丛高, 尹升华, 吴爱祥, 等. 低品位矿石微生物浸出作用机 理研究[J]. 矿冶, 2006, **15**(2): 24-27.
- [23] 李圭白,杨艳玲,李星,等. 锰化合物净水技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2006. 214-216.
- [24] 杜竹玮,李浩然.微生物还原浸出法回收废旧电池粉末中的 金属锰[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(9):62-64.
- [25] Beolchini V F, Gasbarro A. Batch and semi-continuous tests in the bioleaching of manganiferous minerals by heterotrophic mixed microorganisms [J]. Miner Process, 1997, 50 (4): 255-273.
- [26] 孟佑婷,郑袁明,张丽梅,等.环境中生物氧化锰的形成机制 及其与重金属离子的相互作用[J].环境科学,2009,30(2): 574-582.
- [27] 潘春梅,张晓静. 微生物技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 2010.124-125.