

生物成因次生铁矿物对酸性矿山废水中 三价砷的吸附*

谢越 周立祥[†]

(南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘要 在常温常压条件下,利用嗜酸性氧化亚铁硫杆菌的促进作用,生物合成了酸性矿山废水中常见的三种次生铁矿物:施氏矿物(schwertmannite)、黄钾铁矾(jarosite)和针铁矿(goethite)。在15℃、25℃、35℃三个不同温度下,通过序批式吸附试验研究,在pH3.0的模拟酸性矿山废水条件下,3种生物成因次生铁矿物对As(Ⅲ)的吸附性能。结果表明:3种生物成因的次生矿物对As(Ⅲ)的吸附属于拟二级反应,可以用 Lagergren 拟二级速率方程进行拟合,相关系数均在0.97以上。吸附速率常数 K 分别为施氏矿物 $0.094 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$,针铁矿 $0.042 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$,黄钾铁矾 $0.02 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 。3种生物成因铁矿物对As(Ⅲ)的吸附等温线符合 Langmuir 方程和 Freundlich 方程,相关系数均在0.94以上。吸附反应的焓变 ΔH 分别为11.76、18.40和9.34 kJ mol^{-1} , ΔG 均小于0,吸附过程属于吸热的自发反应。

关键词 吸附;热力学;动力学;施氏矿物;黄钾铁矾;针铁矿

中图分类号 X592 **文献标识码** A

绝大多数矿山均伴生有可被硫杆菌作为底物利用的各种硫化矿,特别是煤矿或各种有色金属矿伴生有黄铁矿(FeS_2)或砷黄铁矿(FeAsS)时,在有铁氧化细菌共存的条件下,会造成介质中的有毒元素的溶出,导致某些矿山酸性废水中重(类)金属污染^[1]。砷是酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD)环境中常见组分,在有些矿山 AMD 中可高达几百 mg L^{-1} ^[2]。正是由于 AMD 的高酸度^[3]和存在有毒元素^[4],且多数矿山处于江河湖泊的上游,其对生态环境的危害^[5]在国内外均有广泛报道。

近年来的研究发现,酸性矿山废水在外排过程中存在明显的 As 自然钝化现象。AMD 环境中形成的含铁矿物对 As 的自然清除现象起着重要作用^[6],这些次生铁矿物是 AMD 环境中的 As 和其他有毒元素的沉淀库。通过黄钾铁矾、施氏矿物和针铁矿对 AMD 环境中各种组分的共沉淀作用研究,我们发现这3种矿物对 As 元素的共沉淀作用明显,尤其是施氏矿物对 As(Ⅲ)的清除效果明显^[7]。共沉淀过程中也伴随着矿物对吸附介质的吸附行为。3种矿物对 As(Ⅲ)的吸附行为也决定了 AMD 环境中的 As 的地球化学行为,通过共沉淀和吸附两种方

式,新形成的施氏矿物、黄钾铁矾和针铁矿可产生 AMD 环境中 As 的自净现象^[6]。然而,不同合成方法的次生矿物对 As 的吸附能力是不同的,例如化学合成的施氏矿物对 As 的吸附有 80 mg g^{-1} ^[8],自然形成的施氏矿物的 As 吸附量有 60 mg g^{-1} ^[9],而生物合成的施氏矿物在近中性条件下对 As 的饱和吸附量可高达 120 mg g^{-1} ^[10]。

目前,关于生物成因次生铁矿物在 AMD 环境中对 As 的吸附行为的研究鲜见报道。在 AMD 环境中存在着大量由氧化亚铁硫杆菌促进作用下形成的次生铁矿物,研究这些生物成因的施氏矿物、黄钾铁矾和针铁矿在 AMD 环境下对 As 的吸附行为,有助于我们更加深入理解矿山废水环境中次生铁矿物的环境作用,从而为酸性矿山废水 As 污染的治理提供理论和技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Rigaku Rotaflex D/Max 型 X 射线衍射仪(日本理学);Hitachi S-3000N 扫描电镜(日立公司);Opti-

* 国家自然科学基金重点项目(40930738)资助

[†] 通讯作者, E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

作者简介: 谢越(1980—),男,博士研究生,主要研究方向为水污染化学,现工作单位为安徽科技学院。E-mail: yorke@126.com

收稿日期: 2010-12-28;收到修改稿日期: 2011-05-15

ma 2100DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, 美国); 754 型紫外-可见分光光度计; pH S-3C 数字型精密酸度计(中国上海); Beckman Avanti J-E 高速冷冻离心机(美国贝克曼公司); H_2SO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 等均为分析纯, 购自上海化学试剂厂。

1.2 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*, A. f LX5) 细胞悬浮液的制备

A. f LX5 为本课题组从污泥中分离纯化获得。将 A. f 接种在改进型 9K 培养基[组成为: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3.5 g、 KCl 0.119 g、 K_2HPO_4 0.058 g、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.0168 g、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.583 g, 蒸馏水 1 L, 用 $5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 调 pH 为 2.5; 能源物质为: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 44.2 g L^{-1} , 用 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 调 pH 为 2.5, 置于 28°C 往复式摇床中 180 r min^{-1} 振荡培养, 指数生长阶段后期停止培养(约需 2 d)^[11]。随后将培养液经定性滤纸过滤以除去生成的铁沉淀物(黄铁矾类物质为主); 将滤液在 $10\,000 \times g$ 下离心以收集菌体; 菌体用酸性的去离子水洗三次, 除去可溶性的各种金属离子; 然后用无菌水悬浮这些菌体。采用双层平板法^[12] 测定此细菌悬浮液中细菌密度约为 2.5×10^8 个 ml^{-1} , 同时测定其 OD_{500} 值为 1.240。

1.3 三种次生矿物的生物合成

1.3.1 施氏矿物的生物合成

将离心后的 A. f LX5 细胞悬浮液悬浮液加到 0.2 mol L^{-1} 的 FeSO_4 溶液中, 使其整个体系中细菌含量达到 2×10^8 cells ml^{-1} 。滴加 0.05 mol L^{-1} 的 H_2SO_4 调节体系起始 pH 为 3.0。保持反应体系总体积为 250 ml。将上述混合液置于 180 r min^{-1} 往复式摇床于 28°C 下振荡培养, 动态检测混合液中的 pH 和 Fe^{2+} 浓度。培养一定时间后, 体系中生成的沉淀用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜收集, 用去离子水洗两次, 50°C 下烘干称重备用。

1.3.2 黄钾铁矾的生物合成

在起始 pH 为 2.5, 体积为 250 ml 0.2 mol L^{-1} 的 FeSO_4 $0.0335 \text{ mol L}^{-1}$ 的 K_2SO_4 混合液中接种 A. f LX5 休止细胞悬浮液使其整个体系中细菌含量达到 2×10^8 cells ml^{-1} 。将上述混合液置于 180 r min^{-1} 往复式摇床于 28°C 下振荡培养, 动态检测混合液中的 pH 和 Fe^{2+} 浓度。培养一定时间后, 体系中生成的沉淀用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜收集, 用去离子水洗两次, 50°C 下烘干称重备用。

1.3.3 针铁矿的生物合成

0.2 mol L^{-1} 的 FeSO_4 溶液中, 接种 A. f LX5 休止细胞悬浮液使其在整个体系中细菌含量达到 2×10^9 cells ml^{-1} , 将上述混合液置于 180 r min^{-1} 往复式摇床于 28°C 下振荡培养, 反应全过程中, 每隔 1 h 通过滴加 NaOH 使溶液 pH

维持在 4.0 左右, 培养一定时间后, 体系中生成的沉淀用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜收集, 用去离子水洗两次, 50°C 下烘干称重备用。

1.4 次生矿物的鉴定与表征

A. f LX5 催化氧化合成的产物矿相分析

用粉末 X 射线衍射(XRD) 分析进行鉴定。仪器 Rigaku Rotaflex D/Max 的测试条件为: 管电压 50 kV, 电流 150 mA, 扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 步长 0.02° , 扫描速度 5° min^{-1} , Cu 靶(弯晶单色器) $\text{K}\alpha$ 辐射。产物的形貌观察及组成分析在 Hitachi S-3000N 扫描电镜(SEM) 上完成。干燥样品在玛瑙研钵中充分研磨后镀金, 置于铜网上观察, 加速电压为 20 kV。将矿物沉淀烘干后, 用门赛尔土壤比色卡描述颜色。然后溶于 $6 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$ 后, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES) (Optima 2100DV, Perkin Elmer) 测定其中的 Fe、S、K 等元素含量。

1.5 吸附试验前次生矿物的预处理

分别将 10 g 生物合成的 3 种次生矿物加入到 250 ml、pH 8.0 的 NaOH 溶液中于 25°C 、 180 r min^{-1} 摇床(HYG-C 型, 江苏太仓实验设备厂) 中振摇 12 h, 真空过滤, 用去离子水洗涤至出水近中性。处理后的矿物在 50°C 下烘干至恒重, 存于干燥器中备用。

1.6 As(III) 溶液的制备和测定

As(III) 储备液的制备: 准确称取预先在 110°C 下干燥 2 h 的分析纯 As_2O_3 0.6595 g 于 100 ml 烧杯中, 加入 20 ml 质量分数为 40% 的 NaOH 溶液溶解, 用去离子水 ($>15 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) 适度稀释, 再加 10 ml 优级纯 HCl , 并用 HCl 调节 pH 至 7, 定容至 500 ml, 此储备液含 As(III) 为 $1\,000 \text{ mg L}^{-1}$, 于 4°C 冰箱中避光保存。试验中根据不同需要将此储备液稀释成不同浓度的 As(III) 溶液。As(III) 采用氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS) 测定。仪器为北京普析公司生产 AFS-PF6 型原子荧光光谱仪, 测定条件为: 负高压 200 V, 灯电流 30 mA, 原子化器高度 7 mm, 原子化器温度: 室温, 载气(Ar: 99.999%) 流量为 800 ml min^{-1} 。测量方法: 标准曲线法, 线性相关系数 >0.999 ; 用峰面积法进行定量, 检测限为 $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ 。载液为 4% 的优级纯 HCl ; 还原剂为 2% 的 KBH_4 。

1.7 次生矿物对 As(III) 的动力学试验

准确称取 0.05 g 生物合成的施氏矿物和针铁矿以及 0.5 g 的黄钾铁矾加入到体积为 40 ml、质量浓度为 1 mg L^{-1} 的 As(III) 溶液中, 用 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaOH}$ 或 HCl 调节 pH 为 3.0, 然后置于 25°C 和

180 r min⁻¹ 摇床中。分别在振荡 5、10、20、30、40、50、60、90、120、180 和 240 min 后取样,测定上清液中 As(Ⅲ)浓度,根据式(1)求得不同 pH 下吸附剂对 As(Ⅲ)的去除率。同时设置不加吸附剂的对照处理,以考察塑料瓶壁对 As(Ⅲ)吸附的影响。

$$Re\% = 100 \times (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

式中 C_0 、 C_t 分别为吸附初始时刻和 t 时刻溶液中 As(Ⅲ)浓度(mg L⁻¹)。

1.8 次生矿物对 As(Ⅲ)的吸附的热力学试验

配置 5、10、20、40、60、80、100 mg L⁻¹ 的 As(Ⅲ)梯度溶液,分别称取 0.5 g 黄钾铁矾,0.05 g 施氏矿物和 0.05 g 针铁矿置于不同浓度的各 50 ml 的三价 As 梯度溶液中,在典型酸性矿山废水环境中,选择 pH 为 3.0,用 NaOH 调节,在 15℃、25℃ 和 35℃ 条件下振荡,48 h 后视为吸附平衡。用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤,取上清液。原子荧光分光光度计测定吸附后的除砷效果。同时设置不加吸附剂的对照处理,以考察塑料瓶壁对 As(Ⅲ)吸附的影响。

表 1 三种生物成因次生矿物沉淀的化学成分及颜色与标准品的比较

Table 1 Comparison between the biogenic secondary iron minerals and their benchmark agents, respectively, in chemical composition, and color

体系 System	亚铁氧化率 Fe ²⁺ oxidization rate (%)	铁矿化率 Mineralization rate (%)	沉淀性质 Chemical composition				沉淀物颜色 Color of the sediment
			Fe (%)	K (%)	S (%)	Fe/S 摩尔比 Fe/S molar ratio	
0.2 mol L ⁻¹ FeSO ₄ + A. f	100	39.34	47.82	0	6.46	4.23	7.5 YR4/6
0.2 mol L ⁻¹ FeSO ₄ + 0.035 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ + A. f	100	71.92	33.46	7.73	12.82	1.49	5YR6/8
0.2 mol L ⁻¹ FeSO ₄ + A. f NaOH 调节 pH 4.0	100	100	62.83	0	0	—	5YR4/7
标准施氏矿物 Standard schwertmannite	—	—	57.79	0	4.14	5.33	7.5 YR5/8
标准黄钾铁矾 Standard jarosite	—	—	33.45	7.79	12.79	1.50	5YR6/8
标准针铁矿 Standard goethite	—	—	62.84	0	0	—	2.5 YR2/5

通过对照 3 种矿物的标准品,我们发现试验合成的施氏矿物的 Fe/S 摩尔比小于标准品。Bigham 等^[13]研究表明该矿物中 SO₄²⁻ 质量百分数通常在 10%~15% (即 Fe/S 原子摩尔比为 4.6~8.0),但也有例外,比如孙红福等^[14]报道的山西马兰煤矿废水中发现的施氏矿物 Fe/S 原子摩尔比 3.43~4.97;Regenspurg 等^[15]也报道他们化学合成的施氏

$$Re\% = 100 \times (C_0 - C_t) / C_0 \quad (2)$$

式中, C_0 、 C_t 分别为吸附初始时刻和 t 时刻溶液中 As(Ⅲ)浓度(mg L⁻¹)。用原子荧光分光光度计测定各试样中平衡浓度,利用式(3)计算吸附容量:

$$q_e = \frac{x}{W} = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (3)$$

式中, x 为吸附剂吸附溶质的质量(mg), W 为吸附剂的质量(g), V 为水溶液的体积(L), C_0 为溶液中溶质的初始浓度(mg L⁻¹), C_e 为溶液中溶质的平衡浓度(mg L⁻¹), q_e 为单位吸附剂吸附溶质的质量(mg g⁻¹)。

2 结果与讨论

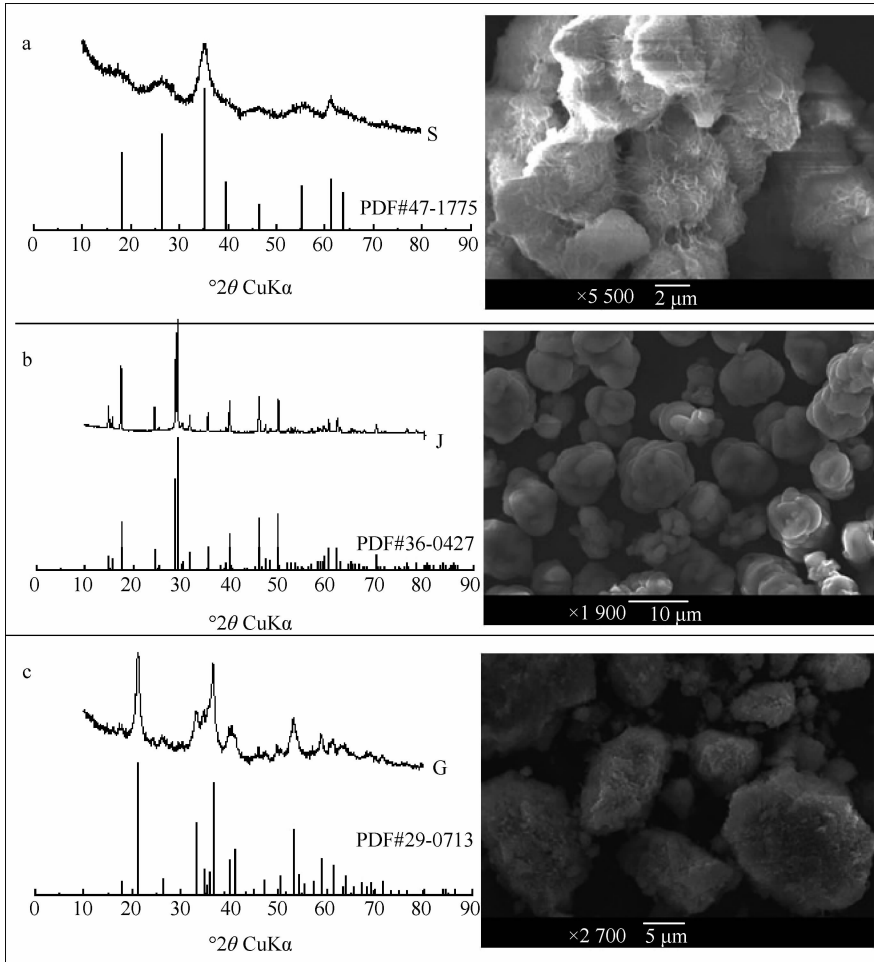
2.1 生物成因次生矿物的矿物学鉴定

2.1.1 化学分析 将 3 种次生矿物沉淀充分溶解于 6 mol L⁻¹ HCl 中,用 ICP-AES 测定其中的 Fe、K、S 的百分含量与 Fe/S 摩尔比,其结果如表 1 所示。

矿物 Fe/S 原子摩尔比只有 3.81,可以说不同环境中形成的施氏矿物的 Fe/S 原子摩尔比是有差异的,但其他化学组成和颜色上看,合成的矿物与施氏矿物非常类似。在有 K⁺ 存在条件时,生成的矿物沉淀物的化学组成、Fe/S 原子摩尔比以及颜色与标准品极为相似。合成的针铁矿与标准品的铁含量也基本一致。

2.1.2 XRD 和 SEM 分析 对于矿物矿相的鉴定,最常用的就是 X-射线衍射分析技术,它是区分晶型矿

物与非晶型矿物,以及鉴别晶型矿物种类最有效的技术手段。生物成因 3 种次生矿物沉淀的 XRD 图谱见图 1。



注: S=施氏矿物, J=黄钾铁矾, G=针铁矿 Note: S=Schwertmannite, J=Jarosite, G=Goethite

图 1 生物合成的施氏矿物(a)、黄钾铁矾(b)和针铁矿(c)的 XRD 图谱及其扫描电镜图片

Fig. 1 XRD patterns and SEM graphs of the biogenic schwertmannite (a), jarosite (b) and goethite (c)

从图 1 我们可以看出,在 $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeSO}_4$ 体系中加入 *A.f* 休止细胞后产生的次生矿物沉淀(图 1(a))为无定型矿物,结晶度很差^[16],这与施氏矿物的相关报道相一致^[17]。XRD 图谱中显示,这种结晶度很差的矿物与 JCPDS 卡片(PDF#47-1775)中施氏矿物的特征峰完全吻合。而在 K^+ 存在条件下生成的矿物晶型良好(图 1(b)),其所有的峰所对应的层面间距 d 值与 JCPDS 卡中(PDF#36-0427) $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 的 d 值完全相同。对于在 $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeSO}_4$, NaOH 调节 pH 4.0,同时含有高浓度的 *A.f* 休止细胞的条件下形成的沉淀(图 1(c))结晶度较好,所有的峰所对应的层面间距 d 值与 JCPDS 卡中(PDF#29-0713) $\alpha\text{-FeOOH}$ 的 d 值完全相同。

通过对 SEM 图片分析,我们发现生物合成的 3

种矿物在外观上均呈现晶体状态,晶体颗粒尺寸约在 2 至 $10 \mu\text{m}$ 之间。黄钾铁矾晶体外观呈皮壳状(图 1(b)),且观察到晶体团聚的现象。化学合成的黄钾铁矾晶粒尺寸相对较大,约为 $150 \mu\text{m}$,表面相对粗糙^[18],而生物催化合成的黄钾铁矾晶体颗粒尺寸相对较小,轮廓相对圆滑。能谱分析也表明该矿物主要组成元素为 Fe、K、O、S 和 H。观察到生物成因的针铁矿(图 1(c))呈块状,而化学合成的一般为针状。从施氏矿物的 SEM 结果(图 1(a))来看,我们发现矿物呈现片状簇生,没有发现典型的球形海胆结构与针状毛刺^[19],这可能是由于合成时间相对短暂的缘故。

2.2 次生铁矿物对 AMD 环境中 As(III) 的吸附动力学

当 As(III) 初始浓度为 1 mg L^{-1} ,次生矿物的投

加量分别为施氏矿物和针铁矿用量为 1 g L^{-1} , 黄钾铁矾用量为 10 g L^{-1} , 在 $\text{pH}3.0$ 和 25°C 、 180 r min^{-1} 条件下, As (III) 在施氏矿物上的吸附去除动态变化如图 2 所示。

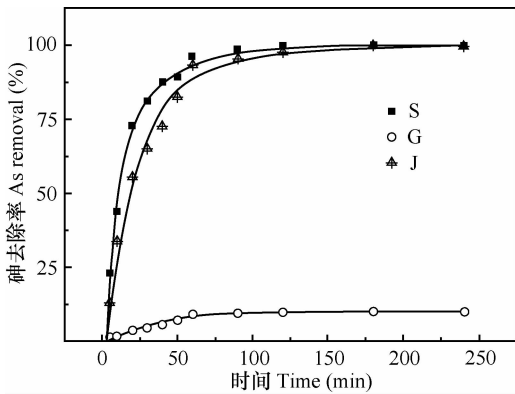


图 2 As (III) 在生物成因次生矿物上的去除率随吸附时间的变化 (25°C , $\text{pH}3.0$)

Fig. 2 Variation of As (III) removal rate of biogenic secondary minerals with adsorption time (25°C , $\text{pH}3.0$)

As (III) 在 3 种次生矿物的吸附明显都可分为两个阶段, 即开始的快速吸附阶段和随后的慢速吸附阶段。开始阶段次生矿物对 As (III) 吸附的非常快, 施氏矿物在 20 min 以内 As (III) 的去除率已达 72.70%, 50 min 时已接近 90%, 60 min 以后吸附速

度明显减慢, 至 90 min 时吸附基本达到平衡, 此时的 As (III) 去除率达 98.47%。黄钾铁矾在 40 min 时已吸附溶液中 1/2 的 As (III), 至 60 min 时 As (III) 去除率已达 91.13%, 至 120 min 时基本已达吸附平衡, As (III) 去除率为 97.56%。对于针铁矿而言, 20 min 以内 As (III) 可去除 55.37%, 60 min 时就可去除 93.13% 的 As (III), 至 120 min 时基本达到吸附平衡, As (III) 去除率可达 97.56%。以上结果表明, As (III) 与 3 种次生矿物在温度为 25°C 和转速为 180 r min^{-1} 摇床中振荡接触 4 h 能保证吸附反应达到平衡。因此, 后续试验中施氏矿物吸附 As (III) 的平衡时间选择为 240 min。同时, 对照试验表明容器器壁对 As (III) 的吸附可以完全忽略不计。

利用 Lagergren 拟二级速率方程式(4)对 As (III) 在 3 种次生矿物上的吸附过程进行拟合。

$$t/Q_t = 1/(KQ_e^2) + t/Q_e \quad (4)$$

其中

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times V/m \quad (5)$$

式中, Q_t 、 Q_e 分别为 t 时刻和平衡时 As (III) 在次生矿物上的吸附量 (mg g^{-1}); C_0 、 C_t 分别为吸附初始时刻和 t 时刻溶液中 As (III) 浓度 (mg L^{-1}); V 为溶液体积 (L); m 为吸附剂投加量 (g); K 为吸附速率常数。拟合结果见图 3。

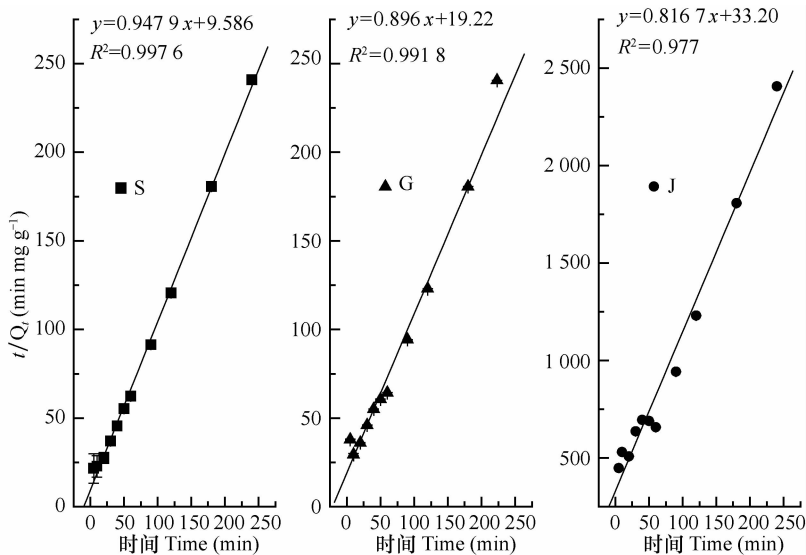


图 3 Lagergren 拟二级速率方程对次生矿物吸附 As (III) 的吸附动力学拟合

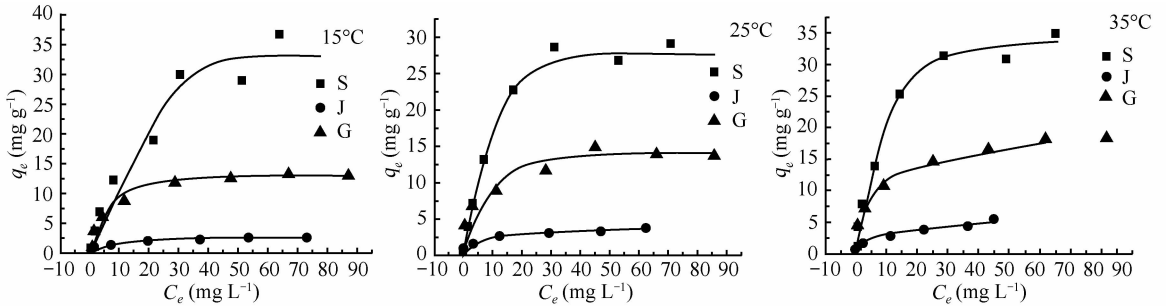
Fig. 3 Fitting of As (III) adsorption kinetics of biogenic secondary iron minerals with the Lagergren second order kinetic model

图 3 的拟合结果表明, 拟二级速率方程能很好地描述 3 种次生矿物对 As (III) 的吸附动力学, 试验数据与方程吻合很好, 相关系数分别为施氏矿物为 0.997 6, 针铁矿为 0.991 8, 黄钾铁矾为 0.977。

因此, 3 种生物成因的次生矿物对 As (III) 的吸附属于拟二级反应, 吸附速率常数 K 分别为施氏矿物 $K = 0.094 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, 针铁矿 $K = 0.042 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, 黄钾铁矾 $K = 0.020 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 。

吸附过程通常可分为三个连续的阶段。第一阶段为吸附质扩散通过水膜面到达吸附剂表面(膜扩散);第二阶段为吸附质在吸附剂上的扩散(颗粒扩散);第三阶段为吸附质在吸附剂内表面发生吸附^[20]。通常吸附阶段反应速度非常快,总的过程速度由第一、第二阶段速度所控制。在一般情况下,吸附过程开始时往往由膜扩散控制,吸附质在吸附剂表面容易获得的吸附位上进行吸附,这一过程在数分钟至数小时内完成;而在吸附接近终了时,颗粒扩散起决定作用,这一过程速度慢,吸附量小^[21]。

As(III)在3种次生矿物上的吸附均符合此规律。吸附过程表现为前快后慢,这主要是由于溶液中As浓度降低导致吸附速率减慢;另一方面,吸附剂表面的吸附位点随着时间的延长而逐渐被占据,溶液中的As只有通过扩散到吸附剂内部才能被吸附,



注: q_e 为平衡时As(III)在次生矿物上的吸附量, C_e 为As(III)平衡浓度 Note: q_e is the amount of As(III) adsorbed per unit weight of minerals at equilibrium concentration, and C_e is the equilibrium As(III) concentration

图4 在 pH3.0 和温度为 15°C、25°C 和 35°C 条件下生物成因施氏矿物、黄钾铁矾和针铁矿在对 As(III) 的吸附等温线 (S = 施氏矿物, J = 黄钾铁矾, G = 针铁矿)

Fig. 4 As(III) adsorption isotherms of biogenic shewertmannite, jarosite and goethite formed at pH3.0, and at 15°C, 25°C and 35°C (S = Schwertmannite, J = Jarosite, G = Goethite)

研究固液吸附时,人们常用 Langmuir^[22]和 Freundlich^[23]方程来描述吸附平衡。利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对吸附结果进行分析,我们发现上述两方程均能较好地描述 As(III)在次生矿物上的吸附过程。结果见图 5,各拟合参数列于表 2。

从表 2 中结果可以看出,次生矿物对 As(III)的吸附行为与 Langmuir 和 Freundlich 方程均有较好的相关性,相关系数均在 90% 以上,Langmuir 拟合施氏矿物和针铁矿在三个温度下吸附行为的相关系数较 Freundlich 更高,相对而言, Freundlich 较 Langmuir 能更好地描述黄钾铁矾在三个不同温度下对 As(III)的吸附行为。这说明 As(III)在生物成因施氏矿物、黄钾铁矾和针铁矿上的吸附更倾向于单分子层吸附。通常认为物理吸附没有选择性^[24]

所以 3 种次生矿物在吸附 120 min 后,吸附速率非常缓慢。通常,由静电引力或分子间力作用所致的物理吸附在数秒内即可完成,而 As(III)在次生矿物上的吸附在数十分钟达到平衡。此现象表明,As(III)在次生矿物上的吸附速率控制步骤并非由扩散决定,而受化学反应控制。

2.3 次生铁矿物对 AMD 环境中 As(III) 的吸附热力学

温度分别为 15°C、25°C、35°C 时, pH3.0 条件下施氏矿物、黄钾铁矾和针铁矿等温吸附曲线如图 4 所示。可以看出,3 种次生矿物的等温吸附线相似,均可分为两段。当 As(III)初始浓度低于 20 mg L⁻¹时,吸附等温线几乎呈直线变化,随着溶液中 As(III)浓度的增加,逐渐达到吸附平衡,且在不同温度下,施氏矿物的平衡吸附量差别很小。

既可以是单分子层也可以是多分子层;而化学吸附有选择性,总是单分子层的。由此可以推断,As(III)在 3 种生物成因铁矿物上的吸附更接近于单分子层的化学吸附。

研究表明,金属表面羟基(M-OH)对于砷在金属氧化物/水界面上的吸附^[25]起着重要作用。施氏矿物、黄钾铁矾和针铁矿表面均有大量羟基分布^[2]。表面络合理论^[26]认为,金属氧化物或氢氧化物表面处于化学力不平衡的状态而具有较高的表面能,使其具有自发吸附外来离子或分子以降低表面能的倾向,一种途径是在一定条件下缩小表面,另一种途径是从水中缔合质子或羟基以平衡化学力。在水中氢氧化物表面上结合着配位水,构成水合金属氢氧化物,导致氢氧化物表面的羟基化,产生表面羟基的酸、碱特性。金属氢氧化物表面羟基

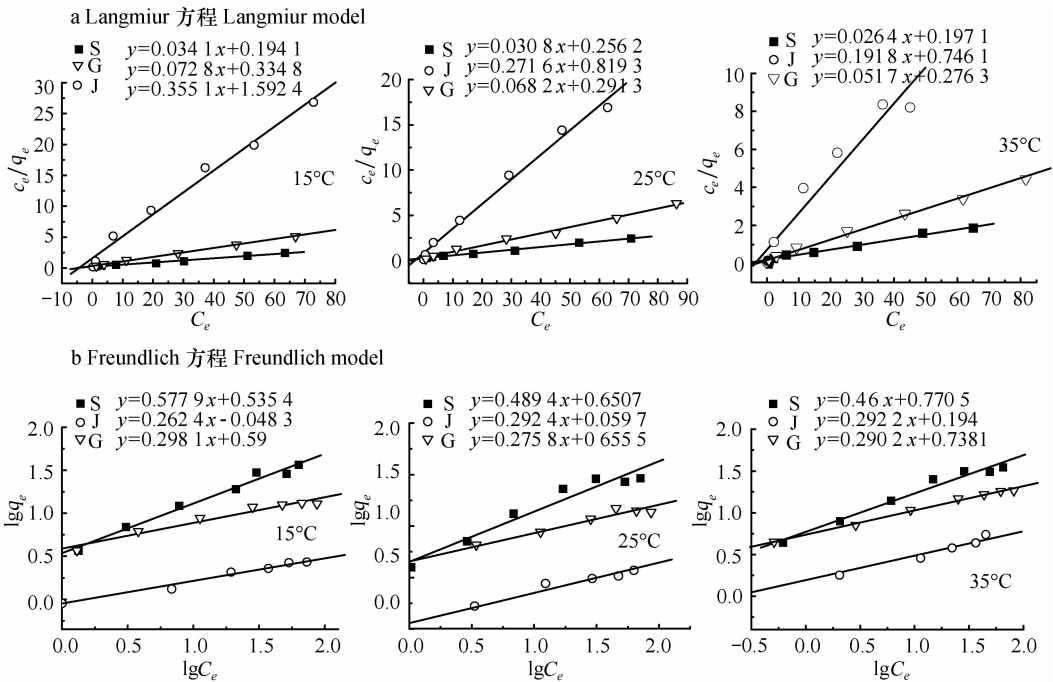


图5 Langmuir 方程(a)和 Freundlich 方程(b)拟合3种次生矿物在 pH3.0 和 15°C、25°C 及 35°C 3个不同温度条件下对 As (III) 吸附等温线

Fig. 5 Fitting of As (III) adsorption isotherms of biogenic schwertmannite, jarosite and goethite at pH3.0 and three different temperatures (15°C, 25°C and 35°C) with the Langmuir (a) and Freundlich (b) equations

表2 不同温度下 As (III) 在次生含铁矿物上的等温吸附参数

Table 2 Isothermal As (III) adsorption parameters of biogenic schwertmannite, jarosite and goethite at different temperatures

矿物 Minerals	温度 Temperature (°C)	决定系数	最大吸附量	常数 <i>b</i>	决定系数	常数 <i>k</i>	常数 <i>n</i>
		Coefficient of determination <i>R</i> ²	Maximum adsorption capacity <i>Q</i> _m (mg g ⁻¹)	Langmuir constant <i>b</i> (L mg ⁻¹)	Coefficient of determination <i>R</i> ²	Freundlich constant <i>k</i>	Freundlich constant <i>n</i>
施氏矿物 Schwertmannite	15	0.982 6	29.33	5.69	0.981 4	3.43	1.73
	25	0.991 7	32.47	8.32	0.945 3	4.47	2.04
	35	0.990 4	37.88	7.47	0.971 0	5.90	2.17
黄钾铁矾 Jarosite	15	0.987 2	2.82	4.48	0.991 4	0.89	3.81
	25	0.989 9	3.68	3.02	0.990 6	1.15	3.42
	35	0.943 0	5.21	3.89	0.989 2	1.56	3.42
针铁矿 Goethite	15	0.998 9	13.76	4.60	0.955 2	3.89	3.35
	25	0.991 7	14.67	4.27	0.970 5	4.52	3.63
	35	0.994 9	19.34	5.34	0.993 7	5.47	3.45

可以作为 Lewis 酸与溶液中的配体(阴离子或弱酸)交换,将结构中的 OH⁻ 离子与溶液中阴离子或弱酸进行交换,从而导致溶液 pH 发生变化。当配体为多元弱酸或氧阴离子时,配体可与金属羟基形成多种分子构型的络合物^[27],如单齿络合物、双齿络合物(包括双齿单核、双齿双核络合物)及多元络合

物^[28]。我们的研究也的确发现^[29],3种次生矿物存在的吸附体系 pH 较对照有不同程度的下降,这说明除物理吸附以外,As (III) 与3种矿物之间可能发生了表面络合反应。

有研究表明,As (III) 在铁(氧)氢氧化物上吸附的最佳 pH 多为 7~9,一般认为无定形铁氧化物

在 pH8 时对 As (III) 有最大吸附^[7]。环境 pH 越低,尤其是在酸性矿山废水这种极端环境中,吸附效果相对较差^[10]。李杰等^[30]报道化学合成的针铁矿在 pH4.1 ~ 8.5 范围内对 As (III) 最大吸附量仅为 9.09 mg g⁻¹,化学合成的黄钾铁矾在 pH1.5 ~ 2.5 极端酸性环境中^[31]对砷的吸附量为 0.21 mg g⁻¹,而化学合成的施氏矿物在 pH3.0 ± 0.05 环境中对 As (III) 的最大吸附量为 26.8 mg g⁻¹^[32]。相比较而言,生物成因的施氏矿物、黄钾铁矾和针铁矿在极端酸性环境 (pH3.0) 中均表现出了对 As (III) 较大吸附量,它们在试验过程中的最大吸附量分别是针铁矿达到 19.34 mg g⁻¹,黄钾铁矾为 5.21 mg g⁻¹,而施氏矿物的最大吸附量 Q_m 达到了 37.88 mg g⁻¹。现有文献说明,在极端酸性环境中对 As (III) 的最大吸附量的比较上,生物成因的次生铁矿物均高于化学合成的次生铁矿物。

此外,随着试验温度的升高,3 种生物成因的次生矿物对 As (III) 的最大吸附量 Q_m 逐渐增大,施氏矿物从 15℃ 的 29.33 mg g⁻¹ 增加至 35℃ 的 37.88 mg g⁻¹,增加了 29.15%;黄钾铁矾从 15℃ 的 2.82 mg g⁻¹ 增加至 35℃ 的 5.21 mg g⁻¹,增加了 84.75%;针铁矿从 15℃ 的 13.76 mg g⁻¹ 增加至 35℃ 的 19.34 mg g⁻¹,增加了 40.55%。

针对不同温度下的吸附平衡,通过对 $\ln(Q_e/$

$C_e)$ 作 Q_e 图,外推到 $Q_e = 0$,可以得到不同温度下的热力学平衡常数 K 。应用吉布斯方程可以计算温度对平衡吸附常数的影响:

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_0 \quad (6)$$

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (7)$$

可得到

$$\ln K_0 = \Delta S_0/R - \Delta H_0/(RT) \quad (8)$$

式中, K_0 为吸附反应平衡常数, ΔG_0 为标准吉布斯自由能变化, ΔH_0 为标准焓变, ΔS_0 为熵的变化, R 为气体常数, T 为绝对温度。

若不考虑温度对 ΔH 和 ΔS 的影响,将 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图,由回归直线的斜率和截距可求出吸附反应的焓变 ΔH 和 ΔS 。据此可求得 15℃、25℃、35℃ 时吸附反应的吉布斯自由能变化 ΔG ^[10],具体数据见表 3。

由表 3 我们可以看出,3 种温度下对于 3 种次生矿物吸附反应的 ΔG 均小于 0,且温度越高, ΔG 越小,说明 As (III) 在生物成因的施氏矿物、黄钾铁矾和针铁矿上的吸附均是自发进行的^[24],温度越高,自发进行的程度越大;3 种次生矿物吸附 As (III) 反应的焓变 ΔH 均为正值,这说明 As (III) 在 3 种次生矿物上的吸附是吸热反应,温度升高,有利于吸附反应的进行;3 种生物成因铁矿物在吸附过程的 ΔS 均为正值,这表明 As (III) 在 3 种矿物上的吸附是焓推动作用。

表 3 不同吸附物在不同温度下的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of different sorbents at different temperatures

吸附物 Sorbents	温度 Temperature (°C)	焓变 ΔH (kJ mol ⁻¹)	熵变 ΔS (J mol ⁻¹)	吉布斯自由能变 ΔG (kJ mol ⁻¹)
施氏矿物 Shwertmannite	15			-1.48
	25	11.76	45.96	-1.94
	35			-2.40
黄钾铁矾 Jarosite	15			-0.52
	25	18.40	65.67	-1.18
	35			-1.84
针铁矿 Goethite	15			-1.93
	25	9.34	39.10	-2.32
	35			-2.71

生物成因的施氏矿物、黄钾铁矾和针铁矿在 pH3.0 的极端酸性环境中对 As (III) 具有较大的吸附量,且吸附过程为吸热自发过程。根据这一原理,采用工程技术措施,利用 AMD 环境中广泛分布的氧化亚铁硫杆菌及较高浓度的亚铁离子^[2,18],自然状态下促进形成 3 种次生铁矿物,将这些次生铁

矿物作为环境材料去除 AMD 环境中的砷,这对于 AMD 砷污染的治理具有潜在工程应用意义。

3 结 论

1) 常温常压下利用嗜酸性氧化亚铁硫杆菌的

促进作用,生物合成了酸性矿山废水中常见的 3 种次生铁矿物:施氏矿物、黄钾铁矾和针铁矿。通过化学分析、XRD 检测以及 SEM 等技术手段,鉴定生物合成产物为目的矿物。

2) 生物成因的施氏矿物、黄钾铁矾和针铁矿对 As (Ⅲ) 的吸附动力学符合拟二级速率方程,相关系数分别为 0.997 6、0.977 和 0.991 8,吸附速率常数 K 分别为施氏矿物 $0.094 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, 针铁矿 $0.042 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, 黄钾铁矾 $0.020 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 。

3) 生物成因的次生铁矿物在 15°C 、 25°C 、 35°C 不同温度及 pH3.0 的极端酸性环境中,对 As (Ⅲ) 的吸附等温线与 Langmuir 方程和 Freundlich 方程的拟合相关系数均在 0.94 以上。试验温度从 15°C 升高至 35°C ,它们的最大吸附量均随温度的升高而升高,施氏矿物增加 29.15%,黄钾铁矾增加 84.75%,针铁矿增加 40.55%。

4) 3 种生物成因铁矿物在 pH3.0 条件下的吸附反应的焓变 ΔH 分别为 11.76、18.40 和 9.34 kJ mol^{-1} , ΔG 均小于 0,这些矿物对 As (Ⅲ) 的吸附属于吸热的自发进行过程。

参考文献

[1] García I, Díez M, Martín F, et al. Mobility of arsenic and heavy metals in a sandy-loam textured and carbonated soil. *Pedosphere*, 2009, 19(2): 166—175

[2] Asta M P, Ayora C, Román-Ross G J. Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt, SW Spain): The role of iron precipitates. *Chemical Geology*, 2010, 271(2): 1—12

[3] 倪师军, 李珊, 李泽琴, 等. 矿山酸性废水的环境影响及防治研究进展. *地球科学进展*, 2008, 23(2): 501—508. Ni S J, Li S, Li Z Q, et al. Progress in the research of acid mine drainage impact and remediation (In Chinese). *Advances in Earth Science*, 2008, 23(2): 501—508

[4] Foster A L, Brown G E, Tray N T. Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 1998, 83(5): 553—568

[5] Foster A L, Ashley R P. Characterization of arsenic species in microbial mats from an inactive gold mine. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2002, 2(3): 253—261

[6] Gault A G, Cooke D R, Townsend A T. Mechanisms of arsenic attenuation in acid mine drainage from Mount Bischoff, western Tasmania. *Science of the Total Environment*, 2005, 345(1/3): 219—228

[7] Liao Y H, Liang J R, Zhou L X. Adsorptive removal of As(Ⅲ) by biogenic schwertmannite from simulated As-contaminated groundwater. *Chemosphere*, 2011, doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.12.060

[8] Fukushi K, Sato T, Yanase N. Sorption of As(V) onto schwertmannite and its effect on the transformation. *Goldschmidt Conference Abstracts*, 2002: A249

[9] Fukushi K, Sato T, Yanase N. Arsenate sorption on schwertmannite. *American Mineralogist*, 2004, 89(11/12): 1728—1734

[10] 廖岳华. 施氏矿物的生物合成及去除水中砷的效果与机理研究. 南京:南京农业大学资源与环境科学学院, 2008. Liao Y H. Biosynthesis of schwertmannite and its efficiency and mechanism of arsenite removal from aqueous solutions (In Chinese). Nanjing: College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, 2008

[11] 周顺桂. 生物淋滤技术去除污泥中重金属的研究. 南京:南京农业大学资源与环境科学学院, 2003. Zhou S G. Removal of heavy metals from sewage sludge by bioleaching (In Chinese). Nanjing: College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, 2003

[12] 王世梅, 周立祥. 提高氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌平板检出率的方法: 双层平板法. *环境科学学报*, 2005, 25(10): 1418—1420. Wang S M, Zhou L X. A renovated approach for increasing colony count efficiency of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*: Double-layer plates (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(10): 1418—1420

[13] Bigham J M, Schwertmann U, Taina S, et al. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(12): 2111—2121

[14] 孙红福, 赵峰华, 丛志远. 在我国发现的 Schwertmannite 矿物及其特征. *矿物学报*, 2006, 26(3): 38—42. Sun H F, Zhao F H, Cong Z Y. The mineral schwertmannite found in China and its characteristics (In Chinese). *Acta Mineralogica Sinica*, 2006, 26(3): 38—42

[15] Regenspurg S, Brand A, Peiffer S, et al. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(12): 1185—1197

[16] Bigham J M, Schwertmann U, Carlson L, et al. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(4): 2743—2758

[17] Bigham J M, Schwertmann U, Pfab G, et al. Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(3): 845—849

[18] Akai J, Akai K, Nakano S, et al. Biologically induced iron ore at Gunma iron mine, Japan. *American Mineralogist*, 1999, 84(2): 171—182

[19] Bigham J M, Carlson L, Murad E. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from pyhäsalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine*, 1994, 54(4): 2743—2758

[20] Mar A A, Alan J R. Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. 4th ed. Michigan: Ann Arbor Science Publisher, 1981: 354—410

[21] Douglas M R. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1984: 30—38

[22] 王涛, 余贵芬, 王芳, 等. 线性和非线性方法估计单宁酸共存下形成的无定形铝氧化物上非的吸附等温线参数比较. 土

- 壤, 2010, 42(2):288—291. Wang T, Yu G F, Wang F, et al. Comparative analysis of linear and non-linear method in estimating sorption isotherm parameters for phenanthrene sorption onto Al (oxy)hydroxides formed under influence of tannic acid (In Chinese). *Soils*, 2010, 42(2):288—291
- [23] 颜明娟, 章明清, 陈防, 等. 一个改进的土壤铵/磷和钾等温吸附新模型. *土壤学报*, 2010, 47(3): 458—464. Yan M J, Zhang M Q, Chen F, et al. A modified isothermal adsorption model for NH_4^+ , PO_4^{3-} and K^+ sorption in soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(3): 458—464
- [24] 傅献彩, 陈瑞华. 物理化学. 第5版. 北京: 人民教育出版社, 1980: 112—124. Fu X C, Chen R H. *Physical Chemistry* (In Chinese). 5th ed. Beijing: People's Education Press, 1980: 112—124
- [25] 张昱, 豆小敏, 杨敏, 等. 砷在金属氧化物/水界面上的吸附机制 I. 金属表面羟基的表征和作用. *环境科学学报*, 2006, 26(10): 1 586—1 591. Zhang Y, Dou X M, Yang M, et al. Adsorption mechanism of arsenic on metal oxide adsorbent 1. Characterization and the role of metal surface hydroxyl groups (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(10): 1 586—1 591
- [26] Dixit S, Hering J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(2): 4 182—4 189
- [27] Guo X, Du Y, Chen F, et al. Mechanism of removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide ([beta]-FeOOH): EXAFS study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 314(11): 427—433
- [28] Manning B A, Goldberg S. Adsorption and stability of As(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(6): 2 005—2 011
- [29] 谢越. 酸性矿山废水中生物成因铁矿物对重(类)金属清除机制及在地下水除砷上的应用. 南京: 南京农业大学资源与环境科学学院, 2010. Xie Y. The mechanism of heavy metals and metalloids scavenged by biogenic secondary minerals formed in acid mine drainage and column experiment on arsenite removal in simulated underground water (In Chinese). Nanjing: College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, 2010
- [30] 李杰, 李金成, 李伟, 等. 氢氧化铁对水中砷的吸附试验研究. *供水技术*, 2010, 5(4): 17—20. Li J, Li J C, L W, et al. Adsorption of As(III) from water by ferric hydroxide (In Chinese). *Water Technology*, 2010, 5(4): 17—20
- [31] Asta M P, Cama J, Martínez M, et al. Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(6): 965—972
- [32] Susanta P, Jörg G, Stefan P. Removal of As(III) from acidic waters using schwertmannite: Surface speciation and effect of synthesis pathway. *Chemical Geology*, 2010, doi: 10. 1016/j. chemgeo. 2010. 08. 011

THERMODYNAMICS AND KINETICS OF ADSORPTION OF ARSENITE IN ACID MINING DRAINAGE BY BIOGENIC SECONDARY IRON MINERALS

Xie Yue Zhou Lixiang[†]

(Department of Environmental Engineering, College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract Schwertmannite, jarosite and goethite are common secondary iron minerals found in acid mining drainage. They were formed biological under normal temperature and pressure with the aid of *Acidithiobacillus ferrooxidans* in this study. Batch adsorption experiments were conducted under three different temperatures (15°C, 25°C and 35°C) to explore arsenite adsorption behaviors of the three biogenic secondary iron minerals in simulated acid mining drainage (pH3.0). It was found that arsenite adsorption of the three biogenic minerals were of the second order of reaction and could well be described by the Lagergren pseudo-second order rate equation, with correlation coefficient being <0.97. Their adsorption rate constant was 0.094 g mg⁻¹ min⁻¹ for schwertmannite, 0.042 g mg⁻¹ min⁻¹ for goethite and 0.02 g mg⁻¹ min⁻¹ for jarosite, and their sorption isotherms fitted the Langmuir and Freundlich model with correlation coefficient being >0.94. Their adsorption enthalpy was 11.76, 18.40 and 9.34 kJ mol⁻¹, separately for the three different minerals and their ΔG 's were all <0. The adsorption of arsenite was a kind of endothermic spontaneous process.

Key words Adsorption; Thermodynamics; Kinetics; Schwertmannite; Jarosite; Goethite