

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018102304

何剑汶, 李文旭, 谌书, 等. 湖南桃江锰矿对溶液中As(V)和As(III)的去除及迁移行为对比[J]. 环境化学, 2019, 38(8): 1801-1810.

HE Jianwen, LI Wenxu, CHEN Shu, et al. Comparison of removal and migration behavior of As(V) and As(III) in solution on Taojiang manganese ore, Hunan Province[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(8): 1801-1810.

湖南桃江锰矿对溶液中As(V)和As(III)的 去除及迁移行为对比*

何剑汶¹ 李文旭¹ 谌书¹ 刘璟^{2**}

(1. 西南科技大学, 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳, 621010; 2. 西南大学, 资源与环境学院, 重庆, 400700)

摘要 锰氧化物对砷的去除有着环境和地球化学现实意义, 本文通过批实验和柱实验研究湖南桃江锰矿对溶液中As(V/III)的去除行为差异和迁移行为。Langmuir吸附等温线结果表明, 锰矿对As(V)和As(III)的理论最大吸附量分别为 $1.32\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.30\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。As(V/III)在锰矿表面的动力学符合拟二阶动力学模型, 表明锰矿吸附As(V/III)均属于化学吸附, 受化学反应速率控制; 反应吸附速率常数 $K_{2[\text{As}(\text{V})]} > K_{2[\text{As}(\text{III})]}$, 表明锰矿对As(V)的吸附速率更快。锰矿在氧化As(III)时, 溶液中As(III)减少速率与溶液中Mn浓度变化非常一致, 表明砷的氧化行为与锰矿相关。CDE和Thomas吸附模型拟合As(V)和As(III)的迁移行为表明, Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 均会降低锰矿的最大吸附量和滞留因子, 其中 Al^{3+} 对As(III)的吸附具有较强的拮抗作用, 最大吸附量下降至 $0.002\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 对As(V)的拮抗作用相对较弱, 而 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 对As(V/III)在柱实验中的拮抗作用相近。研究为就地处理湖南地表和地下水砷污染提供了新的处理矿物。

关键词 砷, 原生锰矿, 吸附, 迁移, 湖南桃江。

Comparison of removal and migration behavior of As(V) and As(III) in solution on Taojiang manganese ore, Hunan Province

HE Jianwen¹ LI Wenxu¹ CHEN Shu¹ LIU Jing^{2**}

(1. Southwest University of Science and Technology, Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle of Ministry of Education, Mianyang, 621010, China; 2. Southwest University, College of Resource and Environment, Chongqing, 400700)

Abstract: Removal of arsenic by manganese oxide has environmental and geochemical significance. In this study, batch and column experiments were carried out to compare and analyze the differences in the removal and migration behavior of As(V) and As(III) in Taojiang manganese mine, Hunan Province. The langmuir adsorption isotherm showed that the maximum adsorption capacity of manganese ore for As(V) and As(III) was $1.32\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $0.30\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively. The kinetics of As(V/III) on the surface of manganese ore conformed to the pseudo-second-order reaction, which indicated that the adsorption of As(V/III) was chemical adsorption, and was controlled by chemical reaction rate. The adsorption reaction rate constant was $K_{2[\text{As}(\text{V})]} > K_{2[\text{As}(\text{III})]}$, indicating that the adsorption rate of As(V) was relatively faster than that of As(III). The reduction rate of As(III) in solution was highly consistent with the change of Mn concentration in solution, showing that the oxidation behavior of As(III) was related to manganese ore. CDE and Thomas adsorption

2018年10月23日收稿(Received: October 23, 2018).

* 国家自然科学基金(41772367)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41772367).

** 通讯联系人, Tel: 13658112493, E-mail: liujing-vip@163.com

Corresponding author, Tel: 13658112493, E-mail: liujing-vip@163.com

model showed that Mn^{2+} , Al^{3+} , PO_4^{3-} and SiO_3^{2-} was reduced the maximum adsorption capacity and retention factor of manganese ore. Among them, Al^{3+} showed strong inhibitory effect to the adsorption of As(Ⅲ), and the maximum adsorption amount dropped to $0.002 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The inhibitory effect to As(Ⅴ) was relatively weak, while PO_4^{3-} and SiO_3^{2-} had similar inhibition to As(Ⅴ/Ⅲ) in the column experiments. The study provided new minerals for the *in-situ* treatment of arsenic contamination of surface and groundwater in Hunan Province.

Keywords: arsenic, natural manganese ore, adsorption, migration, Hunan Taojiang.

砷(As)是亲S元素,在地壳中以硫砷矿(雌黄 As_2S_3 、雄黄 As_4S_4 、砷硫铁矿 FeAsS 、臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$))存在或伴生于Cu、Pb、Zn等硫化物.由于砷在许多行业中的广泛应用,在砷和含砷矿物的工业开采、冶炼,以及用砷和含砷物质作为原料的颜料、制药、化工等过程中产生大量砷残留,使得砷污染在世界范围内普遍存在^[1].元素砷对人和生物无毒,而砷化物却具有相当毒性,其毒性大小取决于它的氧化状态即化学价,如砒霜(As_2O_3)是大众所熟知的剧毒物.

湖南省石门县雄黄矿,作为有着1500年历史的亚洲最大的单砷矿区,在长期开采过程中产生的废气、废水和废渣,对矿区周边约35平方公里的水和土壤造成较为严重的砷污染^[2].胡毅鸿等^[3]发现在贯穿矿区黄水河中的As含量峰值达到 $0.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,矿区农田土壤的As为 $0.04\text{—}2.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.本课题组在之前的研究中发现,矿区的尾矿渣中含有大量As、Mn、Al、Fe、P、S、Si等元素^[4].

处理土壤、地表水中的砷或含砷污染的技术包括沉淀、吸附、膜分离、离子交换等.近些年,诸如锰改性活性炭纤维、零价铁、锰包覆骨炭和纳米FeS包覆骨炭颗粒等潜在吸附剂被广泛应用于砷的去除^[5-8].然而这些方法都被证明过于理想,仅适用于小范围的污染治理,甚至有些方法被证明过于昂贵或无效,需要研究进一步的补救措施^[9].由于吸附法的成本效益,副产物产生量少和操作简易性等特点,吸附仍然被认为是高效和低成本的除砷的方法^[10-11].目前许多吸附剂已经被开发出来用于去除砷,包括活性炭^[11]、铁和铁的化合物^[12]、锰氧化物^[13]、锆^[14]和骨炭^[15]等. Chakravarty等^[16]研究发现天然锰矿不需要前处理,可直接应用于水体除砷,并且铁锰复合氧化物由于其比表面积巨大,对土壤和地表水中的砷有很好的吸附稳定效果, Kameda等^[17]研究发现锰的氧化物可与水体中的砷形成共沉淀.这些表明锰氧化物对砷的去除有着环境和地球化学现实意义.

湖南桃江锰矿是一个历史悠久的锰矿,其中的响涛园矿区属于浅海相沉积型锰矿床,位于江南台背斜的中南部,桃江宁乡复向斜的北端,矿体赋存于古生代中奥陶系磨刀溪组黏土页岩和黑白相间条状页岩之间,矿石具有低磷、低铁、高钙等特性^[18].

本研究运用湖南桃江天然锰矿作为吸附剂,研究锰矿对溶液中As(Ⅴ)和As(Ⅲ)的吸附能力和动力学;另外,运用CDE和Thomas模型拟合评估在流速和Al、Mn、Si、P等离子影响下,As(Ⅴ)和As(Ⅲ)在柱实验中的迁移行为,并定性比较相应的滞留能力和最大吸附量.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 材料与试剂

实验用锰矿购自湖南桃江锰矿区;所用化学试剂 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaAsO_2 、 HNO_3 (65%—68%)、 H_2SO_4 、 NaOH 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_3PO_4 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯,购自国药化学试剂公司;实验用超纯水由Millipore Milli-Q净化系统制得($18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

储备液配制:称取 4.1644 g $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 1.7339 g NaAsO_2 溶于去氧超纯水中,定容至 1 L 配成 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的As(Ⅴ)和As(Ⅲ)储备液.取一定体积储备液稀释至 $0.5\text{—}50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 配成实验用As(Ⅴ/Ⅲ)溶液,用 H_2SO_4 和 NaOH 调节 pH 值至 7.0 ± 0.2 .考虑到As(Ⅲ)的氧化,As(Ⅲ)储备液在无氧条件下保存且每月制备一次;实验用As(Ⅲ)溶液现用现配.

1.2 实验方法

1.2.1 锰矿样品制备及表征

使用颚式破碎机和辊磨机将样品粉碎过筛至100目以下,然后将过筛后的样品充分混合,通过锥形

和四分法技术选出代表性的锰矿样品。

锰矿的元素成分使用 X-射线荧光光谱仪(XRF, Axios, 荷兰 Analytical 公司)进行分析. 锰矿晶体结构采用 X-射线衍射仪(XRD, 荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描度数 5° — 80°)进行表征.

1.2.2 吸附等温线和吸附动力学

吸附等温实验:在室温条件下,称取 10 mg 锰矿于 250 mL 锥形瓶中,加入 200 mL 不同初始浓度的 As(V)和As(III)溶液,溶液初始浓度依次为 0.5、2.5、10、15、25、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,各浓度均设置 3 个平行实验.用 H_2SO_4 和 NaOH 调节 pH 值至 7.0 ± 0.2 ,置于 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温振荡器中(1S-RDH1 型,美国精骐有限公司).振荡 48 h 后,取上清液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 膜过滤器,酸化后用电感耦合等离子质谱仪(ICP-AES, ICAP6500, 美国 ThermoFisher 公司)测定溶液中 As 含量.

吸附动力学:室温条件下,称取 10 mg 锰矿于 250 mL 锥形瓶中,分别加入 200 mL 的 2、10、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ As(V)和As(III)溶液,每个浓度均设置 3 个平行实验.置于振荡器中振荡 30、60、120、360、720、1440、2160、2880、3600、4320 min.取上层清液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 膜过滤器后,酸化,使用 ICP-AES 测定溶液中 As 含量.

1.2.3 锰矿对 As(V/III)去除行为差异

在室温条件下,称取 10 mg 锰矿于 250 mL 锥形瓶中,分别加入 200 mL 初始浓度为 $10\text{ }\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 As(V)和As(III)溶液.调节 pH 值至 7.0 ± 0.2 ,置于恒温振荡器中,在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下振荡.振荡 5、15、30、60、120、360、720、1440、2160、2880 min,测定溶液 pH 和 Eh.取上清液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 膜过滤器,酸化后用高效液相色谱(HPLC-AFS, Jitian, China)测定溶液中的As(V)和As(III)浓度,用 ICP-AES 测定总 As 浓度.

1.2.4 柱实验

采用柱实验研究锰矿对As(V)和As(III)的迁移行为,实验采用内径 1 cm,高 20 cm 层析柱(上海沪西),设备简易示意图如图 1.恒定的填充高度设定在 10 cm,经前期实验填充锰矿 5 g,测得测试孔隙体积为 8 mL.在 83 、 162 、 $314\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 的 3 种流速下,探究流速对As(V)、As(III)穿透曲线的影响,As(III)溶液在实验过程中需通入氮气,排除氧气的干扰.在恒定 $162\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 流速下,探究共存离子和其他条件对穿透曲线的影响.在共存离子的研究中,砷溶液和离子的初始浓度均设置为 $10\text{ }\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,共存离子 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 $\text{P}(\text{PO}_4^{3-})$ 和 $\text{Si}(\text{SiO}_3^{2-})$ 分别通过稀释 $\text{MnCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_3PO_4 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 储备液获得,并用 H_2SO_4 和 NaOH 调节 pH 值至 7.0 ± 0.2 .收集器在指定时间间隔内收集出水,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 膜过滤器过滤,酸化后使用 ICP-AES 分析样品中 As 含量.

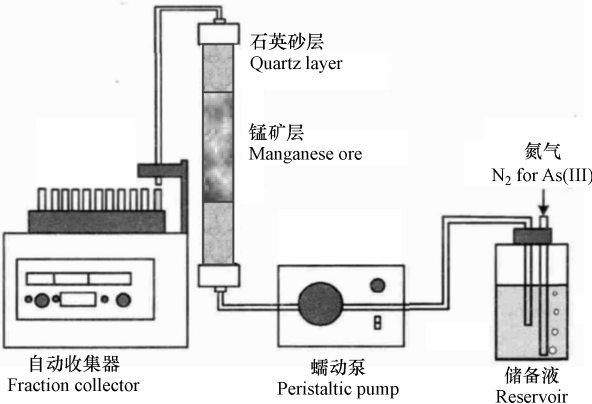


图 1 柱试验装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of column apparatus

对流扩散方程(Convection diffusion equation, CDE model)是一类基本的流体运动方程,用于描述在稳态流动期间通过均质介质的一维传输数学模型.该模型可以通过实验突破数据的直接拟合,反应各种介质的实际滞留因子.描述了溶解化合物的积累与对流、机械扩散和吸附之间的差异之间的平衡.方程

的表达式为：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_L}{R_f} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{V_x}{R_f} \frac{\partial C}{\partial x} \tag{1}$$

$$R_f = \left(1 + \frac{\rho_b}{n} K_d\right)$$

式中, C 指浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V_x 指达西流速 (流量/横截面积, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), t 为时间 (s), x 为横坐标, 是 ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), ρ_b 介质密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), n 为孔隙度, K_d 为线性吸附系数 ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), R_f 为滞留因子. CDE 方程为:

$$\frac{C_e}{C_0} = 0.5\text{erfc}\left[\frac{P_e^{1/2}\left(1 - \frac{V_x t}{L R_f}\right)}{2\left(\frac{V_x t}{L R_f}\right)^{1/2}}\right] \tag{2}$$

式中, C_0 为 $x=0$ 时的输入浓度, C_e 为 $x=L$ 时的输出浓度, 为贝克系数, 方程描述了污染物输出浓度与输入浓度比值. 能同时获得相应的阻滞因素 (R_f)、贝克系数 (P_e) 和纵向离散系数 ($D_L = V_x L / P_e$).

Thomas 模型^[19]用于计算连续模型情况下的吸附剂可以基于穿透曲线计算最大吸附容量. 根据这些参数可以定量比较在相同流速下锰矿对As(V)和As(III)的吸附迁移能力.

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{\left[1 + \exp\frac{K_T(qm - C_0V)}{r}\right]} \tag{3}$$

式中, C_e 为输出浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_0 为输入浓度 ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$), K_T 为托马斯速率常数 ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}$), q 为最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), m 为吸附剂质量, V 为累积流出体积 (mL), r 为流速 ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 锰矿物理特性

本次试验用湖南桃江锰矿为混合矿物, XRF 分析矫正结果显示, 其主要元素和含量分别为 MnO (54.20%wt)、Al₂O₃ (11.65% wt)、SiO₂ (10.11wt%)、Fe₂O₃ (5.88% wt)、K₂O (1.82% wt) 和其他元素 (2.39%wt). XRD 结果表明(图 2), 其主要锰矿物为水羟锰矿和锰钾矿, 另外还发现有高岭石和石英.

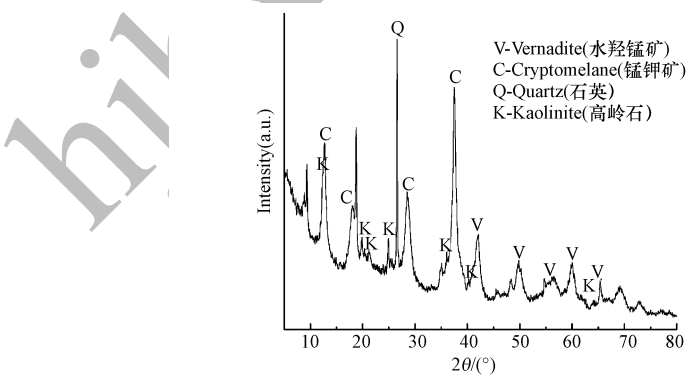


图 2 锰矿的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of pristine manganese ore

2.2 锰矿等温吸附曲线和动力学

通过等温吸附实验探究锰矿对As(V)和As(III)的吸附容量 (q_e), 从图 3 可以发现, 砷的吸附容量随初始浓度的增加而增加, As(III)先于As(V)趋于平衡. 引入 Langmuir 和 Freundlich 模型对锰矿吸附 As(V)和As(III)的数据进行拟合. Langmuir 拟合得到的相关性系数 (R^2) 为 0.99 和 0.98, Freundlich 拟合得到As(V)和As(III)的 R^2 为 0.98 和 0.97, 说明锰矿对砷的吸附过程更贴近于 Langmuir 模型, 属于单层吸附. 拟合得到的As(V)和As(III)理论最大吸附量为 $1.32\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.30\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 锰矿对As(V)的强吸

附量显著高于As(III),这是由于As(V)分子属于四面体结构(半径比As(V)/O=0.40),空间位阻较小,具有热动力吸附优势更易于被锰矿吸附去除^[20].

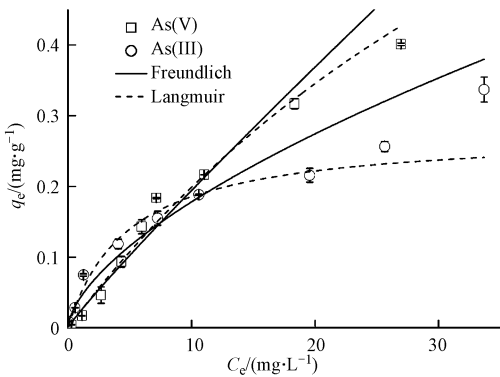


图3 As(V)和As(III)的等温吸附曲线
(吸附剂量 50 g·L⁻¹, 初始浓度:0.5—50 mg·L⁻¹, 反应时间 48 h).
Fig.3 Isotherm adsorption of As(V) and As(III) on manganese ore
(ratio of solid/solution 50 g·L⁻¹, initial As concentrations = 0.5—50 mg·L⁻¹, contact time = 48 h).

Ho 和 Mckay 发现^[21],拟二阶动力学是最适合描述化学吸附过程的模型,已被用来描述砷在各种材料如氧化铁和二氧化钛上的吸附拟合^[22-23].本次实验也采用拟二阶动力学研究锰矿对As(V)和As(III)的吸附速率,表达式如下^[21]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

(4)

假定锰矿的吸附容量和表面活性位点呈正比关系, $t \cdot q_t^{-1}$ 对 t 作图,表达式如下:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

(5)

式中, q_e 指平衡时吸附容量 (mg·kg⁻¹), k_2 指拟二阶速率吸附常数 (mg·kg⁻¹·min), 方程可以根据初始条件 $q_t=0$ 、 $t=0$ 进行拟合.拟二阶动力学拟合结果和相关方程参数如图 4 和表 1 所示.

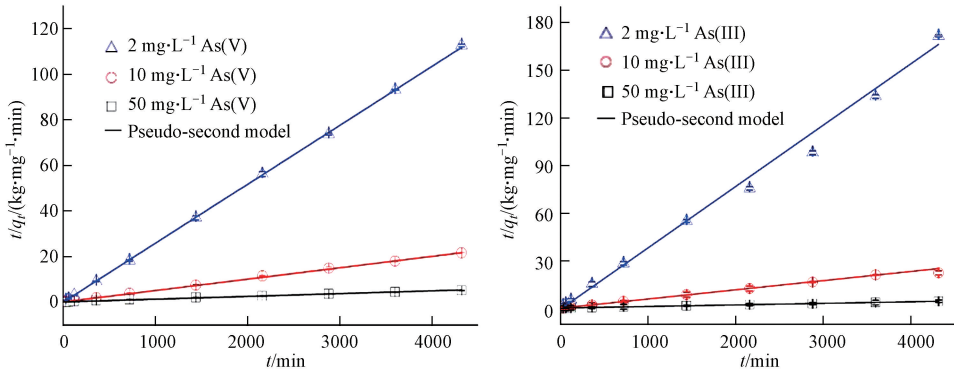


图4 锰矿吸附As(V)和As(III)的拟二阶动力学
(初始浓度为 2、10、50 mg·L⁻¹)
Fig.4 Pseudo-second order sorption kinetics of As(V) and As(III) onto manganese ore.
(Initial concentrations= 2,10 and 50 mg·L⁻¹)

对比相关性系数 R^2 发现,As(V)和As(III)均符合拟二阶动力学模型,说明在锰矿在去除砷过程中,控制吸附速率的过程属于化学吸附.通过拟二阶动力学模型拟合得到在不同初始浓度下As(V)和As(III)的理论平衡吸附量,平衡吸附量随初始浓度的增加而增加,锰矿对As(V)和As(III)的理论平衡吸附量接近.对比常见低成本吸附剂,锰矿的吸附性能较强,达到了骨炭的3—5倍^[15],水合去氧铁的45倍^[12].拟合得到反应吸附速率常数 $K_{2[As(V)]} > K_{2[As(III)]}$,表明在相同浓度和吸附时间下,As(V)

的吸附速率较快,证实As(Ⅲ)应是先被氧化为As(Ⅴ),再发生化学吸附.

表 1 As(Ⅴ)和As(Ⅲ)拟二阶动力学模型的计算数据

Table 1 Calculated parameters of pseudo-second order kinetic model for As(Ⅴ) and As(Ⅲ)					
砷 Arsenic	初始浓度 Initial concentrations/ (mg·L ⁻¹)	线性方程式 Equitation of linear fit line	K ₂ / (kg·mg ⁻¹ ·min)	平衡吸附量 q _e /(mg·g ⁻¹)	相关性 Relation coefficient (R ²)
As(Ⅴ)	2	t/q _t = 0.0259t - 2.6×10 ⁻²	-0.025457	0.04	0.99
	10	t/q _t = 0.0050t + 1.01×10 ⁻¹	0.000247	0.20	0.99
	50	t/q _t = 0.0012t + 9.9×10 ⁻²	0.000015	0.82	0.98
As(Ⅲ)	2	t/q _t = 0.0375t - 6.4×10 ⁻²	-0.021601	0.03	0.99
	10	t/q _t = 0.0055t + 4.0×10 ⁻¹	0.000074	0.18	0.99
	50	t/q _t = 0.0010t + 1.6×10 ⁻¹	0.000006	1.00	0.99

2.3 锰矿对 As(Ⅴ/Ⅲ)去除行为差异

锰矿-As(Ⅴ)和锰矿-As(Ⅲ)体系中砷浓度变化情况如图 5.在前 18 h 内,溶液中砷浓度迅速降低,之后趋于平稳状态.通过对比总 As 浓度的变化曲线,说明锰矿在初始砷浓度为 10 mg·L⁻¹ 时对 As(Ⅴ/Ⅲ)的去除性能和速率相似,去除率均达到 98% 以上.为了探究锰矿的氧化性能,锰矿-As(Ⅲ)体系中的 As(Ⅴ)和 As(Ⅲ)含量变化如图 5(B) 所示,在反应的前 18 h 内,As(Ⅲ)浓度逐渐降低最后低于检测限(0.007 mg·L⁻¹),As(Ⅴ)含量先逐渐缓慢上升而后随着锰矿吸附逐渐下降,在整个吸附过程中,体系中 As(Ⅴ)和 As(Ⅲ)浓度的总和与总 As 浓度接近.

锰氧化物可以通过典型的电子转移将 As(Ⅲ)氧化为 As(Ⅴ)是普遍接受的机理.首先 As(Ⅲ)吸附在锰氧化物表面,通过氧桥接 Mn(Ⅳ)离子和 As(Ⅲ)形成双齿配合物,然后电子从 As(Ⅲ)转移到 Mn(Ⅳ),从而生成 As(Ⅴ)和 Mn 离子^[24].根据上述机理,锰矿-As(Ⅲ)体系中 Mn 浓度变化可以表征 As(Ⅲ)的氧化速率,当锰矿与 As(Ⅲ)溶液反应时,溶液中 Mn 浓度变化如图 5(A) (均扣除背景值),由此,可以推断在锰矿-As(Ⅲ)体系中,锰矿先是通过电子转移将 As(Ⅲ)氧化为 As(Ⅴ),进而吸附去除,少量 As(Ⅴ)与 Mn 发生化学沉淀的相互作用被去除^[25].

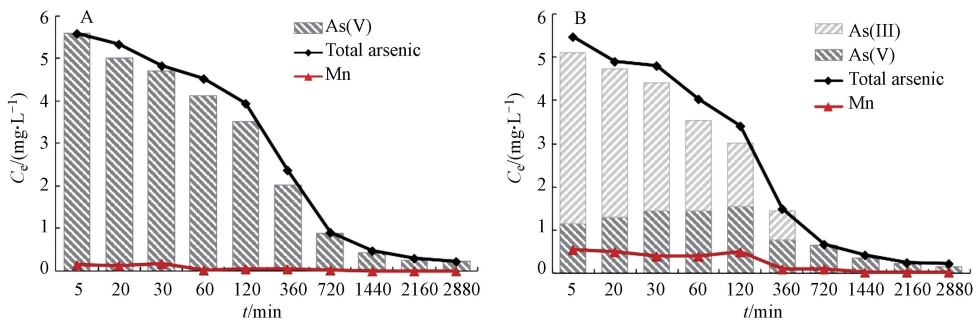


图 5 锰矿-As(Ⅴ)体系中 As 和 Mn 离子浓度变化(A); 锰矿-As(Ⅲ)体系中 As 和 Mn 离子浓度变化(B)

Fig.5 The variations in As species Mn ions concentration under manganese ore-As(Ⅴ)(A) and manganese ore-As(Ⅲ) systems(B)

2.4 柱实验

根据之前的研究发现,在任何反应时间内层析柱可以被分为饱和区、吸附区和未使用区 3 个部分.当含 As 溶液进入层析柱时,最先经过的是饱和区,饱和区中的锰矿由于吸附作用逐渐饱和.当含砷溶液穿过整个柱子时,饱和区域也逐渐向上扩展.当出口处浓度等于入口处的浓度时,层析柱的吸附能力被耗尽.入口处和出口处溶液浓度与体积或时间的比值即被定义为溶液的穿透曲线.

2.4.1 流速对穿透曲线的影响

在柱实验中,流速是影响吸附剂去除性能的重要因素之一^[26-27].本次实验探究了在 83、162、

314 mL·h⁻¹等 3 种流速对锰矿迁移性能的影响,如图 6 所示.由于锰矿表面的吸附位点与溶液接触时间短,与 83 mL·h⁻¹曲线相比,As(V)的 162、314 mL·h⁻¹穿透曲线向左移动(图 6A),对应的滞留因子(表 2)从 36.65 mL 降低至 8.34 mL,而As(III)穿透曲线向右移动(图 6B),滞留因子从 7.80 mL 上升至 16.46 mL.这可能是由于,锰矿对As(V)具有热动力吸附优势,吸附的As(V)附着在锰矿表面,其次流速影响了As(III)与锰氧化物表面 Mn(IV)间的电子迁移过程,从而影响As(III)的氧化和吸附迁移.经 Thomas 吸附模型拟合也发现,相同流速(162 mL·h⁻¹)锰矿对As(V)和As(III)的最大吸附量分别为 0.12 mg·g⁻¹和 0.06 mg·g⁻¹,锰矿对As(III)的最大吸附量仅有As(V)的一半.

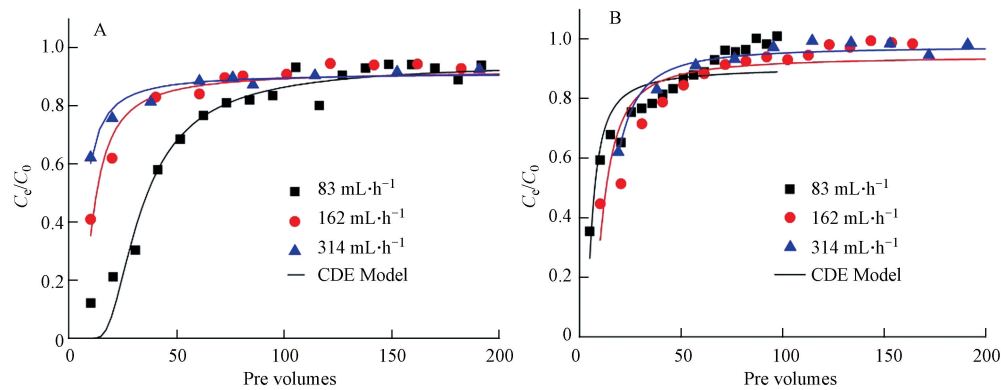


图 6 不同流速下As(V)(A)和As(III)(B)在锰矿上的穿透曲线

Fig.6 Breakthrough curves of As(V) (A) and As(III) (B) on manganese ore for different flow rates

表 2 各种条件下As(V)和As(III)的穿透曲线参数

Table 2 Calculated parameters of breakthrough curves of As(V) and As(III) under various conditions

种类 Species	流速 Flow rate/ (mL·h ⁻¹)	Convection diffusion equation(CDE)模型		Thomas 模型	
		滞留因子 Retardation factor (R _f)	R ²	最大吸附量 Maximum adsorption capacity q/ (mg·g ⁻¹)	R ²
As(V)	82	36.65	0.96	0.12	0.96
	162	13.00	0.92		
	314	8.34	0.92		
As(III)	82	7.80	0.77	0.06	0.87
	162	17.19	0.76		
	314	16.46	0.94		
As(V) + Mn ²⁺	162	5.62	0.78	0.03	0.95
As(V) + Al ³⁺		9.75	0.95	0.08	0.94
As(V) + PO ₄ ²⁻		10.50	0.80	0.04	0.90
As(V) + SiO ₃ ²⁻		10.84	0.98	0.04	0.81
As(III) + Mn ²⁺	162	5.59	0.81	0.03	0.94
As(III) + Al ³⁺		1.58	0.88	0.002	0.96
As(III) + PO ₄ ²⁻		2.16	0.85	0.009	0.86
As(III) + SiO ₃ ²⁻		15.02	0.91	0.01	0.96

2.4.2 共存阳离子对穿透曲线的影响

Yang 等^[28]发现一些金属离子能够在吸附剂表面形成一种无定形氢氧化物涂层(特别是 Fe³⁺、Al³⁺和 Mn²⁺)进而影响吸附剂的吸附性能.由于 Fe³⁺在 pH=4 时极易发生水解^[29],从而影响对砷的吸附,因此本次实验仅讨论 Al³⁺和 Mn²⁺对吸附穿透的影响.当引入阳离子后,Mn²⁺、Al³⁺的引入使得As(V)和As(III)的穿透曲线均向左移动(图 7A 和 7B),As(V)的滞留因子分别从 13.00 降低至 5.62 和 9.75,最大吸附量分别从 0.12 mg·g⁻¹降低至 0.03 mg·g⁻¹和 0.08 mg·g⁻¹;As(III)的滞留因子分别从 17.19 降低至 5.59 和 1.68,最大吸附量分别从 0.06 mg·g⁻¹降低至 0.03 mg·g⁻¹和 0.002 mg·g⁻¹(表 2).引入的 Mn 离子在锰矿表面形成的无定形氢氧化物涂层,涂层覆盖锰矿表面本身的吸附活性位点,使得锰矿自身的活性

降低,对As(V)的滞留因子和最大吸附量均下降.而由于涂层覆盖锰矿表面,使得As(Ⅲ)无法附着在锰氧化物表面被氧化^[30],间接导致As(Ⅲ)的滞留因子和最大吸附量进一步减小.在引入Al离子的试验中,形成的无定形涂层覆盖矿物表面的吸附活性位点而降低锰矿的吸附能力,但涂层自身对As(V)也有吸附能力,使得对As(V)的最大吸附量仅降低1/4.而对As(Ⅲ)的吸附,由于与锰(氧)氢氧化物相比,铝无法对As(Ⅲ)进行有效的吸附去除,而需要先将As(Ⅲ)氧化为As(V)^[31].因此Al的氢氧化物涂层占据了锰矿表面,抑制了As(Ⅲ)的氧化和进一步的吸附,对As(Ⅲ)的吸附能力和吸附量降低的极为明显,从0.06 mg·g⁻¹降低至0.002 mg·g⁻¹约30倍.

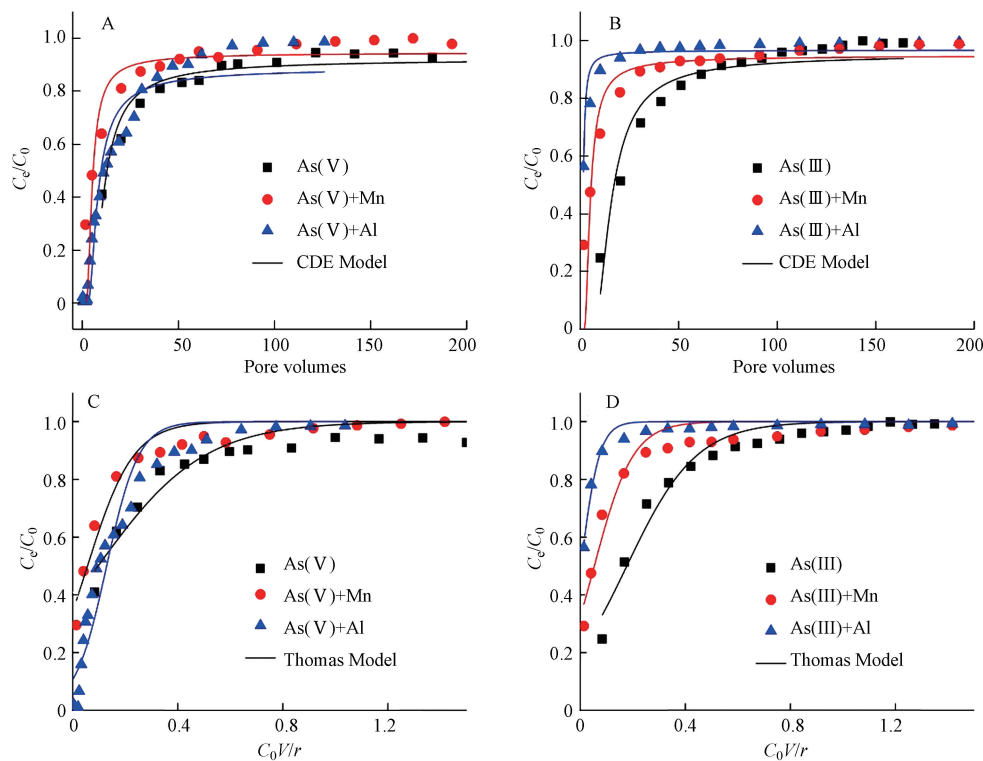


图7 阳离子作用下As(V)和As(Ⅲ)在锰矿上的穿透曲线

Fig.7 Breakthrough curves of As(V) and As(Ⅲ) in manganese ore column in presence of co-existing cations

2.4.3 共存阴离子对穿透曲线的影响

PO₄²⁻、SiO₃²⁻ 等是采矿工业和矿山废弃物中常见的含氧阴离子.与阳离子不同的是,阴离子主要靠竞争性吸附作用影响砷的吸附.对比柱实验下As(V)和As(Ⅲ)与阴离子竞争吸附的穿透曲线(图8),共存阴离子均导致穿透曲线向左移动(图8A和B).PO₄²⁻和SiO₃²⁻的引入,使得As(V)的滞留因子分别从13.00降低至10.50和10.84,最大吸附量从0.12 mg·g⁻¹降低至0.04 mg·g⁻¹约3倍;As(Ⅲ)的滞留因子分别从17.19降低至2.16和15.02,最大吸附量分别从0.06 mg·g⁻¹降低至0.009 mg·g⁻¹和0.01 mg·g⁻¹约6倍(表2).PO₄²⁻和SiO₃²⁻对As(Ⅲ)的迁移行为影响大于As(V),这可能是由于PO₄²⁻与As(Ⅲ)有相似的分子结构且易被矿物表面吸附,使得As(Ⅲ)不能与Mn(Ⅳ)发生电子交换而无法被氧化吸附导致层析柱快速穿透.

3 结论 (Conclusion)

(1) As(V/Ⅲ)在锰矿的吸附等温线符合Langmuir模型,理论最大吸附量为别1.32 mg·g⁻¹和0.30 mg·g⁻¹,比大部分低成本吸附剂吸附量高.吸附动力学符合拟二阶动力学模型,反应吸附速率常数K_{2[As(V)]}>K_{2[As(Ⅲ)]},As(V)的吸附速率较As(Ⅲ)快.

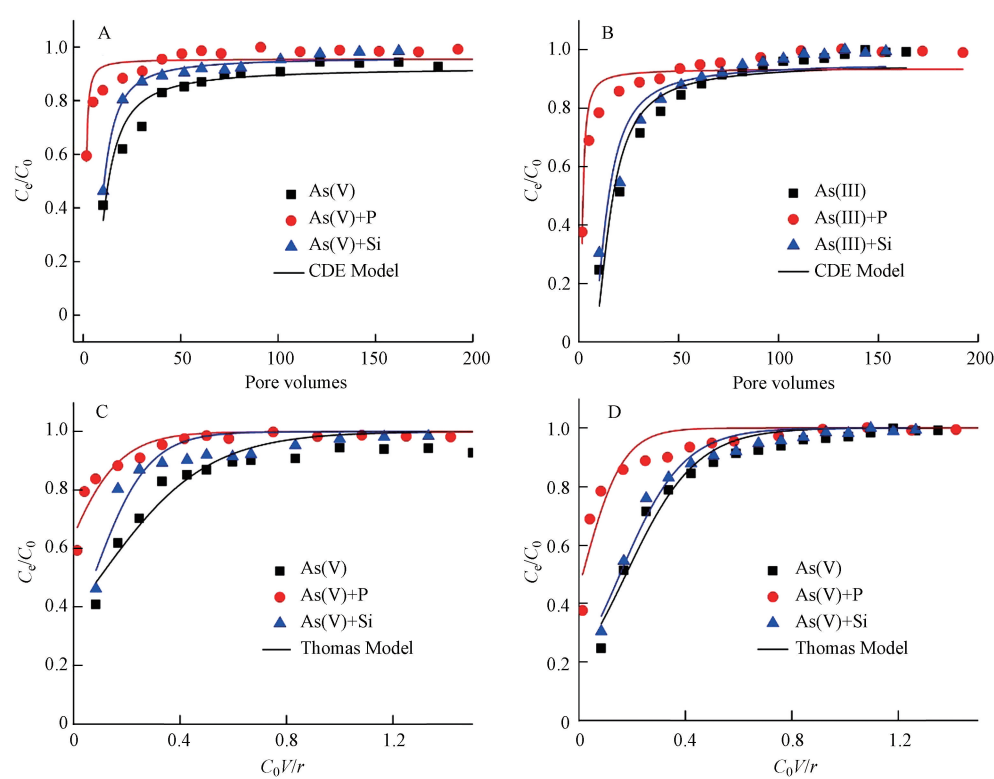


图 8 阴离子作用下As(V)和As(III)在锰矿上的穿透曲线

Fig.8 Breakthrough curves of As(V) and As(III) in manganese ore in presence of co-existing anions

(2) 溶液中砷形态测试结果表明在锰矿-As(III)体系中As(III)被氧化,溶液中的 Mn 离子浓度变化与As(III)减少速率一致,氧化后的As(V)吸附与锰矿-As(V)体系一致。

(3) 在柱实验的迁移行为中,流速使锰矿对As(V)的滞留能力有显著的降低,对As(III)的滞留能力变化不明显,相同流速下锰矿对As(V)的最大吸附量为As(III)的 2 倍。Mn²⁺、Al³⁺ 均能使得锰矿对As(V)和As(III)最大吸附量和滞留因子降低,其中 Al³⁺对As(III)的拮抗作用较为明显,最大吸附量下降至 0.002 mg·g⁻¹,而 Mn²⁺使得As(V)和As(III)的最大吸附量均下降至 0.03 mg·g⁻¹;PO₄²⁻和 SiO₃²⁻对As(V / III)的拮抗效果接近,但对As(III)的拮抗作用更明显。

参考文献 (References)

[1] 胡珊, 聂麦茜, 卢金锁, 等. 镉对砷在二氧化钛上吸附性能的影响[J]. 环境化学, 2011, 30(4): 739-746.
HU S, NIE M Q, LU J S, et al. Cadmium effect on arsenate adsorption on TiO₂[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(4): 739-746 (in Chinese).

[2] 刘建国, 卢学实, 曾虹燕. 水体中砷污染及除砷方法探讨[J]. 湖南生态科学学报, 2002, 8(2): 119-122.
LIU J G, LU X S, ZENG H Y. Review of arsenium pollution and removal in water environment[J]. Journal of Hunan Environmental-Biological Polytechnic, 2002, 8(2): 119-122 (in Chinese).

[3] 胡毅鸿, 周蕾, 李欣, 等. 石门雄黄矿区 As 污染研究 I——As 空间分布、化学形态与酸雨溶出特性[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(8): 1515-1521.
HU Y H, ZHOU L, LI X, et al. Arsenic contamination in Shimen Realgar Mine I: As Spatial distribution, chemical fractionations and leaching[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(8): 1515-1521 (in Chinese).

[4] FAN L J, ZHAO F H, LIU JING, et al. Dissolution of realgar by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, in the presence and absence of zerovalent iron; Implications for remediation of iron-deficient realgar tailings[J]. Chemosphere, 2018; 209:381-391

[5] SALEH T A, AGARWAL S, GUPTA V K. Synthesis of MWCNT/MnO₂ and their application for simultaneous oxidation of arsenite and sorption of arsenate[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2011, 106(1-2): 46-53.

[6] LIU J, HE L, DONG F, et al. The role of nano-sized manganese coatings on bone char in removing arsenic (V) from solution: Implications for permeable reactive barrier technologies[J]. Chemosphere, 2016, 153: 146-154.

[7] 杨艺琳, 周孜迈, 邓文娜, 等. 浮石负载纳米零价铁去除水相中的砷(V) [J]. 环境化学, 2017, 36(3): 598-607.

- YANG Y L, ZHOU Z M, DENG W N, et al. Removal of arsenic(V) from aqueous solutions using improved nanoscale zero-valent iron on pumice[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(3): 598-607 (in Chinese).
- [8] 聂晓, 阎莉, 张建锋. 高指数晶面二氧化钛对砷、锑的共吸附去除[J]. *环境化学*, 2018, 37(2): 318-326.
- NIE X, YAN L, ZHANG J F. Simultaneous removal of arsenic and antimony on high-index $\text{TiO}_2(\text{HTiO}_2)$ [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(2): 318-326 (in Chinese).
- [9] GUO H, STÜBEN D, BERNER Z. Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(5): 1039-1051.
- [10] SULLIVAN C, TYRER M, CHEESEMAN C R, et al. Disposal of water treatment wastes containing arsenic: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(8): 1770-1778.
- [11] ZHANG S, NIU H, CAI Y, et al. Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158(3): 599-607.
- [12] SIMEONIDIS K, GKINIS T, TRESINTSI S, ET AL. Magnetic separation of hematite-coated Fe_3O_4 particles used as arsenic adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(3): 1008-1015.
- [13] FENG X, WANG P, SHI Z, et al. A quantitative model for the coupled kinetics of arsenic adsorption/desorption and oxidation on manganese oxides[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5:175-180.
- [14] HOFER W. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3269-3282.
- [15] SUN J, LIAN F, LIU Z, et al. Biochars derived from various crop straws: Characterization and $\text{Cd}(\text{II})$ removal potential [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2014, 106(2): 226-231.
- [16] CHAKRAVARTY S, DUREJA V, BHATTACHARYYA G, et al. Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore[J]. *Water Research*, 2002, 36(3): 625-632.
- [17] KAMEDA T, SUZUKI Y, YOSHIOKA T. Removal of arsenic from an aqueous solution by coprecipitation with manganese oxide[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(4): 2045-2049.
- [18] 黎跃平. 湖南省桃江锰矿贫薄矿床开采中的质量管理[J]. *中国锰业*, 2001, 19(2):54-55.
- LI Y P. Quality management of mining poor and thin ore in Taojiang Mn deposit[J]. *Chinas Manganese Industry*, 2001 19(2):54-55 (in Chinese).
- [19] THOMAS, HENRY C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1944, 66(10): 1664-1666.
- [20] HOU J, LUO J, HU Z, et al. Tremendous effect of oxygen vacancy defects on the oxidation of arsenite to arsenate on cryptomelane-type manganese oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306:597-606.
- [21] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.
- [22] GIMÉNEZ J, MARTÍNEZ M, PABLO J D, et al. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(3): 575-580.
- [23] RESEARCH W. Adsorption of $\text{As}(\text{V})$ and $\text{As}(\text{III})$ by nanocrystalline titanium dioxide.[J]. *Water Research*, 2005, 39(11):2327-2337.
- [24] LAFFERTY B J, GINDER-VOGEL M, SPARKS D L. Arsenite oxidation by a poorly crystalline manganese-oxide 1. Stirred-flow experiments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(22):8460-8466.
- [25] TOURNASSAT C, CHARLET L, BOSBACH D, et al. Arsenic(III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese(II) arsenate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(3):493-500.
- [26] HAMMARSTROM J M, SIBRELL P L, BELKIN H E. Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(11): 1705-1721.
- [27] SANTOMARTINO S, WEBB J A. Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(11): 2344-2361.
- [28] YANG J K, SONG K H, KIM B K, et al. Arsenic removal by iron and manganese coated sand[J]. *Water Science & Technology*, 2007, 56(7): 161-169.
- [29] BOWMAN R S. Aqueous environmental geochemistry[J]. *Eos Transactions American Geophysical Union*, 2013, 78(50):586-586.
- [30] MANNING B A, FENDORE S E, BOSTICK B, et al. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(5):976-981.
- [31] LIN T F, WU J K. Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: Equilibrium and kinetics[J]. *Water Research*, 2001, 35(8):2049-2057.