

生物纳米 FeS 强化灰岩去除酸矿废水中砷的研究

王艳香, 赵峰华, 孙红福, 周 磊

(中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 通过两种还原型微生物铁还原菌 JF-5 和硫酸盐还原菌 SRB 对模拟酸矿废水中 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 的还原作用合成纳米 FeS, 并将该生物纳米 FeS 包覆在灰岩表面, 以提高灰岩可渗透反应墙(PRBs)对酸矿废水中砷的去除能力。通过批吸附实验研究 As(V) 的静态吸附机理, 柱实验研究 As(V) 在包覆灰岩柱中的动态吸附和迁移, 结果表明, 包覆层生物 FeS 粒径为纳米级, 并呈现一定晶形, 能有效提高灰岩表面的比表面积和对 As(V) 的吸附能力, 红外光谱分析表明化学吸附为主要吸附机制; 生物纳米 FeS 包覆灰岩静态吸附实验最大吸附量为 $187.46 \mu\text{g/g}$, 达到纯灰岩吸附量($6.64 \mu\text{g/g}$)的 30 倍; JF-5 和 SRB 形成的生物包覆吸附性质优于 SRB 和 Fe(II), 二者对 As(V) 的吸附能力都远大于纯灰岩对 As(V) 的滞留能力。

关键词: 砷去除; 纳米 FeS; 灰岩; 还原菌

中图分类号: Q939.99; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)05-0893-08

Research on bio-nano FeS strengthening the capability of limestone for removing arsenic in acid mine drainage

WANG Yan-xiang, ZHAO Feng-hua, SUN Hong-fu and ZHOU Lei

(Key Laboratory of Coal Resource & Mining Safety, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: In this study, the experiments employed two kinds of reduced microbial, *Acidiphilum cryptum* JF-5 and sulfate reducing bacteria (SRB), which can reduce Fe^{3+} and SO_4^{2-} in acid mining drainage (AMD) respectively. When reduction was done, they were mixed to form nano FeS, and then it was coated onto the particle limestone to improve the capability of removing arsenic through limestone permeable reactive barriers (PRBs). Batch adsorption experiments were conducted to explore the static adsorption mechanism of As(V) and column experiments were performed for dynamic adsorption and migration of As(V) in FeS-coated limestone. Some conclusions were reached: ① The coated biological FeS was of nanometer size and assumed crystalline form, which effectively improved the surface area of the limestone and the capacity for adsorbing arsenic. Infrared absorption spectrum showed that the main adsorption mechanism was chemical adsorption. ② The maximum adsorption amount of limestone coated with bio-nano FeS, was $187.46 \mu\text{g/g}$, which was 30 times that of the adsorption amount of pristine limestone ($6.64 \mu\text{g/g}$). ③ The retentive capability of JF-5 and SRB coated limestone was better than that of the SRB and Fe(II), and both of them were much better than the retentive capability of pristine limestone.

Key words: arsenic removal; nano FeS; limestone; reducing bacteria

收稿日期: 2016-03-26; 接受日期: 2016-07-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41372164, 41102096, 41372051); 科技部第六批“中国-南非联合研究计划”项目(2012DFG71060)

作者简介: 王艳香(1991-), 女, 汉族, 在读研究生, E-mail: 15650702697@163.com; 通讯作者: 孙红福, 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, E-mail: shf_cumtb@163.com。

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41372164, 41102096, 41372051); The Sixth Installment of “China-South Africa Joint Research Program” of Ministry of Science and Technology (2012DFG71060)

砷和多种金属硫化物共存,广泛存在于煤和金属矿床中,最常见的含砷矿物是黄铁矿和含砷黄铁矿(Hudson-Edwards *et al.*, 2013),因此,在有色金属和贵金属的开采中,不可避免会产生含砷尾矿。工业开采和自然风化使砷黄铁矿(毒砂 FeAsS)、雄黄(As_2S_3)和雌黄(As_2S_3)等矿物氧化分解,导致砷释放到环境中,形成酸矿废水(AMD)(Wu *et al.*, 2009)。文献报道 AMD 的主要成分为砷、锑、铬等重金属和相对浓度较高的 3 价铁离子,酸矿废水排放到河流并渗到地下水中,造成严重的水污染。长期饮用高砷水会导致皮肤、肺、肾、肝脏和前列腺损伤,甚至是癌症(Health and Services, 1999)。

据调查,煤矿酸矿废水中砷的浓度为 $0.01 \sim 10 \text{ mg/L}$,金属矿更高,可达 50 mg/L (Robinson, 2010),有的酸矿废水中砷的浓度可高达 6740 mg/L (Regenspurg and Peiffer, 2005)。砷的常规处理方法有化学法、物化法和微生物法。其中,化学法所用的中和剂和絮凝剂包括碱(一般是氢氧化钙)、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 等离子,也有加入硫化物的报道(杨洁等, 2003)。灰岩不仅可以作为以上产碱系统的替换选择,其自身也是常用的处理砷的吸附剂,成本低廉且中和能力很强(Iii and Trahan, 1999; Soler *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2013),因此成为可渗透反应墙(PRBs,通过一个可渗透的反应墙被动处理污染地下水的装置)的常见填充材料。但是,由于不具备疏松多孔的性质,灰岩本身的吸附性能并不强,而需要加入 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 等离子,产生氢氧化物共沉淀,才能吸附更多的砷。据报道,氢氧化铝包覆灰岩的吸附能力为 0.15 mg/g (Ohki *et al.*, 1996),而灰岩在 $\text{pH} = 8$ 的条件下吸附 As(V) 的能力仅为 0.01 mg/g (Davis *et al.*, 2007)。在共沉淀体系中,灰岩的产碱能力优于骨炭和赤泥等物质(刘璟等, 2013)。

纳米 FeS 由于其本身的吸附性能很强,并能和砷反应生成含砷矿物(Renock *et al.*, 2009; Jeong *et al.*, 2010; Han *et al.*, 2011; An and Zhao, 2012),从而达到吸附和固化砷的目的,引起了科学工作者的广泛关注。但是,人工合成的 FeS 作为纳米材料,成本高且渗透性差,因而不适用于传统可渗透反应

墙。表面包覆技术可以使灰岩和纳米 FeS 达到完美融合,通过包覆,灰岩的比表面积和吸附性能显著增加,而纳米 FeS 也找到合适的产碱系统和附着载体,同时解决了灰岩和纳米 FeS 各自作为处理剂时的不足。

在以往的报道中,大多采用的是化学试剂直接合成 FeS 的方法,成本非常高(Hu *et al.*, 2015)。本次研究创新性地采用矿区常见的两种微生物 Fe(III) 还原菌 *Acidiphilum cryptum* JF-5(德国耶拿大学 Küsel 教授于 1999 年发现并分离)和硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, 简称 SRB),通过其对模拟酸矿废水中 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 的还原作用合成纳米 FeS ,并将该生物纳米 FeS 包覆在灰岩表面,以提高灰岩可渗透反应墙对酸矿废水中砷的去除能力。

本文通过静态等温批吸附实验和动态柱实验进行对比研究,探究生物纳米 FeS 强化灰岩去除砷的显著效果,并为生物纳米 FeS 包覆灰岩作为矿区可渗透反应墙填充材料的可行性提供必要参数和理论依据。

1 材料和仪器

1.1 两种微生物培养

Acidiphilum cryptum JF-5 是一种兼性厌氧 Fe(III) 还原菌,属于嗜酸异养 α -变形菌。JF-5 细菌的生长温度为 $12 \sim 37^\circ\text{C}$,最佳生长温度是 35°C 。在有氧条件下,JF-5 生长的 pH 值范围为 $2.1 \sim 5.8$,最佳 pH 值为 3.2。实验室菌种从 Friedrich Schiller University of Jena (Germany) 获得。培养采用液体 Fe-TSB 培养基 1000 mL ,培养基由 0.5 g 胰酶大豆汤(用 $850 \sim 900 \text{ mL}$ 的超纯水溶解)、 10 mL 的葡萄糖($18.016 \text{ g}/100 \text{ mL}$)、 70 mL 的 Fe_3SO_4 溶液($19.995 \text{ g}/100 \text{ mL}$)这 3 种溶液现配现用,并用 $0.2 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤灭菌。另准备 3 种储备液:① 维他命储备液:将 100 mg 维生素 B12、 80 mg p-氨基酸、 20 mg D-生物素、 200 mg 烟酸、 100 mg Ca-D-泛酸酯、 200 mg 盐酸硫胺素和 300 mg 盐酸吡哆胺溶解于 1 L 去离子水中,完全溶解后经 $0.2 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤灭菌,储存在 4°C 的阴暗处。② 微量元素储备液:首先

将1 500 mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 溶解于 10 mL 25% 的 HCl 溶液中, 然后再向该溶液中添加 70 mg ZnCl_2 、100 mg $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 、190 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、2 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 、24 mg $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、36 mg $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 和 6 mg H_3BO_3 ; 添加去离子水使溶液最终体积为 1L, 最后高压灭菌。③ 硒酸盐/钨酸盐储备液: 添加 0.5 g NaOH、3 mg $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 和 4 mg $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 至 1 L 去离子水中, 完全溶解后高压灭菌。这 3 种溶液提前配制, 配制培养基时分别添加 1 mL。配制好的培养基用超纯水定容到 1 000 mL, 在紫外灯下杀菌消毒。培养基初始 $\text{pH} = 2.3$, 接种去氧后置于厌氧培养箱中 30°C 恒温培养 7 d, 当培养基由黄褐色变为无色, 认为 Fe^{3+} 还原基本完成。

硫酸盐还原菌 SRB 是一种厌氧微生物, 广泛存在于土壤、河水、海水和地下管道中(李明明, 2014), 对生存环境要求较低, 可以将 SO_4^{2-} 还原成 S^{2-} 。SRB 适合在偏中性的环境($\text{pH} = 5 \sim 7$)中繁殖, 并随着繁殖, 培养基 pH 值不断上升, 最终达到稳定状态。菌种由西南科技大学固废实验室提供。SRB 液体培养基参考 DSMZ 的 Medium-63 要求但有所简化改进, 每 1 000 mL 培养基含有 0.5 g K_2HPO_4 、1g Na_2SO_4 、2 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 、2 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 、2 g DL-Na-lactate、1g Yeast extract、1 g Resazurin、0.1 g Ascorbic acid, 紫外灭菌。上述试剂分别溶解后再混合, 以免溶解过程中产生白色沉淀影响效果, 最终溶液为灰白悬浮液。接种并去氧后在 30°C 厌氧培养箱中培养 7 d。

培养过程中观察培养基的变化, 待 JF-5 培养基由黄褐色变为无色, SRB 培养基取样滴入亚铁溶液立即产生大量黑色沉淀。此时的 JF-5 培养基中 Fe(III) 几乎全部还原为 Fe(II) , SRB 培养基中的 SO_4^{2-} 被还原为 S^{2-} , 并生成大量 H_2S 气体, 最适合用于实验中 FeS 的生物合成, 下文中分别称之为富亚铁 JF-5 菌液和富硫离子 SRB 菌液。

1.2 其他材料和仪器

实验用灰岩取自四川省江油市, 经成分分析, 其主要成分为 CaCO_3 , 含有微量 MgCO_3 , 研磨过筛, 取用 20~40 目。砷溶液用 $\text{AsHNa}_2\text{O}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 配制, 用 1 M 硫酸调节 pH 值。培养基所用试剂按照标准配制, 所用试剂均为分析纯, 所用水均为超纯水。

实验所用仪器包括 BSZ-12 全自动部分收集器(上海沪西分析仪器厂有限公司)、BT100L 型数显蠕动泵(保定雷弗流体科技有限公司)、FA2004B 型电

子分析天平(上海精科天美科学仪器有限公司)、PB-10 型 pH 计(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)、MLS-3780 全自动高压灭菌器(日本 SANYO 电子科技有限公司)、IS-RDH1 恒温振荡器(美国精骐有限公司)、YQX-II 厌氧培养箱(上海博泰实验设备有限公司)、真空冷冻干燥机(美国 LABCONCO 公司)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)(美国珀金埃尔默有限公司)、JSM-6460LV 扫描电镜及能谱仪、Perkin Elmer 傅里叶红外光谱仪(美国珀金埃尔默有限公司)。

2 实验方法

2.1 批实验

批试验在 18 个 20 mL 压盖瓶中进行, 砷溶液 $\text{pH} = 2$, 初始浓度分 6 个梯度, 样品空白不包覆。FeS 包覆灰岩制备: 准确称取 2.00 g 20~40 目灰岩于每个压盖瓶中, 向实验组和平行组中加入 1 mL 富亚铁 JF-5 菌液和 19 mL 富硫离子 SRB 菌液, 密封置于厌氧培养箱 35°C 恒温包覆 72 h。包覆完成后, 吸出上清液, 加入不同浓度砷溶液各 20 mL。厌氧密封后置于 25°C 恒温振荡箱, 速率 150 r/min 震荡 24 h 和 48 h 分别取上清液 1 mL。样品过 $0.2 \mu\text{m}$ 滤膜, 采用 ICP-OES 测试样品中砷浓度。

2.2 柱实验

柱实验装置原理图如图 1 所示, 用内径 40 mm、长 146 mm 的玻璃柱子开展。柱子中间填满 20~40 目灰岩, 柱子两头带有筛孔的树脂垫片能使入渗溶液均匀地分散于整个柱子截面上。垫片和灰岩之间

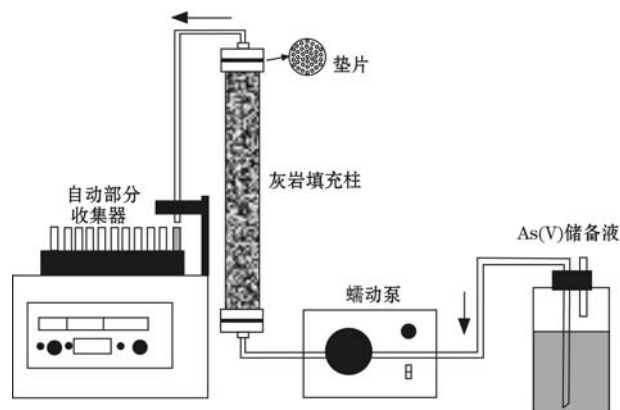


图 1 生物纳米 FeS 包覆灰岩柱实验装置示意图
Fig. 1 Bio-nano FeS coated limestone setup for column experiments

隔一层 200 目尼龙网,防止灰岩颗粒从两端流出。除了入渗管和导出管,其余部分均密封良好,实验前检查避免漏水。

柱子内填装的灰岩经称量约为 100 g,经测量孔隙体积为 21 mL。填装好灰岩并密封好上下盖,然后通过蠕动泵自下而上通入富硫离子 SRB 菌液,流速 90 mL/h,时间 2 h。再通入富亚铁 JF-5 菌液,流速 2.5 mL/h,时间 12 h。然后密封出入胶管,形成厌氧环境,静置 48 h 直到包覆 FeS 形成。

实验开始,把砷溶液(砷浓度 0.5 mg/L, pH=2)通过蠕动泵自下而上通入柱子中,速率 80 mL/h。自下而上通入,是为了保证柱子中溶液呈饱和状态,充分利用柱子的介质达到最佳吸附效果。出口样品用自动部分收集器收集,时间间隔 1 h。每 100 mL 取 5 mL 样品,过 0.45 μm 滤膜后滴 0.15 mL(普通滴管约 3 滴)浓硝酸酸化,通过 ICP-OES 测其砷浓度。为避免蠕动泵胶管使用过程中老化带来的流速

改变,需要定期调节蠕动泵以保证恒定流速。

2.3 样品表征

实验采用扫描电镜 (SEM) 观察 FeS 在灰岩表面的形成状况,为尽可能避免氧化,样品冷冻干燥 24 h 后立即送样检测,SEM 图像在 2 h 内获得。采用衰减全反射傅里叶红外光谱 (ATR-FTIR) 获得纳米 FeS 的光谱,用以分析生物纳米 FeS 的形态和组成。

3 结果和讨论

3.1 静态吸附能力

批实验的实验数据如表 1 所示。根据实验数据,计算吸附剂对 As 的吸附量(Q_e),并以 Q_e 为纵坐标、以平衡时 As 离子的浓度(C_e)为横坐标做图,得到 25℃ 时 FeS 包覆灰岩对 As 离子的吸附等温线(图 2)。

表 1 批实验数据

Table 1 Data of batch adsorption experiments

初始浓度/ mg·L ⁻¹	纯灰岩(A0)		FeS 包覆 24 h(A1)		FeS 包覆 48 h(A2)	
	平衡浓度/mg·L ⁻¹	As 吸附量/μg·g ⁻¹	平衡浓度/mg·L ⁻¹	As 吸附量/μg·g ⁻¹	平衡浓度/mg·L ⁻¹	As 吸附量/μg·g ⁻¹
0.088 7	—	—	0.085 7	0.030 5	0.089 2*	-0.004 5*
0.414 6	—	—	0.299 2	1.154 7	0.124 5	2.900 8
2.087 0	2.045 8	0.412 3	1.295 2	7.918 3	0.109 1	19.779 0
8.471 4	7.926 8	5.445 9	7.174 0	12.973 2	4.515 5	39.558 7
21.758 7	21.304 2	4.544 7	17.011 0	47.477 3	10.389 7	113.689 4
43.924 0	43.912 0*	-1.880 4*	39.657 3	42.667 0	30.419 5	135.045 0

* 表示该数据为奇异数据,不在拟合计算范围内。

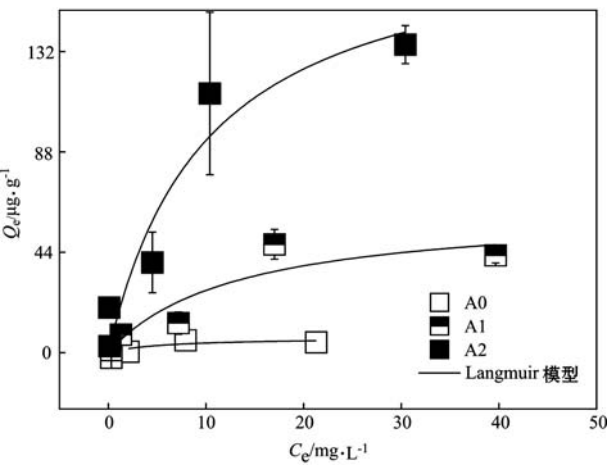


图 2 批吸附实验 Langmuir 曲线拟合
Fig. 2 Langmuir model fitting for batch adsorption experiments

描述平衡吸附量随着平衡浓度的变化规律的数学表达式,称为吸附等温式或等温吸附模型。从图 2 中可以看出,吸附量随初始浓度的增加而升高,并最终趋于平缓,比较符合 Langmuir 等温吸附模型。Langmuir 模型假设分子在介质表面的吸附为单层吸附,介质表面的吸附位数量一定且每个吸附位的吸附能相同,且吸附是可逆的。它是最广泛使用的等温吸附模型,尤其是对化学吸附。其表达式如下:

$$Q_e = Q_{\max} K C_e / (1 + K C_e) \tag{1}$$

其中, Q_e 是吸附量 (μg/g), $Q_{\max}$ 是最大吸附量 (μg/g), C_e 是液相中吸附质残余浓度 (mg/L), K 为 Langmuir 吸附常数。

将数据点代入 Langmuir 模型进行最小二乘拟合,结果如图 2 所示。根据 Langmuir 模型计算出未包覆的灰岩(A0)的最大吸附量 $Q_{\max}$ 为 6.64 μg/g,

此值和 Davis 等(2007)报道的 10 $\mu\text{g/g}$ 十分接近。包覆 FeS 的灰岩吸附能力显著提升,厌氧吸附 24 h (A1)的最大吸附量为 62.87 $\mu\text{g/g}$,已达到纯灰岩的 10 倍左右;而吸附 48 h (A2)的最大吸附量提升至 187.46 $\mu\text{g/g}$,已达到纯灰岩吸附能力的 30 倍。吸附量和吸附时间有关,平衡时间 48 h 比 24 h 吸附更多 As(V),表明吸附达到平衡需要较长的时间。

3.2 动态迁移能力

柱实验原始数据见表 2。柱子出口处溶液浓度 C_e 与入口处溶液浓度 C_0 之比随孔隙体积数(通入溶液体积 V 与孔隙体积 V_0 之比,简称 PV)的变化曲线,即为穿透曲线(图 3),它不仅描述了污染物在多孔介质中的迁移行为,也间接地反映了介质吸附污染物的能力。柱实验是在一定流速下的动态吸附,而批实验是静态的吸附过程。因此,柱实验比批实验对滞留能力的评价更接近实际情况。

表 2 柱实验出口处浓度变化
Table 2 Outlet concentration of column experiments

As		As + SRB + JF-5		As + SRB + Fe(II)	
PV	C_e/C_0	PV	C_e/C_0	PV	C_e/C_0
0.133	0.351 9	0.136 1	0.025 3	0.133	0.008 1
0.400	0.145 6	0.408 2	0.002 7	0.400	0.109 2
0.667	0.089 1	0.680 3	0.056 4	0.667	0.111 1
0.933	0.087 8	0.952 4	0.087 1	0.933	0.1003
1.200	0.503 7	1.224 5	0.094 9	1.200	0.167 8
1.467	0.892 6	1.496 6	0.123 6	1.467	0.281 2
1.733	0.924 1	1.768 7	0.089 4	1.733	0.228 8
2.000	0.929 8	2.040 8	0.085 2	2.000	0.243 0
2.267	0.917 0	2.312 9	0.116 1	2.267	0.293 9
2.533	0.862 8	2.585 0	0.117 2	2.533	0.421 3
2.800	0.861 7	2.857 1	0.082 8	2.800	0.362 8
3.067	0.870 1	3.129 3	0.069 7	3.067	0.429 9
3.333	0.853 1	3.401 4	0.033 2	3.333	0.378 2
3.600	0.850 9	3.673 5	0.033 5	3.600	0.375 8
3.867	0.769 2	3.945 6	0.035 0	3.867	0.384 4
4.133	0.815 5	4.217 7	0.018 9	4.133	0.281 9
4.400	0.778 7	4.489 8	0.005 9	4.400	0.314 3
4.667	0.734 8	4.761 9	0.023 2	4.667	0.258 7
4.933	0.733 6	5.034 0	0.017 8	4.933	0.271 3
5.200	0.680 9	5.306 1	0.021 8	5.200	0.282 9
5.467	0.747 1	5.578 2	0.028 8	5.467	0.239 8
5.733	0.660 7	5.850 3	0.017 3	5.733	0.122 8
6.000	0.686 6	6.122 4	0.016 2	6.000	0.185 9
6.267	0.701 2	6.394 6	0.012 7	6.267	0.218 3
		6.666 7	0.026 8	6.533	0.097 6
		6.938 8	0.050 6	6.800	0.089 2
		7.210 9	0.004 7	7.067	0.114 8
		7.483 0	0.023 2	7.333	0.171 2
		7.755 1	0.039 8	7.600	0.188 8
		8.027 2	0.029 2		

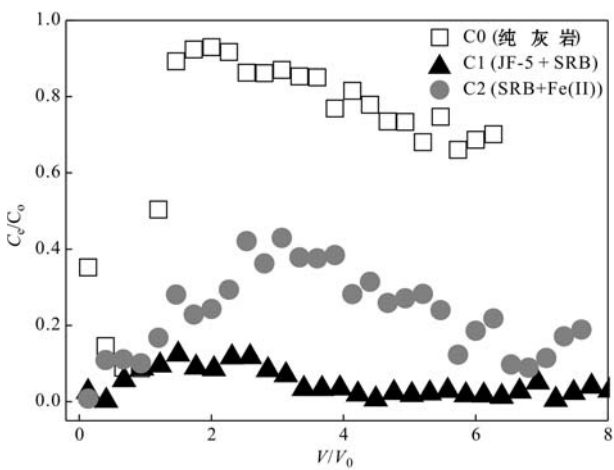


图 3 纯灰岩填充和不同包覆情况下柱实验穿透曲线
Fig. 3 Breakthrough curve of As(V) in pristine limestone and biologically formed nano-size FeS coated limestone

穿透曲线方程由对流扩散方程(CDE)求解而得(黄晰等,2014),结果可以表示为:

$$C_e/C_0 = 0.5 \operatorname{erfc} [Pe^{1/2}(1 - U/R_f)/2(U/R_f)^{1/2}]$$

(erfc 为余差函数) (2)

其中, C_0 为柱子入口溶液浓度, C_e 是柱子出口溶液浓度, R_f 是滞留因子,表征污染物和水介质迁移速率比; $U = V_x t/L$, $Pe = V_x L/D_L$, 后者为佩克莱数(Peclt 数), V_x 表示溶液的表观流速, t 表示时间, L 表示出口和入口的距离, D_L 表示纵向水动力弥散系数,均采用国际单位; R_f 和 Pe 的值可通过实验数据用方程(2)非线性拟合获得。

图 3 显示了不同状态下柱子出口处 As(V) 浓度变化,可以看出灰岩柱在溶液通入约 2PV 后,出口处浓度就已接近入口处浓度(约 90%),表明柱子已经失去滞留砷的能力;而用两种细菌包覆的灰岩柱,在处理量达到 8 PV 时,仍然保持理想的处理能力,出口砷浓度始终未超过 0.1 mg/L。考虑到 SRB 中的 S^{2-} 和 $Fe(II)$ 可以直接产生 FeS,我们用相同浓度的 $Fe(II)$ 做了对比试验,结果表明, $Fe(II)$ 的效果没有通入富亚铁 JF-5 菌液的效果好,说明生物形成的 FeS 比化学方式形成的包覆有更好的吸附力。采用穿透曲线拟合的数据见表 3,结果表明滞留能力 JF-5 + SRB 包覆灰岩 > SRB + $Fe(II)$ 包覆灰岩 >> 纯灰岩。

实验中,微生物的加入使吸附机理变得更加复杂,例如硫酸盐还原菌胞外聚合物可增加对重金属

表 3 纯灰岩和不同包覆情况下柱实验穿透曲线拟合参数

Table 3 Column experimental fitting parameters of breakthrough curves for pristine limestone and cladding limestone

拟合参数	<i>a</i>	<i>b</i>
纯灰岩	1.849	1.125
SRB+Fe(Ⅱ)	0.001	4 976.193
JF-5+SRB	<0.001	>6 000

拟合公式 $y = 0.5 \{1 - \text{ERF}[a^{1/2} \cdot (1 - t/b)/2(t/b)^{1/2}]\}$, 其中 $a = Pe$, $b = KR_t$, K 是由公式(2)和拟合公式推导而得的常数, 对分析无影响; a 越大表示对流比例越大, 扩散比例越小; b 越大表示滞留能力越强。

的吸附作用, 主要成分为蛋白质和多糖(李明明, 2014); 硫酸盐还原菌可能在体系中存活, 继续还原 SO_4^{2-} , 形成的 S^{2-} 和砷反应生成 As_2O_3 沉淀下来。在批实验中体系 24 h 仍未达到吸附平衡, 也有所体现。在以后的研究中应增加这对比实验数据的检测收集, 使复杂的机理具体化。

世界卫生组织制定的饮用水中砷含量标准为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Gomez-Camirero *et al.*, 2001), 因为实验目的是考察包覆灰岩的滞留能力, 实验所用的柱子是截取实际可渗透反应墙的一部分, 相当于微分, 因此出口处浓度并不能达到 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准, 要达到该标准, 只需根据实际需求增加墙体厚度即可。

3.3 吸附机理

对生物纳米包覆灰岩表面进行扫描电镜观察, 可以看到灰岩表面的一条条短杆状包覆(图 4a), 放大清晰可见 200 nm 左右短杆状含菌体包覆 FeS(图 4b), 能谱分析的平均分子比为 CaCO_3 (97%) + $\text{FeS}_{1.05}$ (3%)。透射电镜下可见胞内胞外的黑色絮状无定型 FeS(图 4c), 放大可看出无定形状态的 FeS 实际上是由极细小(纳米级)的晶体形态组成(图 4d)。这些纳米 FeS 显著增加了灰岩的比表面积, 提供了更多吸附位。

由于生物纳米 FeS 非常容易氧化, 采用实验室拥有的衰减全反射傅里叶变换红外光谱技术(ATR-FTIR)对吸附样品进行及时分析, 以分析界面吸附机理。测量接触样品的红外光束产生的全内反射光束的变化。图 5 是纳米 FeS 在不同浓度的 As(V) 溶液环境下反应 48 h 后、除去上清液并冷冻干燥 24 h 的样品的傅里叶红外光谱。一个游离态 AsO_4^{3-} 单元是一个四面体, 它有 4 个基本振动, 分别是 818 cm^{-1} 处的非对称伸缩模型、350 cm^{-1} 处的双重退化弯曲

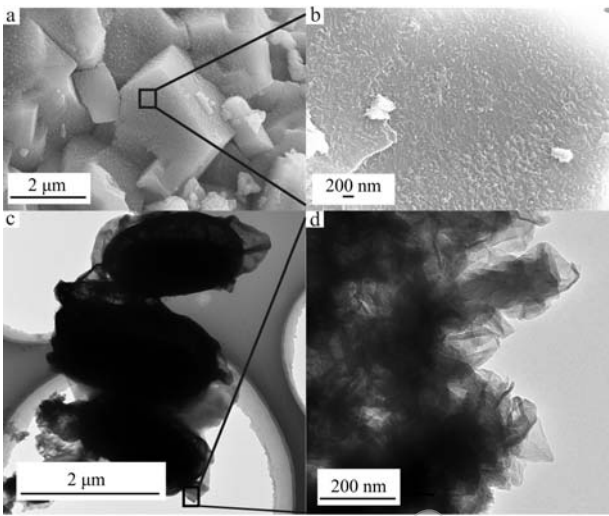


图 4 包覆灰岩扫描电镜和纳米 FeS 透射电镜
Fig. 4 SEM of coated limestone and TEM of nano FeS

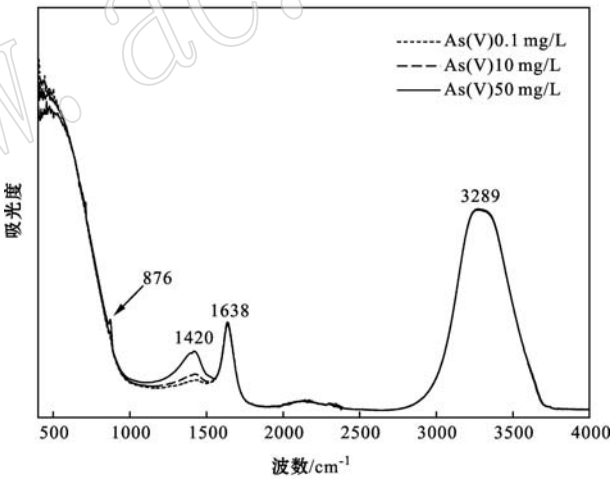


图 5 纳米 FeS 在不同浓度 As 溶液中反应后的傅里叶红外光谱
Fig. 5 FTIR of nano FeS reaction with different concentrations of As(V)

模型、786 cm^{-1} 处的三重反对称伸缩模型和 405 cm^{-1} 处的三重反对称弯曲模型, 但在图 5 的红外光谱中只观察到 1 个 876 cm^{-1} 的弱吸收带, 其强度和初始 As(V) 的浓度呈正比。吸收带显示为 AsO_4^{3-} 的对称伸缩振动, 这表明吸附机制中含有化学吸附。在骨炭吸附 As(V) 的实验中也观察到了相同位置的振动(Liu *et al.*, 2014)。图 5 中 1 420 cm^{-1} 的振动为 CO_3^{2-} 的 ν_3 振动, 1 638 和 3 289 cm^{-1} 处的峰分别是液态水分子的 ν_1 和 ν_2 振动。这是由原位分析时样品容易含有水分所致。

4 结论

纳米 FeS 用于砷的处理是一个较新的领域, 运用生物包覆技术可以凸显纳米 FeS 在处理砷方面的优势, 并弥补常规灰岩被动处理酸矿废水中砷的不足, 为金属尾矿处理和被动除砷技术提供可靠的理论依据。综上所述, 得到以下结论:

(1) 生物纳米 FeS 包覆灰岩静态吸附 As(V) 的最大吸附量为 $187.46 \mu\text{g/g}$, 是纯灰岩吸附量 ($6.64 \mu\text{g/g}$) 的 30 倍, 吸附量和吸附时间有关, 平衡时间 48 h 比 24 h 吸附更多 As(V), 表明吸附达到平衡需要较长的时间。

(2) 柱实验表明包覆后灰岩滞留砷能力显著提高。生物的 JF-5 和 SRB 形成的纳米 FeS 包覆吸附能力优于化学的 Fe(II) 和 SRB, 二者都远大于纯灰岩的滞留能力。

(3) 扫描电镜显示生物形成的 FeS 为纳米级的晶体颗粒, 比表面积非常大, 附着在灰岩表面显著加强了对 As(V) 的吸附效果。

(4) 红外光谱只出现一个 AsO_4^{3-} 的对称伸缩振动吸收带, 表明化学吸附是主要吸附机制。

References

- An B and Zhao D. 2012. Immobilization of As(III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe-Mn oxide nanoparticles[J]. *Journal of hazardous materials*, 211: 332~341.
- Davis A, Webb C, Dixon D, *et al.* 2007. Arsenic removal from drinking water by limestone-based material[J]. *Mining Engineering*, 59(2): 71.
- Gomez-Camirero A, Howe P, Hughes M, *et al.* 2001. Environmental Health Criteria 224 Arsenic and Arsenic Compounds[M]. World Health Organization.
- Han Y S, Gallegos T J, Demond A H, *et al.* 2011. FeS-coated sand for removal of arsenic(III) under anaerobic conditions in permeable reactive barriers[J]. *Water Research*, 45(2): 593~604.
- Health U D O and Services H. 1999. Agency for Toxic Substances and Disease Registry[M]. Toxicological Profile for Asbestos. Update. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Hu X, Ding Z, Zimmerman A R, *et al.* 2015. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis[J]. *Water Research*, 68: 206~216.
- Huang Xi, Luo Yang, Zhang Jun, *et al.* 2014. As(III) and As(V) in the migration of bone char convection diffusion model of behavior[J]. *Journal of Safety and Environment*, 14(3): 210~214(in Chinese).
- Hudson-Edwards K A and Santini J M. 2013. Arsenic-microbe-mineral interactions in mining-affected environments[J]. *Minerals*, 3(4): 337~351.
- Li C C and Trahan M K. 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage[J]. *Applied Geochemistry*, 14(5): 581~606.
- Li Mingming. 2014. Analysis of the Interaction between Heavy Metal and EPS Isolated from Sulfate Reducing Bacteria[D]. Hefei University of Technology(in Chinese).
- Jeong H Y, Han Y S, Park S W, *et al.* 2010. Aerobic oxidation of mackinawite(FeS) and its environmental implication for arsenic mobilization[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11): 3182~3198.
- Liu J, Cheng H, Zhao F, *et al.* 2013. Effect of reactive bed mineralogy on arsenic retention and permeability of synthetic arsenic-containing acid mine drainage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394: 530~538.
- Liu J, Huang X, Liu J, *et al.* 2014. Adsorption of arsenic(V) on bone char: batch, column and modeling studies[J]. *Environmental Earth Sciences*, 72(6): 2081~2090.
- Liu Jing, Huang Xi, Zhao Fenghua, *et al.* 2013. Using limestone, bone char and iron dust to investigate the arsenic removal and permeability in the course of processing acid mine drainage[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 42(2): 230~235(in Chinese).
- Ohki A, Nakayachigo K, Naka K, *et al.* 1996. Adsorption of inorganic and organic arsenic compounds by aluminium loaded coral limestone[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 10(9): 747~752.
- Regenspurg S and Peiffer S. 2005. Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite[J]. *Applied Geochemistry*, 20(6): 1226~1239.
- Renock D, Gallegos T, Utsunomiya S, *et al.* 2009. Chemical and structural characterization of As immobilization by nanoparticles of mackinawite(FeS_m) [J]. *Chemical Geology*, 268(1): 116~125.

Robinson B C. 2010. Mine Drainage and Related Problems[M]. Nova Science Publishers.

Soler J M, Boi M, Mogollón J L, *et al.* 2008. The passivation of calcite by acid mine water. Column experiments with ferric sulfate and ferric chloride solutions at pH 2[J]. Applied Geochemistry, 23 (12): 3 579~3 588.

Wu P, Tang C, Liu C, *et al.* 2009. Geochemical distribution and removal of As, Fe, Mn and Al in a surface water system affected by acid mine drainage at a coalfield in Southwestern China[J]. Environmental Geology, 57(7): 1 457~1 467.

Yang Jie, Gu Haihong, Zhao Hao, *et al.* 2003. Review of arsenic-contaminated wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment,

23(6): 14~18(in Chinese).

附中文参考文献

黄 晰, 罗 阳, 张 俊, 等. 2014. As(Ⅲ)和 As(V)在骨炭中迁移行为 的对流扩散模型研究[J]. 安全与环境学报, 14(3): 210~214.

李明明. 2014. 硫酸盐还原菌胞外聚合物与金属离子的交互作用 [D]. 合肥工业大学.

刘 璟, 黄 晰, 赵峰华, 等. 2013. 多矿物处理酸矿排水中砷及渗 透性研究[J]. 中国矿业大学学报, 42(2): 230~235.

杨 洁, 顾海红, 赵 浩, 等. 2003. 含砷废水处理技术研究进展 [J]. 工业水处理, 23(6): 14~18.

勘 误

因编辑人员疏忽,在排版和编校过程中出现工作失误,导致本刊 2016 年第 3 期发表的雷良奇等的《酸性 矿山废水中石灰岩包壳作用研究》文中表 3(第 556 页下方)表头出现错位现象,给读者带来了不便,现真诚 地向作者和读者致歉,请大家谅解。正确的表 3 如下:

表 3 试料成分 X 射线荧光光谱分析结果

$w_B/\%$

Table 3 Experimental materials components by X-ray fluorescence spectra analysis

样品样号	原试料	A 组试料		B 组试料		复测	
	CA	TN002	TN004	TN003	TN005	TN004	TN003
SiO ₂	10.80	10.70	10.50	6.50	5.60	10.50	8.20
TiO ₂	0.01	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.01
Al ₂ O ₃	2.63	2.60	2.72	1.71	1.60	2.72	1.10
Fe ₂ O ₃	0.59	0.59	0.98	29.10	30.10	0.98	26.90
MnO	0.06	0.13	0.12	0.06	0.07	0.12	0.09
MgO	0.64	0.67	0.63	0.19	0.17	0.64	0.10
CaO	55.50	58.50	58.40	27.80	27.60	58.40	29.80
Na ₂ O	0.12	0.11	0.12	0.16	0.18	0.11	0.05
K ₂ O	0.67	0.63	0.64	0.13	0.11	0.63	0.21
P ₂ O ₅	0.03	0.04	0.04	0.3	0.32	0.03	0.31
总计	71.05	73.97	74.15	65.98	65.78	74.13	66.77