硫化铁矿物处理水体砷污染

汉景泰 W. S. Fyfe

(Department of Earth Sciences, the University of Western Ontario, London, Ontario, N6A 5B7, Canada. Email: jhan@julian.uwo.ca)

摘要 以铁的硫化物矿物黄铁矿和磁黄铁矿为吸附材料, 在实验室条件下研究了它们对模型水体中砷的吸附作用. 在实验观测基础上讨论了这些矿物材料对砷的吸附速率和效率, 吸附砷的稳定性以及稳定条件. 提出这些矿物是去除水体中砷的有效吸附材料, 对于缺乏水质处理设备条件的地区有直接的实用价值.

关键词 砷污染 砷去除 硫化铁矿物

饮水污染引起的砷中毒事件在世界许多地区均有发生, 特别是亚洲、欧洲和美洲的低纬地区. 这种慢性砷中毒可引起皮肤癌以及其他疾病[1,2]. 在中国一些地区如新疆, 关于水质砷污染与砷中毒也有较详细的研究[3]. 近年来, 发生在孟加拉和印度西部的砷中毒事件威胁着上百万人的生命与健康, 已引起全世界的关注[4~8], 并称之为世界上最糟的水文地质学问题或者说是最大的环境引起的健康灾难[8]. 为了减轻发生在孟加拉地区的砷中毒, 世界银行宣布提供 3 240 000 美元的无息贷款[9]. 国际卫生组织建议将饮用水砷的最高限度从原来的 0.05 mg/L 降为 0.01 mg/L[10], 美国环境保护机构 (US Environmental Protection Agency) 建议将此标准降为 0.002 mg/L[4]. 在中国, 随着耗煤量日益增加和矿产开发, 砷的环境污染问题的研究与治理也必将对全民族的健康与发展意义重大.

现行的去除水体中砷的处理方法有铝和铁的化学沉淀法[11~13]、石灰软化法[14,15]、膜析法[16]、胶体浮离 (colloid flotation)法[17]、铁铝活化吸附法[13]、离子交换树脂法[16], 等. 这些处理方法往往需要大设备, 或者存在着效率低或废物处理困难等问题[16], 因而在许多条件下难以应用. 本文的目的在于寻求适当的矿物材料, 为探索一种去除水源中砷的可行方法提供新的思路.

已有研究表明, 砷往往与硫化物有着密切的共生关系, 且形成典型的矿物如毒砂(FeAsS)等[18], 因而砷在许多硫化物类型的金矿中富集. 发生在地中海地区的砷污染即是尾矿所致的结果[19]. 然而, 砷与硫化物的亲和性为去除水体中的砷提供了新线索. 本文将通过硫化物矿物对水体中砷的吸附作用的实验观测来说明这些矿物材料在实际应用中的可能性.

1 材料与方法

含砷水样用水合砷酸氢钠 ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$)与去离子蒸馏水配制而成. 黄铁矿和磁黄铁矿作为吸附材料. 在定量实验之前, 先将矿物晶体浸泡于砷溶液中. 几小时后取出并用蒸馏水冲洗晶体表面, 晾干后用 Auger 电子显微镜观察, 发现晶体表面(穿透深度为 2 nm)有大量的砷(原子百分比在 15~18 之间). 在此基础上, 选用不同粒度的矿物粉末进行吸附能力、吸附效率、吸附速率和吸附稳定性等方面的研究. 在定量实验中, 吸附材料黄铁矿和磁黄铁矿均为小于 300 目的粉末. 3 组样品的个样分别为 0.4 g 黄铁矿、0.4 g 磁黄铁矿、0.3 g 黄铁矿 + 0.2 g 铁粉. 将它们分别放入 100 mL 10 mg/L 砷溶液中. 每组样品 25 个, 以供连续观测. 所有样品均在同一天备好. 制备好的样品在前 5 d 每隔 8 h 振荡一次, 每次振荡 5 min. 其后每 24 h 振荡一次, 每组每天各取一个样品. 经离心分离 (20 000 r/min, 20 min)后, 用电感耦合等离子

体发射光谱仪 (ICP-OES)测定砷的浓度. 仪器测量精度为 0.005 mg/L.

另外, 为了了解这些材料对 As(Ⅲ)的吸附性能, 用亚砷酸钠 ($NaAsO_2$)制备了 As(Ⅲ)水溶液与 As(Ⅴ)水溶液同时观测. 所用吸附材料、方法和仪器均与上述相同. 实验所用砷盐来自 VWR 化学药品公司, 测试标样有电感耦合等离子体发射光谱测定仪器公司提供和自行配制两种并进行了测试比较. 水样 pH 值用电子 pH 计以及仪器附带标准液进行校准测量. 测量误差小于 0.2.

2 结果与讨论

黄铁矿、磁黄铁矿和黄铁矿 + 铁粉 3 种材料对 As (Ⅴ)的吸附性能观测结果如表 1 和图 1 所示. 从图中可以看出, 黄铁矿的吸附速率明显高于磁黄铁矿, 它在第 5 天即可去除溶液中的全部砷 (溶液砷浓度低于仪器测量底限), 但此后溶液砷浓度迅速升高, 在第 8 天左右达到 8 mg/L. 在第 20 天左右已接近吸附前的初始浓度. 这表明被吸附的砷又几乎全部释放出来. 而掺有铁粉的黄铁矿样品则显著地推迟了吸附砷的释放过程. 在此期间, 水样中出现了铁锈且随着时间的推移而增多. 而用单一的铁粉作为吸附剂时, 其水样中砷的浓度几乎没有任何变化. 由此说明黄铁矿吸附砷的释放实际上是黄铁矿表面氧化的结果. 与黄铁矿相比磁黄铁矿吸附砷的速率较慢, 在同样的实验条件下, 到第 10 天左右磁黄铁矿样品才能完全去除水样中的砷. 然而, 它对砷的吸附作用表现得相当稳定. 观测发现, 直到 6 个月后, 磁黄铁矿吸附的砷才有所释放 (第 186 天水样中砷浓度回升到 0.01 mg/L 左右). 两种矿物吸附行为上的差异可以解释如下:

表 1 3 组样品对水体中 As (Ⅴ)处理后的浓度 a)

反应天数	黄铁矿	磁黄铁矿	黄铁矿+铁粉
0	10	10	10
1	0.303	6.74	0.297
2	0.018	5.78	0.022
3	0.013	5.36	0.015
4	0.010	4.86	0.015
5	0.007	4.39	0.014
6	0.021	0.52	≤0.005
7	0.46	0.094	≤0.005
8	4.58	0.012	≤0.005
9	4.86	0.006	≤0.005
10	5.05	≤0.005	≤0.005
11	5.92	≤0.005	≤0.005
12	6.81	≤0.005	≤0.005
13	7.54	≤0.005	≤0.005
14	7.72	≤0.005	≤0.005
15	8.01	≤0.005	≤0.005
16	8.01	≤0.005	0.006
17	8.01	≤0.005	0.006
18	8.15	≤0.005	0.008
19	8.31	≤0.005	0.012
20	8.37	≤0.005	
21	8.44	≤0.005	
22	8.52	≤0.005	

a) 单位: mg/L, ≤0.005 表示测量值低于仪器测量底限 0.005 mg/L

实验观测表明, 当矿物晶体表面有大量砷出现时, 水样中的砷浓度降低而硫的浓度升高, 二者浓度变化基本呈反比关系. 这说明, 在砷吸附过程中, 砷置换了晶体表面的硫而形成了毒

砂. 在磁黄铁矿吸附砷的过程中, 每形成一个砷黄铁矿分子的同时则有一个铁离子游离出来,由此破坏了原来的晶体表面, 使得溶液中的砷可以进入晶体深部从而继续置换过程, 直到可用砷全部消耗掉为止. 反应之后的磁黄铁矿粉末大都形成附着在瓶底连成一片的沉淀物, 而黄铁矿粉末却始终保持松散的现象, 可以说明二者在反应过程中参加反应的表层深度有显著差别. 磁黄铁矿吸附砷的过程中产生的游离铁则是该矿物吸附性能稳定的根本原因. 与加入铁粉的作用相似, 游离铁的氧化(铁锈形成)有效地防止了所吸附的砷的氧化释放. 由于磁黄铁矿表面可供置换的硫少于黄铁矿, 因而矿物表面的直接吸附作用较黄铁矿弱, 其吸附速率自然也较慢.

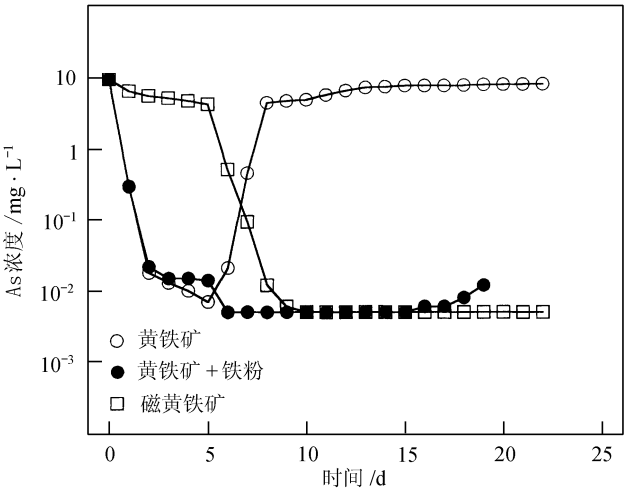

图 1 3 组样品分别对水体处理后 As(Ⅴ)的含量变化
图中 0.005 mg/L 的数据点表示该处的砷浓度等于或低于仪器测量底限 0.005 mg/L

黄铁矿与磁黄铁矿对 As (Ⅲ)和 As (Ⅴ)吸附性能比较的实验观测结果见表 2 和图 2. 图中显示, 它们去除 As (Ⅲ)的速率明显低于 As (Ⅴ), 这一特性与 As (Ⅲ)和 As (Ⅴ)化学性质的差异有关[11 ~ 16]. 然而经过一段时间之后, 它们对这两种价态砷的吸附能力非常相近, 均可完全去除.

表 2 黄铁矿、磁黄铁矿对水体 As (Ⅲ)和 As (Ⅴ)分别处理后的浓度 a)

反应天数	黄铁矿+铁粉 As(Ⅲ)	黄铁矿+铁粉 As(Ⅴ)	磁黄铁矿 As(Ⅲ)	磁黄铁矿 As(Ⅴ)
0	10	10	10	10
2	5.49	0.052	4.98	2.78
4	0.439	0.007	0.192	0.010
6	0.221	约 0.005	0.082	≈0.005
8	0.007	约 0.005	0.013	≤0.005
9	0.007	约 0.005	0.009	≤0.005

a) 单位: mg/L, ≤0.005 表示测量值低于仪器测量底限 0.005 mg/L

实验发现, 溶液的 pH 值在吸附过程的不同阶段有很大变化. 特别需要指出的是在吸附砷处于稳定阶段, 溶液的 pH 值约为 4.0 或者更低; 在吸附砷出现明显回释阶段, pH 值升到 7.0 以上. 由此表明, 水体的 pH 值对于黄铁矿和磁黄铁矿吸附砷的效率及其稳定性有重要作用. 另外, 振荡可以加速砷的吸附. 如果将样品置于振荡器上, 24 h 即可使溶液中的全部砷被吸附掉. 矿粉细化可使吸附效率增加. 但如果用此方法直接清除饮水中的砷时, 需要考虑因矿粉的细化所带来的分离矿粉方面的困难.

应用矿物材料清除水体砷污染曾有过探索, 如用赤铁矿和长石等矿物作为吸附剂[20], 但与黄铁矿和磁黄铁矿相比, 其效率低得多(相差约两个数量级).

研究指出, 砷在自然界淡水系统中主要以 As(Ⅴ)存在[21]. 然而, 发生在孟加拉和印度西部地区地下水的砷污染含有相当比例的 As(Ⅲ) [22]. 当考虑提高砷吸附速率时, 应该对所需处

理水体中砷的价态进行分析. 如果As(Ⅲ)的含量较高, 可采用氯气氧化法或其他方法加以处理[13]. 另外, 如果采用本文所讨论的方法作为饮水砷污染的简易处理方法, 那么无论这些吸附剂以怎样的形式去过滤、净化水源, 由此产生的固体废料必须加以妥善存放. 砷硫化物的氧化是自然界砷活化、迁移的重要条件[23].

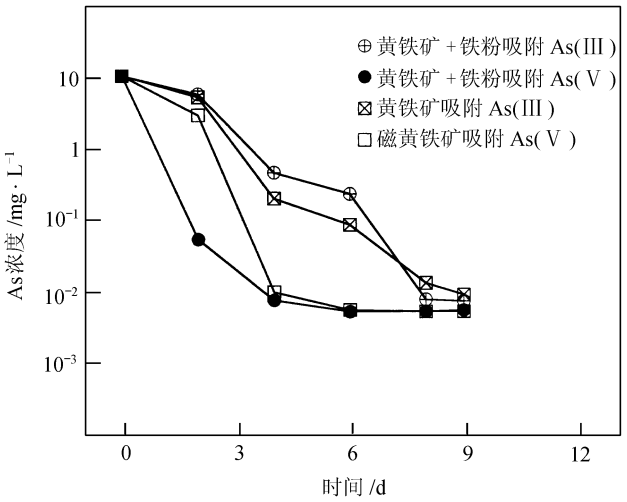

图 2 黄铁矿+铁粉和磁黄铁矿粉末分别对水中 As(Ⅲ)和 As(Ⅲ)的吸附能力的比较

图中 0.005 mg/L 的数据点表示该处的砷浓度等于或低于仪器测量底限 0.005 mg/L

3 结论

黄铁矿和磁黄铁矿是去除水体中砷的有效吸附材料. 经过适当的工艺技术加工可以用于一定地区水质砷污染的处理. 它比许多除砷材料如石灰、氯化铁[24], 以及其他目前所用过的材料所产生的废料不仅体积小而且容易分离. 然而在应用时, 也必须慎重考虑废料的安全存放问题, 以免造成吸附砷的再活化迁移. 综上所述, 铁硫化物对砷的强吸附性能的发现为大规模水体砷污染的清除提供了新的思路和途径. 对防止这些材料吸附砷再释放措施的进一步研究, 很可能对大尺度水体系砷污染的处理具有重大的实际意义.

参 考 文 献

1 Pearce F. Arsenic in tapwater linked to skin cancer. New Scientist, 1993, 30: 5

2 Gorby M S. Arsenic in human madicine. In: Nriagu J O, ed. Arsenic in the Environment, Part Ⅱ: Human Health and Ecosystem Effects. New York: John Wiley & Sons Inc, 1994. 1~8

3 Wang L, Huang J. Chronic arsenism from drinking water in some areas of Xinjiang, China. In: Nriagu J O, ed. Arsenic in the Environment, Part Ⅱ: Human Health and Ecosystem Effects. New York: John Wiley & Sons Inc, 1994. 9~16

4 Kaiser J. Toxicologists shed new light on old poisons. Science, 1998, 27: 1850~1851

5 Lepkowski W. Arsenic crisis in Bangladesh. Chemical & Engineering News, 1988, Nov 16, 27~29

6 Gebel T W. Arsenic and drinking water contamination. Science, 1999, 283: 1458~1459

7 Nickson R, McArthur J, Burgess W, et al. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. Nature, 1988, 395: 338

8 Jacobson G. Arsenic poisoning from groundwater in Bengal: The worst hydrogeological problem in the world! Cogeoenvironment Newsletter, 1998, 3: 9~10

9 Lepkowski W. World Bank takes on arsenic poisoning. Chemical & Engineering News, 1998, Nov 9, 12

10 World Health Organization. Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva: WHO Report, 1993

11 Hering J G, Chen P Y, Wilkie J A. Arsenic removal from drinking water during coagulation. Journal of Environmental Engineering, 1997, 123(8): 800~807

12 Pande S P, Deshpande L S, Patni P M. Arsenic removal studies in some ground waters of west Bengal, India. Journal of Environmental Science and Health, 1997, A32(7): 1981~1987

13 Jekel M R. Removal of arsenic in drinking water treatment. In: Nriagu J O, ed. Arsenic in the Environment, Part Ⅰ: Cycling and Characterization. New York: John Wiley & Sons Inc, 1994. 119~132

14 Jones C J, Hudson B C, McGugan P J. The removal of arsenic (Ⅴ) from acidic solutions. Journal of Hazardous Materials, 1978, 2: 333~345
15 McNeill L S, Edwards M. Arsenic removal during precipitative softening. Journal of Environmental Engineering. 1997, 123(5): 453~460
16 Kartinen E O Jr, Martin C J. An overview of arsenic removal processes. Desalination, 1995, 103: 79~88
17 Peng F F, Di P. Removal of arsenic from aqueous solution by adsorbing colloid flotation. Industrial Engineering and Chemical Research, 1994, 33: 922~928
18 Darnley A G, Bjorklund A, Bolviken B, et al. A Global Geochmical Database. Ottowa: UNESCO Publishing, 1995
19 Martinez-Frias J. Mine waste pollutes Mediterranean. Nature, 1997, 388: 120
20 Prasad, G. Removal of arsenic (Ⅴ) from aqueous systems by adsorption onto some geological materials. In: Nriagu J O, ed. Arsenic in the Environment, Part Ⅰ: Cycling and Characterization. New York: John Wiley & Sons Inc, 1994. 133~154
21 Cullen W R, Reimer K J. Arsenic speciation in the environment. Chemical Review, 1989, 89(4): 713~764
22 Mandal B K, Chowdhury T R, Samanta G, et al. Arsenic in groundwater in seven districts of West Bengal, India: The biggest arsenic calamity in the world. Current Science, 1996, 70: 976 ~ 986
23 Mok W M, Wai C M. Mobilization of arsenic in contaminated river waters. In: Nriagu J O, ed. Arsenic in the Environment, Part Ⅰ: Cycling and Characterization. New York: John Wiley & Sons Inc, 1994. 99~117
24 Hering J, Chen P Y, Wilkie J A, et al. Arsenic removal by ferric chloride. Journal AWWA, 1996, 88(4): 155~167

(2000-01-17 **收稿**, 2000-02-29 **收修改稿**)