

硅藻土、石英砂和钾离子促进微生物转化酸性矿山 废水中亚铁成次生矿物的研究

王 敏, 周立祥

(南京农业大学 资源与环境科学学院 环境工程系, 江苏 南京 210095)

摘要:嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)能够在低 pH 值条件下,迅速将 Fe^{2+} 氧化并产生大量次生羟基硫酸铁沉淀,从而除去水中可溶性 Fe^{2+} 。这为富含 Fe^{2+} 的酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD)处理提供了新的思路。本文从晶种刺激和阳离子诱导两个方面,分别研究了固定化载体(硅藻土、石英砂)和具有强诱导能力的成矾离子(K^+)对微生物转化酸性体系中 Fe^{2+} 成次生矿物的影响。结果表明,3种材料均有明显促进可溶性 Fe^{2+} 向次生矿物转化的作用,且总铁(TFe)沉淀率与3种材料的添加量呈正相关关系。在起始 Fe^{2+} 浓度为 160 mmol/L,硅藻土、石英砂和钾离子最大添加量分别为 10 g、10 g 和 80 mmol/L 时,经过 72 h 反应后,TFe 沉淀率分别比对照增加了 8%、24% 和 20%。矿物中的 Fe、K 和 S 元素含量与溶液中的起始 K^+ 浓度有非常密切的关系,随着 K^+ 浓度的增大,矿物中的 K 和 S 含量逐渐增加,而 Fe 含量则相应减少。

关键词:酸性矿山废水,嗜酸性氧化亚铁硫杆菌,羟基硫酸铁矿物,晶种,钾

中图分类号: P579; Q93

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)06-1031-08

The removal of soluble ferrous iron in acid mine drainage (AMD) through the formation of biogenic iron oxyhydroxysulfate precipitates facilitated by diatomite, quartz sand and potassium

WANG Min and ZHOU Li-xiang

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

Abstract: Acid mine drainage (AMD), resulting from the oxidation of iron pyrite (FeS_2) and other sulfide minerals, is a major problem in coal- and metal-mining districts in that such water often has a lower pH and contains high concentrations of heavy metals as well as Fe and SO_4^{2-} . Preventing the formation or migration of AMD from its source is generally considered to be the preferable option. However, due to the practical operational difficulties in many locations, efforts are directed towards the collection and treatment of the effluent. There are various options available for AMD treatment, and lime neutralization seems to be the most widely-used method in the mining industry. Unlike Fe^{3+} , Fe^{2+} is difficult to be precipitated unless pH is elevated to 8.5, thus, from the economic viewpoint, the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} prior to neutralization is required during the treatment of the Fe^{2+} -rich AMD. *Acidithiobacillus ferrooxidans* was proved to be efficient for the oxidation of Fe^{2+} under low pH conditions. During the biological iron oxidation, abundant amounts of ferric iron oxyhydroxysulfate (mainly jarosite) would precipitate. One of the advantages of the precipitate is the relative easiness of filtra-

收稿日期: 2010-11-25; 修订日期: 2011-04-08

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40930738)

作者简介: 王 敏(1984-), 男, 博士研究生, 主要从事酸性矿山废水处理研究, E-mail: wangmin2311@163.com; 通讯作者: 周立祥, 教授, 博士生导师, E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

tion, thereby the problems associated with settling and filtering neutralized iron solutions are avoided. Therefore, the enhancement of the formation of ferric iron oxyhydrogensulfate will favor the removal of soluble iron in AMD. Several factors affect the precipitation of ferric iron oxyhydrogensulfate, such as temperature, initial pH, retention time, types and concentrations of jarosite-directing cations (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , etc.) and the amounts of crystal seed. This paper reported the beneficial role of diatomite, quartz sand and K^+ in iron oxyhydrogensulfate formation in the presence of *A. ferrooxidans*. It was found that both the rate and extent of the formation of iron oxyhydrogensulfate precipitate increased with the increase of the amount of the three materials added to the reaction system. Compared with the control without the addition of diatomite, quartz sand, or K^+ , the treatments with 10 g of diatomite, 10 g of quartz sand and 80 mmol/L of K^+ increased the removal efficiency of total iron by 8%, 24%, and 20%, respectively, after 72 h of reaction in 160 mmol/L of the initial $FeSO_4$ biooxidation system. The contents of K and S of the jarosite produced in the K^+ series increased with the increase of the initial concentration of K^+ in the liquid media, whereas the content of Fe decreased.

Key words: acid mine drainage; *Acidithiobacillus ferrooxidans*; iron oxyhydrogensulfate; crystal seed; K^+

酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD)通常是指金属矿山和煤矿在采矿、选矿、冶炼等开采过程中,或是在开采后废矿石、尾矿堆中的硫化矿物在空气、水和微生物的共同作用下产生的 $pH < 5$ 的排水(周立祥, 2008)。由于其酸度高和存在大量有毒有害元素,能够对生态环境造成严重危害,因而引起了国内外学者的广泛关注(Powell, 1988; Peppas *et al.*, 2000; 丛志远等, 2003; 蔡锦辉, 2005; 雷良奇, 2009; Sahoo *et al.*, 2010)。目前关于 AMD 的治理方法有很多,如人工湿地法(Kalin *et al.*, 2006)常温铁氧体法(王卫星等, 1998; Wei and Vidadero Jr, 2007)硫酸盐还原菌法(Foucher *et al.*, 2001)等等,但是石灰(石灰石)中和法仍是世界上最常用的方法,其工程使用率占 90% 以上(Murdock *et al.*, 1994; Kuyucak, 2001; Aubé and Zinck, 2003; Herrera *et al.*, 2007; 杨德蛟, 2010)。值得注意的是,某些 AMD 中含有丰富的 Fe^{2+} , 如我国的东乡铜矿废水($Fe^{2+} = 7.8 \sim 5\,033$ mg/L, $Fe^{3+} = 18 \sim 4\,711$ mg/L)(韦冠俊, 2001)武山铜矿废水($Fe^{2+} = 260$ mg/L, $Fe^{3+} = 150$ mg/L)(刘成, 2001)以及日本的棚原矿山废水($Fe^{2+} = 900$ mg/L)等(孔荟, 1998)。 Fe^{2+} 不同于 Fe^{3+} , 前者需 pH 值达到 8~9 才有可能生成 $Fe(OH)_2$ 沉淀而被去除,而后者在 $pH = 3.5$ 左右即可生成相应的氢氧化物沉淀(Kalin *et al.*, 2006; 周立祥, 2008)。因此,在处理富含 Fe^{2+} (> 50 mg/L)的 AMD 时,需要预先进行氧化处理,这样不仅可以在低 pH 值条件下进行中和处理,减少中和剂使用量,而且还能选用廉价的石灰石作为中和剂,且生成的沉淀物沉降性能良好,含水率低,体积小

(仅为使用石灰中和剂时的 1/2~1/3),因而其处理、处置费用较低(占幼鸿, 1994; Nemati *et al.*, 1998; Skousen *et al.*, 2000; Sandstrom and Mattsson, 2001; 刘成, 2001)。

嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)能够在低 pH 值条件下,迅速将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,并同时形成各种羟基硫酸铁矿物,如黄铁矾、施氏矿物等(Xiong *et al.*, 2008; Liao *et al.*, 2009a, 2009b)。这些矿物相对于 $Fe(OH)_2$ 絮状凝胶而言沉淀性能良好,因而也更有利于溶液中铁和硫酸根的去(Deutrizac, 1996; Bosecker, 1997)。

由于 *A. ferrooxidans* 为化能自养细菌,其生物量较低,因此常采用固定化的方法来提高细胞的密度,从而提高 Fe^{2+} 的氧化速率以满足实际应用的需要。通常采用的载体有活性炭、石英砂、离子交换树脂、聚氨脂泡沫、硅藻土、玻璃珠等等(Jensen and Webb, 1995; Pogliani and Donati, 2000; 郑辉杰等, 2008; 黄亚洁等, 2008)。本文从中选取效果较好的硅藻土和石英砂作为实验材料,研究它们对 Fe^{2+} 在微生物作用下转化成次生矿物的影响;同时,本文还探讨了具有强诱导成矾能力的 K^+ 对上述次生矿物生成过程的影响,进而分析这些材料对生物成矾的影响机理,为 AMD 中可溶性 Fe 和 SO_4^{2-} 的去除提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

硅藻土为化学纯,购自天津市科密欧化学试剂

有限公司 粒径为 100 目。石英砂为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司, 粒径为 40 目。硅藻土和石英砂先用 1 mol/L 的 H_2SO_4 浸泡 24 h, 然后用去离子水洗至中性, 烘干并保存于干燥箱中备用。A. *ferrooxidans* 细胞悬浮液的制备按参考文献(Liao et al., 2009a) 进行。

1.2 硅藻土、石英砂和 K^+ 对 Fe^{2+} 在微生物作用下转化成次生矿物的影响实验

分别在一系列 500 mL 的三角瓶中, 添加 250 mL 的 9 K 培养基(Silverman and Lundgren, 1959), 其中 Fe^{2+} 浓度为 160 mmol/L, K^+ 浓度为 7.14 mmol/L。实验分设 4 个处理: 处理 1 为分别往上述三角瓶中添加 0、1、2、5 和 10 g 硅藻土; 处理 2 为分别添加 0、1、2、5 和 10 g 石英砂; 处理 3 为添加 K_2SO_4 , 调节 K^+ 的浓度分别为 7.14、16、32、53.3 和 80 mmol/L(相应的 Fe/K 摩尔比分别为 22.4、10、5、3 和 2)。以上 3 个处理均接种新鲜 A. *ferrooxidans* 细胞悬浮液, 使体系初始菌密度约为 1.0×10^7 个/mL, 起始 pH 值用 H_2SO_4 调至 2.50 ± 0.02 。另外, 为观察硅藻土和石英砂对 Fe^{2+} 以及 Fe^{3+} 的吸附作用, 特设置处理 4, 即在 250 mL 培养基中分别添加 10 g 硅藻土或 10 g 石英砂, 但是不接种细菌, 起始 pH 值调至 2.50 ± 0.02 。

将上述所有三角瓶置于 180 r/min 多功能摇床中于 28℃ 下振荡培养 72 h。在整个培养过程中, 动态监测溶液 pH 值, 同时取液体样过 0.22 μm 滤膜, 分析 Fe^{2+} 及 TF(total iron, 总铁), 计算总铁沉淀率($D/\%$): $D = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$, 式中 C_0 和 C_t 分别为反应起始和反应 t 小时溶液中的总铁浓度。

培养结束后, 用定性滤纸收集矿物沉淀, 用酸化的去离子水($pH \approx 2.0$)洗 2 次, 再用去离子水洗 2 次, 60℃ 烘干至恒重, 保存在干燥箱中备用。其中, 处理 3(添加 K_2SO_4) 得到的矿物样品充分溶解于 6 mol/L HCl 中, 分析其中的 Fe、K 及 SO_4^{2-} 含量。

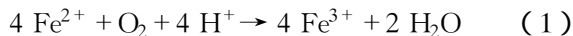
1.3 测定方法

溶液 pH 值用 pHS-3C 酸度计(上海雷磁厂)测定; K^+ 用 FP640 火焰光度计(上海精密科学仪器有限公司)测定; SO_4^{2-} 用硫酸钡比浊法测定; Fe^{2+} 和 TFe 用邻菲罗啉比色法测定; 矿物相用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Rotaflex D/max, 日本理学)测定, 测试工作条件为: 管电压 50 kV, 管电流 150 mA, 扫描区间 $10^\circ \sim 80^\circ (2\theta)$, 步长 0.02° , 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$, Cu α 弯晶单色器。

2 结果与讨论

2.1 硅藻土、石英砂和 K^+ 对 Fe^{2+} 氧化的影响

反应体系中的 Fe^{2+} 可以在溶解氧的作用下被氧化成 Fe^{3+} , 如下所示:

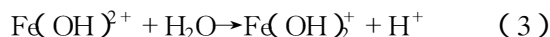


已有研究表明(Singer and Stumm, 1970; Stumm and Morgan, 1981), 当溶液的 $pH > 5$ 时, 上述反应中 Fe^{2+} 的氧化速率与 pH 值呈正相关关系。具体表现为, 溶液的 pH 值每增加 1 个单位, Fe^{2+} 的氧化速率将增加 100 倍。然而, 当溶液的 $pH < 3.5$ 时, Fe^{2+} 的氧化速率则与 pH 值无关, 且氧化速率常数非常低, 只有 $10^{-3.5}/d$ (Umita, 1996)。但是, 在此酸性环境下, 如果有 A. *ferrooxidans* 菌的作用, 那么 Fe^{2+} 的氧化速率则能提高 $10^5 \sim 10^6$ 倍(Bosecker, 1997)。如图 1 所示, 在 A. *ferrooxidans* 菌的参与下, 各个处理中的 Fe^{2+} 均能迅速被氧化。此外, 从图 1a 和图 1b 中可以看出, 硅藻土和石英砂的引入并未对 A. *ferrooxidans* 菌的氧化活性产生影响, 因此这也在一定程度上解释了二者可以成功地被用作 A. *ferrooxidans* 菌固定化载体的原因。添加 K^+ 的各个处理之间的差异也不大(图 1c), 溶液中的 Fe^{2+} 在 24 h 内均已大部分被氧化, 氧化速率为 $5.3 \sim 5.9$ mmol/(L·h)。

相对于实验中所用的只含有 Fe^{2+} 的 9K 培养基, 实际 AMD 中往往含有较为丰富的 Fe^{3+} 。已有研究表明, 在起始有 $1.8 \sim 12.5$ mmol/L Fe^{3+} 存在时能加快 A. *ferrooxidans* 菌对 Fe^{2+} 的生物氧化(Mousavi et al., 2007)。据有关监测数据显示, 江西银山铅锌矿、安徽铜陵铜山铜矿等都有利用铁氧化细菌技术处理废水的水质条件。1997 年, 在日本金属矿业事业团的支持下, 我国在武山铜矿建立起国内第一座利用该技术处理酸性矿山废水的实验工厂, 而且取得了很好的处理效果, Fe^{2+} 的氧化率达到 98% 左右(刘成, 2001)。

2.2 硅藻土、石英砂和 K^+ 对体系 pH 值的影响

Fe^{2+} 氧化生成的 Fe^{3+} 会在溶液中逐渐水解, 反应如下所示:



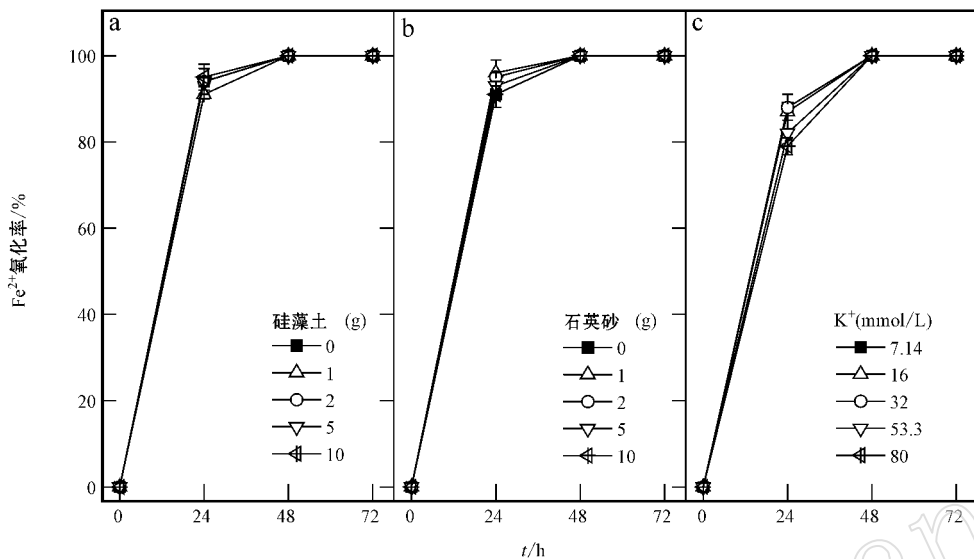
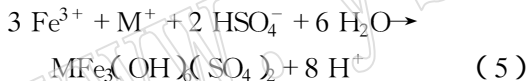


图 1 生物成因次生铁矿物形成过程中溶液 Fe^{2+} 氧化率的变化

Fig. 1 Dynamics of Fe^{2+} oxidation in 160 mmol/L of initial FeSO_4 biooxidation system in the presence of diatomite, quartz sand or potassium

另外,在适宜的环境下,如溶液中存在一定量的一价阳离子($\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$)和 SO_4^{2-} 等, Fe^{3+} 会水解生成黄铁矾:



反应式(1)是一个耗酸的过程,反应式(2)~(5)是一个产酸的过程。因此,随着反应的进行,体系 pH 值通常在反应初期会先上升,随后下降,这在前

人的研究中已经有较多报道(Liao *et al.*, 2009a, 2009b)。但由于本反应是每隔 24 h 进行监测,24 h 后,体系中的 Fe^{2+} 已经大部分被氧化,此时 Fe^{3+} 的水解占主导作用,因此所监测到的溶液的 pH 值已经开始下降。随着反应的继续,溶液中的 Fe^{3+} 不断水解形成沉淀,从而导致体系的 pH 值逐渐下降(图 2)。从图 2 可以看出,体系中硅藻土、石英砂或 K^+ 添加的量越多,溶液的 pH 值也下降的越多,尤以石

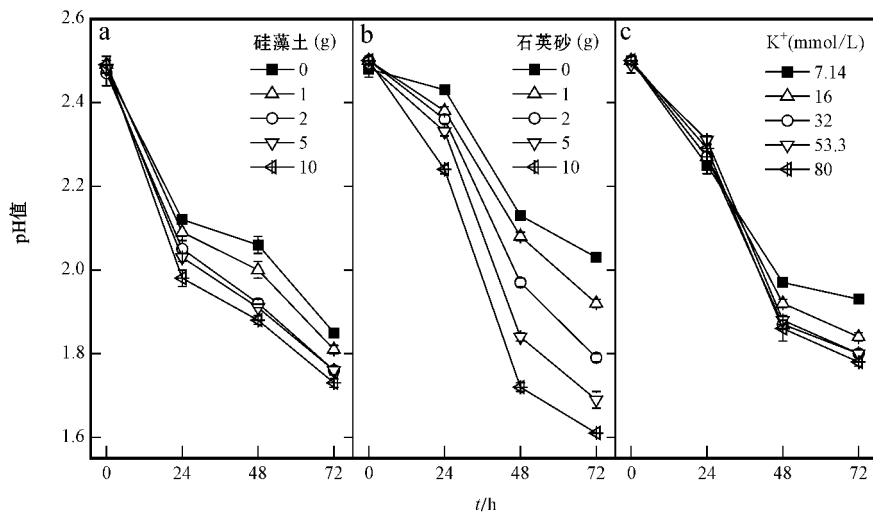


图 2 生物成因次生铁矿物形成过程中溶液 pH 值的变化

Fig. 2 Dynamics of pH during the formation of biogenic secondary iron minerals by *A. ferrooxidans* in the presence of diatomite, quartz sand or potassium

英砂的处理效果最为明显。反应 72 h 后, 添加 10 g 石英砂的体系的 pH 值已从 2.5 左右降到 1.61; 而添加 10 g 硅藻土或 K^+ 浓度为 80 mmol/L 的体系的 pH 值也分别降到 1.73 和 1.78。不加硅藻土、石英砂或不额外加 K^+ 的对照处理, pH 值分别为 1.85、2.03 和 1.93。在同种处理中, 可以将反应体系的 pH 值当作 Fe^{3+} 水解程度的指标, pH 值越低, Fe^{3+} 水解成矿的比例也越高 (Daoud and Karamanev, 2006)。因而从图 2 可以推断出, 3 种物质的加入均有利于溶液中的 Fe^{3+} 水解形成矿物沉淀。

2.3 硅藻土、石英砂和 K^+ 对体系中 TFe 沉淀率的影响

图 3 反映了不同量的硅藻土、石英砂或 K^+ 等物质加入后各体系中 TFe 沉淀率的变化。在不添加 3

种物质的对照处理中, 反应 72 h 后, 体系中的 TFe 沉淀率均差不多, 分别为 39%、41% 和 36%。随着 3 种物质的添加, 各处理中的 TFe 沉淀率不断提高。其中, 添加 10 g 硅藻土的体系在反应 72 h 后, TFe 沉淀率达到了 47%, 相对对照增加了 8%。相对于硅藻土的缓慢增加作用, 石英砂则能够明显促进溶液中 Fe^{3+} 的水解。如图 3b 所示, 即使在反应体系中只添加 1 g 石英砂, 也可以将 72 h 时的 TFe 沉淀率从对照的 41% 提高到 53%。而当石英砂的添加量达到 10 g 时, 72 h 时的 TFe 沉淀率则更是高达 65%, 较对照增加了 24%。也就是说, 10 g 石英砂的加入, 使溶液中的 TFe (Fe^{3+}) 在 72 h 时较未添加石英砂的处理多沉淀了 2 000 mg/L 左右。

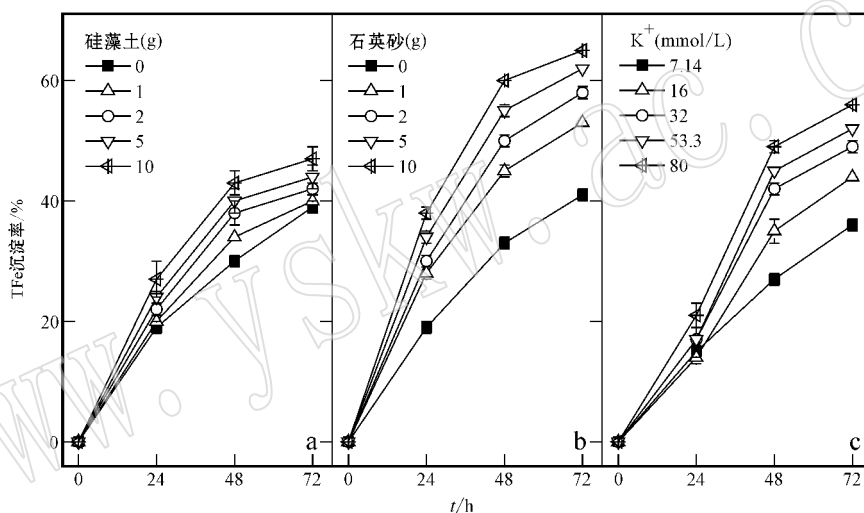


图 3 生物成因次生铁矿物形成过程中溶液 TFe 沉淀率的变化

Fig. 3 Removal dynamics of total iron during the formation of biogenic secondary iron minerals by *A. ferrooxidans* in the presence of diatomite, quartz sand or potassium

为了考察硅藻土和石英砂对 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的吸附能力, 本实验设置了无菌对照 (处理 4)。如图 4 所示, 在没有 *A. ferrooxidans* 菌的参与下, 无论是添加 10 g 硅藻土, 还是 10 g 石英砂, 溶液中的 TFe 浓度均无明显变化。说明硅藻土和石英砂对 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 没有明显的吸附能力。换言之, 在 *A. ferrooxidans* 菌的参与下, 向反应体系中引入硅藻土或石英砂促进 TFe 沉淀率增加的缘故是因为它们起到了晶种刺激的作用。在黄铁矾形成的过程中, 晶种的存在不仅能省去形成的诱导期, 而且还能增加黄铁矾形成的初始沉淀速率 (Dutrizac, 1996)。正如图 3 所示, 添加硅藻土和石英砂的处理在反应 24 h 内 TFe (Fe^{3+}) 的沉淀速率要明显高于添加 K^+ 的处理。此外, 在晶种

存在的情况下, Fe^{3+} 水解成矿的程度与晶种的数量呈正相关关系。如图 5 所示, 体系中添加的硅藻土越多, 反应结束后得到的矿物的质量也就越多。

相对于硅藻土和石英砂的晶种刺激作用, K^+ 在黄铁矾形成的过程中起到的是阳离子诱导的作用, 且其浓度越高, 越有利于黄铁矾的形成 (Gramp *et al.*, 2008)。如图 3c 所示, 随着溶液中 K^+ 浓度的增加, TFe 沉淀率也不断增加。当体系中的 K^+ 浓度从 7.14 mmol/L (9 K 培养基中 K^+ 的浓度) 增加到 80 mmol/L 时, 反应体系 72 h 时的 TFe 沉淀率从 36% 提高到 56%。

2.4 K^+ 浓度对生物成因次生矿物元素组成的影响
影响黄铁矾形成的主要因素包括溶液 pH 值、温

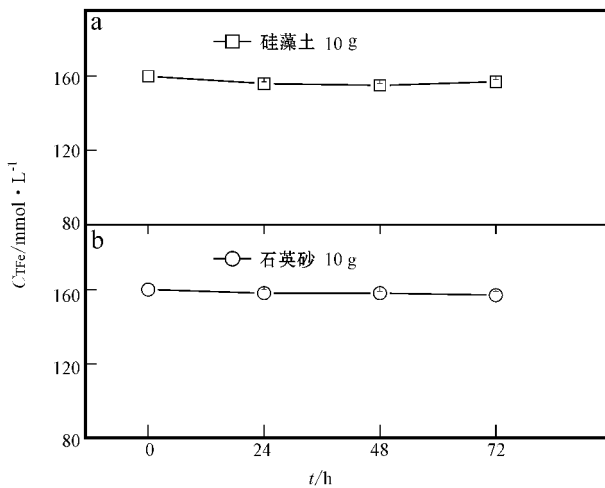


图 4 无菌条件下硅藻土和石英砂对溶液 TFe 的影响
Fig. 4 Effects of diatomite and quartz sand on the total iron concentration in the absence of *A. ferrooxidans*

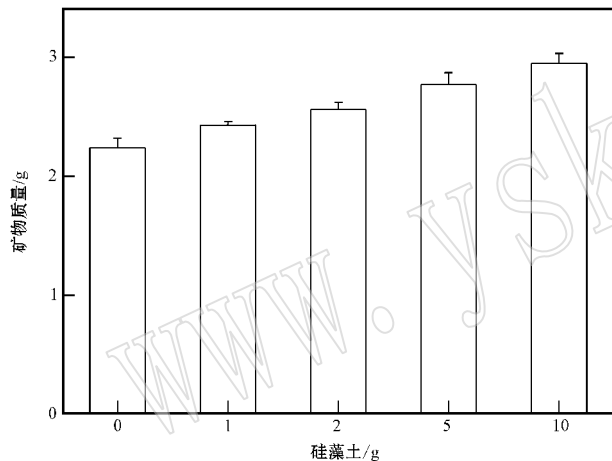


图 5 不同硅藻土添加量对反应结束后矿物质量的影响
Fig. 5 Effects of different amounts of diatomite on the dry weight of iron precipitates

度、 Fe^{2+} 浓度以及一价阳离子 (K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+) 浓度 (Jensen and Webb, 1995; Gramp *et al.*, 2008; 周顺桂等, 2004; 王长秋等, 2005)。因此在处理 3 中, K^+ 浓度的变化可能会引起沉淀物组分的差异。

尽管通过 XRD 分析鉴定 (图 6), 该组沉淀物均为黄钾铁矾 (No. 22-0827) (JCPDS, 2002)。然而, 从元素分析上来看 (表 1), 不同 K^+ 浓度处理下的矿物之间还是存在很大的区别。总体来说, 随着溶液中起始 K^+ 浓度的增加, 矿物中的 K 含量和 S 含量逐渐增加, 而 Fe 含量则逐渐降低, 相应的 Fe/K 摩尔比和 Fe/S 摩尔比也不断的降低。这一变化规律与 Gramp 等 (2008) 在产物为单一黄钾铁矾的实验中所观察到的现象相一致。

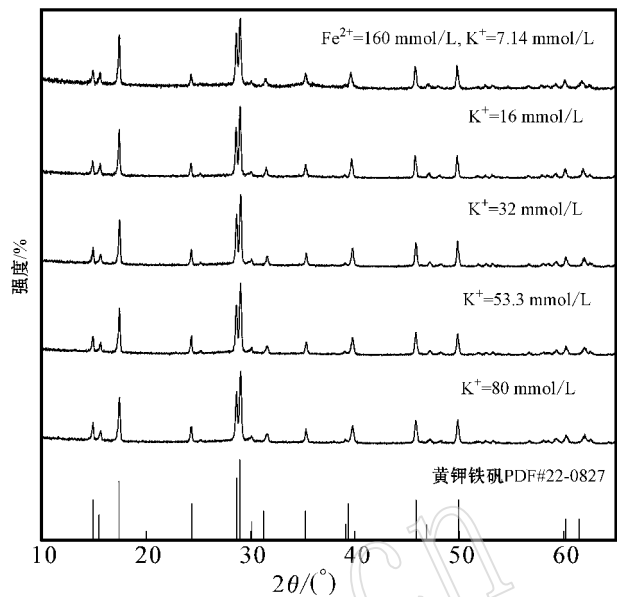


图 6 不同 K^+ 浓度处理下生物成因矿物的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of biogenic precipitates formed from the K^+ concentration series

表 1 不同 K^+ 浓度处理下生物成因黄钾铁矾的元素分析
Table 1 Elemental analyses of jarosite formed from the K^+ concentration series

| $\alpha(\text{K}^+) \gamma$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $\alpha(\text{Fe}^{2+}) = 160 \text{ mmol/L}$ | | | | |
|--|---|--------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | $\alpha(\text{Fe})$ /% | $\alpha(\text{K})$ /% | $\alpha(\text{S})$ /% | $n(\text{Fe})/n(\text{K})$ | $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ |
| 7.14 | 32.0 | 2.13 | 8.4 | 10.4 | 2.17 |
| 16 | 30.5 | 3.43 | 9.5 | 6.1 | 1.83 |
| 32 | 29.3 | 4.52 | 10.5 | 4.5 | 1.60 |
| 53.3 | 28.5 | 5.12 | 10.9 | 3.8 | 1.49 |
| 80 | 28.1 | 5.81 | 11.2 | 3.3 | 1.43 |
| 理想黄钾铁矾 $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ | 33.5 | 7.78 | 12.8 | 3.0 | 1.50 |

注: 本实验所得矿物中的 Fe 均以 Fe^{3+} 的形式存在。

从黄钾铁矾的分子式 $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 可知, 理想黄钾铁矾中元素 Fe、K、S 三者质量分数分别为 33.5%、7.78% 和 12.8%。从表 1 中可知, 当溶液中起始 K^+ 浓度为 7.14 mmol/L 时, 所合成矿物的 Fe 元素含量 (32%) 与理论值 (33.5%) 最为接近, 然而 K 和 S 含量却比理论值低很多, 尤其是 K, 只有理论值的 27%。即使当溶液中起始 K^+ 浓度增大至 80 mmol/L 时, 样品中的 K 含量 (5.81%) 也只有理论值 (7.78%) 的 74.7%。当然, 这可能与本实验反应时间短 (72 h) 有关, 因为适当延长反应时间有助于合成矿物中的一价阳离子含量增加 (Dutrillac, 1983)。另外, 无论是天然形成的还是人工合成的黄

钾铁矾,都普遍存在结构中的部分 K^+ 被 H_3O^+ 取代的现象,因而本实验所合成的矿物中也可能含有一定量的草黄铁矾($H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) (Alpers *et al.*, 1989; Drouet and Navrotsky, 2006; Wang *et al.*, 2007)。

K^+ 是强成矾离子,它的浓度增加会促使更多的 Fe^{3+} 水解形成矿物(图 3c),同时释放出更多的 H^+ , 导致反应体系的 pH 值降低(图 2c)。尽管生成的沉淀均为晶型黄钾铁矾,但 pH 值低的溶液中的黄钾铁矾表面会带有更多的正电荷,因而导致其上可能会吸附更多的 SO_4^{2-} 。

3 结论

A. ferrooxidans 菌能够在低 pH 值条件下快速将 Fe^{2+} 氧化。硅藻土、石英砂和 K^+ 的加入对 Fe^{2+} 氧化过程没有影响。在同种处理中,硅藻土、石英砂或 K^+ 添加的量越多,越有利于溶液中 Fe^{3+} 的水解。当 3 者的最大添加量分别为 10 g、10 g 和 80 mmol/L 时,经过 72 h 反应后,TFE 沉淀率分别比对照增加了 8%、24% 和 20%。硅藻土和石英砂在促进 Fe^{3+} 水解过程中起的是晶种刺激成矿作用, K^+ 起的是阳离子诱导成矿作用,且矿物中的 Fe、K 和 S 元素含量与溶液中的起始 K^+ 浓度呈现出良好的相关性。在以后的实验中可考虑将二者结合起来,进一步提高 Fe^{3+} 的水解速率和水解程度,从而更有利于 AMD 中可溶性 Fe 通过转化成次生硫酸铁矿物的方式而得到有效去除。

References

Alpers C N, Nordstrom D K and Ball J W. 1989. Solubility of jarosite solid solutions precipitated from acid mine waters, Iron Mountain, California, U.S.A. [J]. *Sci. Géol. Bull.*, 42: 281~298.

Aubé B and Zinck J M. 2003. Lime treatment of acid mine drainage in Canada [A]. Barbosa J P, *et al.* Brazil-Canada Seminar on Mine Rehabilitation Proceedings of the Brazil-Canada Seminar on Mine Rehabilitation: Technological Innovations. Florianopolis, Brazil, Dec. 1-3, 2003 [C]. Desktop Publishing, Rio de Janeiro, Brazil, 23~39.

Bosecker K. 1997. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms [J]. *FEMS Microbiol. Rev.*, 20: 591~604.

Cai Jinhui, Wu Mingguang, Wang Xiongwu, *et al.* 2005. The pollution of the environments of Dabaoshan polymetallic mine in Guangdong and its enlightenmen [J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, (4): 50~54 (in Chinese with English abstract).

Cong Zhiyuan and Zhao Fenghua. 2003. Current situation and prospect of the research on acid mine drainage [J]. *China Mine Magazine*, 12(3): 15~

18 (in Chinese with English abstract).

Daoud J and Karamanev D. 2006. Formation of jarosite during Fe^{2+} oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Miner. Eng.*, 19: 960~967.

Drouet C and Navrotsky A. 2006. Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na- H_3O jarosites [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67: 2 063~2 076.

Dutrillac J E. 1983. Factors affecting alkali jarosite precipitation [J]. *Metall. Trans. B.*, 14B: 531~539.

Dutrillac J E. 1996. The effect of seeding on the rate of precipitation of ammonium jarosite and sodium jarosite [J]. *Hydrometallurgy*, 42: 293~312.

Foucher S, Battaglia-Brunet F, Ignatiadis I, *et al.* 2001. Treatment by sulfate-reducing bacteria of Chessy acid-mine drainage and metals recovery [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 56(4): 1 639~1 645.

Gramp J P, Sandy Jones F, Bigham J M, *et al.* 2008. Monovalent cation concentrations determine the types of $Fe(III)$ hydroxysulfate precipitates formed in bioleach solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 94: 29~33.

Herrera P, Uchiyama H, Igarashi T, *et al.* 2007. Treatment of acid mine drainage through a ferrite formation process in central Hokkaido, Japan: Evaluation of dissolved silica and aluminium interference in ferrite formation [J]. *Miner. Eng.*, 20: 1 255~1 260.

Huang Yajie, Chen Ning, Liang Ying, *et al.* 2008. Process condition of immobilized *Thiobacillus ferrooxidans* in fixed-bed bioreactor [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 27(3): 421~425 (in Chinese with English abstract).

JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). 2002. Mineral Powder Diffraction Files [Z]. International Center for Diffraction Data, Swarthmore: Pennsylvania.

Jensen A B and Webb C. 1995. Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans*: a review [J]. *Process Biochem.*, 30: 225~236.

Kalin M, Fyson A and Wheeler W N. 2006. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage [J]. *Sci. Total Environ.*, 366: 395~408.

Kong Hui. 1998. Treatment of waste water of Japanese mines [J]. *Metal Mine Design and Construction*, 30(5): 58~62 (in Chinese with English abstract).

Kuyucak N. 2001. Acid mine drainage treatment options for mining effluents [J]. *Mining Environ. Manage.*, 14~17.

Lei Liangqi, Song Ci'an, Xie Xiangli, *et al.* 2009. The prevention and treatment technology of geochemical engineering on acid mine drainage [J]. *Metal Mine*, (12): 114~120 (in Chinese with English abstract).

Liao Y, Zhou L, Bai S, *et al.* 2009b. Occurrence of biogenic schwertmannite in sludge bioleaching environments and its adverse effect on solubilization of sludge-borne metal [J]. *Appl. Geochem.*, 24: 1 739~1 746.

Liao Y, Zhou L, Liang J, *et al.* 2009a. Biosynthesis of schwertmannite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* cell suspensions under different pH condition [J]. *Mater. Sci. Eng. C*, 29(1): 211~215.

Liu Cheng. 2001. Biological approach for treating mine acid drainage [J]. *Nonferrous Metals (Mining)*, (4): 39~44 (in Chinese).

Mousavi S M, Yaghmaei S and Jafari A. 2007. Influence of process variables on biooxidation of ferrous sulfate by an indigenous

- Acidithiobacillus ferrooxidans*. Part II: Bioreactor experiments [J]. *Fuel*, 86 (7~8): 993~999.
- Murdock D J, Fox J R W and Bensley J G. 1994. Treatment of acid mine drainage by the high density sludge process[A]. Proceedings of the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage[C]. Pittsburgh, PA, April 24~29, 241~249.
- Nemati M, Harrison S T L, Hansford G S, *et al.* 1998. Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on the kinetic aspects[J]. *Biochem. Eng. J.*, 1: 171~190.
- Peppas A, Komnitsas K and Halikia I. 2000. Use of organic covers for acid mine drainage contro[J]. *Miner. Eng.*, 13: 563~574.
- Pogliani C and Donati E. 2000. Immobilisation of *Thiobacillus ferrooxidans*: importance of jarosite precipitation[J]. *Process Biochem.*, 35: 997~1 004.
- Powell J D. 1988. Origin and influence of coal mine drainage on streams of the United States[J]. *Environ. Geol.*, 11: 141~152.
- Sahoo P K, Bhattacharyya P, Tripathy S, *et al.* 2010. Influence of different forms of acidities on soil microbiological properties and enzyme activities at an acid mine drainage contaminated sit[J]. *J. Hazard. Mater.*, 179: 966~975.
- Sandstrom A and Mattsson E. 2001. Bacterial ferrous iron oxidation of acid mine drainage as pre-treatment for subsequent metal recovery [J]. *Int. J. Miner. Process.*, 62: 309~320.
- Singer P C and Stumm W. 1970. Acid mine drainage, the rate-determining step[J]. *Science*, 3 921: 1 121~1 123.
- Silverman M P and Lundgren D G. 1959. Studies on the chemotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*: I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yield[J]. *J. Bacteriol.*, 77: 642~647.
- Skousen J G, Sexstone A and Ziemkiewicz P F. 2000. Acid mine drainage control and treatment[A]. Barnhisel R, *et al.* Reclamation of Drastically Disturbed Lands. American Society of Agronomy and American Society for Surface Mining and Reclamation[C]. Agronomy No. 41. Madison, WI, 131~168.
- Stumm W and Morgan J J. 1981. Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters(2nd Edition) [M]. New York: Wiley, 780.
- Umata T. 1996. Biological mine drainage treatment[J]. *Resour. Conserv. Recy.*, 16: 179~188.
- Wang Changqiu, Ma Shengfeng, Lu Anhuai, *et al.* 2005. The formation conditions of jarosite and its environmental significance[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(6): 607~611 (in Chinese with English abstract).
- Wang H, Bigham J M, Jones F S, *et al.* 2007. Synthesis and properties of ammoniojarosites prepared with iron-oxidizing acidophilic microorganisms at 22~65°C[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71: 155~164.
- Wang Weixing, Cao Bo, Xu Zhenghe, *et al.* 1998. Effect of Ca²⁺ on using ferrite process to treat acid mine drainage[J]. *China Mining Magazine*, 7(4): 76~80(in Chinese with English abstract).
- Wei Guanjun. 2001. Mine Environmental Engineering[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press(in Chinese).
- Wei X and Viadero Jr R C. 2007. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: Implications for environmental engineering[J]. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 294: 280~286.
- Xiong H, Liao Y and Zhou L. 2008. Influence of chloride and sulfate on formation of akaganéite and schwertmannite through ferrous biooxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* cells[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 42(23): 8 681~8 686.
- Yang Dejiao. 2010. The present situation and development trend of treatment technology for acid mine drainage[J]. *Charming China*, (1): 147(in Chinese).
- Zhan Youhong. 1994. The application of bacterial oxidation in the treatment of waste water of Japanese mines[J]. *Copper Engineering*, (3): 73~76(in Chinese).
- Zhen Huijie, Chen Xun and Di Jinshen. 2008. Oxidation of Fe²⁺ by immobilized *Thiobacillus ferrooxidans* in packed bed bioreactor[J]. *Petrochemical Technology*, 37(6): 628~632 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Lixiang. 2008. Biogenic iron oxyhydroxide and iron oxyhydroxide occurring in acid mine drainage and their environmental engineering implications[J]. *Earth Science Frontiers*, 15(6): 74~82(in Chinese with English abstract).
- Zhou Shungui, Zhou Lixiang and Wong J W C. 2004. Biosynthesis and characterization of jarosite[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 24(9): 1 140~1 143(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 蔡锦辉, 吴明光, 汪雄武, 等. 2005. 广东大宝山多金属矿山环境污染问题及启示[J]. *华南地质与矿产*, (4): 50~54.
- 丛志远, 赵峰华. 2003. 酸性矿山废水研究的现状及展望[J]. *中国矿业*, 12(3): 15~18.
- 黄亚洁, 陈宁, 梁颖, 等. 2008. 氧化亚铁硫杆菌固定床生物反应器运行的工艺条件[J]. *化工进展*, 27(3): 421~425.
- 孔荟. 1998. 日本矿山废水的治理[J]. *冶金矿山设计与建设*, 30(5): 58~62.
- 雷良奇, 宋慈安, 谢襄漓, 等. 2009. 酸性矿山废水(AMD)地球化学工程防治技术[J]. *金属矿山*, (12): 114~120.
- 刘成. 2001. 生物法处理矿山酸性废水技术的应用[J]. *有色金属(矿山部分)*, (4): 35, 39~44.
- 王长秋, 马生凤, 鲁安怀, 等. 2005. 黄钾铁矾的形成条件研究及其环境意义[M]. *岩石矿物学杂志*, 24(6): 607~611.
- 王卫星, 曹波, 徐政和, 等. 1998. Ca²⁺对铁氧体法处理酸性矿山废水的影响[J]. *中国矿业*, 7(4): 76~80.
- 韦冠俊. 2001. 矿山环境工程[M]. 北京: 冶金工业出版社.
- 杨德蛟. 2010. 矿山酸性废水治理技术及其发展趋势[J]. *魅力中国*, (1): 147.
- 占幼鸿. 1994. 细菌氧化在日本矿山废水处理中的应用[J]. *铜业工程*, (3): 73~76.
- 郑辉杰, 陈洵, 邱进申. 2008. 固定床生物反应器中氧化亚铁硫杆菌氧化 Fe²⁺ 的研究[J]. *石油化工*, 37(6): 628~632.
- 周立祥. 2008. 酸性矿山废水中生物成因次生铁矿物的形成及环境工程意义[J]. *地学前缘*, 15(6): 74~82.
- 周顺桂, 周立祥, 黄焕忠. 2004. 黄钾铁矾的生物合成与鉴定[M]. *光谱学与光谱分析*, 24(9): 1 140~1 143.