

文章编号: 1000-6524(2001)04-0409-05

表生水条件下毒砂溶解 作用动力学实验研究

郁云妹, 朱咏煊, 高振敏

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 毒砂氧化溶解和释放的砷将对周围水体造成污染。本文用混合流流动反应器研究了毒砂在温度为 15、25、35 和 45℃ 的 FeCl₃ 酸性地表水作用下的氧化溶解过程。结果显示: 在温度为 15~35℃ 内, 毒砂的氧化随 FeCl₃ 溶液浓度增加和反应温度升高而加速, 而 45℃ 时毒砂的反应速率反而降低; 毒砂在与氧化剂 FeCl₃ 酸性溶液(浓度小于 $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 反应时释放到溶液中的砷为 As(III), As(III) 在 FeCl₃ 酸性溶液中很快被氧化成 As(V)。

关键词: 毒砂; 氧化作用; 影响

中国分类号: P578.2:92

文献标识码: A

毒砂是一种中等稳定的矿物, 只在强碱和还原的环境中稳定, 富氧的地表水有利于毒砂氧化溶解。Nesbitt 等对在空气和水蒸气饱和的空气中氧化后的毒砂表面的 XPS 和 Auger 分析表明, 溶解氧很容易氧化毒砂, As、Fe 和 S 的价态分别从以 As⁻、Fe²⁺ 和 S²⁻ 为主到出现 As(V) 和 As(III)、Fe³⁺ 和 SO₄^{-[1]}, 但没有对释放到溶液中的砷作任何报道^[1]。Rimstidt 等用 FeCl₃ 溶液作氧化剂, 研究了方铅矿、闪锌矿、黄铜矿和毒砂在溶解铁浓度范围为 $1 \cdot 10^{-2} \sim 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 pH < 2 的酸性溶液中的氧化作用, 指出不同的硫化物有不同的氧化溶解模式, 但没有报道溶液中砷的价态^[2]。毒砂氧化溶解释放砷的浓度和价态直接关系到周围水体质量和人类健康, 为此, 本文对毒砂的实验研究侧重于对氧化溶液中砷浓度和价态的分析。

1 实验方法与过程

关于实验方法已在有关文章^[3]中做了详细描述, 这里仅简单叙述。实验所用样品取自某地石英脉型毒砂, 电子探针分析其成分($w_p/\%$)为 As 45.40、Fe 34.93、S 19.45(10 点测定平均值)。矿石样品经乙醇浸泡和超声波清洗各 3 次(共 1 min)后自然晾干, 最后贮藏在干燥器内备用。

实验条件为: 反应温度 15~45℃, FeCl₃ 的浓度范围为 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 溶液 pH = 1.8, 用气升式混合流反应器进行毒砂氧化作用动力学实验。用 BET 法测定矿物的比表面积, N₂ 气体搅拌反应溶液并排除氧气的影响, 去离子水制备所需浓度的 FeCl₃ 溶液, HCl 控制初始溶液 pH, 用 Eh 电极观察溶液氧化还原电位的变化。Eh 值的变化反映了反应器内溶液浓度的变化, 如图 1 所示: 在未加入样品前, Eh 值保持一恒定的高值, 加入矿物样品后 Eh 值急剧降低, 与此同时溶液中的砷浓度逐渐增加。Eh 值急剧降低的现象与样品中可能残留的细小粉粒及矿物棱边和棱角的快速溶解有关, 但在混合流反应器内测定的矿物溶解速

收稿日期: 2001-05-07; 修订日期: 2001-09-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49773202); 中国科学院地球化学研究所矿床开放研究室创新项目

作者简介: 郁云妹(1940-), 女, 研究员, 从事水热实验工作。

率是根据反应器内某成分的溶液浓度达到稳态后计算的,因此反应初期 Eh 值急剧降低不影响速率计算。随着氧化作用的继续, Eh 值和反应器内溶液浓度的变化逐渐变缓并趋于稳定。由于 Eh 值变化趋势与溶液中砷浓度的变化趋势是一致的,因此可用 Eh 值的变化来判断反应器内溶液浓度是否已达平衡。

溶液部分主要分析 Fe 和 As 及它们的价态。用 1,10-邻菲罗啉分光光度法测定 Fe^{2+} 和总铁 (TFe)^[4]。用改进后的砷钼钼蓝分光光度法测定反应溶液中总砷 (TAs) 浓度及价态。用 Quantachrome 公司的 NOVA 1000 型 BET 法及孔径分布分析仪测定毒砂样品的比表面积为 $0.032 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

首先将某种浓度和酸度的溶液注入到反应器 800 mL 刻度处,然后将其置于恒温水浴中并通入氮气,待达到预定的温度和 Eh 值稳定后加入一定量的样品,开始记录时间和 Eh 值。当实验进行到 $2 \sim 3\tau$ (τ 为流体在反应器中的平均停留时间)后取部分溶液并过滤,在 10 分钟内进行 As 的测定。反应后的矿物用蒸馏水和丙酮冲洗,晾干后贮存在干燥器内。为了解反应前后毒砂形貌和表面成分的变化,反应前后的矿物颗粒做 SEM 和 XPS 测试。

2 实验结果和讨论

2.1 数据处理

实验结果见表 1。由于实验在混合流反应器内进行,毒砂氧化速率可直接用公式:

$$r = (C_{\infty} - C_0) V / A \quad (1)$$

计算^[5]。其中 r 为反应速率 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), C_{∞} 为稳态时流出液浓度, C_0 为输入液浓度 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), V 为质量流速 ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$), A 为矿物样品的表面积 (m^2)。毒砂氧化时释放的主要元素有 $\text{Fe}(\text{II})$ 、As 和 S。鉴于反应用 FeCl_3 作氧化剂,毒砂氧化时释放的 $\text{Fe}(\text{II})$ 不能用于反应速率测定,而溶液中的砷主要来自毒砂氧化时释放的砷,试剂中可能带有的微量砷可作为 C_0 值扣除,所以与测硫酸根的方法相比,用溶液中砷的稳态浓度来计算毒砂的氧化速率比较简单。 $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度对毒砂氧化速率的影响可用下式表示:

$$\frac{d\text{Fe}^{3+}}{dt} = r = k(\text{m}_{\text{Fe}^{3+}})^n \quad (2)$$

将等式(2)的两边取对数,等式(2)变成如下形式:

$$\log r = n \log \text{m}_{\text{Fe}^{3+}} + \log k \quad (3)$$

其中 k 是反应速度常数, n 是 $\text{Fe}(\text{III})$ 的反应级数,因此在 $\log r$ 对 $\log \text{m}_{\text{Fe}^{3+}}$ 的图上出现的是直线, n 和 $\log k$ 分别是直线的斜率和截距。

2.2 毒砂氧化速率

根据表 1 和式(1)计算在 FeCl_3 溶液浓度为 $1 \cdot 10^{-3} \sim 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、反应温度为 45、35、25 和 15℃ 条件下毒砂的氧化速率,再将速率和相应的 FeCl_3 浓度代入等式(3),并做 $\log \text{m}_{\text{Fe}^{3+}} - \log r$ 图(图 2)。由图可知,每个温度时毒砂的氧化速率均随氧化剂浓度增加而升高,相应的函数表达式列于表 2。由表 2 可知,15~45℃ 时直线的斜率在 0.65~0.72 之间,截距在 -4.94~-4.40 之间,这些值在不同温度之间差别不

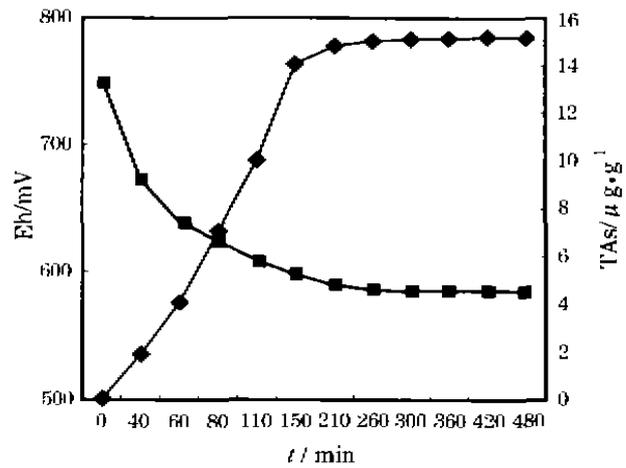


图 1 毒砂氧化过程中总砷和氧化-还原电位的变化

Fig. 1 The variation of total arsenic and redox potential during the oxidation of arsenopyrite

实验条件: 35℃, FeCl_3 浓度 $9.45 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

表 1 全部实验数据

Table 1 Data of all experiments

t ($^{\circ}\text{C}$)	$\log m\text{Fe}^{3+}$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	V ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	m (g)	A ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	pH	$C_s - C_t$ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	As(III)/TAs (%)	$\log r$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
45	-2.94	8.6304	0.7306	0.032	1.8	2.17	54.06	-6.7487
	-3.98	8.0763	0.7984	0.032	1.8	3.01	68.44	-6.674
	-2.98	5.7285	0.3816	0.032	1.8	2.38	44.96	-6.6045
	-3	5.7079	0.4167	0.032	1.8	2.31	61.47	-6.6573
	-3.94	6.0035	0.5919	0.032	1.8	0.71	46.25	-7.3001
	3.96	5.8604	0.7003	0.032	1.8	0.93	58.06	-7.2664
	-4.89	6.024	0.916	0.032	1.8	0.2	75.00	-8.0385
	-4.95	5.9479	0.8414	0.032	1.8	0.21	61.90	-7.9859
35	-4.97	8.6825	0.9026	0.032	1.8	0.22	54.55	-7.8319
	-4.97	7.8176	0.9309	0.032	1.8	0.22	54.55	-7.8909
	-4.92	8.1795	0.8971	0.032	1.8	0.12	75.00	-8.1185
	-3.49	7.792	1.1935	0.032	1.8	0.92	68.48	-7.3789
	-2.99	6.0879	0.7234	0.032	1.8	4.16	69.47	-6.6133
	-3	8.3124	0.6528	0.032	1.8	3.42	64.04	-6.5185
	-4	9.7641	0.6435	0.032	1.8	0.59	55.93	-7.2056
	-2.97	7.7601	0.4445	0.032	1.8	2.69	6.74	-6.4858
25	-3.01	8.1631	0.6152	0.032	1.8	2.56	40.62	-6.6264
	-3.02	9.7563	0.6136	0.032	1.8	2.23	47.08	-6.6078
	-3.97	7.3958	0.5865	0.032	1.8	0.9	60.00	-7.3547
	-4.95	7.7448	0.5955	0.032	1.8	0.138	65.22	-7.9535
	-4.92	6.3504	0.6303	0.032	1.8	0.167	68.85	-7.9316
	-2.97	5.8539	0.4094	0.032	1.8	2.21	47.06	-6.6578
	-3.97	5.6852	0.6063	0.032	1.8	0.58	26.13	-7.422
	-3.98	7.4988	0.5115	0.032	1.8	0.85	63.53	-7.2006
15	-4.96	6.1469	0.8664	0.032	1.8	0.16	63.19	-8.1025
	-2.95	6.5207	0.634	0.032	1.8	1.66	7.27	-6.9252
	-2.99	6.8508	0.5917	0.032	1.8	1.77	1.14	-6.8459
	-3.95	5.7524	0.945	0.032	1.8	0.75	45.20	-7.498
	-3.98	5.991	0.8828	0.032	1.8	0.72	30.61	-7.4686
	-4.92	5.916	0.9795	0.032	1.8	0.17	76.47	-8.146
	-4.98	5.7238	0.9361	0.032	1.8	0.15	80.00	-8.1951

大,尤其在 25~45 $^{\circ}\text{C}$ 之间差别更小;氧化速率与温度之间不是简单的正相关关系,在 15~35 $^{\circ}\text{C}$ 之间,毒砂氧化速率随温度升高而增加,但 45 $^{\circ}\text{C}$ 时的氧化作用显得有些复杂,在氧化剂浓度低时,25 $^{\circ}\text{C}$ 时的氧化速率几乎与 45 $^{\circ}\text{C}$ 的重合,而当氧化剂浓度升高时,25 $^{\circ}\text{C}$ 时的氧化速率反而超过 45 $^{\circ}\text{C}$ 的。根据阿累尼乌斯的反应比速方程 $\ln k = -E/RT + \ln A$ (式中 k 是反应速率常数, E 是反应的活化能, A 是积分常数),如果活化能不随温度而变,对 $\log k$ 和 $1/T$ 作图应是一直线,但对本实验中所获得的 $\log k$ 和相应的温度作图,获得如图 3 所示的抛物线。从曲线变化趋势判断,35 $^{\circ}\text{C}$ 时毒砂氧化的速率常数最高,而高于或低于 35 $^{\circ}\text{C}$ 时毒砂氧化的速率常数降低。由于图 2 的反应速率与图 3 的反应速率常数随温度的变化趋势一致,推测图 2 中 45 $^{\circ}\text{C}$ 时毒砂氧化速率降低或者与反应活化能升高有关(本文未对反应机理做详细研究),或者存在着能阻

表 2 图 2 函数表达式

Table 2 Functional expression of Fig. 2

$t/^{\circ}\text{C}$	$y =$	$R^2 =$
45	$0.6823x - 4.6315$	0.989
35	$0.7188x - 4.4002$	0.973
25	$0.7023x - 4.5278$	0.9841
15	$0.648x - 4.9449$	0.9941

止氧化作用的副反应,因为实验是在酸性和 Eh 值在 500 mv 左右条件下进行,溶液中可能有 $As_2O_3^{1b}$ 覆盖在毒砂表面,从而降低毒砂表面产物的扩散作用而影响毒砂的氧化速率。然而在 $2 \sim 3\tau$ 之间溶液中砷的分析结果变化不大,说明即使有 As_2O_3 存在也不会对毒砂氧化速率产生很大影响。要弄清其真正原因还需做更多的工作。

2.3 反应溶液中砷的价态测定

在混合流反应器内溶解组分通常要停留一个 τ ,因此对于有较大反应速率的组分价态不容易被正确测定。 $As(III)$ 在 $FeCl_3$ 溶液中的氧化速率较快,图 4 展示了 $35^\circ C$ 时浓度为 $3.57 \mu g \cdot g^{-1}$ 的 $As(III)$ 在 $0.907 \cdot 10^{-3} mol \cdot kg^{-1}$ $FeCl_3$ 溶液中的反应动力学。在 7.15 h 内约有 93% 的 $As(III)$ 被氧化成 $As(V)$ 。测定毒砂氧化速率的实验一般要进行 6~7 小时,因此所测的溶液中包含了 $As(III)$ 和 $As(V)$ 。然而反应后毒砂的 XPS 测试显示出,毒砂矿物最外层上砷的种类取决于氧化剂的浓度,当 $FeCl_3$ 溶液浓度小于 $1 \cdot 10^{-3} mol \cdot kg^{-1}$ 时,毒砂矿物最外层上只有 $As(III)$ 存在。通常,酸性溶液中 $FeCl_3$ 浓度很少能超过 $1 \cdot 10^{-3} mol \cdot kg^{-1}$ 。如果将固相测试结果与溶液分析结果一起考虑,就可以得到毒砂在 $FeCl_3$ 溶液中氧化时释放的砷种类是 $As(III)$, $As(III)$ 进入溶液后又继续与 $FeCl_3$ 溶液反应最终氧化成 $As(V)$ 的结论。

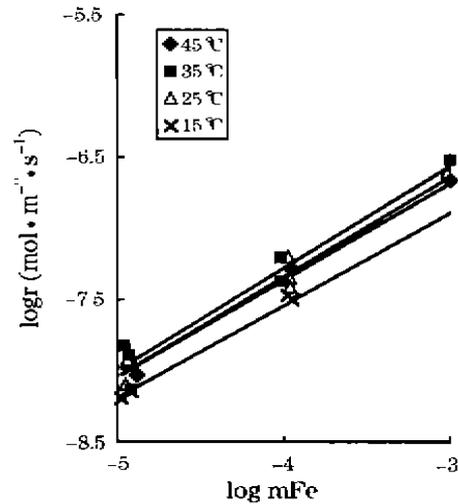


图 2 毒砂在 $FeCl_3$ 溶液中的氧化速率
Fig. 2 The oxidation rate of arsenopyrite in $FeCl_3$ solution

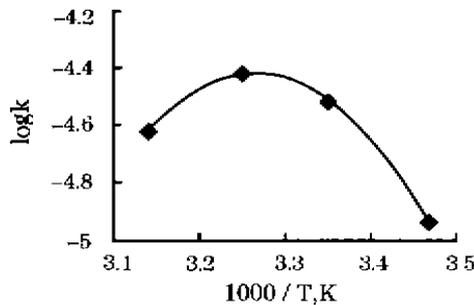


图 3 毒砂与 $FeCl_3$ 溶液反应的阿累尼乌斯图
Fig. 3 Arrhenius plot for reaction of $FeCl_3$ solution with arsenopyrite

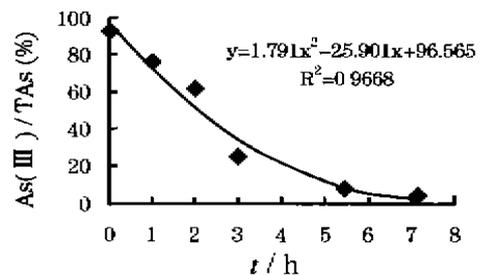


图 4 $FeCl_3$ 溶液中 $As(III)$ 的氧化速率 ($35^\circ C$)
Fig. 4 The oxidation rate of $As(III)$ in $FeCl_3$ solution at $35^\circ C$

2.4 对环境的影响

大量的水化学分析表明,酸性水中 Cl^- 浓度并不高,一般情况下,由 $FeCl_3$ 溶液直接氧化毒砂释放的砷来影响水体质量的可能性不大。但如果一个含高浓度砷的酸性矿坑水与一个富含 Cl^- 的地表水相遇, Cl^- 将与酸性水中铁离子结合成氧化能力大于 $Fe_2(SO_4)_3$ 的 $FeCl_3$, $As(III)$ 将在较短的时间内氧化成 $As(V)$,从而降低了溶液中 $As(III)$ 的比例,这个变化非常重要,因为水体中 $As(III)$ 的毒性是 $As(V)$ 的 60 倍。当然,如果特殊的地质条件下确实产生高浓度的 $FeCl_3$ 溶液,根据本实验所得的反应速率计算, $25^\circ C$ 时 $1 m^2$ 表面积的毒砂在 24 小时内与浓度为 $1.07 \cdot 10^{-4} mol \cdot kg^{-1}$ 的 $FeCl_3$ 溶液反应将向周围水体中释放 $290 mg \cdot d^{-1} \cdot m^{-2}$ 砷,尽管大部分砷以 $As(V)$ 存在,但毕竟砷是一个有毒元素,其危害也是不可估量的。

3 结 论

(1) 酸性溶液中毒砂能被 FeCl_3 溶液氧化溶解, 且毒砂氧化作用随 FeCl_3 溶液浓度和反应温度升高而加速, 45°C 时毒砂的反应反而降低的现象有待进一步研究。

(2) 毒砂氧化释放的砷的价态与氧化剂浓度有关, 通常, 酸性溶液中 FeCl_3 浓度小于 $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 这就意味着毒砂氧化将释放 $\text{As}(\text{III})$, 然而 $\text{As}(\text{III})$ 又能被 FeCl_3 溶液很快氧化成 $\text{As}(\text{V})$ 。因此毒砂被 FeCl_3 溶液氧化对周围水体产生的影响表现在砷的总量而不是砷的价态上。

参考文献:

- [1] Nesbitt H W, Muir I J and Pratt A R. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(9): 1773~1786
- [2] Rumsdtt J D, Cherniak J A and Gagen P M. Rates of reaction of galena sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with $\text{Fe}(\text{III})$ in acidic solutions[J]. *American Chemical Society*, 1994, *Environmental Geochemistry of Sulfide oxidation*, 3~13.
- [3] 郁云妹, 朱咏娟, 高振敏. 酸性溶液中毒砂氧化作用动力学实验 1 实验方法及部分结果[J]. *矿物学报*, 2000, 20(4): 390~395.
- [4] Maruzenko Z. Spectrophotometric determination of elements[M]. chichester: Eng Ellis Horwood, 1976. 643
- [5] 张生, 李统锦, 王联魁. 地球化学动力学反应器原理和速率方程测定[J]. *地质地球化学*, 1997, 1: 53~58
- [6] 斯米尔诺夫著. 硫化矿床氧化带[M]. 陈良, 徐幼先, 孔亮志, 等译. 地质出版社, 1959. 117

An Experimental Study on Dissolution Kinetics of Arsenopyrite under the Condition of Surface Water

YU Yun-mei, ZHU Yong-xuan and GAO Zhen-mun

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The contamination of water by arsenic might result from oxidation of arsenopyrite. In this paper, the oxidation and dissolution process of arsenopyrite was run under the action of acidic surface water in the temperature range of $15 \sim 45^\circ\text{C}$ by using the mixed-flow reactor. The results show that the oxidation process of arsenopyrite is speeded up with increasing concentration of FeCl_3 solution and rising temperature of reaction within the temperature range of $15 \sim 35^\circ\text{C}$, whereas the reaction rate of arsenopyrite is reduced at 45°C , and that the arsenic released from the reaction of arsenopyrite with FeCl_3 acidic solutions whose concentration is lower than $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ is in the form of $\text{As}(\text{III})$, which is likely to be soon oxidized into $\text{As}(\text{V})$ in the FeCl_3 acidic solution.

Key word: arsenopyrite; oxidation; influence