

尾矿砂颗粒表面特征与吸附作用的研究

I. 尾矿砂颗粒的表征

栾兆坤 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要

本文采用多种仪器和化学分析方法对酸性矿山废水污染河流中的细微尾矿砂颗粒的物理化学特性, 如矿物组成、化学成份、粒径分布及比表面积等进行了表征。同时实验研究了尾矿砂颗粒表面特性, 计算求解了颗粒表面双电层结构中的表面电荷密度 σ_0 , 表面总吸附位 N_s , pH_{zpc} 和 pH_{icp} 。最后, 应用表面络合三层模式计算求取了尾矿砂颗粒表面固有常数 K_{int}^{int} , K_{int}^{ext} 及表面络合稳定常数 K_{Ni}^{int} 和 K_{Ni}^{ext} 。

关键词: 尾矿砂, 表面特征, 吸附作用。

矿山开采过程中经常会产生大量的酸性矿山废水, 这些酸性矿山废水中含有高浓度的重金属污染物。因此, 排入到天然水体中的酸性矿山废水, 将会给水生态系统造成严重的重金属污染效应。另外, 选矿过程中经常产生含有大量细微尾矿砂颗粒的碱性废水。在酸、碱废水混合过程中, 悬浮尾矿砂颗粒作为吸附剂或作为水合金属氧化物的载体, 能够吸附各种重金属污染物^[1-5]。

天然水体中各种悬浮颗粒物在水力迁移过程中与微量金属污染物的结合和吸附作用已有大量的研究^[2]。已证实, 悬浮颗粒物的吸附作用对控制污染水体中重金属的形态分布、迁移转化及其归宿都起到了十分重要的作用。各种悬浮颗粒物对微量金属的吸附能力往往取决于颗粒表面的结构特征、粒径、比表面积、表面双电层结构特征以及表面活性吸附位等等^[3]。表面络合模式常被用来推算固/液界面间的表面特征及吸附能力^[4]。但目前大多数研究只限于纯氧化物的固体颗粒体系, 对于象粘土矿物这类天然悬浮沉积颗粒和尾矿砂颗粒表面的研究还较少^[3-5]。

为了更好地评估悬浮尾矿砂颗粒表面对重金属污染物的吸附能力, 为酸性矿山废水污染河流的化学平衡及动力学模式研究、以及模拟实验研究提供必要的基础数据。本文对细微尾矿砂颗粒的表面特征进行较详细的鉴定, 并应用表面络合模式计算式对颗粒表面解离特性和表面固有常数进行了研究探讨。

实 验 部 份

现场采集的铜矿尾矿砂颗粒经水力筛分处理, 除去其中大于 $50\mu\text{m}$ 的颗粒, 然后除去离子水浸泡24h, 浸出附着在颗粒表面及孔隙水中的碱水, 再风干后进行颗粒表征。

所采用颗粒表征的方法有: 用X-荧光衍射仪和X-衍射仪分析尾矿砂颗粒化学组份

和矿物组成;用FTS-15C型傅立叶红外光谱仪分析尾矿砂颗粒化学结构特征;用Coulter粒子计数器测定颗粒粒径分布及大小;用BET氮吸附法测定颗粒比表面积;协和光学 ζ 电位仪测定不同离子强度的尾矿砂悬浊液颗粒电泳特征,并计算颗粒的 ζ 电位-pH关系。

尾矿砂颗粒表面电荷密度(σ_0)和颗粒表面总吸附位(N_s)是在一定量的尾矿砂悬浊液(不同离子强度条件下)加入过量的 HNO_3 (0.1mol/l HNO_3 , 50ml/g 尾矿砂),在反应平衡后用665-Dosmat自动精密电位滴定仪以一定浓度的碱进行反滴定,并以空白样滴定值做对照。根据实际所消耗的酸及碱量,应用表面络合反应计量式计算颗粒表面电荷密度和总吸附位^[4],并相应推算出表面固有酸度常数及表面络合稳定常数。实验所用的尾矿砂悬浊液均是在恒定离子强度下进行。溶液离子强度分别为 10^{-1} — 10^{-4} mol/l NaNO_3 电解质。

结 果 与 讨 论

1. 尾矿砂颗粒的物理化学特征

尾矿砂颗粒的主要化学成份列于表1。由表1可见,尾矿砂颗粒的主要化学成份为 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , S, Ca, Mg等。X-衍射仪分析表明,尾矿砂颗粒主要矿物组成

表 1 尾矿砂颗粒的主要化学成份

Table 1 Main chemical composition of ore tailing particles

元素	含量 (%)	元素	含量 (%)	元素	含量 (%)
SiO_2	50.2—65.8	TiO_2	0.68	Mg	1.1—1.5
Al_2O_3	13.8—15.6	S	1.1—1.6	Cu	0.04—0.06
Fe_2O_3	3.3—4.5	Ca	1.21—1.70	Pb	0.01—0.2

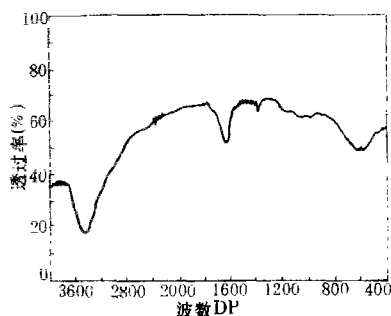


图 1 尾矿砂颗粒的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of ore tailing particles

为: α -石英砂、云母、绿泥石、蒙脱石和高岭石等,其中石英砂含量约为50—66%。红外光谱仪分析表明(图1),除了 SiO_2 矿物特征峰(1100 — 1200cm^{-1})外,还存在多种粘土矿物结构的特征峰,这与X-衍射分析结果是一致的。在这些矿物结构特征峰中,矿物的铝硅羟基键的吸收强度十分明显(3450 — 3700cm^{-1}),尤其是表面羟基键(3696cm^{-1})。说明尾矿砂颗粒表面具有较强的化学吸附活性。

以Coulter粒子计数器对 $50\mu\text{m}$ 以下尾矿砂颗粒进行粒径分布范围的测定结果列于表2。由表2可见, $2.74\mu\text{m}$ 以下的微细颗粒个数微分分布约为40%。 $4.35\mu\text{m}$ 以下细颗粒个数微分分布约占78.81%,但其重量微分分布却只占17.17%。而 $10\mu\text{m}$ 以上颗粒个数微分分布仅为2.93%,但其重量微分分布却高达54.82%。这与尾矿砂颗粒的 SiO_2 含量(50—66%)大致是相同的。这些结果表明,在 $10\mu\text{m}$ 以下颗粒中, $5\mu\text{m}$ 以下的微细颗粒个数高

表 2 尾矿砂颗粒粒径分布 (<50 μm)

Table 2 Particle number distribution for ore tailing particles

粒径(μm)	个数	个数微分分布 (%)	重量微分分布 (%)	粒径(μm)	个数	个数微分分布 (%)	重量微分分布 (%)
2.74	19477	33.94	4.41	5.48	4841	5.71	8.08
3.45	12266	24.53	5.69	6.9—8.70	4277	8.56	19.93
4.35	7670	15.34	7.07	10—35	1462	2.39	54.82

达80%以上。这部分颗粒主要是由各种粘土矿物和铁、铝氧化物组成。因此,尾矿砂颗粒在天然水体中再悬浮、水力迁移以及对各种重金属离子的吸附作用主要取决于这些细微颗粒物。10 μm 以上颗粒主要是由石英砂颗粒组成,其吸附能力可能相当弱。

以先加入过量酸再进行碱滴定1,2,3g/l尾矿砂悬浊液,求得尾矿砂颗粒表面总吸附位(N_s)分别为 3.92×10^{-4} , 3.84×10^{-4} , 和 $3.80 \times 10^{-4} \text{mol/g}$,即随悬浊液中颗粒浓度增加而表面总吸附位略有降低。这显然是由于颗粒浓度增加而增大了颗粒间的相互碰撞和聚集效应,从而导致吸附的 H^+ 减少。以BET氮吸附法实测尾矿砂颗粒比表面积为 $4.9 \text{m}^2/\text{g}$,根据颗粒表面总吸附位(N_s)和比表面积(A)来推算颗粒表面吸附密度。则最大表面吸附密度为 $7.75 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$,估算表面电荷密度 σ_0 为 7.48C/m^2 ($\sigma_0 = FN_s/A$, $F = 9.65 \times 10^{-4} \text{C/mol}$)。Powden^[6]等指出,大于 10^{-5}mol/m^2 (电荷/22 $\text{\AA}$)的矿物颗粒表面电荷密度是不真实的,因为在这种情况下,颗粒表面电荷的中心距相隔将小于5 $\text{\AA}$,会导致侧面库仑作用力加强,理论上推算的表面电荷密度极限值为 0.965C/m^2 (C为静电单位,库仑)。因此,以实测的比表面积所推算的 σ_0 值过高,说明用BET法实测比表面积偏低。这一方面可能是尾矿砂颗粒中10 μm 以上重组份石英砂颗粒对测定值贡献过高(占其重量50%以上),另一方面由于受碱性水浸泡,尾矿砂颗粒部分表面活性吸附位已被OH占据而导致氮吸附量减少。Brown等^[7]对粒径在4—74 μm 的石英砂和长石组份的天然沉积物用过氧化氢处理后,用1,10-邻菲罗啉吸附法测定颗粒比表面积为 $72.2 \text{m}^2/\text{g}$ 。

由于尾矿砂颗粒矿物组成较为复杂,并含有相当数量的石英砂重组份,因此颗粒比表面积估计不会过高。根据表面电荷密度(σ_0)的理论极限值推算颗粒比表面积大致在35—40 m^2/g ,计算的 σ_0 为 $1.24—0.94 \text{C/m}^2$,此值大致接近理论极限值,而且也基本符合于粘土矿物所具有的比表面积范围。

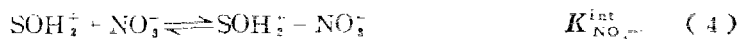
2. 颗粒表面离子化作用及双电层特征

一般,氧化物和矿物颗粒表面存在离子化官能团,因而决定了颗粒表面所固有的化学和静电性质。在水介质中,颗粒表面具有离子化趋势。根据表面络合配位化学观^[8,9],颗粒的表面电荷主要产生于这些表面离子化官能团的酸碱解离,因而与溶液pH相关,而颗粒表面的吸附作用可以被看作为阴阳离子与表面官能团之间的结合同时释放 H^+ 或 OH^- 的表面络合反应。

根据表面络合三层模式^[5,10],对于在以 NaNO_3 电解质为背景的水介质中,尾矿砂颗粒表面的解离反应可表示为:



这里, SOH_2^+ , SOH , SO^- 为颗粒表面羟基基团, H^+ 为表面解离的 H^+ 。在 NaNO_3 电解质溶液中, Na^+ 和 NO_3^- 的表面络合反应为:



这里, $K_{\text{a1}}^{\text{int}}$, $K_{\text{a2}}^{\text{int}}$, $K_{\text{Na}^+}^{\text{int}}$, $K_{\text{NO}_3^-}^{\text{int}}$ 等为表面反应平衡常数。在颗粒/水界面的双电层

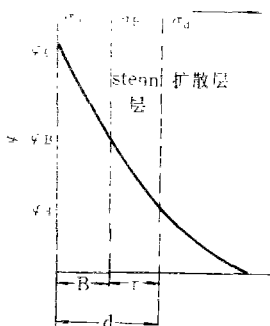


图2 颗粒/水界面的双电层结构模型^[5]

Fig.2 Schematic representation of the charge distribution and potential decay in the electrical double layer at the solid/aqueous electrolyte interface

结构(图2)中颗粒表面固有酸度常数 K_i^{int} 与 Boltzmann 分布的体积溶液浓度有关, 即 K_i^{int} 应为上述表面平衡反应常数乘以一静电项^[9]。

$$K_i^{\text{int}} = K^{\text{int}} \exp\left(\frac{-e\psi_i}{KT}\right) \quad (5)$$

式中, e 为基本电荷, K 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, ψ_i 为双电层中平面电势。一般, 颗粒表面解离反应发生在双电层中固定层平面 ψ_0 处, 而表面络合反应则发生在双电层中 Stern 层平面 ψ_B 处。

根据上述各平衡反应和平衡常数可计算求解各反应物的浓度, 例如:

$$[\text{SOH}_2^+] = [\text{SOH}][\text{H}^+] \exp\left(\frac{-e\psi_0}{KT}\right) / K_{\text{a1}}^{\text{int}} \quad (6)$$

$$[\text{SOH}] = [\text{SO}^-][\text{H}^+] \exp\left(\frac{-e\psi_B}{KT}\right) / K_{\text{a2}}^{\text{int}} \quad (7)$$

表面电荷密度 σ_0 代表了颗粒表面发生的所有解离和络合反应时消耗或释放的净质子数:

$$\sigma_0 = B([\text{SOH}_2^+] + [\text{SO}_2^+\text{NO}_3^-] - [\text{SO}^-] - [\text{SO}^- - \text{Na}^+]) \quad (8)$$

发生表面专属吸附反应时的表面电荷密度 (σ_B):

$$\sigma_B = B([\text{SO}^- - \text{Na}^+] - [\text{SOH}_2^+\text{NO}_3^-]) \quad (9)$$

$$B = 10^6 F/A \quad (10)$$

式中, A 为颗粒比表面积 (m^2/l 或 cm^2/l), F 为 Faraday 常数。根据 Gouy-Chapman 扩散双电层理论, 扩散层的电荷密度 (σ_d) 为:

$$\sigma_d = -11.74 C^{1/2} \sinh\left(\frac{Ze\varphi_d}{zKT}\right) \quad (11)$$

这里, C 为离子强度。根据电中性条件, 有,

$$\sigma_0 + \sigma_B + \sigma_d = 0 \quad (12)$$

根据平板层电容原理, 双电层结构中的电位降 φ 与电荷密度 σ 之间的关系为:

$$\varphi_0 - \varphi_B = \sigma_0 / C_1 \quad (13)$$

$$\varphi_B - \varphi_d = -\sigma_B / C_2 \quad (14)$$

式中, C_1 和 C_2 分别为Stern层的内层和外层电容。

尾矿砂颗粒表面饱和吸附位 (N_s) 为:

$$N_s = B([\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}_2^+\text{NO}_3^-] + [\text{SOH}] + [\text{SO}^-] + [\text{SO}^-\text{Na}^+]) \quad (15)$$

上述式(1)~(15)构成了尾矿砂颗粒表面络合模式的整个计算体系, 只要求解颗粒表面固有常数 K_{a1}^{int} , K_{a2}^{int} , $K_{\text{Na}^+}^{\text{int}}$, $K_{\text{NO}_3^-}^{\text{int}}$ 及 C_1 , C_2 , N_s , 就可应用MIMEQL的化学平衡模式计算程序进行各种条件的表面络合反应计算^[5]。

3. 表面固有常数值的求解

3.1 表面电荷密度 σ_0 和 pH_{zpc}

为求解颗粒表面固有常数, 首先应根据酸碱滴定实验结果计算出颗粒表面电荷密度 σ_0 (mol/g 或 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 和 σ_0 为零时的 pH_{zpc} 。根据质子平衡条件, 表面电荷密度 σ_0 为:

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= \Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-} = C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \\ &= F(C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/A \end{aligned} \quad (16)$$

式中, Γ_{H^+} 和 Γ_{OH^-} 分别为酸碱滴定过程中颗粒表面所吸附的 H^+ 和 OH^- , C_a 和 C_b 分别为加入的酸碱当量浓度, $[\text{OH}^-]$ 和 $[\text{H}^+]$ 分别为颗粒悬浊液中平衡的 OH^- 和 H^+ 离子浓度。 F 为Faraday常数, A 为颗粒比表面积。式(16)表达了尾矿砂颗粒悬浊液中的质子平衡关系, 即颗粒表面的总质子量等于加入的酸或碱的消耗量减去悬浊液中的总质子量。

图3是根据在不同离子强度的尾矿砂悬浊液的酸或碱的电位滴定结果计算的表面电荷密度-pH关系曲线, 单位为 mol/g 。若乘以 F/A 项即为表面电荷密度单位($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)。

由图3可见, 在 $\text{pH}3.7-4.3$ 以上时, 尾矿砂颗粒表面电荷为负电性, 且随 pH 升高趋于更大负值。在 $\text{pH}3.7-4.3$ 以下时, 颗粒表面电荷为弱正电性。一般来说, 粘土矿物所带负电荷均明显大于正电荷。因此, 粘土矿物只有净的负电荷值^[10]。但在尾矿砂颗粒中, 由于存在部分的氧化物颗粒, 因而在低 pH 条件下可能会产生弱正电荷。

pH_{zpc} 是用来表示颗粒表面质子平衡为零时的 pH 值($\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-} = 0$)。它是反映颗粒表面羟基化程度的重要特征参数。以酸或碱滴定结果所获得的不同离子强度条件下的颗粒表面电荷密度 σ_0 交汇于同一 pH 点, 即为表面电荷密度为零时的 pH_{zpc} 。图3表明, 由于尾矿砂颗粒是由多种矿物组份组成的, 因而颗粒表面电荷密度-pH滴定曲线交点并不能完全重合而存在相应的位移。在零电荷时, 三种离子强度的尾矿砂颗粒的零电荷 pH 值大致为 $3.7-4.3$ 之间。而且随溶液的离子强度增大而略有升高。因此, 根据上述滴定曲线推算尾矿砂颗粒表面零电荷时的 pH_{zpc} 为 4.0 ± 0.3 。

3.2 颗粒 ζ 电位和 pH_{icp}

颗粒表面 ζ 电位值是反映颗粒表面双电层的扩散层结构变化的重要特征参数。一般颗粒的 ζ 电位值可通过颗粒电泳实测计算求得。图4表示在不同离子强度的 NaNO_3 电解质溶液中所测定的尾矿砂颗粒 ζ 电位值与 pH 的变化关系。由图4可见, 尾矿砂颗粒的 ζ 电位随 pH 的变化趋势与酸碱滴定所得到的表面电荷密度随 pH 的变化趋势是一致的, 即随 pH 值升高而趋于更负值。然而, 在电泳仪所能观测的 pH 范围($\text{pH}4.0-10.0$), 尾矿砂颗粒 ζ 电位值没有产生变号现象, 均处于负值。只有在强酸 pH 条件下, 负电值才减少而趋于零, 表明尾矿砂颗粒 ζ 电位为零时的导电点 pH_{icp} 低于 pH_{zpc} 。以 ζ 电位-pH关系曲线外推 ζ 电位值为零时的 pH_{icp} , 大约在 $\text{pH}2.5$ 左右, 相当于天然水体中粘土矿物颗粒所具有的 pH_{icp} ^[10]。

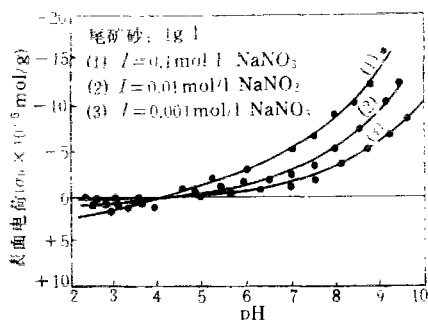


图3 尾矿砂颗粒的 σ_0 随pH的变化
Fig.3 The surface charge(σ_0) of ore tailing particles as a function of pH in NaNO_3 solution

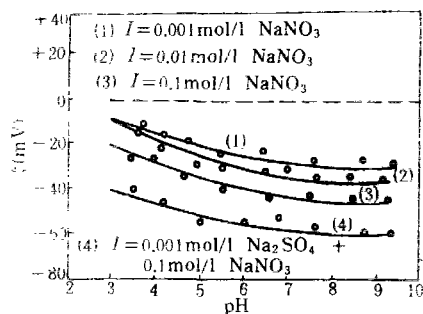


图4 尾矿砂颗粒 ζ 电位随pH的变化
Fig.4 Zeta potential(ζ) of ore tailing particles as a function of pH in NaNO_3 solution

颗粒的 pH_{IcP} 与 pH_{zpc} 在其定义上是有所不同的, pH_{zpc} 代表了颗粒表面电荷密度为零时的pH值, 其相对位置取决于颗粒表面对 H^+ 或 OH^- 的相对亲和力。对于氧化物颗粒, 在没有发生专属吸附作用时, $\text{pH}_{\text{zpc}} = \text{pH}_{\text{IcP}}$ 。然而, 对于主要由粘土矿物组成的尾矿砂颗粒, 由于矿物的同晶置换作用而产生永久性电荷。因此, 在没有发生专属吸附作用时, 尾矿砂颗粒的 pH_{IcP} 相当于颗粒表面的永久性电荷, 而 pH_{zpc} 则相当于颗粒表面可变电荷。

颗粒的 ζ 电位值在一定程度上反映了双电层中扩散层部分的电位降 φ_d 。近年来, 一些研究已将通过扩散层部分的电位降 φ_d 假定等于 ζ 电位^[8], 即 $\zeta = \varphi_d$, 从而可利用上述表面络合反应方程计算颗粒表面 φ_d 与 ζ 电位之间关系, 定量地揭示颗粒 ζ 电位与水质条件的关系^[8]。但实测的 ζ 电位值与理论计算值仍存在一定的差距。由图4可见, 在低离子强度时($<10^{-2} \text{ mol/l NaNO}_3$), 尾矿砂电位值随离子强度增加而略有降低, 似符合于理论推测的 ζ 电位变化趋势。然而实测所得到的表面电荷密度 σ_0 均明显高于根据实测 ζ 电位值得到的 φ_d 值, 尤其在远离等电点pH值时, 相差更大。而在高离子强度条件下($>10^{-3} \text{ mol/l NaNO}_3$), 实测的 ζ 电位值与理论计算值恰恰相反, ζ 电位值则趋于更大负电值。其原因主要可能是由于离子强度增加, 外加电场强度增大, 干扰了测定精度和准确性。另外, 也可能是由于目前理论和实际对Stern吸附层的结构状态了解尚少, 包括对Stern层中吸附离子周围状态, 即电荷分立现象, Stern层内水分子状态即界电性质, 以及滑动界面的实际位置等等^[9, 11]。

在加入 $10^{-3} \text{ mol/l Na}_2\text{SO}_4$ 后, 颗粒的 ζ 电位值趋于更负电值, pH_{IcP} 也趋于更低pH值, 外推曲线至零电点时大致在 $\text{pH} < 2.0$, 这与许多研究和理论推算的结果是一致的^[12, 13], 主要是由于 SO_4^{2-} 阴离子与表面羟基基团络合形成更大负电性表面络合物, 如 $\text{SOH}_2^+ - \text{SO}_4\text{H}^-$ 等, 中和了表面电荷密度 σ_0 , 从而降低了扩散层平衡离子的电荷密度 σ_d 。

3.3 表面固有常数的求解

已知颗粒表面电荷密度(σ_0)和 pH_{zpc} , 以及颗粒表面总吸附位(N_s), 则可应用上述

表面络合反应求解颗粒表面固有常数。例如, 颗粒表面离子化程度 α 可表示为^[12]:

$$\alpha_{\pm} = \pm \sigma_0 / N_s \quad (17)$$

即颗粒表面电荷密度 σ_0 与颗粒表面总吸附位 N_s 之比, 对于尾矿砂颗粒表面电荷密度 σ_0 为负时:

$$\alpha_- = -\sigma_0 / N_s \quad (18)$$

从方程 (6) 得到:

$$K_{a2}^{\text{int}} = \frac{[\text{SO}^-][\text{H}^+]}{[\text{SOH}]} \exp(-e\varphi_0/KT) = Q_{a2} \exp(-e\varphi_0/KT) \quad (19)$$

这里, Q_{a2} 是由容积浓度计算的表观酸度常数。结合方程 (9), (15), (18) 和 (19), 并以负对数形式整理后得到:

$$\text{p}K_{a2}^{\text{int}} = \text{pH} - \lg\left(\frac{\alpha_-}{1-\alpha_-}\right) + e\varphi_0/2.3KT \quad (20)$$

同样, 对于表面电荷为正时,

$$\alpha_+ = +\sigma_0 / N_s \quad (21)$$

$$\text{p}K_{a1}^{\text{int}} = \text{pH} + \lg\left(\frac{\alpha_+}{1-\alpha_+}\right) + e\varphi_0/2.3KT \quad (22)$$

以 $\text{p}Q_{a1} = \text{pH} + \lg(\alpha_+ / 1 - \alpha_+)$ 或 $\text{p}Q_{a2} = \text{pH} - \lg(\alpha_- / 1 - \alpha_-)$ 对 α_+ 或 α_- 作图, 并将曲线外推至 $\alpha_{\pm} = 0$ 时, 即为颗粒表面固有常数 $\text{p}K_{a1}^{\text{int}}$ 和 $\text{p}K_{a2}^{\text{int}}$ 。然而, 表面固有常数取决于溶液中的电解质浓度和类型, 因此, 上述所求解的表面固有常数只是条件常数, 仅适于特定电解质溶液体系。根据 Davis 等^[13]的研究结果, 在不同浓度的 NaNO_3 电解质溶液中, 尾矿砂颗粒的表面络合稳定常数 $\text{p}K_{\text{Na}^+}^{\text{int}}$ 或 $\text{p}K_{\text{NO}_3^-}^{\text{int}}$ 应分别为上述酸、碱常数项加上或减去溶液中的平衡浓度 $[\text{Na}^+]$ 或 $[\text{NO}_3^-]$, 即:

$$\begin{aligned} \text{p}K_{\text{Na}^+}^{\text{int}} &= \text{pH} - \lg\left(\frac{\alpha_-}{1-\alpha_-}\right) + \lg[\text{Na}^+] \\ &\quad + (e\varphi_0 - e\varphi_B)/2.3KT \end{aligned} \quad (23)$$

当 $\sigma_0 = 0$ 时, $\varphi_0 = \varphi_B$, 则:

$$\text{p}K_{\text{Na}^+}^{\text{int}} = \text{pH} - \lg\left(\frac{\alpha_-}{1-\alpha_-}\right) + \lg[\text{Na}^+] \quad (24)$$

同样, 对于 $\text{p}K_{\text{NO}_3^-}^{\text{int}}$ 有:

$$\text{p}K_{\text{NO}_3^-}^{\text{int}} = \text{pH} + \lg\left(\frac{\alpha_+}{1-\alpha_+}\right) + \lg[\text{NO}_3^-] \quad (25)$$

应用上述方程 (20), (22), (24) 和 (25), 可分别求解表面固有常数 $\text{p}K_{a1}^{\text{int}}$, $\text{p}K_{a2}^{\text{int}}$ 和表面络合稳定常数 $\text{p}K_{\text{Na}^+}^{\text{int}}$ 和 $\text{p}K_{\text{NO}_3^-}^{\text{int}}$ 。图 5 为应用上述各方程计算并外推至零电荷时所获得的尾矿砂颗粒表面固有常数 $\text{p}K_{a1}^{\text{int}}$, $\text{p}K_{a2}^{\text{int}}$ 和表面络合稳定常数 $\text{p}K_{\text{Na}^+}^{\text{int}}$, $\text{p}K_{\text{NO}_3^-}^{\text{int}}$ 。

表 3 概括了上述实验所获得的尾矿砂颗粒的表面络合反应基本参数。这些参数为进一步深入研究和讨论尾矿砂颗粒在酸性矿山废水污染河流中的迁移和再悬浮作用, 凝聚与吸附作用, 以及有关表面络合模式的计算机模拟计算提供了必要的数据基础。

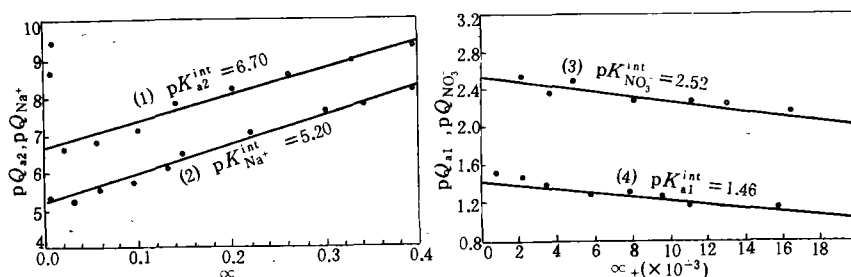


图 5 尾矿砂表面固有常数 pK_{A1}^{int} , pK_{A2}^{int} 和表面络合稳定常数 pK_{Na+}^{int} , $pK_{NO_3-}^{int}$
 Fig.5 pQ_{A2} , pQ_{A1} and pQ_{Na+} , pQ_{NO_3-} Values as a function of fractional ionization for ore tailing particles in $NaNO_3$ solution

表 3 尾矿砂颗粒表面络合反应的基本参数

Table 3 Surface complexation parameters for ore tailing particles

研究体系	表面积 (m^2/g)	N_s (mol/g)	pK_{A1}^{int}	pK_{A2}^{int}	pK_{Na+}^{int}	$pK_{NO_3-}^{int}$	pH_{zpc}
尾矿砂/ $NaNO_3$	35~40	3.85×10^{-4}	1.46	6.70	5.20	2.52	4.0 ± 0.3

结 语

本文采用多种仪器和化学实验方法,对酸性矿山废水污染河流中的尾矿砂颗粒的物理化学特征及其表面特性进行了较详细的研究。结果表明,尾矿砂颗粒主要是由各种矿物颗粒组成,其中石英砂颗粒粒径大而个数含量较低,这部分重组份颗粒在其水力迁移过程中趋于迅速沉积而不易再悬浮,而且表面吸附能力也较低。而细微的各种粘土矿物个数含量占95%以上,是水力迁移和再悬浮作用、以及凝聚与吸附的主要活性组份。以酸碱滴定和电泳测定等实验研究并求解了尾矿砂颗粒表面电荷密度、表面总吸附位、 pH_{zpc} 和 pH_{icp} 。根据这些基本数据,应用表面络合三层模式计量学关系求解了尾矿砂颗粒表面固有常数 pK_{A1}^{int} , pK_{A2}^{int} , pK_{Na+}^{int} 和 $pK_{NO_3-}^{int}$ 。这些研究结果为进一步深入研究尾矿砂颗粒的迁移、凝聚、吸附,以及模式计算提供了必要的数据库。

本文颗粒粒径测定由曹福苍同志进行,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Luan Z K, Tang H X et al., 1992, Chemical Process of Acid Mine Drainage in the Aquatic System of Copper mine Area. *J. Environmental Sciences(China)*, 4(3):42-48
- [2] Tang H X, Xue H B, 1983. The Model of Aquatic Suspended Sediments as a Multicomponent Adsorbent to Heavy Metals, Proc. Intern. Conf. on Heavy Metals in the Environment, V. Z. p884-887, Heidelberg
- [3] James R O, Machaughton M G, 1977. The Adsorption of Aqueous Heavy Metals on Inorganic Minerals. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 41:1549-1555
- [4] Hohl H, Stumm W, 1976. Interaction of Pb with Hydrate- Al_2O_3 . *J. Colloid and Inter. Sci.*,

55:469

- [5] Davis T A, Leckie J U, 1978. Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface, II. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions. *J. Colloid and Inter. Sci.*, 67:90—97
- [6] Bowden J W et al., 1977. Ionic Adsorption on Variable Charge Mineral Surface, Theoretical Charge Development and Titration Curves. *Aust. J. Soil Res.*, 15:121—136
- [7] Brown D W, 1979, In "Chemical Modeling in Aqueous Systems", p 237—245, Ed. Jenne, E. A ACS. Symposium Series 93, American Chem. Society, Washington
- [8] Stumm W. Morgan J J, 1981. Aquatic Chemistry, U. S. A. John. Wiley & Sons
- [9] 王志石, 1988. 天然水颗粒电动电位的化学模型. 环境科学学报, 8(2):156—163
- [10] Davis J A et al., 1978. Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface, I. Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes, *J. Colloid and Inter. Sci.*, 63:480—498
- [11] 熊毅等, 1985. 土壤胶体研究方法. 科学出版社
- [12] James R O, 1978. Computer Simulation of the Conductometric and Potentiometric Titrations of the Surface Groups on Ionizable Latexes, *J. Colloid and Inter. Sci.*, 65:331—342
- [13] Davis J A, Leckie J U, 1980. Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface, III. Adsorption of Anions. *J. Colloid and Inter. Sci.*, 74:32—41

STUDY ON SURFACE PROPERTIES OF ORE TAILING PARTICLES AND ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS

I. Surface properties of ore tailing particles

Luan Zhaokun Tang Hongxiao

(Research Center for Eco-Environmental Sciences,
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

Fine-grained ore tailing particles represent a large fraction of substances transported in Dawu-Lo An river contained with acid mine drainage and alkaline waste water from the floatation plant. These particles are also responsible for the transport of many adsorbed pollutant substances from the acid mine drainage. In the paper, characterizations of physical-chemistry and surface properties of ore tailing particles were studied by various experimental methods. Surface charge, adsorption density, intrinsic ionization and complexation constants of ore tailing particles were determined and calculated by potentiometric titration method and the stoichiometry of surface reactions. These results provide necessary data for the study on the transport process and adsorption of heavy metals by ore tailing particles.

Keywords: ore tailing particles, surface properties, adsorption.