

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2023.07.019

酸性矿山废水中表面钝化技术的研究进展

杨志婷, 字富庭, 张炎, 胡显智

(昆明理工大学理学院应用化学系, 昆明 650500)

摘要:酸性矿山废水(AMD)是最为严重的环境污染之一,主要由黄铁矿氧化引起。AMD的治理主要有末端处理和源头控制两条途径,末端处理技术不能从根本上解决污染问题,因此从源头控制黄铁矿的氧化是治理AMD的根本途径。源头控制技术主要有覆盖法、杀菌法和表面钝化法等,表面钝化法是目前科研工作者的研究热点。在介绍AMD成因的基础上,综述了各种表面钝化技术。重点概述了有机硅烷、载体-微胶囊化、自修复等技术的研究现状,分析了不同方法的优缺点,并针对其不足之处提出了今后的研究方向。为解决黄铁矿氧化问题、实现AMD污染的有效治理提供参考。

关键词:酸性矿山废水;黄铁矿;表面钝化

中图分类号: X75

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2023)07-0147-11

Research Progress of Surface Passivation Technology in Acid Mine Drainage

YANG Zhiting, ZI Futing, ZHANG Yan, HU Xianzhi

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Acid mine drainage (AMD) is one of the most serious environmental pollution, mainly caused by pyrite oxidation. AMD treatment mainly has two ways of end-treatment and source control, end-treatment technology cannot fundamentally solve the problem of pollution, so from the source control of pyrite oxidation is the fundamental way to control AMD. The main source control technologies include covering method, sterilization method and surface passivation method. In this paper, on the basis of introducing the causes of AMD, various surface passivation techniques are reviewed. The research status of organosilane, carrier-microencapsulation, self-healing and other technologies is summarized. The advantages and disadvantages of different methods are analyzed, and the future research direction is proposed in view of their shortcomings. It provides reference for solving the problem of pyrite oxidation and realizing effective control of AMD pollution.

Key words: acid mine drainage; pyrite; surface passivation

黄铁矿是自然界中一种最常见且含量最丰富的金属硫化物尾矿^[1]。当暴露在大气环境下时,这种矿物很容易被氧化,最终导致酸性矿山废水(AMD)污染。AMD是最严重的矿山地质环境问题之一,是一种酸性很强的废水,含有高浓度硫酸盐、重金属

离子,对环境造成了严重的危害,尤其是土壤、水资源和水生生物^[2-3]。AMD排放会使水和土壤受污染,影响水体生态环境,甚至使生态系统崩溃;废水中重金属离子会以食物链方式进入动植物中,最终进入人体对健康造成威胁^[4-6]。因此,为了保护环

收稿日期: 2023-03-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52264031); 云南省基础研究计划项目(202201BE070001-028)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(52264031); Yunnan Fundamental Research Projects(202201BE070001-028)

作者简介: 杨志婷(1998—), 女, 硕士生, 研究方向: 电化学等。

通信作者: 张炎(1987—), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 电化学等。

引用格式: 杨志婷, 字富庭, 张炎, 等. 酸性矿山废水中表面钝化技术的研究进展[J]. 有色金属工程, 2023, 13(7): 147-157.

YANG Zhiting, ZI Futing, ZHANG Yan, et al. Research Progress of Surface Passivation Technology in Acid Mine Drainage[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(7): 147-157.

境,实现可持续发展,我们需要对 AMD 进行治理。大量研究表明,AMD 主要是由黄铁矿氧化引起的,所以常以其作为代表研究^[7]。

针对 AMD 的处理方法可分为源头控制技术和末端处理技术。末端处理属于“先污染,后治理”,最为常见的是用碱性物质进行中和。但存在局限性:1)副产物多、容易产生二次污染;2)AMD 的形成一般持续数百年甚至数千年,在其形成停止前需要永久的处理,成本、管理费用高^[8-9]。因此我们需要寻找更为高效、廉价且环保的处理技术。预防是更具成本效益且更为科学的途径,可从源头阻止 AMD 形成。源头控制技术主要有覆盖隔离、杀菌、表面钝化^[10]。然而,这些方法都有一定的局限性。如覆盖隔离虽然一定程度上阻止黄铁矿与 O₂ 的接触,但无法实现长期效应,需要定期维护,对矿所处地理环境有要求;杀菌法有效期不长,容易受自然环境气候的影响,如雨水淋湿易失效,有些杀菌剂还可能会导致环境污染^[11]。

目前表面钝化是一种很有发展前景的方法,该方法操作简便、成本低、效果显著。本文对近 5 年来黄铁矿的表面钝化技术进行总结,重点对新兴的有机硅烷技术、载体-微胶囊技术、自修复技术进行概述,系统地比较每种方法的优缺点,为 AMD 的治理研究提供理论参考。

1 黄铁矿氧化机制

黄铁矿的氧化主要为生物氧化和化学氧化,生物氧化起决定作用^[12]。生物氧化有直接氧化机制、间接氧化机制和联合作用机制^[13]。其机理如图 1 所示。

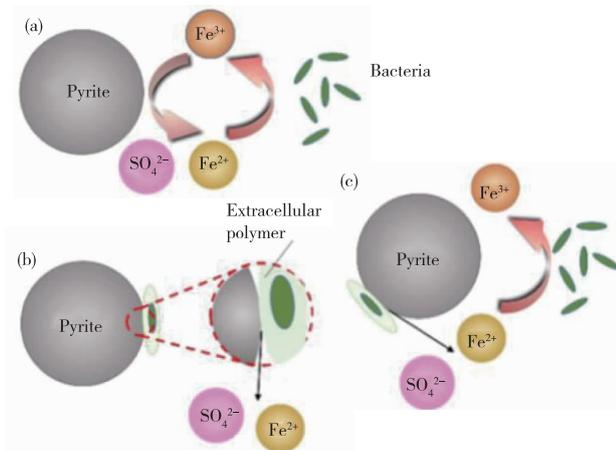


图 1 生物氧化机制:(a)间接;(b)直接;(c)协同^[14]

Fig. 1 Biological oxidation mechanism:
(a) indirect; (b) Directly; (c) Synergy^[14]

化学氧化机制如图 2 所示,其主要反应如下:首先黄铁矿在空气中被氧气氧化,生成 Fe²⁺、SO₄²⁻; Fe²⁺ 继续被氧气氧化为 Fe³⁺;生成的 Fe³⁺ 作为氧化剂在黄铁矿表面还原,产生 H₂SO₄、Fe²⁺。式(3)中的 Fe²⁺ 又可以进行(2)式反应,如此反复循环,最终导致 AMD 形成。

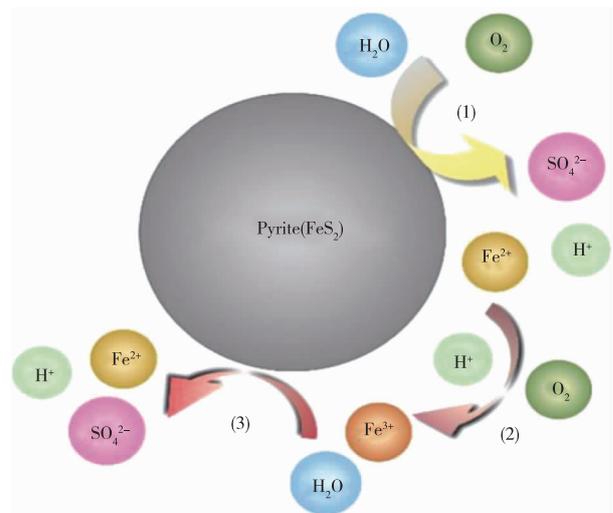
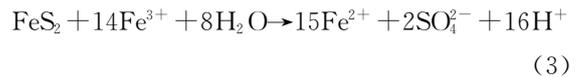


图 2 化学氧化机制^[14]

Fig. 2 Mechanism of chemical oxidation^[14]

基于上述研究可知,O₂、H₂O、微生物是 AMD 形成的基础条件。所以表面钝化从防止氧和水与矿物表面接触、抑制微生物的活性等出发,从而抑制其氧化,最终达到减少或阻止 AMD 形成的目的。

2 表面钝化法研究最新进展

科研人员对大量的无机(磷酸盐^[15]、硅酸盐^[16]、水泥^[17]、骨炭^[18])和有机(腐殖酸^[19]、8-羟基喹啉^[20]、磷脂^[21]、三乙烯四胺^[22]、交联壳聚糖^[23])钝化剂进行了研究。迄今为止已经取得很多进展,但仍存在一些缺陷。如:磷酸盐涂层对多矿物矿山废物和生物氧化无效,会导致水体富营养化^[14];8-羟基喹啉能抑制化学生物氧化,但对水生生物有毒、成本高,且只对新鲜的尾矿有效;腐殖酸虽对环境无污染但在低 pH 环境中可能无效^[24]。单纯的无机钝化剂或有机钝化剂均存在各种各样的问题,因此寻找同时具备二者优势或其他钝化效果更好且生态友好的钝化剂是很有必要的。在本节中,讨论了五种表面钝化技术:有机硅烷涂层、生物炭、抗光

腐蚀涂层、载体微胶囊化和自修复涂层。

2.1 有机硅烷材料

有机硅烷同时具有无机基团和有机基团,其化学结构可以用 $Y-R-SiX_3$ 表示, X 是水解性基团。无机部分赋予更优异的耐用性和附着力,有机部分有助于增强涂层的柔韧性、抗裂性和相容性,从而提高了防护性能^[25]。因此,有机硅烷材料比纯无机或有机涂料,具备更大优势。硅烷水解液的稳定性和对基材的处理效果会受 X 基团的影响,其中烷氧基硅烷水解产生的醇为中性,比较稳定,所以常使用有机甲氧基硅烷和乙氧基硅烷^[26]。

KHUMMALAI 等^[27]评价了甲基三甲氧基硅烷(MTMOS)、四甲氧基硅烷(TMOS)、四乙氧基硅烷(TEOS)和 N -(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(AAPS)对毒砂氧化的抑制能力。其中 MTMOS 优于其他烷氧基硅烷单体,对生物氧化和化学氧化均有抑制作用。相比原硅酸四乙酯(TEOS),DIAO 等^[28]发现正丙基三甲氧基硅烷(NPS)对黄铁矿化学及生物氧化呈现更好的抵制效果。MTMOS 和 NPS 涂层都证实疏水基团有助于形成疏水无裂纹涂层。余长春^[29]在不同(pH、 Fe^{3+})的模拟环境下,发现聚硅氧烷在黄铁矿表面都有很好的保护效果。在耐雨水冲刷实验中,钝化膜与基底有良好的结合力。欧阳瑜婷^[30]评估了氨丙基三甲氧基硅烷(APS)、乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)和巯丙基三甲氧基硅烷(PropS-SH)对黄铁矿的钝化能力,发现 PropS-SH 涂层效果最好。之后,罗赞^[31]检测了 PropS-SH 抑制黄铁矿生物氧化的能力。在3个月生物浸取实验中,经处理过的黄铁矿其表面氧化亚铁硫杆菌的生长受到明显抑制。

为了使 PropS-SH 对黄铁矿的钝化效果最佳,罗赞等^[32]对制备工艺进行优化。硅烷浓度 10%、溶液 pH 4.0、水解时间 4 h、水解温度 40 °C 为最佳包膜条件。在此条件下,进行4个月的柱状淋滤实验,模拟实际环境下 PropS-SH 对黄铁矿氧化的产酸过程的抑制作用。

通过实验已经证明,PropS-SH 在钝化硫化矿方面有明显的优势,能有效抑制黄铁矿生物、化学氧化。当 PropS-SH 使用量(10%)大时,才能取得较好的钝化效果,成本效益不高;若用量低,则钝化膜较薄、致密度低,会出现一些微裂缝、缺口,导致防护效果降低。为此,研究者通过在 PropS-SH 中添加不同的“填充剂”从而制备出一种复合涂层来提高钝

化膜的性能。

胡鑫^[33]在 PropS-SH 硅醇溶液(3%)中加入纳米 SiO_2 制备了 PS/ SiO_2 (PSS)复合钝化剂。实验数据表明,纳米 SiO_2 的添加增强 PropS-SH 涂层的扩散屏蔽性能、疏水性能和对黄铁矿的覆盖能力,添加量为 2% 时,静态水接触角达到 99.94°。与此同时,在化学和生物浸取实验中,纳米 SiO_2 的添加提高了 PropS-SH 涂层的钝化率(总铁:81.1%、79.8%)。实现在低浓度下达到更好的防护效果的目的。如图3所示,纳米 SiO_2 与 PropS-SH 发生脱水缩合,通过 $Si-O-Si$ 与其交联,从而被封锁在网状的钝化膜中。

还有在 PropS-SH 中添加不同的黏土矿物的改性,如海泡石(SPT)^[34]、羟基磷灰石(HA)^[35]。与这些材料不同的是,李龙钰^[36]除了添加蒙脱石(MMT)还加入了分散剂。实验测试表明分散剂的加入使 1.0PSM 涂层性能再次得到改善:更高腐蚀电位和更低的腐蚀电流密度, R_{ct} 、 R_f 有不同程度的增加;总铁的钝化效率由 85.20% 提高至 92.15%。目前最新的是添加天然多酚类物质单宁酸(TA)对 PropS-SH 进行改性。LI 等^[37]在实验中证实了黄铁矿表面 TA 涂层在酸性条件下也能具有一定的抗化学生物氧化能力。之后 LI 等^[38]为了在温和条件下更好地包覆黄铁矿,将 TA 引入到 PropS-SH 中。TA 形成的苯醌衍生物通过与 PropS-SH 共聚,在黄铁矿表面构建致密的疏水膜。PropS-SH-TA 涂层比单一 TA 涂层具有更好的抗氧化性。

单一成分有机硅烷涂层除了存在钝化膜较薄、致密度低的缺陷,还存在其他问题。有机硅烷涂层的制备,需要用甲醇/乙醇来溶解,且固化温度高。这增加了能耗和成本,不利于实际应用且存在安全风险。

DONG 等^[39]在没有使用甲醇或乙醇作为溶剂的前提下,在水解温度 40 °C、水解 pH 值为 3、水解时间 45 min、钝化剂浓度 8%、冷凝温度 50 °C、冷凝时间 100 min 的条件下,创新地在水环境下稳定合成了甲基三甲氧基硅烷(MTMS)涂层。该涂层对黄铁矿氧化的钝化率达 80%。然而,水性 MTMS 的固化温度仍比较高,为 80 °C。在 2022 年,DONG 等^[40]对方案再次改进,制备了新型有机硅烷钝化剂(MTMS-APS)。3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APS)通过氨基质子化促进硅醇分子与黄铁矿表面羟基的反应并改善 $Si-O-Si$ 键的空间结构,实现在环境温度下形成钝化膜。MTMS-APS 包覆后的黄铁矿其抗

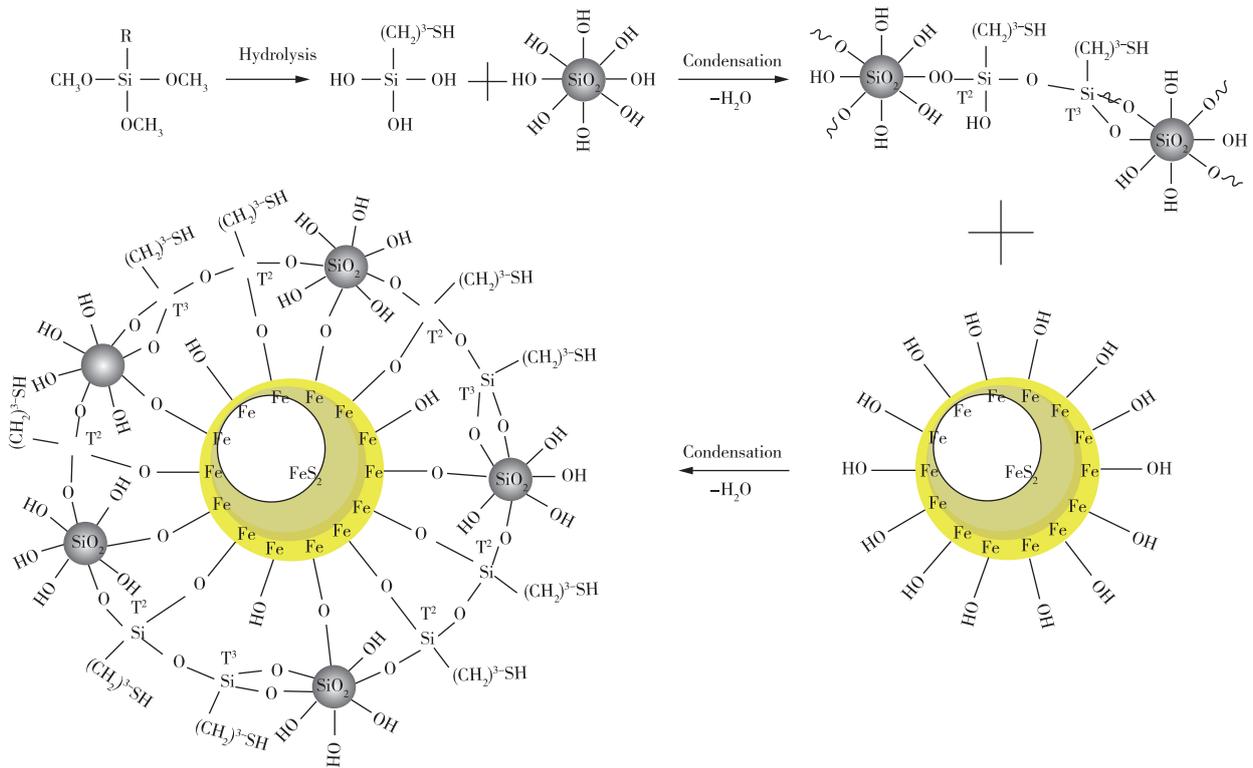


图 3 PS/SiO₂ 涂层抑制黄铁矿氧化的机理^[33]

Fig. 3 Mechanism of inhibiting pyrite oxidation by PS/SiO₂ coating^[33]

氧化性远高于 MTMS 包覆的黄铁矿。与其他有机硅烷涂层相比,不需要很高的固化温度是它显著的优点,这提高了该工艺在实际中能大规模应用的可能性。

总之,有机硅烷比有机/无机类钝化剂存在更大的优势:对酸性环境和温度具有更好的适应性,钝化能力更强。但有机硅烷钝化剂使用甲醇或者乙醇作溶剂、固化温度高及存在裂纹等缺陷也制约其实际应用,这些缺陷是未来的主要研究方向之一。

2.2 生物炭

生物炭是一种多孔炭质材料,其稳定性好、吸附能力强,被应用于环境修复和废水净化,对于废水中的重金属离子有良好的吸附效果^[41]。由于廉价易得、制备简便、生态友好,生物炭已逐渐用于 AMD 的治理。

相比纯三乙烯四胺二硫代氨基甲酸钠(DTC-TETA),舒小华等^[42]发现 DTC-TETA 和芦苇秸秆混合物能使黄铁矿氧化抑制率增加至 76.9%。该方法减少了试剂的使用量,降低了成本和可能的环境风险。YANG 等^[43]验证了生物炭能显著抑制黄铜矿的生物溶解,从而导致铜离子、铁离子以及酸的释放减少。CEN 等^[44]研究发现生物炭能缓解硫化

物矿水的砷污染和酸化,在不改变风化机制的情况下抑制了毒砂风化过程中 As 的释放。使用两种不同的生物炭(竹炭和烟杆炭)以及磷改性后的生物炭,苏焱等^[45]研究了其对农田铅锌污染土壤的修复效果。随着施加生物炭量的增加,土壤中水溶态 Pb 和 Zn 含量降低,且改性后效果更好。李彦盼等^[46]证明了玉米秸秆生物炭可能以 Fe—O—C 键的结合形式包覆在黄铁矿上。生物炭的理化性质(官能团、过渡金属含量、芳香性)会因制备原料和热处理温度的不同呈现较大的差异,导致反应活性受影响^[47]。张文龙^[48]就不同原料及热处理温度的生物炭处理尾矿,在 pH=2/3 时,RSB(稻草生物炭)500-RSB900 对黄铁矿 Fe³⁺、SO₄²⁻ 抑制效果显著。RSB 主要以化学钝化作用于黄铁矿,SBB(蔗渣生物炭)更倾向于吸附作用。

生物炭类表面钝化剂不需要预氧化,钝化效率高,使农业废弃物资源得到合理化利用。但目前应用在 AMD 治理方面的相关研究还不多,仍然存在空白,生物炭类表面钝化剂还有很大的发展前景。

2.3 抗光腐蚀材料

黄铁矿氧化产酸的三大主控因素是 O₂、H₂O、微生物,因此大多研究也是重点关注这方面。但由

于黄铁矿半导体的特性,它在光照条件下会产生光腐蚀反应,对钝化膜的稳定性产生影响,所以光照也成不可忽视的因素。

杜海杰等^[49]发现光生载流子氧化导致的黄铁矿自腐蚀过程能被 DTC-TETA 抑制,该涂层稳定了光化学反应中黄铁矿的结构。此法不需要预氧化,包覆后在热光条件下黄铁矿能保持稳定,其表面电荷传输不受影响^[50]。此外彭秋燕^[51]证明了黄铁矿表面包覆氧化石墨烯(GO)后能有效抑制黄铁矿氧化和光腐蚀,由于 GO 的高抗渗性,在一定程度上隔绝了黄铁矿与 O₂、H₂O 的接触。此方法操作简单、不需要任何添加剂、对环境无污染。

2.4 载体-微胶囊化技术

上述这些钝化技术都是非选择性的(意味着它们不能针对一些成分复杂的黄铁矿和毒砂等硫化矿),资源成本被不必要浪费^[52]。因此 SATUR 等^[53]在 2007 年开发了一种新的钝化技术-载体微胶囊化技术(CME),实现靶向识别钝化。在 CME 中,有机载体与容易水解的金属离子(Al³⁺、Fe³⁺、Ti⁴⁺、Si⁴⁺等)络合形成对氧化还原敏感的复合物。复合物在矿表面释放出所携带的离子,这些离子在金属硫化矿物表面形成氧化物/氢氧化物,作为保护层。目前研究中大都使用儿茶酚作为载体,它是一种强螯合剂,能与很多金属离子形成络合物,且在很宽的 pH 范围内以未解离的形式存在。

以低阶煤生产的水热处理液(HTL)作为 CME 的载体,YUNIATI 等^[54]研究 Si-cat、Si-HTL 抑制黄铁矿氧化的能力。在浸出 51 d 后通过 SEM 图片观察到,与未经处理的黄铁矿相比,两个样品(Si-cat 黄铁矿/细菌、Si-HTL 黄铁矿/细菌)没有被侵蚀,表面上附着的铁氧化菌数量非常少。通过使用邻菲罗啉分光光度法测定铁的释放量,确定了 Si-cat、Si-HTL 处理对黄铁矿溶解的影响。Si-HTL 黄铁矿/细菌样品的铁离子浓度为 0.022 1%,是所有未灭菌样品中最低的,表明 Si-HTL 抑制黄铁矿氧化的能力高于 Si-cat。HTL 有更强的还原、杀菌和络合能力。PARK 等^[55]采用硫酸溶解的 Ti⁴⁺与儿茶酚在 pH = 5 ~ 12,合成了稳定的 [Ti(cat)₃]²⁻。Ti-儿茶酚络合物处理的毒砂,经过 25 d 的浸出实验,As 的浓度约为 330 mg/L(经去离子水、儿茶酚处理:1 150 mg/L、880 mg/L),pH 值高于对照组,Eh(氧化还原电位)最低。SEM-EDX、DRIFTS 数据

表明钛基 CME 通过用氧化钛覆盖矿物来抑制毒砂中 As 的释放。在制备 Ti-儿茶酚络合物时,中和速度不能慢,否则 Ti⁴⁺会迅速沉淀为 TiO₂,导致制备不成功。

PARK 等^[56]使用 Al³⁺和儿茶酚形成三种络合物 [Al(cat)]⁺、[Al(cat)₂]⁻、[Al(cat)₃]³⁻,其中 [Al(cat)]⁺抑制毒砂氧化最有效。SEM、EDS 和 XPS 分析表明,经 CME 处理后形成了 γ-Al(OH)₃ 涂层,抑制毒砂氧化的阴极、阳极半电池反应。

对砷和硒等有毒类金属来说,Fe-氢氧化物/氧化物是种重要的吸附剂,LI 等^[57]研究 Fe³⁺-儿茶酚复合物对黄铁矿氧化的影响。浸出实验结果表明,在 pH=5~10,Fe³⁺-儿茶酚配合物对黄铁矿的氧化有抑制作用。儿茶酚与 Fe³⁺配位形成的三种络合物中,[Fe(cat)]⁺、[Fe(cat)₂]⁻在黄铁矿表面氧化分解形成 Fe³⁺-羟基氧化物/氧化物涂层,从而抑制黄铁矿的氧化。

虽然 Fe-儿茶酚能在 2 d 形成涂层,但在酸性环境中稳定性不足。相反 Ti-儿茶酚能形成耐酸性的稳定涂层,但足够厚的钝化膜形成速度缓慢。LI 等^[58]设计了 Fe-儿茶酚和 Ti-儿茶酚复合物的制备工艺,克服了使用单一金属络合物带来的缺陷。XPS、ICP-AES 数据表明形成了 Fe₂TiO₅ 表面涂层。EIS 实验表明,Fe-Ti-儿茶酚形成的涂层 R_d 值约为 1 200 Ω,比 Fe-cat 体系测量的 R_d 值高了约 5 倍。混合体系形成的涂层比起单一体系来说,具有更高的电阻和更强的电化学惰性。

与 CME 技术类似的是,SENG 等^[59]开创了另一种在复杂成分中选择性地钝化黄铁矿的方法-电镀微胶囊化(GME)。例如,零价铝(ZVAl)/零价铁(ZVI)与黄铁矿接触时,具有较低氧化还原电位的 ZVAl/ZVI(ZVAl = -1.67 V、ZVI = -0.44 V)成为阳极,而黄铁矿(+0.2~+0.3 V)成为阴极被保护。ZVAl/ZVI 抑制了阴极半电池黄铁矿的氧化反应,但因并未在其表面形成涂层,所以抑制作用只是暂时的。若将 ZVI 与磷酸盐一起添加,那么将会诱导涂层的形成并延长保护期。

CME 技术可以特异性识别尾矿中的硫化物矿物,提高钝化剂的利用率,减少资源浪费。缺点:涂层在酸性条件下是不稳定的;儿茶酚络合物能在水相中稳定存在,但在野外环境下其稳定性不确定。CME 与 GME 的原理图见图 4。

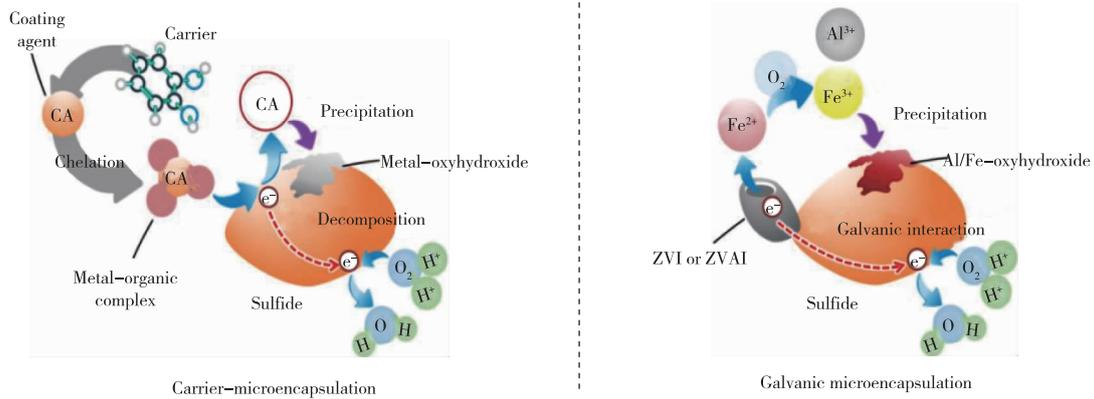


图 4 CME 与 GME 的原理图^[60]

Fig. 4 Schematic diagram of CME and GME^[60]

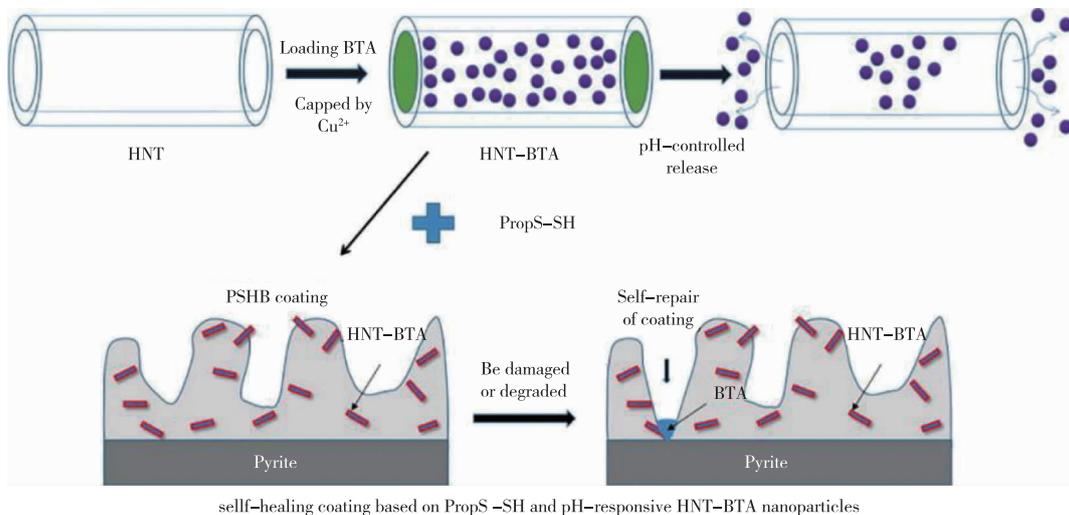
2.5 自修复材料

钝化膜会在自然老化、机械冲击、微生物侵蚀等作用下遭到破坏,导致破裂或失效^[61]。上述这些方法对黄铁矿的氧化均起被动防护作用,破损后无法自行修复,需要定期补涂维护。

近年来金属防腐领域中自修复涂层快速发展,受这些研究的启发,研究人员将自修复功能引入到钝化膜中,制备了活性钝化层。自修复主要有本征型和外援型两种。本征型:不需要添加修复剂,通过自身化学结构特性(可逆化学键)就可实现自修复^[62]。外援型:当涂层被破坏后,通过外部条件(温度、pH、机械力等)的刺激,修复剂从微胶囊或微纳容器中释放并迁移到受损部位,从而修复划涂层^[63]。

2021 年,LI 等^[64]课题组率先报道了一种用于黄铁矿上活性钝化涂层的研究,用苯并三唑(BTA)

作为缓蚀剂封装进埃洛石纳米管(HNT),并将其添加至 PropS-SH 溶液中混合制备了一种自修复涂层(PSHB)。PSHB 有较高的 R_{ct} 、 R_f 值,涂层抑制性能好。除了常规的化学浸出实验外,还进行划痕试验,结果显示 PSHB 具更强的黏合强度和力学性能。具有 pH 响应特性的 PSHB 涂层的负载和释放如图 5 所示。涂层在 pH 刺激下,HNT 内负载的 BTA 被释放出来。释放出来的 BTA 在黄铁矿的破损处进行“修补”,生成 Fe-BTA 络合物,从而实现涂层的修复。YU 等^[61]以 PropS-SH 和四乙氧基硅烷(TEOS)为主钝化剂(PT),通过添加凹凸棒黏土(ATP)负载 8-羟基喹啉(8-HQ)赋予 PT 涂层自愈功能。60 d 化学浸出实验中,达到 71.8% 的总铁钝化率。受损区域 pH 降低后,释放出的 8-HQ 与黄铁矿生成 8-羟基喹啉-铁络合物,从而修复破损的钝化膜。



self-healing coating based on PropS-SH and pH-responsive HNT-BTA nanoparticles

图 5 PSHB 涂层自愈机制^[64]

Fig. 5 Self-healing mechanism of PSHB coating^[64]

以上两种钝化剂都是将缓蚀剂封装在纳米容器中。制备温度偏高,将缓蚀剂封装在纳米容器中的制备工艺难度大。掺杂自修复涂层其本身作为储存容器,可以克服容器基自修复涂层存在的上述问题^[65]。

FENG 等^[65]将 0.033 mol/L CeCl_3 滴入有机磷酸二丁酯钠中,干燥后所得产物磷酸二丁基铈($\text{Ce}(\text{dbp})_3$)作为修复剂与硅醇溶液混合制备了 $\text{PS}/\text{Ce}(\text{dbp})_3$ 。通过调节 PropS-SH 的缩合 pH 值,降低了乙醇/水的比例,将固化时间从 12 h 延长至 72 h,实现室温(25 °C)固化。当 $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ 添加量为 0.2% 时,复合涂层的腐蚀电流、氧化还原峰强度最低。

因 $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ 具有长链疏水尾, $\text{PS}/\text{Ce}(\text{dbp})_3-0.2$ 静态水接触角达到 106.7°, 有利于在潮湿环境中对黄铁矿的防护。室温固化的 $\text{PS}/\text{Ce}(\text{dbp})_3-0.2$ 涂层在长达 180 d 的浸出实验中,达到了更高的钝化率(总铁:90.55%)。自愈机理:局部受损引起 pH 值变化,会加速钝化层中 $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ 的溶解; Ce^{3+} 形成 CeO_2 沉淀, dbp^{3-} 与 Fe^{2+} 形成络合物,两者在黄铁矿表面共同修复涂层。该方法区别于上述两种自愈涂层的地方在于,还兼顾了有机硅烷存在固化温度高、使用乙醇/水溶解硅烷的问题,更有利于实际应用。 $\text{PS}/\text{Ce}(\text{dbp})_3$ 钝化机理如图 6 所示。

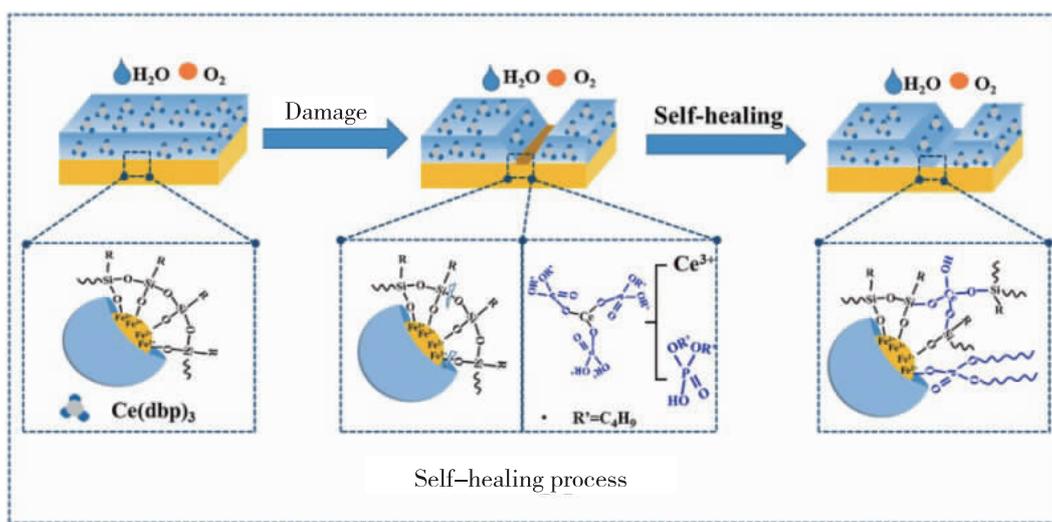


图 6 $\text{PS}/\text{Ce}(\text{dbp})_3$ 钝化机理^[65]

Fig. 6 $\text{PS}/\text{Ce}(\text{dbp})_3$ passivation mechanism^[65]

以上自愈涂层都属于 pH 引发自修复,与传统的被动防护钝化剂相比,延长涂层的使用寿命,提高了钝化膜性能。该技术在黄铁矿的应用是近年才发展起来的,还存在一些不足:纳米容器的孔容或孔长不大,使得负载率不高;负载的修复剂耗尽时,自我修复能力就会丧失;pH 引发往往需要较长时间作用,修复效率不高。

3 结论与展望

表面钝化技术是通过一定的处理方式从源头抑制 AMD 的产生,虽然技术先进,但在实施中存在限制,该技术还不成熟。因此需要从以下几个方面进行更深入的研究:

1) 表面钝化目前大多处于实验室阶段,选用的体系多为纯黄铁矿,它与不同自然条件下的黄铁矿成分有差异,存在适用条件限制;更长时间或极端环境中,钝化膜的稳定性和防护效果还不清楚。因此

将这些方法尽快从实验阶段走向实际应用,是未来研究的方向。

2) 对于新兴的有机硅烷钝化技术,固化温度高,用甲醇/乙醇作溶剂,存在安全风险;稳定涂层的快速形成是载体-微胶囊化技需要解决的问题;自修复钝化技术,纳米容器的负载率还存在诸多挑战,涂层对外界刺激做出的响应还需要更快速灵敏。这些方法未来还需要继续优化。

3) 积极开发其他钝化剂或采用源头控制与末端治理相结合,更好地解决 AMD 的污染问题。

总之,表面钝化技术有很大的潜力等待着我们去深入挖掘,未来向更环保、高效、经济和更适用等方向发展。

参考文献:

- [1] 王明燕,肖仪武,刘娟. 砷的赋存状态对云南某银铅锌多金属矿选矿的影响[J]. 有色金属工程,2023,13(1): 81-85.

- WANG Mingyan, XIAO Yiwu, LIU Juan. Effect of occurrence state of arsenic on beneficiation of a silver-lead-zinc polymetallic ore in Yunnan[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2023, 13(1): 81-85.
- [2] LIAO R, YANG B, HUANG X, et al. Combined effect of silver ion and pyrite on AMD formation generated by chalcopyrite bio-dissolution [J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130516. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2021. 130516.
- [3] 袁加巧, 柏少军, 毕云霄, 等. 国内外矿山酸性废水治理与综合利用研究进展[J]. *有色金属工程*, 2022, 12(4): 131-139.
YUAN Jiaqiao, BAI Shaojun, BI Yunxiao, et al. Research progress of acid mine drainage treatment and resource comprehensive utilization at home and abroad[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2022, 12(4): 131-139.
- [4] MORENO-GONZÁLEZ R, MACÍAS F, OLÍAS M, et al. Temporal evolution of acid mine drainage (AMD) leachates from the abandoned tharsis mine (Iberian Pyrite Belt, Spain)[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 295: 118697. DOI: 10. 1016/j. envpol. 2021. 118697.
- [5] MARIA R, DIMITRIOS A, GRIGORIOS I, et al. Lignite fly ash utilization for acid mine drainage neutralization and clean-up [J]. *Cleaner Materials*, 2022, 6: 100142. DOI: 10. 1016/J. CLEMA. 2022. 100142.
- [6] JIAO Y, ZHANG C, SU P, et al. A review of acid mine drainage; formation mechanism, treatment technology, typical engineering cases and resource utilization[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 170: 1240-1260.
- [7] WANG Z, XU Y, ZHANG Z, et al. Acid Mine Drainage (AMD) in abandoned coal mines of Shanxi, China[J]. *Water*, 2020, 13(1): 8-18.
- [8] DU T, BOGUSH A, MAŠEK O, et al. Algae, biochar and bacteria for acid mine drainage (AMD) remediation; a review[J]. *Chemosphere*, 2022, 304: 135284. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2022. 135284.
- [9] MAFRA C, BOUZAHZAH H, STAMENOV L, et al. An integrated management strategy for acid mine drainage control of sulfidic tailings [J]. *Minerals Engineering*, 2022, 185: 107709. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2022. 107709.
- [10] 李文博, 冯启言, 李泽, 等. 矿山酸性废水抑酸技术研究现状与展望[J]. *中国矿业*, 2021, 30(12): 8-14.
LI Wenbo, FENG Qiyang, LI Ze, et al. Research status and prospect of acid inhibition technologies for acid mine drainage [J]. *China Mining Magazine*, 2021, 30(12): 8-14.
- [11] 蔡长江. 黄铜矿的氧化及其钝化研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
CAI Changjiang. The oxidation and passivation of chalcopyrite[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [12] KEFENI K K, MSAGATI T A M, MAMBA B B. Acid mine drainage: prevention, treatment options, and resource recovery; a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 151: 475-493.
- [13] 涂志红. 黄铁矿氧化过程中硫形态转化及其表面氧化电化学研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
TU Zhihong. Studies of sulfur transformation in oxidation of pyrite and surface electrochemistry of pyrite oxidation [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [14] TU Z, WU Q, HE H, et al. Reduction of acid mine drainage by passivation of pyrite surfaces; a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 832: 155116. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2022. 155116.
- [15] KOLLIAS K, MYLONA E, ADAM K, et al. Characterization of phosphate coating formed on pyrite surface to prevent oxidation [J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 110: 104435. DOI: 10. 1016/j. apgeochem. 2019. 104435.
- [16] KANG C U, JEON B H, PARK S S, et al. Inhibition of pyrite oxidation by surface coating; a long-term field study [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2016, 38: 1137-1146.
- [17] JI M K, GEE E D, YUN H S, et al. Inhibition of sulfide mineral oxidation by surface coating agents; batch and field studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229: 298-306.
- [18] 邓仕明. 砷黄铁矿氧化及磷基铁膜钝化研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2016.
DENG Shiming. Study on arsenopyrite oxidation and iron phosphate coating on arsenopyrite [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2016.
- [19] AČAI P, SORRENTI E, GORNER T, et al. Pyrite passivation by humic acid investigated by inverse liquid chromatography [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 337(1/2/3): 39-46.
- [20] LAN Y, HUANG X, DENG B. Suppression of pyrite oxidation by iron 8-hydroxyquinoline [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002,

- 43:168-174.
- [21] KARGBO D M, ATALLAH G, CHATTERJEE S. Inhibition of pyrite oxidation by a phospholipid in the presence of silicate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(12):3432-3441.
- [22] LIU Y, DANG Z, XU Y, et al. Pyrite passivation by triethylenetetramine: an electrochemical study [J]. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2013. DOI:10.1155/2013/387124.
- [23] 石太宏,程乾坤,张红云,等.交联壳聚糖包膜对黄铁矿化学氧化的抑制[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(10):5573-5578.
SHI Taihong, CHENG Qiankun, ZHANG Hongyun, et al. Suppression of pyrite chemical oxidation by cross-linked chitosan coating [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(10):5573-5578.
- [24] SAHOO P K, KIM K, EQUENUDDIN S M, et al. Current approaches for mitigating acid mine drainage[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, 226:1-32.
- [25] PARK I, TABELIN C B, JEON S, et al. A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling [J]. *Chemosphere*, 2019, 219:588-606.
- [26] 王雪明,李爱菊,李国丽,等.硅烷偶联剂在防腐涂层金属预处理中的应用研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2005(1):146-150.
WANG Xueming, LI Aiju, LI Guoli, et al. Studies on the application for sca in the metal pretreatment of anti-corrosion coatings[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2005(1):146-150.
- [27] KHUMMALAI N, BOONAMNUAYVITAYA V. Suppression of arsenopyrite surface oxidation by sol-gel coatings[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2005, 99(3):277-284.
- [28] DIAO Z, SHI T, WANG S, et al. Silane-based coatings on the pyrite for remediation of acid mine drainage[J]. *Water Research*, 2013, 47(13):4391-4402.
- [29] 余长春.基于聚硅氧烷抑制黄铁矿粉末氧化的电化学方法研究[D].广州:华南理工大学,2014.
YU Changchun. Electrochemical research based on polysiloxane inhibiting oxidation of pyrite powders[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [30] 欧阳瑜婷.有机硅烷对黄铁矿化学氧化的抑制性能及机理研究[D].湘潭:湘潭大学,2015.
OUYANG Yuting. Study on pyrite chemical oxidation inhibition performance by organosilane and the passivation mechanism[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2015.
- [31] 罗赞.疏丙基三甲氧基硅烷对黄铁矿生物氧化的抑制性能及机理研究[D].湘潭:湘潭大学,2016.
LUO Zan. Study of inhibition property and mechanism of Props-SH on pyrite biological oxidation[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016.
- [32] 罗赞,胡鑫,欧阳瑜婷,等.疏丙基三甲氧基硅烷对黄铁矿包膜条件的优化[J]. *环境化学*, 2016, 35(6):1287-1295.
LUO Zan, HU Xin, OUYANG Yuting, et al. Optimization of passivation condition for Props-SH coated on pyrite[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(6):1287-1295.
- [33] 胡鑫.有机硅烷掺杂纳米 SiO₂对黄铁矿的钝化效果及其机理的研究[D].湘潭:湘潭大学,2017.
HU Xin. The passivation effect of pyrite with polysiloxane doped with SiO₂ nanoparticles and the study of its passivation mechanism [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2017.
- [34] 牛政.有机硅烷/海泡石复合钝化剂对黄铁矿的钝化效果及机理研究[D].湘潭:湘潭大学,2019.
NIU Zheng. The study of passivation effects of PSPT composite passivator on pyrite and its passivation mechanism[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2019.
- [35] 范家君.羟基磷灰石改性硅烷钝化剂抑制黄铁矿氧化的性能与机理[D].成都:成都理工大学,2020.
FANG Jiajun. Performance and mechanism of hydroxyapatite modified silane passivator to inhibit pyrite oxidation[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2020.
- [36] 李龙钰.蒙脱石/硅烷钝化剂对黄铁矿化学氧化钝化性能及机理研究[D].湘潭:湘潭大学,2018.
LI Longyu. The study on the passivation properties and mechanism of pyrite chemical oxidation by the montmorillonite/organosilane composite passivator [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2018.
- [37] LI D, LIU C, LIU Y, et al. Tannic acid as an eco-friendly natural passivator for the inhibition of pyrite oxidation to prevent acid mine drainage at the source[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 591:153172. DOI:10.1016/j.apsusc.2022.153172.
- [38] LI D, CHEN X, LIU C, et al. Suppression of pyrite oxidation by co-depositing bio-inspired PropS-SH-tannic acid coatings for the source control acid mine drainage[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 862:160857. DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.160857.
- [39] DONG Y, ZENG W, LIN H, et al. Preparation of a novel water-soluble organosilane coating and its

- performance for inhibition of pyrite oxidation to control acid mine drainage at the source[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 531: 147328. DOI: 10. 1016/j. apusc. 2020. 147328.
- [40] DONG Y, LIU Z, LIU W, et al. A new organosilane passivation agent prepared at ambient temperatures to inhibit pyrite oxidation for acid mine drainage control[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 320: 115835. DOI:10. 1016/j. jenvman. 2022. 115835.
- [41] 田发荣,高佳丽,万乾松,等. 利用生物炭技术处理酸性矿山废水的研究进展[J]. *环境化学*, 2022, 41(8): 2712-2728.
TIAN Farong, GAO Jiali, WAN Qiansong, et al. Progress on treatment of acid mine drainage by biochar technology[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(8): 2712-2728.
- [42] 舒小华,张倩,张学洪,等. 新型钝化剂与秸秆对黄铁矿的氧化抑制效果[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(2): 933-937.
SHU Xiaohua, ZHANG Qian, ZHANG Xuehong, et al. Inhibitory effect of pyrite oxidation by a new passivator and straw [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(2): 933-937.
- [43] YANG B, LUO W, WANG X, et al. The use of biochar for controlling acid mine drainage through the inhibition of biodissolution[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 737: 139485. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2020. 139485.
- [44] CEN L, CHENG H, LIU Q, et al. Arsenic release from arsenopyrite weathering in acid mine drainage: kinetics, transformation, and effect of biochar [J]. *Environment International*, 2022, 170: 107558. DOI: 10. 1016/j. envint. 2022. 107558.
- [45] 苏焱,全研红,宦紫嫣,等. 磷改性生物炭对云南某铅锌矿周边农田铅锌污染土壤修复效果的影响[J]. *环境学报*, 2022, 31(3): 593-599.
SU Yan, QUAN Yanhong, HUAN Ziyang, et al. Effect of phosphate-modified biochar on remediation of Pb-and Zn-polluted farmlands around a Pb/Zn mine in Yunnan province, China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2022, 31(3): 593-599.
- [46] 李彦盼,李赵芮,鄢顺意,等. 玉米秸秆生物炭抑制黄铁矿氧化效果[J]. *广东化工*, 2021, 48(10): 21-24, 44.
LI Yanpan, LI Zhaorui, YAN Shunyi, et al. Inhibition effect of corn stover biochar on pyrite oxidation[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48(10): 21-24, 44.
- [47] 马超然,张绪超,王朋,等. 生物炭理化性质对其反应活性的影响[J]. *环境化学*, 2019, 38(11): 2425-2434.
MA Chaoran, ZHANG Xuchao, WANG Peng, et al. Effect of physical and chemical properties of biochar on its reactivity [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(11): 2425-2434.
- [48] 张文龙. 不同热解温度生物炭对黄铁矿电子迁移能力影响作用机制研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2021.
ZHANG Wenlong. A research on electron transfer capacity mechanism of pyrite (FeS₂) via different pyrolysis temperature biochar passivation coating[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2021.
- [49] 杜海杰,舒小华,于晓章. 表面共价膜抑制黄铁矿光腐蚀动力学试验[J]. *桂林理工大学学报*, 2022, 42(1): 196-203.
DU Haijie, SHU Xiaohua, YU Xiaozhang. Inhibition of pyrite photocorrosion kinetics by surface covalent coating[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2022, 42(1): 196-203.
- [50] 杜海杰. 二硫代氨基甲酸钠钝化膜抑制黄铁矿光致氧化作用机制研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2020.
DU Haijie. A research on inhibiting photoinduced oxidation mechanism of pyrite (FeS₂) via triethylenetetramine dithiocarbamate passivation coating[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2020.
- [51] 彭秋燕. 氧化石墨烯/黄铁矿复合材料抗腐蚀与光催化性能研究[D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2020.
PENG Qiuyan. Research on corrosion resistance and photocatalytic properties of GO-pyrite [D]. Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2020.
- [52] PARK I, TABELIN C B, SENO K, et al. Carrier-microencapsulation of arsenopyrite using Al-catecholate complex; nature of oxidation products, effects on anodic and cathodic reactions, and coating stability under simulated weathering conditions [J]. *Heliyon*, 2020, 6(1): e03189. DOI: 10. 1016/j. heliyon. 2020. e03189.
- [53] SATUR J, HIROYOSHI N, TSUNEKAWA M, et al. Carrier-microencapsulation for preventing pyrite oxidation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 83(3/4): 116-124.
- [54] YUNIATI M D, KITAGAWA K, HIRAJIMA T, et al. Suppression of pyrite oxidation in acid mine drainage by carrier microencapsulation using liquid product of hydrothermal treatment of low-rank coal, and electrochemical behavior of resultant encapsulating coatings[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 158: 83-93.
- [55] PARK I, TABELIN C B, MAGARIBUCHI K, et al. Suppression of the release of arsenic from arsenopyrite by carrier-microencapsulation using Ti-catechol complex[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 322-332.

- [56] PARK I, TABELIN C, INANO H, et al. Formation of surface protective coatings on arsenopyrite using Al-catechol complex and its mode of inhibition of arsenopyrite oxidation[J]. MATEC Web of Conferences, 2019, 268: 06015. DOI: 10. 1051/mateconf/201926806015.
- [57] LI X, HIROYOSHI N, TABELIN C B, et al. Suppressive effects of ferric-catechol complexes on pyrite oxidation[J]. Chemosphere, 2019, 214: 70-78.
- [58] LI X, PARK I, TABELIN C B, et al. Enhanced pyrite passivation by carrier-microencapsulation using Fe-catechol and Ti-catechol complexes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 126089. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2021. 126089.
- [59] SENG S, TABELIN C B, et al. Galvanic microencapsulation(GME) using zero-valent aluminum and zero-valent iron to suppress pyrite oxidation[J]. Materials Transactions, 2019, 60(2): 277-286.
- [60] TABELIN C B, PARK I, LI X, et al. Development of advanced pyrite passivation strategies towards sustainable management of acid mine drainage[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 351: 012010. DOI: 10. 1088/1755-1315/351/1/012010.
- [61] YU M, FENG J, YANG Q, et al. Inhibition of organosilane/ATP @ HQ self-healing passivator for pyrite oxidation[J]. Chemosphere, 2022, 287: 132342. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2021. 132342.
- [62] 张茗瑁, 张琲瑶, 李鑫, 等. 自修复超疏水涂层研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(10): 168-175.
- ZHANG Mingjun, ZHANG Beiyao, LI Xin, et al. Progress in research of self-healing superhydrophobic coatings[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(10): 168-175.
- [63] 李彪, 陈香李, 李康康. 自修复超疏水涂层材料研究进展[J]. 化学通报, 2022, 85(4): 401-409.
- LI Biao, CHEN Xiangli, LI Kangkang. Progress in self-healing superhydrophobic materials [J]. Bulletin of Chemistry, 2022, 85(4): 401-409.
- [64] LI D, GONG B, LIU Y, et al. Self-healing coatings based on PropS-SH and pH-responsive HNT-BTA nanoparticles for inhibition of pyrite oxidation to control acid mine drainage[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 415: 128993. DOI: 10. 1016/j. cej. 2021. 128993.
- [65] FENG J, ZHOU C, YANG Q, et al. Performance and mechanisms of PropS-SH/Ce (dbp)₃ coatings in the inhibition of pyrite oxidation for acid mine drainage control[J]. Environmental Pollution, 2023, 322: 121162. DOI: 10. 1016/j. envpol. 2023. 121162.

(编辑 崔颖)