

# 矿山铁的硫化物矿物处理皮革厂含铬废水的研究

石俊仙<sup>1</sup>, 赵文岩<sup>2</sup>, 吕梦开<sup>1</sup>, 王志婕<sup>1</sup>, 幸睿君<sup>1</sup>, 李 瑾<sup>1</sup>

(1. 内蒙古大学 环境与资源学院, 内蒙古 呼和浩特 010021; 2. 内蒙古大学 化学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010021)

**摘要:** 为了全面提升内蒙古大型硫铁矿的综合利用价值, 尝试将其主要成分磁黄铁矿和黄铁矿分别用于处理含铬废水, 找到了天然硫铁矿和改性硫铁矿处理 Cr(VI) 的最佳实验条件。与已有的研究相比, 本研究所使用的矿样粒径减少到 80~100 目, 用量减少了 70%, 所处理的含铬废水浓度增大到 50 mg/mL。将处理含铬废水后的硫铁矿经 XPS 扫描分析后发现, 天然黄铁矿在 pH 值分别为 1.84、4.15 和 10.87 的反应体系中处理 Cr(VI) 后, 大部分的 Cr(III) 以 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的物相出现, 分别占总铬物相的 77.99%、86.53 和 100%。天然磁黄铁矿在 pH 值为 6.5, 加热 500℃ 改性后的黄铁矿在 pH 值为 4.15 时, 也有相当量的三价铬以 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的物相出现。用已经获得的处理含铬 Cr(VI) 的最佳条件, 直接用于处理某皮革厂高浓度的含 Cr(III) 实际废水, 去除率达 73%。本研究为综合处理含铬废水提供了思路, 成为矿山资源化的途径之一。

**关键词:** 磁黄铁矿; 黄铁矿; 含铬废水; XPS; Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的物相

**中图分类号:** P578.2; P579

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-6524(2015)06-0887-06

## The treatment of Cr-containing wastewater in tannery with the mine iron sulfide minerals

SHI Jun-xian<sup>1</sup>, ZHAO Wen-yan<sup>2</sup>, LÜ Meng-kai<sup>1</sup>, WANG Zhi-jie<sup>1</sup>, XING Rui-jun<sup>1</sup> and LI Jin<sup>1</sup>

(1. College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

**Abstract:** In order to improve the comprehensive utilization of iron sulfide minerals in the abandoned mine in Inner Mongolia, this study focused on making full use of the effective components of pyrite and pyrrhotite to treat Cr-containing wastewater. The optimal experimental conditions were found. Compared with the previous studies, the grain size of samples used in this study was lowered to 80~100 mesh, the dosage was decreased by 70%, and the concentration of chromium-containing wastewater treatment was increased to 50 mg/mL. It is worth mentioning that most of the Cr(III) appeared in Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> phases by XPS scanning analysis after the treatment of Cr(VI)-containing wastewater by natural pyrite and pyrrhotite. The content of Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> accounted for 77.99%, 86.53 and 100% of total chromium phase respectively when natural pyrite was used to deal with Cr(VI) under the reaction system whose pH values were 1.84 and 4.15 and 10.87. There also appeared a considerable amount of trivalent chromium in Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> phase after using pyrrhotite in the pH of 6.5 and using modification pyrite heated under the condition of 500℃ and pH 4.15. The removal rate for processing directly the tannery of actual wastewater containing Cr(III) was up to 73% when the optimum conditions obtained in this study for the treatment of Cr(VI) were directly used. This research provides a means for the comprehensive treatment

收稿日期: 2015-09-01; 修订日期: 2015-10-14

基金项目: 内蒙古科技厅应用研发项目(20130428); 国家重点基础研究发展计划(973计划)(2014CB846001)

作者简介: 石俊仙(1969-), 女, 博士, 副教授, 环境矿物材料研究方向, E-mail: stonehm2001@163.com

of Cr (VI) and Cr (III), and it has become one of the ways of producing useful resources in the course of mining.

**Key words:** pyrrhotite; pyrite; chromium containing wastewater; XPS;  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  phase

铁的硫化物矿物,尤其是黄铁矿,往往与多金属硫化物矿物以及石英、碳酸盐矿物紧密共生,在有色金属矿山,包括贵金属矿山大量产出,分布极为广泛。目前铁的硫化物矿物中,除了非金属元素硫作为化工原料可用来制备硫酸产品之外,金属元素铁基本没有得到开发利用。也就是说,在当前的技术水平上,铁的硫化物矿物资源属性利用程度相当低下。然而,主要由  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{S}_2^{2-}$  和  $\text{S}^{2-}$  组成的黄铁矿和磁黄铁矿,含有丰富的低价态还原性物质,构成了自然界中较强的还原剂,理应具有良好的还原效应与环境属性。相比之下,黄铁矿和磁黄铁矿环境属性较资源属性更为重要。

已有研究显示,硫铁矿具有良好的生态协调性和修复环境功能,尤其是在处理水体重金属领域中,已形成与化学法、物理化学法、生物法并列的矿物法(鲁安怀,1999,2000,2002)。矿物法处理重金属以其原料来源广、治理工艺简单、生产成本低、可循环使用等特点,使其具有经济、简便、有效且不出现在二次污染等优点,已经成为了污染治理的主要发展方向之一。

使用单斜磁黄铁矿处理含 Cr(VI)废水,避免了必须加石灰以形成  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀物的二步法传统处理方法,能大大减少沉淀污泥的产生,真正实现还原 Cr(VI)与沉淀 Cr(III)的一步法处理工艺(Lu Anhui *et al.*, 2006)。

经实地调查,内蒙古某大型皮革厂由于引进了新工艺,废水中几乎不含六价铬,但出现了大量的三价铬[Cr(III)]。我国对于第一类污染物的限制标准中对总铬[Cr(III)+Cr(VI)]的排放浓度有明确的要求,当总铬浓度超过 1.5 mg/L 时不得任意排放。

目前常规的除铬方法是加碱沉淀,但此法处理成本高,急于寻求新的低廉高效的处理方法。内蒙古东升庙现有废弃已久的大型硫铁矿矿山,其中含有大量的黄铁矿和磁黄铁矿亟需开发。石俊仙等(2001)进行了利用内蒙黄铁矿处理含六价铬废水的实验研究,而本次研究进一步尝试将黄铁矿直接用于三价铬的去除。

天然铁的硫化物处理含  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等有毒废水效果良好,这是由该矿物在一定条件下的微溶作用( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{S}_2^{2-}$ )所决定的,并且是

氧化还原作用( $\text{S}/\text{S}^{2-}$  与  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$  电对、 $\text{S}/\text{S}_2^{2-}$  与  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$  电对、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$  电对)和沉淀转化作用( $\text{S}^{2-}$  与  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  及  $\text{Cr}^{3+}$ )的反映(Lu Anhui *et al.*, 2006)。处理产物中能形成  $\text{PbS}$ 、 $\text{CdS}$  及  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  等难溶物并可回收,其中  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  是价值较高的化工原料。

铬的硫化物在自然界极为罕见,铁陨石中曾发现过  $\text{Cr}_3\text{S}_4$  矿物相(Bunch and Fuchs, 1969)。实验室里,将不同组分比例的 Cr 和 S 的混合物加热至 1 000℃ 后再冷却到室温时,能产生以 Cr 和  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  为端员的一系列熔体结晶含铬物相,如  $\alpha\text{-Cr}$ 、 $\text{CrS}$ 、 $\text{Cr}_7\text{S}_8$ 、 $\text{Cr}_5\text{S}_6$ 、 $\text{Cr}_3\text{S}_4$  和  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  等(Jellinek, 1957)。本研究发现,在利用硫铁矿处理含 Cr(VI)废水时,在常温常压下的水溶液介质中也能产生铬的硫化物物相( $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ),就是在发生氧化还原反应的同时,发生了结晶效应。这一结果再一次证实了硫铁矿这种环境矿物材料所具有的优良性能,如结晶效应、氧化还原效应、表面吸附效应、离子交换效应、结构效应、溶解效应和水合效应等,必将在人类治理污染与修复环境中发挥不可替代的作用。

## 1 实验方法与仪器

实验所用硫铁矿采自内蒙古东升庙某矿山,经野外鉴定及室内分选后,经 X 射线粉晶衍射确认矿物成分为黄铁矿和磁黄铁矿。含 Cr(VI)废水为室内配制,无其他离子干扰。含 Cr(III)实际废水取自内蒙古集宁市某大型皮革厂皮革鞣制后拟直接排放的废水。

废水 pH 值用奥豪斯 STARTER 3C 型酸度计测定, Cr(VI)浓度用 Alpha-1506 型紫外可见分光光度计测定,测定方法为二苯碳酰二肼分光光度法(GB7467-87),矿样加热所用仪器为 SX2 型箱式电阻炉, Cr(III)的浓度由原子吸收法测定。

含铬物相测定所用仪器为英国 Kratos Analytical Ltd. 生产的 Axis Ultra 型多功能成像电子能谱仪(以下简称 XPS),使用带单色器的铝靶 X 射线源( $\text{AlK}\alpha$ , 1 486.7 eV)为激发源,功率约 225 W(15 kV, 15 mA)。最小能量分辨率 0.48 eV( $\text{Ag } 3d_{5/2}$ ),最小 XPS 分析面积 15  $\mu\text{m}$ ; 以  $\text{C}_{1s}$  峰( $E_b = 284.8$  eV)校正结合能值。本实验提供的标准数据格式为

VAMAS 数据处理使用 Vision(PR2.1.3)和 Casa XPS(2.3.12Dev7)专业软件进行解谱。XPS 的测定由北京大学分析测试中心的谢景林老师完成。

将一定粒径、一定用量的硫铁矿(天然状态或者加热改性状态),调节不同 pH 值,放到浓度为 50 mg/mL、体积为 100 mL 的模拟废水中 48 h,中间用磁力搅拌器搅拌 0.5 h。然后将矿样取出自然晾干,用 XPS 观察处理 Cr(VI)后的物相变化。

2 结果与讨论

2.1 铁的硫化物还原 Cr(VI)作用

2.1.1 天然磁黄铁矿还原处理 Cr(VI)

去除效果采用去除率来衡量。反应体系的初始 pH 值对 Cr(VI)的去除起关键作用,酸性条件下的去除率普遍高于碱性条件下的去除率(表 1)。在现有反应体系下,当去除率达到 99.00% 时,就可达到国家允许的排放标准。

表 1 Cr(VI)去除率与 pH 值关系

Table 1 The relationship between the removal efficiency of hexavalent chromium and pH value

|                                      |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 初始 pH 值                              | 1.22  | 3.35  | 5.32  | 6.24  | 7.24  | 8.74  | 9.89  | 11.54 |
| 反应 pH 值                              | 1.00  | 3.56  | 3.89  | 4.08  | 5.48  | 5.30  | 5.73  | 10.01 |
| Cr <sup>6+</sup> /mg·L <sup>-1</sup> | 0.392 | 0.327 | 0.360 | 0.229 | 0.229 | 0.784 | 0.425 | 5.425 |
| 去除率/%                                | 96.08 | 96.73 | 96.40 | 97.71 | 97.71 | 92.16 | 95.75 | 45.75 |

本实验与已有的研究(石俊仙等,2001)相比,所处理的 Cr(VI)浓度由 10 mg/L 增大到 50 mg/L,由处理 100 mg Cr(VI)模拟废水需要矿样用量 0.4 g 减少为本研究的 0.12 g,粒径由原有研究的 200 目增大到 80~100 目,具体实验结果见图 1。

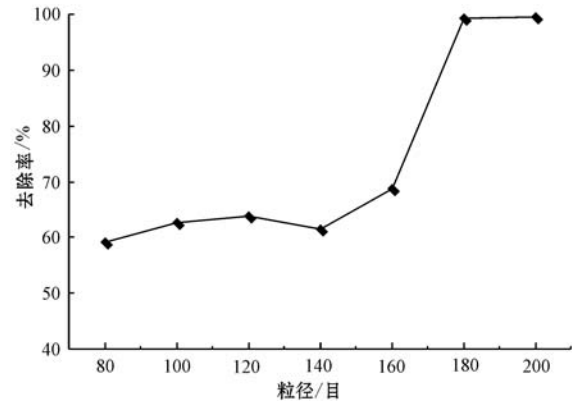


图 1 天然磁黄铁矿粒径对处理效果的影响  
Fig. 1 Effect of particle size of natural pyrrhotite on the removal efficiency

本研究所选用的磁黄铁矿矿样有单斜和六方两种晶型。在处理含 Cr(VI)废水过程中,随 pH 值变化,单斜磁黄铁矿的去除速度和幅度均较大,除 Cr(VI)效率也较高,体现了较强的反应活性。这与单斜磁黄铁矿(Fe<sub>1-x</sub>S)中 Fe 不足而产生的结构缺陷有一定关系,因为晶体结构中的缺陷往往是化学反应的活性点(鲁安怀,2006)。

理论上六方磁黄铁矿(FeS)中是不存在 Fe 缺位的,晶体结构相对较为完整,从一定程度上降低了化学反应活性,因此常规条件下去除铬的效果不如单斜磁黄铁矿,但矿山久置可能会使六方磁黄铁矿表面氧化,使得六方磁黄铁矿近表面产生 Fe 缺位,增加活性吸附位。反应式如下: 3 FeS + 2x O<sub>2</sub> = 3 Fe<sub>1-x</sub>S + x Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。这样,表面和裂隙具有结构缺陷的六方磁黄铁矿和化学活性便有所提高。

2.1.2 天然黄铁矿处理含 Cr(VI)废水的条件实验

天然黄铁矿处理含 Cr(VI)废水同样受 pH 值的影响较大,只有在 pH=2.08~2.45 的强酸性环境下,所处理的废水才可以达标排放(图 2)。当将黄铁矿加热改性后,pH=4.04~9.97 时(图 3),可将废水处理到达标排放标准,这不仅有利于减弱处理体系的强酸性环境,而且在 400~500℃ 的温度范围内只需要加热 30 min(图 4),就产生了焙烧产物 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeS、S<sup>0</sup> 等具有较强还原能力的物质,使得黄铁矿对六价铬的去除能力大大提高,尤其是当黄铁矿加热后出现六方磁黄铁矿 FeS<sub>1-x</sub>时,其对 Cr(VI)的去除能力比单斜磁黄铁矿要强(Lu Anhui *et al.*, 2006)。但当加热温度较高(大于 500℃ 或 700℃)时,还原能力即被破坏;加热温度低于 300℃ 时,黄铁矿也只能部分改性。

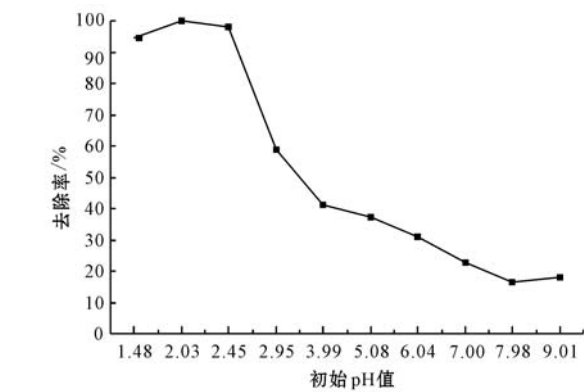


图 2 天然黄铁矿 pH 值对去除效果的影响  
Fig. 2 Effect of pH value of natural pyrite on the removal efficiency

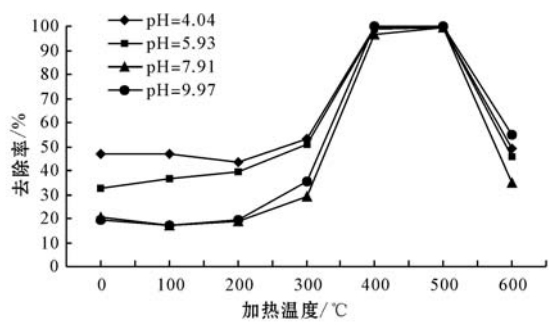


图 3 黄铁矿加热温度和 pH 值对去除效果的影响  
Fig. 3 Effect of heating temperature and pH value of pyrite on the removal efficiency

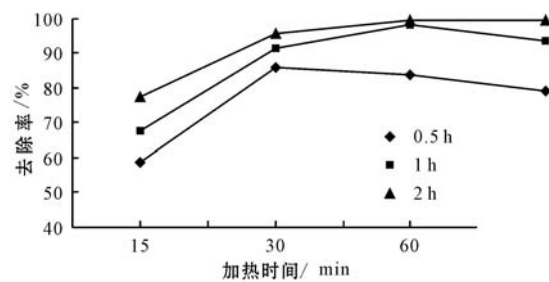


图 4 黄铁矿加热时间对去除效果的影响  
Fig. 4 Effect of roasting time of pyrite on removal rate

2.1.3 加热改性黄铁矿还原处理 Cr(VI)

本实验所选取的硫铁矿废弃矿山中磁黄铁矿品位低,磁选比较费时费力,因此尝试由黄铁矿(FeS<sub>2</sub>)加热改性获得。已有的研究(Huang and Rowson, 2001; Boyabat *et al.*, 2003)认为,黄铁矿转变为磁黄铁矿有两个可能途径:一是经表面吸附氧将黄铁矿颗粒氧化生成磁铁矿,随着温度上升,黄铁矿中挥发出的硫与磁铁矿进一步反应生成磁黄铁矿,反应式为: 3 FeS<sub>2</sub> + 8 O<sub>2</sub> = Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 6 SO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 5 S = 3 FeS + 2 SO<sub>2</sub>;二是黄铁矿在一定条件下直接脱硫生成磁黄铁矿,这是磁黄铁矿最主要的来源,反应为: FeS<sub>2</sub> → FeS + S。黄铁矿在加热变化过程中生成的磁黄铁矿与天然磁黄铁矿之间存在差别,二者分别为 Pyrrhotite-5T 和 Pyrrhotite-3T(Yan Jinding *et al.*, 2008; Wang Tao *et al.*, 2011)。

2.1.4 黄铁矿和磁黄铁矿中微量元素溶出

由于硫铁矿中含有 Fe 及与其呈类质同像关系存在的 Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cd 和 Cr 等微量元素,这些组分在溶解过程中会有部分溶出。以黄铁矿为例,空白溶解实验结果[表 2 中含 Cr(VI)浓度为 0 者]表明,无论在酸性还是在碱性条件下,当溶解达到平衡时,溶液中除了 Fe 和 Zn 含量较高外,有毒有

害的重金属含量均不高于国家规定的排放标准。

表 2 天然黄铁矿处理含 Cr(VI)废水后上清液中重金属含量 mg/L

| Table 2 Heavy metal content in the supernatant after the processing of wastewater containing Cr(VI) by natural pyrite |     |        |      |      |      |      |      |      |      |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|--------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| No                                                                                                                    | pH  | Cr(VI) | Cu   | Pb   | Zn   | Co   | Ni   | Cd   | 全 Cr | Fe    |
| 1                                                                                                                     | 4.1 | 0      | 0.18 | 0.23 | 2.56 | 0.06 | 0.15 | 0.04 | 0.11 | 89.51 |
| 2                                                                                                                     | 9.2 | 0      | 0.21 | 0.37 | 2.08 | 0.11 | 0.16 | 0.04 | 0.14 | 95.02 |
| 3                                                                                                                     | 4.1 | 50     | 0.22 | 0.50 | 1.00 | 0.10 | 0.19 | 0.05 | 0.13 | 0.91  |
| 4                                                                                                                     | 9.2 | 50     | 0.27 | 0.55 | 0.67 | 0.11 | 0.24 | 0.04 | 0.15 | 1.57  |

注: 其中 1 号和 3 号搅拌 60 min, 2 号和 4 号搅拌 100 min。

在相同实验条件下,将 180~200 目的细粒径黄铁矿放入含 Cr(VI)浓度为 50 mg/L 的溶液中,待处理实验达到充分平衡后,分析结果表明,上清液中上述全部重金属含量也均低于国家规定的排放标准。因此,利用黄铁矿除铬不会由于自身的微量元素溶出而影响出水水质,造成二次污染。处理后的上清液中全 Cr 含量只有 0.13~0.15 mg/L(表 2),大大低于 1.5 mg/L 的国家规定排放标准。天然磁黄铁矿处理含 Cr(VI)废水的结果与黄铁矿的基本一致。

2.2 黄铁矿沉淀处理含 Cr(III)废水实验

直接取内蒙古集宁市某皮革厂含 Cr(III)废水,采用国家标准分析方法测定总铬含量为 70.94 mg/L,样品中未检出六价铬,因此可视为全部为三价铬。移取 50 mL 皮革废水,分别称取不同质量和不同粒径的天然黄铁矿和加热改性(500℃ 加热 0.5 h)黄铁矿,调节 pH=4.06±0.4,分别在静置和搅拌状态下反应 1 h,过滤后移取上清液测定。表 3 所示的实验结果中矿样处理前后的 Cr(III)浓度均由国土资源部内蒙古自治区矿产实验研究所测定。

由表 3 中数据可知,天然黄铁矿对 Cr(III)有较强的吸附能力,大于 200 目的天然黄铁矿和加热改性后的黄铁矿在 1 h 内对浓度为 70.94 mg/L 的 Cr(III)废水

表 3 天然状态和加热改性黄铁矿对 Cr(III)的吸附实验结果  
Table 3 Adsorption experiments of Cr(III) by natural and modified pyrite

| 矿样状态    | 矿样粒径 /目 | 矿样用量 /g | 处理后  |                              |       |
|---------|---------|---------|------|------------------------------|-------|
|         |         |         | 处理方式 | Cr(III)浓度/mg·L <sup>-1</sup> | 去除率/% |
| 天然黄铁矿   | 80~100  | 4.00    | 搅拌   | 18.64                        | 73.7  |
|         | 93.8    | >200    | 4.00 | 搅拌                           | 4.43  |
| 加热改性黄铁矿 | 62.3    | 80~100  | 2.00 | 静置                           | 26.77 |
|         | 73.4    | 80~100  | 2.00 | 搅拌                           | 18.89 |

注: 表中矿样用量为处理 100 mL 实际废水的使用量。

去除率分别 93.8% 和 73.4%，说明黄铁矿对 Cr(Ⅲ) 拥有较强的吸附能力。而且由上面的实验可知(图 3)，黄铁矿经 500℃ 加热改性后，pH 值在 4.04 ~ 9.97 之间都有比较好的去除率。传统的化学法去除 Cr(VI) 需要使用 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 等价格较高的还原剂，通过增大 pH 值使 Cr(Ⅲ) 沉淀的两步法，使用铁的硫化物矿物后可以避免使用还原剂，简化为了一步法处理 Cr(VI)。本研究结果显示，在恰当的条件下，铁的硫化物矿物还可以同时去除 Cr(Ⅲ)。经过加工处理后的铁的硫化物矿物按 500 元/吨计，废水处理的用药费用仅为 0.5 元/吨，因此具有明显的经济优势和处理效率。

2.3 处理含 Cr(Ⅲ) 废水沉淀物物相分析

上述的黄铁矿和磁黄铁矿一步法除铬(VI)研究表明，在大量 Cr(VI) 已转化为 Cr(Ⅲ) 的同时，不加碱时上清液中全 Cr 含量就已达到排放标准，显然 Cr(Ⅲ) 主要转移至胶体沉淀物中。

对黄铁矿原样表面、反应后黄铁矿处理产物胶体沉淀物中含 Cr 物相的 X 射线光电子能谱(XPS)系统测试表明，原样黄铁矿表面无 Cr<sub>2p</sub> 谱峰显示，即无含 Cr 物相；其它样品中明显出现 Cr<sub>2p</sub> 谱峰，并可拟合出 3 个峰位，位置分别是 574.90 ~ 574.98 eV、577.25 ~ 577.27 eV 和 577.81 ~ 577.93 eV(表 4)。

由 XPS 的标准谱图(王建祺等，1992)可知，电子结合能为 574.9、577.3 和 578.5 eV 的峰位代表的含 Cr 物相应分别是 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Cr(OH)<sub>3</sub> 和 CrO<sub>3</sub>。测试结果直接表明，在硫铁矿处理含 Cr(VI) 废水的反应后胶体沉淀物中含有大量的含 Cr 物相，它们主要是 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Cr(OH)<sub>3</sub> 和 CrO<sub>3</sub>。铬的氧化物和氢氧化物属于常见物相，Cr(VI) 被还原为 Cr(Ⅲ) 后也主要以其氧化物和氢氧化物析出，少部分 Cr(VI) 可以直接以 CrO<sub>3</sub> 的形式沉淀，一部分 Cr(Ⅲ) 还以其硫化物 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的形式析出。

本次研究结果表明，天然黄铁矿和加热改性后的黄铁矿在比较宽的 pH 值范围内都有大量的 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 生成，为稀有物相 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的提炼提供了可能。它们的具体含量见表 4。

磁黄铁矿除铬前后样品表面及胶体沉淀物的含 Cr 物相的 XPS 测试结果显示，铬以 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 和 CrO<sub>3</sub> 的形式存在于沉淀物中。沉淀物中以 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 为主，占总铬物相的 57.79%(表 4)。铁的硫化物处理含 Cr(VI) 废水的沉淀物中 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的发现表明，常温常压下的水溶液介质中也能产生铬的硫化物物相。

表 4 不同实验条件下硫铁矿胶体沉淀物中含 Cr 物相 XPS 分析

Table 4 XPS analyses of chromium-containing phase in colloid sediments under different experimental conditions by pyrite

|                | 物相                             | 结合能/eV | w <sub>B</sub> /% | 样品特点                              |
|----------------|--------------------------------|--------|-------------------|-----------------------------------|
| 天然磁黄铁矿 Cr2p/27 | Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | 574.92 | 57.79             | 200 目，<br>pH=6.5                  |
|                | CrO <sub>3</sub>               | 577.81 | 42.21             |                                   |
| 加热黄铁矿 Cr2p/86  | Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | 574.91 | 65.01             | 30 min 500℃，80 ~<br>100 目 pH=4.15 |
|                | Cr(OH) <sub>3</sub>            | 577.25 | 34.99             |                                   |
| 天然黄铁矿 Cr2p/44  | Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | 574.98 | 77.99             | 80 ~ 100 目，<br>pH=1.84            |
|                | CrO <sub>3</sub>               | 577.93 | 22.01             |                                   |
| 天然黄铁矿 Cr2p/58  | Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | 574.91 | 86.53             | 80 ~ 100 目，<br>pH=4.15            |
|                | Cr(OH) <sub>3</sub>            | 577.27 | 13.47             |                                   |
| 天然黄铁矿 Cr2p/72  | Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | 574.91 | 100               | 80 ~ 100 目，<br>pH=10.87           |

2.4 铁的硫化物矿物沉淀转化作用

天然黄铁矿和磁黄铁矿能有效还原 Cr(VI) 的主要机理，在于黄铁矿和磁黄铁矿中存在可氧化的表面 Fe<sup>2+</sup>、S<sup>2-</sup> 和 S<sub>2</sub><sup>2-</sup>，可导致溶液中 Cr(VI) 与矿物表面 Fe<sup>2+</sup>、S<sub>2</sub><sup>2-</sup> 和 S<sup>2-</sup> 之间产生氧化还原电位差，从而为还原去除作用提供了驱动力，极利于有毒有害的 Cr(VI) 被还原成有害程度大大降低的 Cr(Ⅲ)。

酸性条件下黄铁矿和磁黄铁矿的微溶作用，同时还能促进 S<sup>2-</sup> 与 Cr(Ⅲ) 的结合，形成 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的沉淀物。可以认为黄铁矿和磁黄铁矿对 Cr(VI) 的还原作用过程和对 Cr(Ⅲ) 的沉淀作用过程，从某种程度上也是黄铁矿和磁黄铁矿微溶作用的体现。

常温下磁黄铁矿(FeS)溶度积 K<sub>sp</sub> 为 1.59 × 10<sup>-19</sup>，存在一个溶解平衡：FeS = Fe<sup>2+</sup> + S<sup>2-</sup>，意味着仍然有微量 S<sup>2-</sup> 的溶出。如前所述，也正是这种微量 S<sup>2-</sup> 能够与 Cr(Ⅲ) 结合形成溶度积更小的 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 沉淀。与其它金属硫化物溶度积相比，磁黄铁矿溶度积较大，磁黄铁矿的微溶作用产物 S<sup>2-</sup> 完全能够与 Cr(Ⅲ) 发生离子反应与沉淀转化，形成溶度积更小的 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 矿物。这也是硫铁矿能够处理有毒有害二价重金属离子污染物并回收利用某些有价金属物质的基础。

目前研究认为，利用磁黄铁矿处理含 Cr(VI) 废水时，弱酸性条件下去除效果较好，而本研究通过加热改性，扩大了反应体系的 pH 值范围。过量磁黄铁矿试样在重复使用过程中还能不断地得到活化，可进一步提高对 Cr(VI) 的去除效率。这一特性说明，铁的硫化物矿物在含 Cr(VI) 处理实验过程中起到了化学试剂的作用，试样的溶解性是处理实验的基础，

在实验过程中还发现试样的质量在减少,这也是试样具有溶解性的体现。磁黄铁矿微溶作用产生的  $S^{2-}$  与  $Cr(III)$  的结合,可形成  $Cr_2S_3$  的沉淀,实现了从  $FeS$  到  $Cr_2S_3$  的沉淀转化作用。从理论上讲,这一微溶与沉淀转化作用可促使铁的硫化物矿样反应殆尽,进而避免了常规处理方法中所出现的试样过剩及由此所带来的二次污染问题。

### 3 结论

(1) 利用大型废弃硫铁矿还原去除有毒重金属  $Cr(VI)$ , 本实验较已有研究所处理的废水浓度更大,所用矿样量更少,使用的粒径更大,原因是矿山久置,可能其中的磁黄铁矿缺陷结构增加,反应位增多。

(2) 使用处理  $Cr(VI)$  所得的最佳实验体系,直接处理某皮革厂的含  $Cr(III)$  实际废水,效果显著,为三价铬去除工艺以及硫资源的开发利用提供了新的思路。

(3) 由于硫铁矿自身的溶出和沉淀效应,XPS 结果显示,在 pH 值为 1.84 到 10.87 的范围内,选用天然黄铁矿处理  $Cr(VI)$ ,反应后的  $Cr(III)$  大部分以  $Cr_2S_3$  物相沉淀,仅有少量的  $Cr(OH)_3$  以及未反应的  $CrO_3$  物相。

**致谢** 本研究得到内蒙古科技厅应用研发项目(20130428)和国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2014CB846001)的资助,特此表示诚挚的感谢。

### References

- Boyabat N, Ozer A K, Bayrakceken S, *et al.* 2003. Thermal decomposition of pyrite in the nitrogen atmosphere[J]. *Fuel Processing Technology*, 85: 179~188.
- Bunch T E and Fuchs L H. 1969. A new mineral: brezinaite,  $Cr_3S_4$ , and the Tucson meteorite[J]. *American Mineralogist*, 54(11~12): 1 509~1 518.
- Huang J H and Rowson N A. 2001. Heating characteristics and decomposition of pyrite and marcasite in a microwave field[J]. *Minerals Engineering*, 14(9): 1 113~1 117.

- Jellinek F. 1957. The Structures of the Chromium Sulphides[J]. *Acta Cryst.*, 10: 620~628.
- Lu Anhuai. 1999. The application of environmental mineral materials to the treatment of contaminated soil, water and air[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(4): 292~300(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2000. Development of properties of mineralogy from resource to environmental[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 245~251(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2002. Environmental properties of minerals and natural self-purification of inorganic minerals[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 21(3): 192~197(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai, Zhong Shaojun, Chen Jie, *et al.* 2006. Removal of  $Cr(VI)$  and  $Cr(III)$  from aqueous solutions and industrial wastewaters by natural clino-pyrrhotite[J]. *Environmental Science & Technology*, 40(9): 3 064~3 069.
- Shi Junxian, Lu Anhuai, Chen Congxi, *et al.* 2001. Advanced study on experiment of disposal of  $Cr(VI)$ -bearing wastewater by pyrite[J]. *Geoscience*, 15(2): 242~246(in Chinese with English abstract).
- Wang Jianqi, Wu Wenhui and Feng Daming. 1992. An Introduction to Electron Spectroscopy (XPS/XAES/UPS) [M]. Beijing: China National Defense Industry Press, 362~365(in Chinese).
- Wang Tao, Zhang Hai, Liu Qing, *et al.* 2011. Experimental studies on phase transformation during pyrite concentrate oxidation under circulating fluidized bed (CFB)roasting conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(24): 14 168~14 174.
- Yan Jinding, Xu Long and Yang Jianli. 2008. Study on the thermal decomposition of coal-derived pyrite[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrite*, 82(2): 229~234.

### 附中文参考文献

- 鲁安怀. 1999. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 18(4): 292~300.
- 鲁安怀. 2000. 矿物学研究从资源属性到环境属性的发展[J]. *高校地质学报*, 6(2): 245~251.
- 鲁安怀. 2002. 矿物环境属性与无机界天然自净化功能[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 21(3): 192~197.
- 石俊仙, 鲁安怀, 陈从喜, 等. 2001. 黄铁矿处理含  $Cr(VI)$  废水的进一步实验研究[J]. *现代地质*, 15(2): 242~246.
- 王建祺, 吴文辉, 冯大明. 1992. 电子能谱学引论[M]. 北京: 国防工业出版社, 362~365.