

天然黄铁矿除 Cr(VI) 中 Cr₂S₃ 物相的发现

石俊仙¹, 鲁安怀², 陈 洁³

(1. 内蒙古大学 化学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010021; 2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871;
3. 中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 利用天然黄铁矿处理含 Cr(VI) 废水实验, 在反应中与反应后黄铁矿表面和胶体沉淀物中明显出现 Cr_{2p} 的 XPS 能谱峰, 能拟合出 574. 7~ 575. 1 eV, 576. 6~ 576. 9 eV 和 578. 2~ 578. 7 eV 3 个峰位, 分别代表 Cr₂S₃、Cr₂O₃ 和 CrO₃ 物相。在实验过程中新发现 Cr₂S₃ 沉淀物相, 表明在常温常压下的水溶液介质中也能产生铬的硫化物物相。充分利用这些含铬物相, 能使天然黄铁矿包括天然磁黄铁矿在还原 Cr(VI) 的同时, 无需加碱就可将 Cr(III) 沉淀转移到胶体沉淀物中, 处理后的上清液中全 Cr 含量低于 1. 5 mg/L 的国家允许排放标准。天然黄铁矿自身溶解出的重金属含量很低, 不影响处理后的出水水质。开发利用 Cr₂S₃ 等含铬沉淀物相, 便于推广应用天然黄铁矿和磁黄铁矿还原 Cr(VI) 同时沉淀 Cr(III) 的一步法除铬新工艺。

关键词: 天然黄铁矿; 含 Cr(VI) 废水; 重金属; 污染治理; Cr₂S₃ 物相; XPS 分析

中图分类号: P578. 2⁺ 92; X703

文献标识码: A

文章编号: 1000- 6524 (2005)- 06- 0539- 04

The discovery of Cr₂S₃ phase during the treatment of Cr(VI) by natural pyrite

SHI Jun_xian¹, LU An_huai² and Chen Jie³

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China; 2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 3. School of Material Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper made an experimental study of Cr(VI) bearing wastewater treated by natural pyrite. XPS peaks of Cr_{2p} apparently appeared on the pyrite surface and colloidal precipitates during and after the reaction, which can be fitted into three peaks at different binding energies of 574. 7~ 575. 1 eV, 576. 6~ 576. 9 eV and 578. 2~ 578. 7 eV. The relative peaks represent the phases of Cr₂S₃, Cr₂O₃ and CrO₃, respectively. The precipitate phase of Cr₂S₃ was found for the first time in this experiment. The results show that the phase of chromium bearing sulfides can be produced in aqueous media under the conditions of room temperature and normal ambient pressure. Taking full advantage of this chromium bearing sulfide phase, we can utilize natural pyrite including pyrrhotite to transfer Cr(III) precipitates directly into colloidal precipitates without adding base in the process of reducing Cr(VI). The content of total chromium in the upper treated supernatant is lower than that of the National Standards of Sewage Treatment. The heavy metals dissolved by natural pyrite itself are very low in content so that they don't affect the effluent quality. In order to apply and extend the new technology for one_step treatment of Cr(VI) bearing wastewater in which Cr(VI) was reduced and Cr(III) was precipitated simultaneously by natural pyrite and pyrrhotite, we should exploit and apply chromium bearing precipitate phase.

key words: natural pyrite; Cr(VI) bearing wastewater; heavy metals; pollution control; Cr₂S₃ phase; XPS analysis

Cr(VI) 是重金属污染治理的重中之重 (Zouboulis, 1995; Erdem, 1996; Lu *et al.*, 2000), 包括利用天然铁的硫化物即黄铁矿和磁黄铁矿在内的有关利用天然矿物治理

Cr(VI) 研究是国际上环境修复与污染控制领域竞相开展的热点课题 (Peterson *et al.*, 1997; Goswamee *et al.*, 1998)。铬的硫化物在自然界极为罕见, 在铁陨石中曾发现过 Cr₃S₄ 矿

收稿日期: 2005 - 08 - 23; 修订日期: 2005 - 10 - 07

基金项目: 国家重大基础研究前期研究专项(2001CCA02400); 国家自然科学基金资助项目(49672097)

作者简介: 石俊仙(1969 -), 女, 博士研究生, 应用化学研究方向; 联系作者: 鲁安怀, E_mail: ahlu@pku.edu.cn。

物相(Bunch *et al.*, 1969)。当对不同比例组分的Cr和S的混合物加热至1000℃后再冷却到室温时,能产生以Cr和Cr₂S₃为端员的一系列熔体结晶含铬物相,如α-Cr、CrS、Cr₇S₈、Cr₅S₆、Cr₃S₄和Cr₂S₃等(Jellinek, 1957)。因此研究水溶液介质中铬的硫化物物相具有重要的理论意义。在一步法除Cr(VI)新工艺报道(Lu *et al.*, 2000)中,在大量Cr(VI)已转化为Cr(III)的同时,不加碱上清液中全铬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,初步判定胶体沉淀物中含铬物相主要是Cr(III)的氧化物、氢氧化物和硫化物。本文就除Cr(VI)沉淀产物中Cr₂S₃物相的发现与利用作重点阐述,以真正改进加碱以形成Cr(OH)₃沉淀的传统工艺,实现还原Cr(VI)与沉淀Cr(III)的一步法处理。

1 实验方法

天然黄铁矿取自安徽某硫铁矿矿山,经野外鉴定与室内粉碎、淘洗、烘干、筛分、磁选后获得,并经X射线衍射分析确认(石俊仙,2000)。

分别称取一定粒径、一定质量的黄铁矿试样,放入一定pH值一定浓度一定体积的含Cr(VI)废水中,用磁力加热搅拌器在常温下分别搅拌反应一定时间。用称样勺取出少量固体,即为反应中固体。然后将反应物静置一定时间,最后将上清液移出并对其中重金属含量进行分析。将中层胶体沉淀物仔细地倒入漏斗中,滤纸上的物质即为胶体沉淀物,烧杯底部试样即为反应后固体。全部固体样品均采用自然晾干。

含Cr(VI)废水由化学纯K₂Cr₂O₇配置,pH值用PHS_3C型酸度计测定。全Cr[Cr(VI)+Cr(III)]测定采用国家标准分析方法二苯碳酰二肼分光光度法分析,其他重金属含量用ICP_AES测定。Cr₂S₃等物相的测定由XPS多功能表面分析系统完成,实验条件:AlKα(1486.6 eV)作为激发源,12 kV × 10 mA,Hi倍Med分辨,所有的谱峰均以样品中的C_{1s}峰(E_b = 284.6 eV)作为参考进行校正,以消除荷电效应的影响,采用XPSpeak计算机软件系统采集谱峰数据,并对谱图进行校正。

2 结果与讨论

2.1 不同pH值介质除Cr(VI)和除全Cr效果

实验条件:黄铁矿粒径180~200目,样重8.0g,废水Cr(VI)浓度50 mg/L,体积100 mL,反应时间各不相同,pH=9.30±0.10和pH=4.09±0.05。实验结果如表1所示。

随着搅拌时间的延长,Cr(VI)及全铬的浓度明显降低。碱性条件下,搅拌80 min时,Cr(VI)可达标,搅拌100 min时,全铬浓度低于1.5 mg/L,达到国家规定的排放标准。酸性条件下,搅拌约44 min时,Cr(VI)和全铬的出水浓度均可达标。综合考虑Cr(VI)及全铬达标条件,选择搅拌时间分别为100

表1 酸性和碱性条件下不同搅拌时间除Cr(VI)和除全Cr效果

Table 1 Relationship between the stirring time and the disposal of Cr(VI) and total chromium in the acidic and base media

pH	搅拌时间 / min	ρ _{Cr(VI)} / mg·L ⁻¹	去除率 / %	ρ _{全Cr(VI)} / mg·L ⁻¹	去除率 / %
9.30±0.10	30.0	0.80	98.4	2.2	95.6
	60.0	0.90	98.2	2.3	95.4
	90.0	0.35	99.3	1.6	96.8
	120.0	0.30	99.4	1.3	97.4
	150.0	0.00	100.0	1.2	97.6
4.09±0.05	20.0	1.2	97.6	2.1	95.8
	40.0	0.55	98.9	1.6	96.8
	60.0	0.3	99.4	1.0	98.0
	80.0	0.05	99.9	0.9	98.2
	100.0	0.05	99.9	0.6	98.8

min(pH=9.30)和60 min(pH=4.09)为最佳实验条件。

2.2 天然黄铁矿的自身溶解

由于天然黄铁矿中含有Fe及其他呈类质同像关系的Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cd和Cr等微量元素,故在黄铁矿的溶解过程中可能有这些组分溶出。如表2中含Cr(VI)浓度为0的空白实验即相当于黄铁矿的溶解实验。无论在酸性还是在碱性条件下,当溶解达到平衡时除了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。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。

表2 除Cr(VI)产物上清液中重金属含量 mg/L

Table 2 Content of heavy metals in the upper supernatant of Cr(VI)-bearing wastewater treated by natural pyrite

pH	Cr(VI)	反应后							
		Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cd	全Cr	Fe
4.08	0	0.18	0.23	2.56	0.06	0.15	0.04	0.11	89.51
9.21	0	0.21	0.37	2.08	0.11	0.16	0.04	0.14	95.02
4.08	50	0.22	0.50	1.00	0.10	0.19	0.05	0.13	0.91
9.21	50	0.27	0.55	0.67	0.11	0.24	0.04	0.15	1.57

2.3 除铬产物与黄铁矿表面物相XPS分析

以上实验结果充分表明,在利用天然黄铁矿还原大量Cr(VI)并将其转化为Cr(III)的状况下,不加沉淀剂如NaOH或Ca(OH)₂等,就使除Cr(VI)产物上清液中Cr(VI)尤其是全Cr含量大幅度降低至允许排放标准以下,被还原的Cr(III)势必转移到胶体沉淀物中。

为了进一步查明Cr(III)在胶体沉淀物中赋存形式,应用X射线光电子能谱仪(XPS)表面分析技术,在与2.1和2.2节完全相同的实验条件下(即pH值、废液浓度、废液体积、搅拌时间等均相同),待处理反应达到充分平衡后,将烧杯中的

3 层实验产物: 上层清液、中层胶体沉淀物和底层过量黄铁矿样品按照前述的实验方法制作成反应中固体、反应后固体及胶体沉淀物, 然后分别对其含 Cr 物相进行 XPS 的系统测试。同时带黄铁矿原样。结果见图 1 与表 3。

图 1 中明显出现 Cr_{2p} 谱峰, 并可拟合出 3 个峰位, 分别是 574.7~ 575.1 eV、576.6~ 576.9 eV 和 578.2~ 578.7 eV, 在图 1e 中还出现 577.3 eV 峰位。由 XPS 标准谱图可知(王建祺等, 1992), 电子结合能为 574.9、576.8 和 578.5 eV 的峰位分别代表的含 Cr 物相应是 Cr₂S₃、Cr₂O₃ 和 CrO₃, 而电子结合能为 577.3 eV 的峰位代表 Cr(OH)₃ 物相。这一测试结果

直接表明, 在天然黄铁矿处理含 Cr(VI) 废水反应中、反应后试样表面和胶体沉淀物中含有大量的含 Cr 物相, 它们主要是 Cr₂S₃、Cr₂O₃ 和 CrO₃, 仅在碱性条件下反应后的试样表面上还出现 Cr(OH)₃ 物相(表 3)。需要说明的是, 除 Cr(VI) 反应前由于黄铁矿未与 Cr(VI) 发生作用, 故在黄铁矿原样表面上没有 Cr_{2p} 谱峰的出现, 即不含 Cr 的物相。

铬的氧化物属于常见物相, 但在天然黄铁矿处理含 Cr(VI) 废水过程中能发现铬的硫化物物相, 此在国内外有关文献中尚未报道过, 属于新的发现。在常温常压条件下 Cr₂S₃ 物相的形成与水溶液中存在过量的 Cr³⁺ 和 S²⁻ 有关, 二者浓

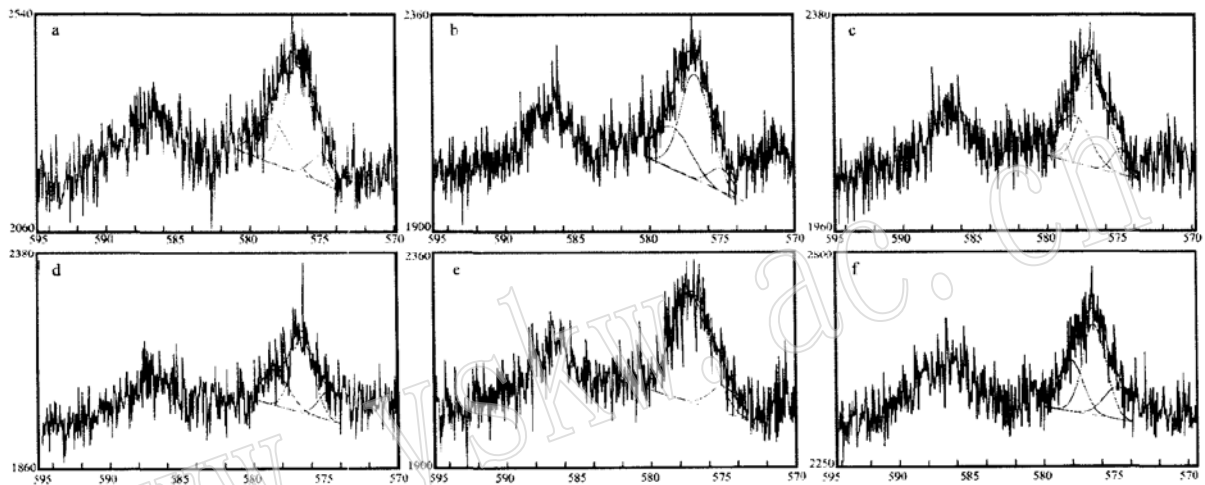


图 1 黄铁矿表面的 Cr_{2p} 窄扫描 XPS 谱图

Fig. 1 XPS spectral patterns of Cr_{2p} of pyrite surface

a—反应中, pH= 4.08; b—反应后, pH= 4.08; c—胶体沉淀物中, pH= 4.08; d—反应中, pH= 9.21; e—反应后, pH= 9.21; f—胶体沉淀物中, pH= 9.21

a—in the middle of reaction, pH= 4.08; b—after reaction, pH= 4.08; c—in the colloidal precipitation, pH= 4.08; d—in the middle of reacting, pH= 9.21; e—after reacting, pH= 9.21; f—in the colloidal precipitation, pH= 9.21

表 3 不同实验条件下黄铁矿表面与胶体沉淀物中含 Cr 物相 XPS 分析

Table 3 XPS spectra of Cr-bearing phases in the pyrite surface and colloidal precipitates under different experimental conditions

pH 值 4.08	结合能(eV) 与物相	pH 值 9.21	结合能(eV) 与物相
反应前 试样表面	无	反应前 试样表面	无
反应中 试样表面	575.0—Cr ₂ S ₃ 576.6—Cr ₂ O ₃ 578.5—CrO ₃	反应中 试样表面	574.7—Cr ₂ S ₃ 576.7—Cr ₂ O ₃ 578.7—CrO ₃
反应后 试样表面	575.1—Cr ₂ S ₃ 576.9—Cr ₂ O ₃ 578.5—CrO ₃	反应后 试样表面	575.0—Cr ₂ S ₃ 577.3—Cr(OH) ₃
胶体 沉淀物中	574.9—Cr ₂ S ₃ 576.8—Cr ₂ O ₃ 578.2—CrO ₃	胶体 沉淀物中	574.9—Cr ₂ S ₃ 576.6—Cr ₂ O ₃ 578.2—CrO ₃

度达到 Cr₂S₃ 溶度积就会有 Cr₂S₃ 物相沉淀析出。当然 Cr³⁺ 来源于 Cr⁶⁺ 的还原产物, S²⁻ 则来源于黄铁矿的溶解产物。也正是充分利用了这些含铬物相, 使得天然黄铁矿包括天然磁黄铁矿能够在还原 Cr(VI) 的同时, 无需加碱就可将 Cr(III) 沉淀转移到胶体沉淀物中, 形成一步法除铬新工艺。

3 结论

(1) 利用天然黄铁矿除 Cr(VI) 时, 即使考虑黄铁矿自身溶解出的重金属含量, 经处理后的上清液中全 Cr 包括 Cr(VI) 和 Cr(III) 含量也不影响处理后的出水水质, 低于国家规定的排放标准, 主要归咎于胶体沉淀物中 Cr(III) 能以 Cr₂S₃、Cr₂O₃ 和 CrO₃ 等含铬物相析出。

(2) 在利用天然黄铁矿处理含 Cr(VI) 废水的实验中发现 Cr₂S₃ 沉淀物相, 充分表明在常温常压下水溶液介质中也能产

生铬的硫化物物相。

(3) 开发利用 Cr_2S_3 等含铬沉淀物相, 为推广应用天然黄铁矿和磁黄铁矿还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 同时沉淀 $\text{Cr}(\text{III})$ 一步法处理工艺提供了理论指导和技术支撑。这一除铬新方法能大大改进除铬的传统工艺与降低除铬的经济成本, 更重要的是避免了由于加碱沉淀 $\text{Cr}(\text{III})$ 所造成的大量沉淀污泥的产生及由此带来的二次污染。

References

- Bunch T E and Fuchs L H. 1969. A new mineral: brezinaite, Cr_3S_4 , and the Tucson Meteorite[J]. *Am. Mineral.*, 54(11~12): 1509~1518.
- Erdem M. 1996. $\text{Cr}(\text{VI})$ treatment in aqueous solutions using pyrite [J]. *Turk J. Engineering and Environmental Science*, 20(6): 363~369.
- Goswamee R, Lochan S P, Bhattacharyya K G, *et al.* 1998. Adsorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ in layered double hydroxides[J]. *Applied Clay*, 13(1): 21~34.
- Jellinek F. 1957. The structures of the chromium sulphides[J]. *Acta Cryst.*, 10(2): 620~628.
- Lu Anhuai, Chen Jie, Shi Junxian, *et al.* 2000. One_step disposal of $\text{Cr}(\text{VI})$ -bearing wastewater by natural Pyrrhotite [J]. *Chinese Science Bulletin*, 45(17): 1614~1616.
- Peterson M L, Brown G E, Jr Parks G A, *et al.* 1997. Differential redox and sorption of $\text{Cr}(\text{III/IV/VI})$ on natural silicate and oxide minerals, EXAFS and XANES results[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16): 3399~3412.
- Shi Junxian. 2000. The Experimental and Technological Research on the Treatment of $\text{Cr}(\text{VI})$ -bearing Wastewater by Pyrite[D]. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese).
- Wang Jianqi and Wu Wenhui. 1992. An Introduction to Photoelectron Spectroscopy (XPS/XAES/UPS) [M]. Beijing: National Defense Industry Press (in Chinese).
- Zouboulis A I. 1995. Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines[J]. *Water Research*, 29(7): 1755~1760.

附中文参考文献

- 石俊仙. 2000. 黄铁矿处理含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 废水实验条件与工艺特性研究 (硕士论文)[D]. 北京: 中国地质大学.
- 王建祺, 吴文辉. 1992. 电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论[M]. 北京: 国防工业出版社.