

· 环境矿物学 ·

骨炭钝化含黄铁矿多重金属尾矿的研究

周继梅, 岳婷婷, 周磊, 刘璟, 谌书

(西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要: 钝化处理被广泛应用于含重金属尾矿的处理, 可以从源头上防止酸矿废水(AMD)的产生, 寻找一种价廉易得且对环境危害小的钝化剂十分必要。本文主要研究在骨炭作用下, 用 pH 值为 4 的双氧水对黄铁矿进行氧化, 探讨骨炭对黄铁矿氧化释放重金属的钝化作用。实验结果表明, 添加不同含量的骨炭(分别为 0.5、2.5 和 5 g)能将溶液的 pH 值分别提高到 8.93、10.01 和 10.42, 表明骨炭具有较强的中和能力, 同时黄铁矿氧化释放的 Pb、Zn 和 Cd 等重金属离子浓度明显地降低。但当骨炭含量超过 2.5 g 时, 对 As 有促进释放的趋势。红外光谱分析显示钝化后黄铁矿样品位于 420、563、603、1 044、1 091 cm^{-1} 处的特征峰主要来自 PO_4^{3-} 的振动, XRD 进一步揭示了黄铁矿表面主要含磷次生矿物是磷铁矿和羟磷铁铅石, 这些次生矿物对重金属钝化起着重要作用。因此, 骨炭有望作为钝化含多重金属尾矿的钝化剂。

关键词: 骨炭; 黄铁矿; 重金属; 次生矿物; 钝化

中图分类号: P578.2⁺92; X751

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)03-0485-07

A study of the passivation of heavy metals in the pyrite tailings by bone char

ZHOU Ji-mei, YUE Ting-ting, ZHOU Lei, LIU Jing and CHEN Shu

(Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The passivation treatments are widely used for treating tailings which contain heavy metals with the purpose of preventing the production of acid mine drainage(AMD) from the sources. Therefore, it is very important to find an inexpensive passivator which causes little harm to the environment. In this paper, the authors used H_2O_2 (pH = 4) as an oxidant to oxidize the pyrite so as to discuss the passivation effect of bone char on the oxidation and release of heavy metals from pyrite. The results showed that the bone char had a strong neutralization capability, and the addition of bone char(different contents of 0.5 g, 2.5 g, 5 g) resulted in pH increase in the solutions, which were 8.93, 10.01 and 10.42, respectively. The presence of bone char decreased the release of Pb, Zn and Cd, but the release of As increased when the bone char was over 2.5 g. The infrared spectroscopy (FTIR) showed that the characteristic peaks at 420, 563, 603, 1 044, 1 091 cm^{-1} belong to vibration of PO_4^{3-} produced by the dissolution of the bone char. XRD analysis suggested that the secondary mineral phases on the surface of the pyrite were graftedite and phosphogartrellite, which played an important role in heavy metals immobilization. As a passivating agent, bone char is most suitable for treating pyrite tailings which contain heavy metals.

Key words: bone char; pyrite; heavy metal; secondary mineral phases; passivation

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41372051); International Science and Technology

收稿日期: 2017-11-01; 接受日期: 2017-12-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(41372051); 四川省科技厅国际合作项目(2016HH0086)

作者简介: 周继梅(1994-), 女, 蒙古族, 硕士研究生; 通讯作者: 刘璟, 男, 教授, 主要从事地球化学和矿区重金属修复研究, E-mail: liujing-vip@163.com。

Cooperation of Sichuan Province (2016HH0086)

黄铁矿(FeS_2)是最常见的硫化物矿物,广泛存在于地表和地下岩石中(刘璟等,2015)。黄铁矿是很多重金属的载体,如 As、Cd、Pb、Zn 等。矿物开采过程中会产生大量的尾矿,经选矿后,尾矿堆中的硫化物矿物暴露在空气中会发生迅速氧化,进而产生酸矿废水(acid mine drainage, AMD),赋存在这些矿物中的重金属也会随之进入 AMD,形成重金属酸矿废水。大量高浓度的重金属酸矿废水直接流入水系,将会对人体健康造成严重威胁(马思远等,2009)。

处理 AMD 的研究方法有被动处理方法和主动处理方法。被动处理法有硫化物沉淀法、材料吸附法、碱石灰中和法及湿地处理法等(舒小华,2014),这些方法虽然取得了一定的效果,但并没有在源头上解决酸矿废水的问题。主动处理方法有覆盖法(Romano *et al.*, 2003)、中和法(Imig, 2003)、杀菌法(Dugan, 1975)和表面钝化法(Evangelou, 1995)等,主要通过隔绝氧气或降低生物活性来抑制黄铁矿的氧化,从而控制酸矿废水的产生(Evangelou, 1995)。

表面钝化法实际上是利用化学反应在矿物颗粒的表面形成一层惰性的、不溶和致密的膜,阻隔氧气和其他氧化剂与矿物进一步接触(李媛媛,2010),以防止或延缓矿物的风化氧化。与其他方法相比,钝化处理是从微观角度来保护尾矿,成本低、操作简单,被认为是最具发展前景的方法。较为理想的钝化剂一般应具有对环境危害小、廉价易得等优点。骨炭是动物骨质煅烧后的产物,其主要化学成分为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH}$,矿物组成为生物磷灰石,具有较好的渗透性能和较强的中和能力,并能够有效地去除水中的金属非金属元素。已有学者将骨炭用于 AMD 的修复(Conca and Wright, 2006; Oliva, 2010; Oliva *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2013),其原理是骨炭溶解释放出的磷酸根及含磷基团与矿物氧化释放的金属离子反应生成一系列难溶物质,从而降低重金属的迁移性(林爱军等,2007)。

本文采用双氧水作为氧化剂氧化黄铁矿,通过添加骨炭来研究其对黄铁矿的钝化效果,重点关注重金属离子 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和总 As 的释放,为含硫化物重金属尾矿低成本钝化提供可行方案。

1 样品和分析仪器条件

实验所用的黄铁矿(主要成分为 FeS_2)取自湖南某多金属矿区尾矿,颗粒大小 40 ~ 100 目;骨炭购自四川广元生化有限公司,颗粒大小 40 ~ 100 目。其他所用试剂均为分析纯,购自国药化学试剂公司。实验用水均为超纯水(18.25 M Ω)。

实验所用仪器包括 pH 计(PHSJ-4A)、电感耦合等离子质谱(ICP-AES, ICAP6500, 美国 ThermoFisher 公司)、FSEM(Ultra 55, 德国蔡司有限公司)、X 射线荧光光谱仪(XRF, Axios, 荷兰 PANalytical 公司)、X 射线衍射仪(XRD, 荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描度数 $5^\circ \sim 80^\circ$)、傅里叶红外光谱(美国 PE 仪器公司 Spectrum One 型,扫描范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1})。

2 实验流程

(1) 矿样预处理:称取 25 g 黄铁矿样品放入烧杯中,加入 50 mL 0.1 mol/L 的 HCl,放置反应 3 min,倒掉酸液,用超纯水冲洗 3 次,放入干燥箱,60 $^\circ\text{C}$ 烘干 24 h。

(2) 模拟氧化液的配制:量取 30% H_2O_2 10.3 mL,称取 NaCl 0.233 8 g 溶于水,定容至 2 L,用 1 mol/L 盐酸和 NaOH 将 pH 值调节至 4,则 H_2O_2 浓度为 0.05 mol/L,NaCl 浓度为 0.2 mmol/L。

(3) 称取 4 份 40 ~ 100 目矿样 5 g 和 40 ~ 100 目骨炭 0.5、2.5 和 5 g 各 1 份。取 4 个 250 mL 锥形瓶,按编号分别加入 200 mL 含 NaCl 背景电解质的 H_2O_2 溶液,按表 1 组合方式加入混合样,放入恒温

表 1 不同实验组的骨炭添加量
Table 1 The amount of bone char in different batch experiments

编号	C1	C2	C3	C4
矿样/g	5	5	5	5
骨炭/g	0	0.5	2.5	5

振荡箱(IS-RDH1 型振荡器,美国精骐有限公司),在25℃、150 r/min 速率下振荡。

(4) 每隔2 d 测定 pH 值和取样分析,连续取样20 d。水样经0.45 μm 滤膜过滤后,稀释、酸化,用ICP-AES 分别测定 Fe、As、Pb、Zn、Cd 含量。实验结束后,用真空抽滤清洗过滤样品,用蒸馏水清洗干净,60℃烘干备用。采用 SEM-EDS 观察其表面形貌特征,采用红外光谱仪和 X 射线衍射仪开展相关分析。

3 结果与讨论

3.1 骨炭的 XRF 特征

XRF 分析结果显示,本实验骨炭样品的主要成分为 CaO(57.03%)、P₂O₅(40.25%)、MgO(1.22%)和杂质(1.5%)。目前该产品主要用于土壤改良剂。

3.2 各离子浓度以及 pH 值的变化

考虑到当 pH > 3 时,铁容易以胶体态存在,并且本实验中总铁浓度过低,故只测试溶液中总铁的浓度,其变化趋势是黄铁矿溶解、Fe²⁺/Fe³⁺ 的吸附以及胶体和结晶铁沉淀共同作用的结果。C1 为空白组,代表黄铁矿的自然氧化溶解行为。在不添加骨炭的情况下,浸出液中总铁浓度比较低,不超过0.1 mg/L(图1)。由图可以看出,刚开始溶液中的总铁浓度偏低,低于0.01 mg/L。其原因是实验中的黄铁矿过量,反应到一定阶段后,氧化反应变得很慢甚至停止,氧化生成的铁与水电离出来的 OH⁻ 结合,以沉淀的形式附着在矿物表面,导致游离铁离子的

缺乏。反应至第6、10 和 16 d 的时候,铁离子浓度均有小幅度上升,这可能与表面沉淀的氢氧化铁的溶解有关。添加骨炭总铁浓度总体趋势均低于空白组,这表明黄铁矿氧化产生的铁离子与骨炭溶解提供的 OH⁻ 反应的同时也与磷酸根反应生成相应的沉淀物,包覆在黄铁矿表面。在本实验中,由于总铁浓度受多方面的影响,故在小范围内出现无规律趋势。

由图2 可以看出,在不添加骨炭的情况下,初始 pH 值为4.0、浓度为0.05 mol/L 的 H₂O₂ 氧化液加入矿样之后,pH 值变为6.0 左右,说明矿物溶解产生的部分碱性物质中和了溶液中的 H⁺,且最终 pH 值稳定在7.0 附近。随着骨炭含量由0.5 g 增加到2.5 和 5 g,各组溶液的 pH 值明显上升,分别达到8.93、10.01、10.42,表明骨炭具有较强的中和能力。初期 pH 值下降是因 H₂O₂ 电离产生 H⁺ 并释放氧气,尾矿经氧化释放出重金属离子,重金属离子和 H⁺ 均与溶液中骨炭提供的 OH⁻ 发生了酸碱中和反应。Pan 等(2009)研究也表明,随着 pH 值的升高,骨炭表面 =CaOH²⁺ 和 =POH⁰ 吸附位点会发生去质子化作用同时消耗 OH⁻,最终导致体系的 pH 值迅速下降。

从图3 可以看出,由尾矿溶出的 Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 这3 种离子具有相似性,即自然溶解释放的离子浓度较高。在不添加骨炭的情况下,浸出液中 Cd²⁺、总 As 浓度分别不超过0.4 mg/L 和0.1 mg/L,而 Pb²⁺、Zn²⁺ 浓度较高,为十几到几十 mg/L。与空白组 C1 对比,加入骨炭0.5 g 时,Pb²⁺ 的浓度迅速降低接近于零,且趋势稳定。随着时间的推移,

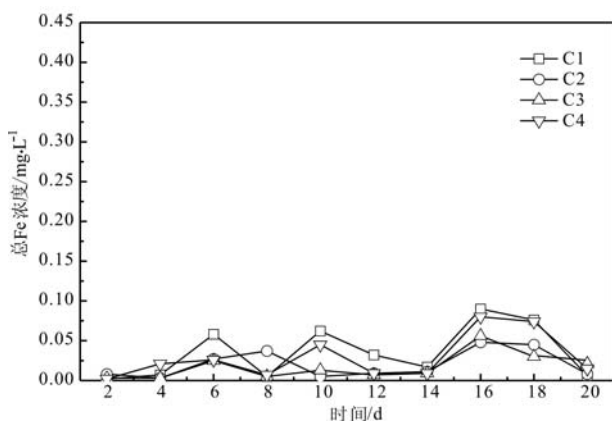


图1 不同骨炭含量下溶液中总 Fe 浓度随时间的变化

Fig. 1 The total of Fe release as a function of time with different bone char concentrations

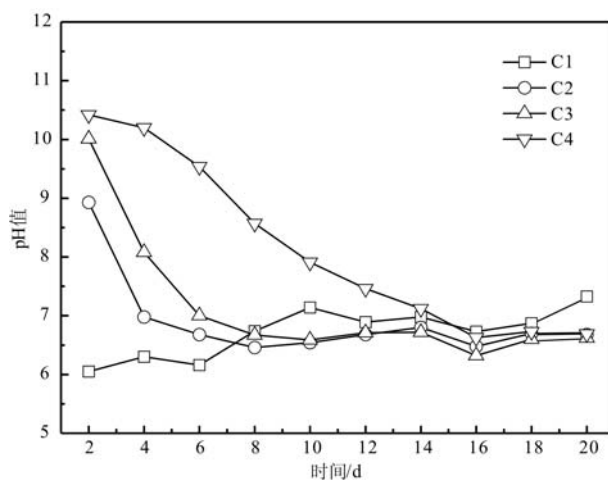


图2 不同骨炭含量溶液中 pH 值随时间变化

Fig. 2 pH of the solution as a function of time with different bone char concentrations

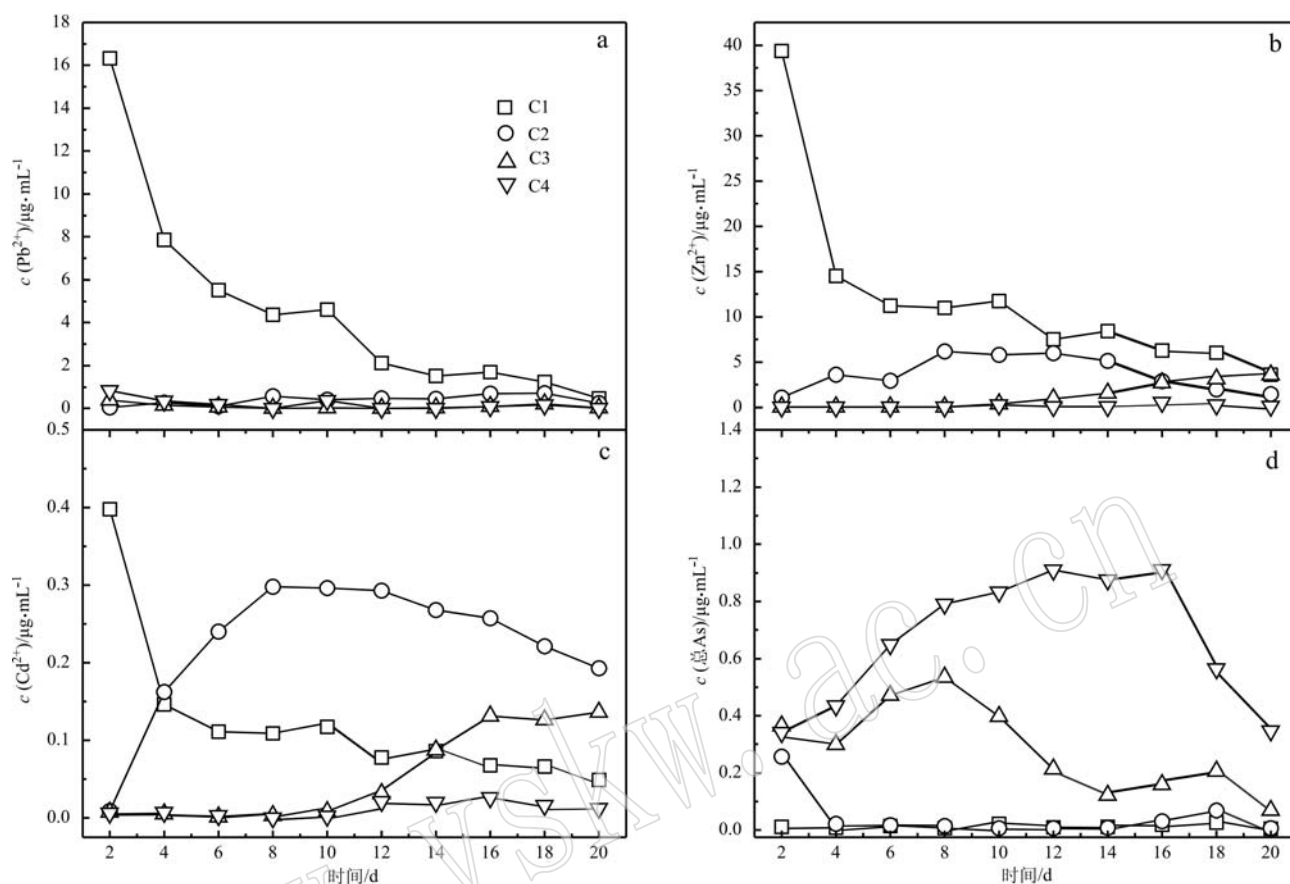


图3 各离子浓度随时间的变化
Fig. 3 Metals release as a function of time with different amounts of bone char

C1 中的 Pb^{2+} 含量也随之减少,这是因为黄铁矿尾矿自然氧化生成了一些次生矿物,而这些次生矿物会以沉淀的形式附着在矿物表面,在一定程度上阻碍氧化反应继续进行。而骨炭的加入,提供了大量的磷酸根,这无疑增强了这个阻碍作用。从图 3a 中可以看出骨炭对重金属离子 Pb^{2+} 的钝化效果极好,而对于 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 也有类似的效果。骨炭添加量为 0.5 g 时, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的离子浓度均呈现出先增加后减少的趋势,但与空白组 C1 相比, Zn^{2+} 的浓度整体上较低,随着骨炭含量的增加, Zn^{2+} 的浓度低于同期空白组;相对于 Zn^{2+} 来说, Cd^{2+} 钝化效果出现明显的差异性(图 3c),未添加骨炭组呈逐渐下降趋势,这可能是次生铁矿对其的吸附所致,然而在 C2、C3 和 C4 均不同程度地出现上升趋势,表明本次钝化实验磷酸根矿化 Cd^{2+} 并不是唯一的控制因素。

对于 As,图 3d 显示了未添加骨炭的 C1 组中总 As 浓度一直较低,说明自然氧化溶解释放总 As 较少。在前一个周内,总 As 浓度升高,这个过程以溶解作用为主,随后有一个平衡阶段,在这个阶段之

后,不同骨炭含量组的总 As 浓度呈现出不同的变化趋势。在 C2 中,总 As 浓度持续下降,在第 4 d 开始稳定在 0.01 mg/L 左右,这是因为在该骨炭含量条件下,骨炭作为磷源提供的磷酸根量还不足以产生与 As 竞争吸附位点的作用,而且此条件下的溶液处于中性偏弱酸性(图 2),有利于 As 的固定。随着骨炭含量的升高,溶液的 pH 值逐渐增加,致使骨炭表面负电荷增加(Pan *et al.*, 2009),而此时 As 以 HAsO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 形态为主(Lorenzen *et al.*, 1995),两者之间存在静电斥力,进而促进了 As 的释放(Gao and Mucci, 2001; Jiang *et al.*, 2005)。已有研究表明,由于 PO_4^{3-} 与 AsO_4^{3-} 化学和物理性质的相似性,使得两者之间存在竞争作用(Peryea *et al.*, 1991)。因此随着骨炭量的增加,其溶解释放的 PO_4^{3-} 也会增加,进而使得溶液中总 As 的浓度升高,这与 Boisson 等(1999)的研究结果一致。

3.3 黄铁矿氧化后的 SEM-EDX、FTIR 谱图和 XRD 分析

SEM 图揭示对照组和实验组均有沉淀包覆在黄

铁矿表面(图4)。由图可看出,添加骨炭后的黄铁矿表面包裹了一层厚厚紧密的层状结构物质,相比之下C1组表面则是无定形。SEM-EDX能谱分析显示C1组样品在2.25 keV处有S的特征峰,而加入

骨炭处理后的黄铁矿,这个特征峰在仪器检测范围内未显示,却在2 keV处出现了P的特征峰。这表明矿物表面出现了磷元素。

图5是C1和C2组黄铁矿样品的红外光谱。从

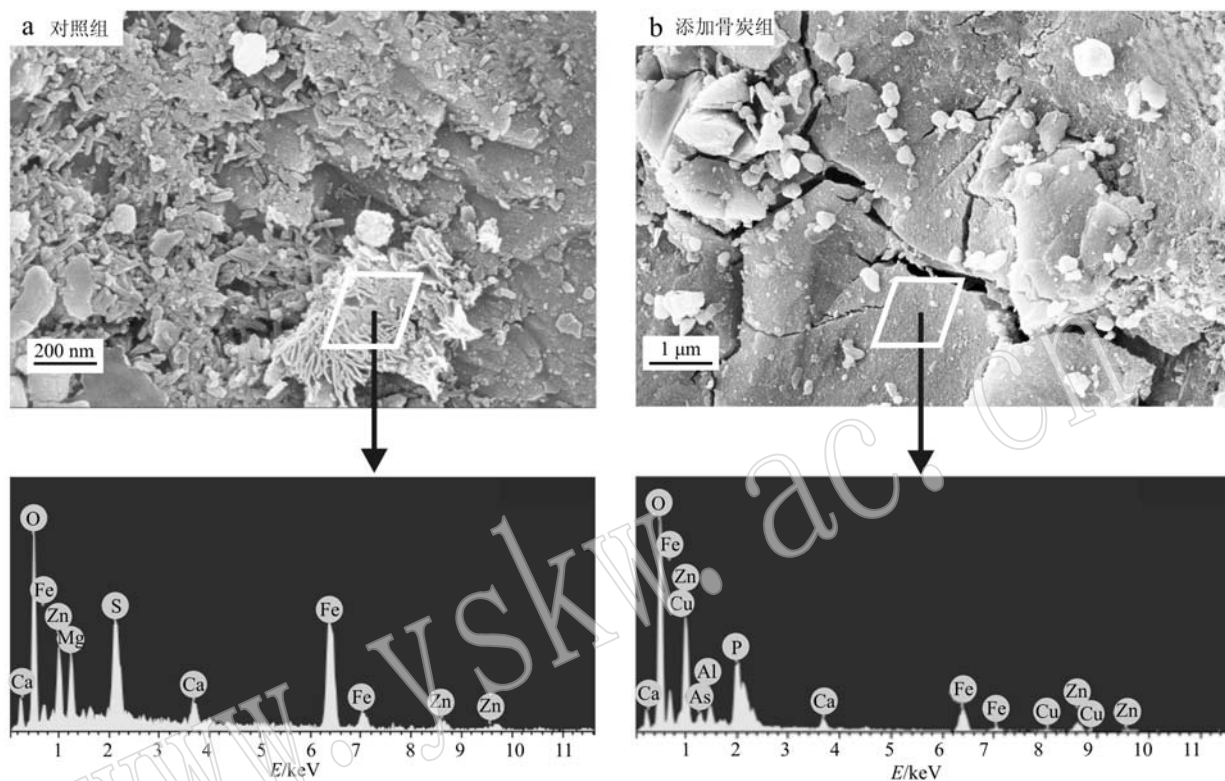


图4 黄铁矿表面形貌及能谱图

Fig. 4 SEM-EDS of pyrite samples

图可以看出,二者共同拥有的特征峰为 471 cm^{-1} (O—Fe—O 的振动峰)、 726 cm^{-1} [$v_s(\text{As—OH})$ 的对称振动峰]、 869 cm^{-1} [$v(\text{As—O})$ 的振动峰] (Liu and Zhao, 2011) 和 $1\,415\text{ cm}^{-1}$ (COO^- 的对称伸缩振动峰)。从图中可以看出,相对于C1组,添加骨炭之后的黄铁矿表面新增了一些特征峰,分别是 420 、 563 、 603 、 $1\,044$ 、 $1\,091\text{ cm}^{-1}$,而这些均是 PO_4^{3-} 的特征峰 (Jiang, 2008),这与黄铁矿表面 SEM-EDS 分析发现的磷元素相对应,表明骨炭溶解提供的含磷基团主要是 PO_4^{3-} 。

采用 XRD 进一步分析了黄铁矿氧化后表面生成的次生矿物相。由图6可以看出,C4组黄铁矿表面矿物相相对复杂,含磷次生矿物主要是磷铁矿 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 、羟磷铁铅石 $\text{CuFePb}(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和碳羟磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})\text{F}$ 。这表明骨炭溶解释放的磷酸根与黄铁矿中的铁反应形成沉淀,

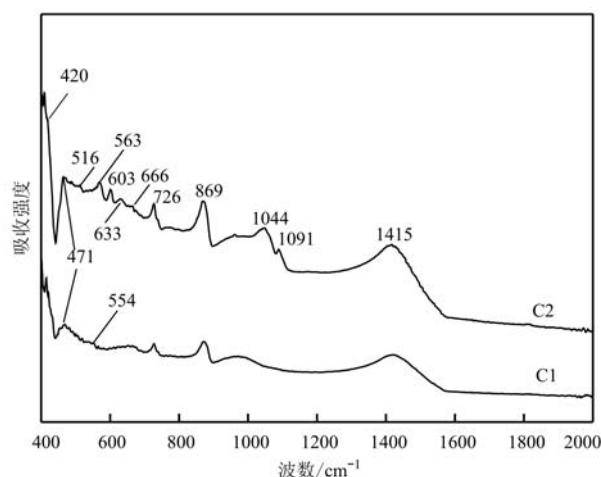


图5 黄铁矿样品的 FTIR 谱图

Fig. 5 The FTIR of pyrite samples

附着在黄铁矿表面,阻碍了黄铁矿的进一步氧化;其释放的含磷基团也与其它阳离子作用生成次生矿

物,而这些次生矿物对重金属的钝化也起了重要的作用。这些次生矿物附着在黄铁矿表面既能阻碍氧

化反应的继续进行,又可作为释放重金属离子的“沉淀池”。

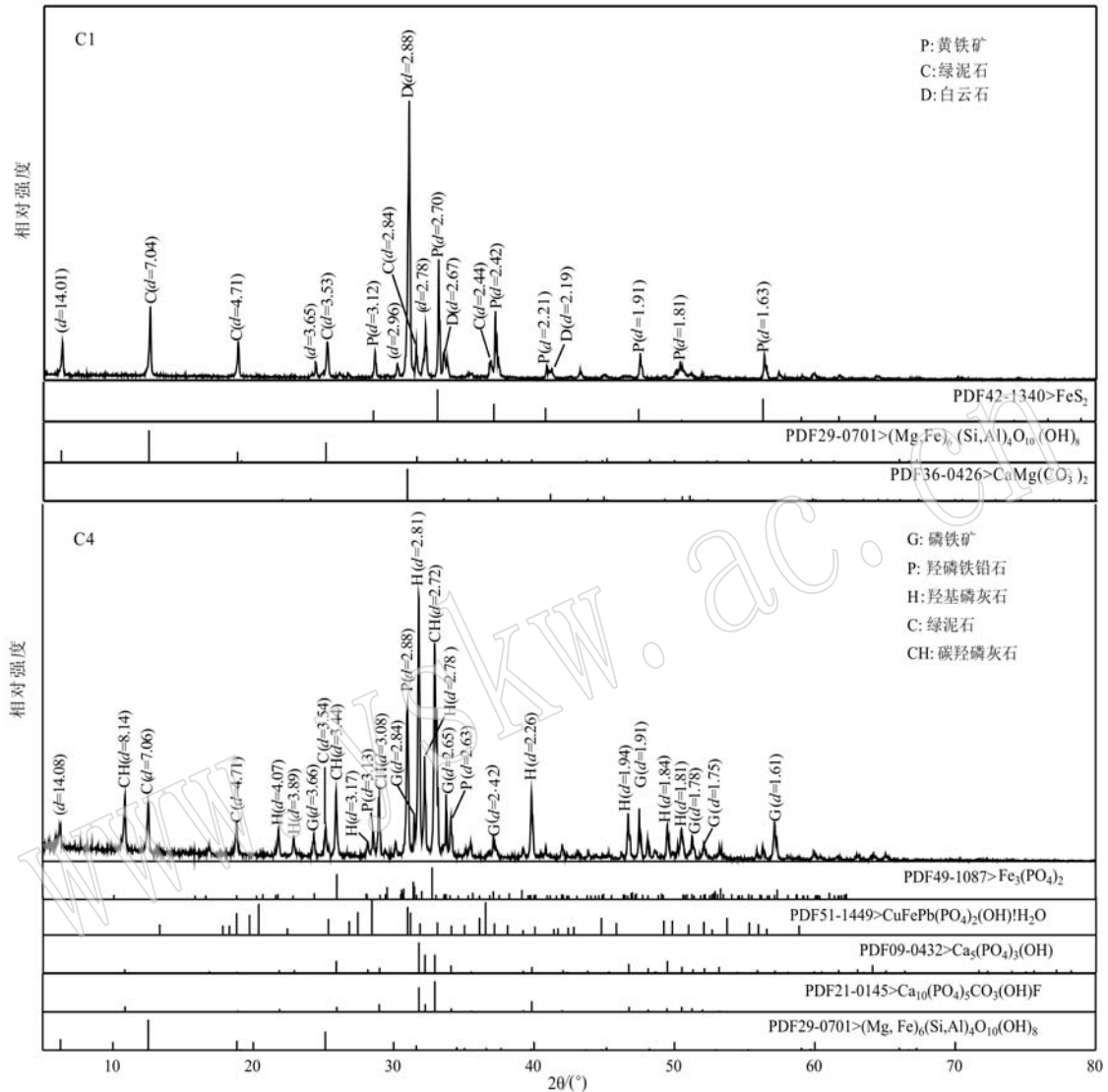


图6 黄铁矿样品的XRD图

Fig. 6 XRD of pyrite samples

4 结论

本文使用双氧水作为氧化剂氧化黄铁矿,并引入骨炭研究其对黄铁矿氧化的钝化效果,综合上述实验分析,得出以下结论:

(1) 骨炭的添加提高了溶液的pH值,其较强的中和能力对黄铁矿氧化产生的AMD起到了有效的

中和作用;

(2) 骨炭溶解提供的含磷基团主要为磷酸根,其与黄铁矿溶解释放的离子作用生成 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 和次生矿物羟磷铁铅石,这些次生矿物在抑制重金属离子 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 释放的过程中起到重要的作用;但在本实验中,磷酸根矿化 Cd^{2+} 并不是唯一的因素。

(3) 在本实验中,当骨炭添加量高于2.5 g时,其对As有促进释放之势,这与溶液的pH值升高以

及骨炭溶解提供竞争磷酸根离子有关。

References

- Boisson J, Ruttens A, Mench M, *et al.* 1999. Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation[J]. *Environmental Pollution*, 104(2): 225 ~ 233.
- Conca J L and Wright J. 2006. An Apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd[J]. *Applied Geochemistry*, 21(12): 2 188 ~ 2 200.
- Dugan P R. 1975. Bacterial ecology of strip mine areas and its relationship to the production of acidic mine drainage[J]. *Ohio Journal of Science*, 75: 266 ~ 279.
- Evangelou V P. 1995. Potential microencapsulation of pyrite by artificial inducement of ferric phosphate coatings[J]. *Journal of Environmental Quality*, 24(3): 535 ~ 542.
- Gao Y and Mucci A. 2001. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface ote in 0.7 M NaCl solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(14): 2 361 ~ 2 378.
- Imig D. 2003. Neutralisation of acid mine drainage with alkaline industrial residues: Laboratory investigation using batch-leaching tests[J]. *Applied Geochemistry*, 18(18): 1 197 ~ 1 213.
- Jiang L Y. 2008. Study on nano-hydroxyapatite/chitosan-carboxymethyl cellulose composite scaffold[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 23(1): 135 ~ 140.
- Jiang W, Zhang S, Shan X Q, *et al.* 2005. Adsorption of arsenate on soils. Part 2: Modeling the relationship between adsorption capacity and soil physiochemical properties using 16 Chinese soils[J]. *Environmental Pollution*, 138(2): 285 ~ 289.
- Li Yuanyuan. 2010. The Study of Heavy Metal Pollution Produced by Leaching Tailings and Suppression Control—A Case Study of Da Baoshan Tailings[D]. South China University of Technology(in Chinese).
- Lin Aijun, Zhang Xuhong, Su Yuhong, *et al.* 2007. Chemical fixation of metals in soil using bone char and assessment of the soil genotoxicity[J]. *Environmental Science*, 28(2): 232 ~ 237(in Chinese).
- Liu J, Cheng H, Zhao F, *et al.* 2013. Effect of reactive bed mineralogy on arsenic retention and permeability of synthetic arsenic-containing acid mine drainage[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 394(1): 530 ~ 538.
- Liu Jing, Deng Shiming and Chen Shu. 2015. Acid Mineralization and Treatment of Acid Mine Wastewater[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- Liu J and Zhao F. 2011. Spectroscopic and macroscopic studies of the adsorption of arsenate and phosphate on polynuclear aluminum organomineral precipitates[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 30(2): 264 ~ 269.
- Lorenzen L, Deventer J S J V and Landi W M. 1995. Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon[J]. *Minerals Engineering*, 8(4): 557 ~ 569.
- Ma Siyuan and Li Zeqin. 2009. Measures of deal with acid wastewater in mine[J]. *Mining & Metallurgy*, 18(4): 83 ~ 86(in Chinese).
- Oliva J, Cama J, Cortina J L, *et al.* 2012. Biogenic hydroxyapatite (Apatite IITM) dissolution kinetics and metal removal from acid mine drainage[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 213 ~ 214: 7 ~ 18.
- Oliva J. 2010. The use of Apatite IITM to remove divalent metal ions zinc (II), lead(II), manganese(II) and iron(II) from water in passive treatment systems: Column experiments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1 ~ 3): 364.
- Pan X, Wang J and Zhang D. 2009. Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism[J]. *Desalination*, 249(2): 609 ~ 614.
- Peryea F J. 1991. Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 55(5): 1 301 ~ 1 306.
- Romano C G, Mayer K U, Jones D R, *et al.* 2003. Effectiveness of various cover scenarios on the rate of sulfide oxidation of mine tailings[J]. *Journal of Hydrology*, 271(1 ~ 4): 171 ~ 187.
- Shu Xiaohua. 2014. Study on Passivation of Metal Sulfide Tailings by Surface Coating and Passivation Mechanism[D]. South China University of Technology(in Chinese).

附中文参考文献

- 李媛媛. 2010. 尾矿重金属淋溶污染及其抑制技术研究[D]. 华南理工大学.
- 林爱军, 张旭红, 苏玉红, 等. 2007. 骨炭修复重金属污染土壤和降低基因毒性的研究[J]. *环境科学*, 28(2): 232 ~ 237.
- 刘璟, 邓仕明, 谌书. 2015. 酸矿废水中砷矿物学和处理方法研究[M]. 北京: 科学出版社.
- 马思远, 李泽琴. 2009. 矿山酸性废水处理方法的探讨[J]. *矿冶*, 18(4): 83 ~ 86.
- 舒小华. 2014. 金属硫化物矿山尾矿钝化及机理研究[D]. 华南理工大学.