

## 黄铁矿及矿渣处理含铊废水过程的反射光谱表征

张平<sup>1,2</sup>, 陈永亨<sup>1</sup>, 梁敏华<sup>1</sup>, 姚焱<sup>1</sup>

1. 广州大学环境科学与工程学院, 广州市污染控制与同位素应用技术重点实验室, 广东 广州 510006
2. 中国科学院有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640

**摘要** 考察了黄铁矿及矿渣中的表面羟基, 发现矿渣中的双羟基是由矿渣中残留有黄铁矿引起的。漫反射红外光谱分析表明, 在处理含铊废水过程中, 黄铁矿及矿渣中表面羟基与铊离子发生作用。用黄铁矿处理后, 表征双羟基的  $3\ 550$  和  $3\ 402\ \text{cm}^{-1}$  峰减弱; 用矿渣处理后, 双羟基峰在减弱的同时,  $3\ 550\ \text{cm}^{-1}$  峰发生了明显位移(位移  $70\ \text{cm}^{-1}$ )。可见区的反射光谱用于表征处理过程中的黄铁矿和矿渣的颗粒及比表面变化, 解释了黄铁矿及矿渣在重复使用时其活性反而增强的原因。

**关键词** 反射光谱; 漫反射红外光谱; 黄铁矿; 矿渣; 铊; 表面羟基; 废水处理

**中图分类号:** O657.3; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)04-0747-03

### 引言

化学(沉淀)法由于在技术上容易实现, 已应用于电镀、采矿、冶金等行业的重金属废水处理。但是该方法存在自身的缺陷, 主要是加化学药剂容易导致二次污染。以矿物替代化学药剂有可能使化学法走出二次污染的阴影。矿物处理重金属废水首先为地学研究者所关注<sup>[1]</sup>, 被认为是环境污染治理的第四类方法<sup>[2]</sup>。用矿物处理重金属离子是矿物在特定条件下表现出来的特有环境化学属性。若以黄铁矿或黄铁矿渣替代化学药剂, 在一定酸性条件下溶解释放出  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  等离子,  $\text{S}^{2-}$  与重金属离子结合生成难溶硫化物; 在降低酸度时, 铁产生絮凝沉淀, 又促进重金属离子的吸附沉淀。

铊(Tl)是一个典型的毒害金属元素, 对哺乳动物的毒性高于汞、镉、铅<sup>[3]</sup>。铊在水中以  $\text{Tl}^+$  形式存在,  $\text{Tl}(\text{OH})$  溶于水, 而  $\text{Tl}_2\text{S}$  不溶, 基于这一属性, 考察黄铁矿及矿渣处理含铊废水, 并采用反射光谱手段研究其在处理过程中的反应信息。

### 1 实验部分

#### 1.1 试样

黄铁矿试样采自某大型黄铁矿的尾矿, 研磨过 200 目,

备用; 黄铁矿渣为某硫酸厂生产硫酸后的烧渣, 研磨过 30~60 目, 备用; 含  $\text{Tl}^+$  模拟废水, 采用  $\text{TlNO}_3$  按常规方法配置; 实验中所有试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

#### 1.2 主要分析仪器

漫反射红外光谱(DRIRS)由 TENSOR 27 型红外光谱仪及漫反射附件给出; 反射可见光谱在光纤传导的反射光谱装置上测量<sup>[4]</sup>。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 黄铁矿和黄铁矿渣处理含铊废水效果

黄铁矿处理实验表明<sup>[5]</sup>, 浓度为  $30\sim 600\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的含铊废水处理达到  $\leq 2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 浓度为  $600\sim 10\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的含铊废水处理达到  $\leq 50\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 黄铁矿渣处理实验表明<sup>[6]</sup>, 浓度为  $500\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的含铊废水处理达到  $\leq 5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。黄铁矿和矿渣处理含铊废水均表现出良好的效果, 这是由该矿物及矿渣的环境化学属性决定的。在一定条件下前者溶解释放出的  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , 后者溶解主要释放出  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , 也有一定的  $\text{S}^{2-}$ 。 $\text{S}^{2-}$  与  $\text{Tl}^+$  结合生成难溶的  $\text{Tl}_2\text{S}$  沉淀, 酸度降低, 溶出的铁产生絮凝沉淀, 这种沉淀通常伴有较强吸附作用, 可将重金属离子沉淀完全。

#### 2.2 漫反射红外光谱考察

张平等<sup>[7]</sup>采用漫反射红外光谱考察了黄铁矿处理典型重金属混合( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{VI})$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ )废水, 发现黄

收稿日期: 2005-12-16, 修订日期: 2006-02-28

基金项目: 广东联合基金项目(U0633001), 国家自然科学基金项目(20477007), 广东省自然科学基金重点项目(36210), 广州市科技项目(2004J1-C0331)和广州市属高校科技计划项目资助

作者简介: 张平, 1971年生, 广州大学环境科学与工程学院副教授 e-mail: zhangping@gzhu.edu.cn

铁矿中存在表面双羟基( $3\ 550$  和  $3\ 402\ \text{cm}^{-1}$ )并参与沉淀反应。在用黄铁矿处理含铊废水时得到了同样的结果,如图 1 所示,只是由于处理铊的浓度低,表征双羟基的吸收峰减弱得不是非常显著。

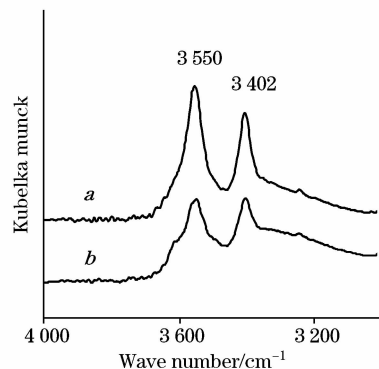


Fig. 1 DRIFTS spectra of pyrite in OH region

*a*: No treatment; *b*: Treatment by  $600\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{Tl}^+$  (pH 2)

图 2 所示为黄铁矿渣在羟基区的漫反射红外光谱,结果表明,处理含铊废水前黄铁矿渣中同样存在表面羟基,并且峰的位置与前者完全一致,分别在  $3\ 550$  和  $3\ 402\ \text{cm}^{-1}$  呈现吸收峰。XRD 和光学显微镜(见图 3)分析表明黄铁矿渣中含有黄铁矿是由于硫酸生产过程中黄铁矿在炉中的焙烧氧化不完全所致。因此,矿渣中的羟基实质上还是黄铁矿中的表面羟基。虽然在处理含铊废水后矿渣中的羟基峰减弱,但是又不同于纯粹黄铁矿中的变化, $3\ 402\ \text{cm}^{-1}$  峰减弱较显著,而  $3\ 550\ \text{cm}^{-1}$  峰向高波数发生了明显的位移(位移  $70\ \text{cm}^{-1}$ )。黄铁矿在焙烧过程中  $\text{FeS}_2$  和碳酸盐发生分解,生成氧化物(赤铁矿和磁铁矿),矿渣中也包括没分解的石英和铝硅酸盐等,如图 4 所示的漫反射红外光谱。表征黄铁矿中碳酸盐的  $1\ 438$ ,  $872$  和  $707\ \text{cm}^{-1}$  峰在焙烧后消失, $565$ ,  $471$  和  $790\ \text{cm}^{-1}$  峰的出现表明生成了赤铁矿、磁铁矿及其他氧化物, $1\ 115\sim 1\ 049\ \text{cm}^{-1}$  附近吸收峰主要表征石英和铝硅酸盐等<sup>[8]</sup>。因此,黄铁矿渣除含有没分解的  $\text{FeS}_2$  和分解产物赤铁矿和磁铁矿等氧化物外,还包括石英和铝硅酸盐等残渣,这些成分共同构成了黄铁矿渣的特有环境化学属性,这也可能

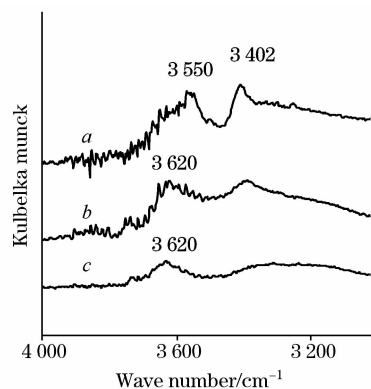


Fig. 2 DRIFTS spectra of pyrite slag in OH region

*a*: No treatment;

*b*, *c*: Treatment by  $300$ ,  $500\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{Tl}^+$  (pH 2) respectively

是导致羟基发生变化的原因。

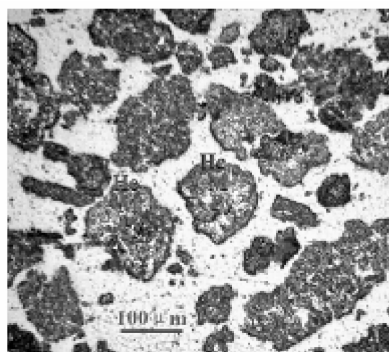


Fig. 3 Pyrite slag with light microscope

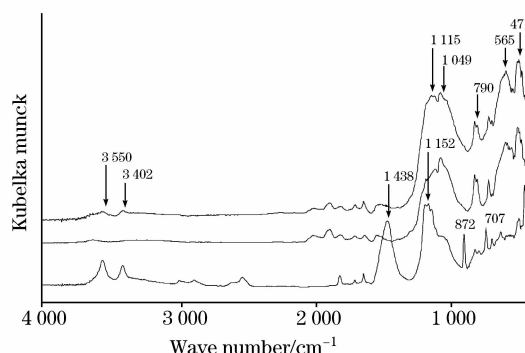


Fig. 4 DRIFTS spectra of pyrite slag and pyrite

*a*: Pyrite; *b*: Treatment by  $500\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{Tl}^+$  (pH 2); *c*: Pyrite

### 2.3 反射光谱考察

黄铁矿实验结果同文献[7]。矿渣试样研磨过 200 目筛,结果如图 5 所示, *a* 为处理前的谱图, *b* 为酸性蒸馏水处理后的谱图, *c* 为酸性铊废水处理后的谱图。同样,无论是酸性蒸馏水还是酸性重金属废水处理,黄铁矿渣的反射率均显著下降,这表明矿渣存在明显的溶解,使试样粒度减小,同时比表面增大(与比表面分析的结果相吻合)。黄铁矿和矿渣在处理后的比表面均增大,这有利于对铊的吸附,因此,也从一个侧面解释了使用过的黄铁矿和矿渣再次处理含铊废水其活性均增强。

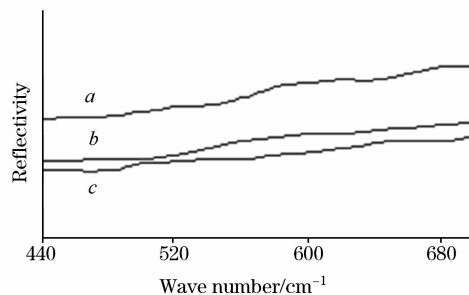


Fig. 5 Reflection spectra of pyrite slag in visible region

*a*: No treatment;

*b*, *c*: Treatment by  $\text{H}_2\text{O}$  (pH 2) and  $\text{Tl}^+$  (pH 2) respectively

### 3 结 论

(1)黄铁矿渣中的羟基是由矿渣中残留有黄铁矿引起的。漫反射红外光谱分析表明,在处理含铊废水过程中,黄铁矿及矿渣中表面羟基与  $Tl^+$  发生作用,用黄铁矿处理后,表征

双羟基的  $3\ 550$  和  $3\ 402\ \text{cm}^{-1}$  峰减弱;用矿渣处理后,双羟基峰在减弱的同时,  $3\ 550\ \text{cm}^{-1}$  峰发生了明显位移(位移  $70\ \text{cm}^{-1}$ )。

(2)可见区的反射光谱考察表明,在处理过程中黄铁矿及矿渣试样粒度减小,比表面增大,从一个侧面解释了黄铁矿及矿渣在重复使用时其活性反而增强。

### 参 考 文 献

- [1] Jean G E, Bancroft G M. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(7): 1455.
- [2] LU An-huai(鲁安怀). *Earth Science Frontiers(地学前缘)*, 2005, 12(1): 196.
- [3] Zitko V. *The Science of the Total Environment*, 1975, 4: 185.
- [4] ZHANG Ping, YAO Yan(张平,姚焱). *The Reflection Spectrometer(反射光谱装置)*. Patent(专利), Application Number(申请号): 2004200947130.
- [5] ZHANG Ping, CHEN Yong-heng(张平,陈永亨). *Treatment Method of Thallium Wastewater(含铊废水的处理方法)*. Patent(专利), Application Number(申请号): 200510034811.4.
- [6] ZHANG Ping, CHEN Yong-heng(张平,陈永亨). *Treatment Method of Thallium and Heavy Metal Wastewater Effluent from Vitriol Plant(硫酸厂含铊及重金属废水的处理方法)*. Patent(专利), Application number(申请号): 200510034811.4.
- [7] ZHANG Ping, LIANG Min-hua, CHEN Yong-heng(张平,梁敏华,陈永亨). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(1): 54.
- [8] PENG Wen-shi, LIU Gao-kui(彭文世,刘高魁). *The Complication of Infrared Spectra of Minerals(矿物红外光谱图集)*. Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 1982. 76, 141, 194.

## Reflectance Spectroscopic Characterization of Thallium Wastewater Treatment by Pyrite and Pyrite Slag

ZHANG Ping<sup>1, 2</sup>, CHEN Yong-heng<sup>1</sup>, LIANG Min-hua<sup>1</sup>, YAO Yan<sup>1</sup>

1. Guangzhou Key Laboratory of Pollution Control and Isotope Application Technology, School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China
2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

**Abstract** The surface hydroxyls in pyrite and slag were investigated, and the result showed that the hydroxyls in pyrite slag were induced by residual pyrite. The diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) indicated that the surface hydroxyls in pyrite and slag reacted with thallium ion in the process of wastewater treatment. The  $3\ 550\ \text{cm}^{-1}$  peak and  $3\ 402\ \text{cm}^{-1}$  peak weakened after pyrite and slag treatment, nevertheless the  $3\ 550\ \text{cm}^{-1}$  peak lowered and shifted to higher frequencies by about  $70\ \text{cm}^{-1}$  with slag treatment. The reflectance spectroscopy in visible region was used to characterize the change of particle and specific surface in these treatment process, and furthermore, the fact that the activity of both pyrite and slag increased in repetitive use was explained.

**Keywords** Reflectance spectrum; Diffuse reflectance infrared spectrum; Pyrite; Slag; Thallium; Surface hydroxyls; Wastewater treatment

(Received Dec. 16, 2005; accepted Feb. 28, 2006)