

天然、改性和合成黄铁矿在废水处理中的应用

唐海文^{1,2,3}, 邓政斌^{1,2,3,4}, 程万里^{1,2,3}

1. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025;
3. 非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025;
4. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

中图分类号:TD985;X751 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2021)01-0032-06
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.005

摘要 黄铁矿具有较好的环境协调性,尤其是在处理废水的方面有着传统方法所无法比拟的优势。本文系统概述了天然黄铁矿、改性黄铁矿、合成黄铁矿及黄铁矿与其它矿物联合使用在废水中的应用,并展望了黄铁矿作为环境材料在处理废水中的广阔前景。

关键词 矿物材料;黄铁矿;废水处理;金属离子;有机物

1 引言

环境材料(Environmental Conscious Materials)是指同时具有优良的使用性能和环境协调性,对环境有改善作用以及具有修复环境能力,可以直接净化环境的材料。其中环境协调性最好的材料就是矿物材料,具有种类多、分布广、成本低、污染少甚至是可二次利用等优点^[1]。

黄铁矿具有表面溶解性、沉淀吸附性、氧化还原性等特性,是一种天然的废水处理矿物材料,能吸附很多有害的金属离子如铬、汞、纳米金^[2]、镉和金属离子磷、砷等,另外还能吸附一些小分子的物质。不仅如此,通过对黄铁矿进行改性、人工合成或与其它材料联合使用后可以更有效地处理不同类型的废水。

本文系统地阐述了黄铁矿处理废水的研究现状,为相关领域的研究人员提供研究基础,为多方面利用黄铁矿改善水环境提供依据。

2 天然黄铁矿

2.1 天然黄铁矿的性质

黄铁矿分布较广,产量丰富且廉价,具有强金属光

泽,不透明,无解理,断口参差状,莫氏硬度6~6.5,主要化学成分为FeS₂,晶体属于等轴晶系的硫化物矿物,常具有完好的晶形,与氯化钠型的晶体结构相似^[3]见图1。天然黄铁矿在地表条件下容易被风化褐铁矿,还能在氧化或还原条件下煅烧700℃时发生矿相变化。黄铁矿有较高的化学活性,常常发生氧化还原和沉淀转化,因此可以用来处理含多种污染物类型的废水。

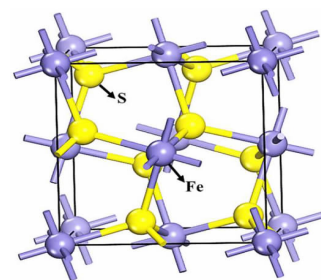


图1 黄铁矿晶体结构
Fig. 1 crystal structure of pyrite

2.2 天然黄铁矿在废水中的应用

黄铁矿有特殊的表面性质,在空气中很容易被氧化,所以它的吸附行为在一些方面会与氧化物相近。

天然黄铁矿处理废水的应用中主要是利用沉淀溶解平衡原理^[4]和其吸附性质,在一定酸性条件下黄铁矿具有微溶性,能处理废水中含有的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 等重金属离子。黄铁矿溶解释放出的 S^{2-} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子, 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,进一步促进重金属离子的沉淀达到去除重金属离子的目的^[5]。此外,黄铁矿可以捕获多种有毒元素以及有机物。

2.2.1 重金属离子

重金属废水中常常含有 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Ti^{+} 、 As^{3+} 等重金属元素。国内许多期刊曾多次报道:湘江水质的污染主要来源于 Hg 、 Cr 、 As 、 Cd 、 Pb ,作为母亲河的黄河水质中主要超标元素也是 Hg 、 Cr ^[6]。而天然黄铁矿对上述离子都有着较好的去除效果。

铬(Cr)的去除一直是工业废水处理领域的一个巨大挑战,其中 Cr^{6+} 比 Cr^{3+} 毒性高 100 倍,并易被人体吸收且在体内蓄积。处理工业废水中 Cr^{6+} 的主要方法有两种:(1)通过加入还原剂或采用电解还原法将高毒性的六价铬还原成三价铬;但该方法中加入的还原剂价格高昂。(2)采用较为环保的回收方法,如膜分离法、离子交换法、吸附法等^[7],但膜分离法、离子交换法中所用的设备成本较高,且与吸附法一样不宜处理大量的含 Cr^{6+} 的工业废水。而黄铁矿作为一种环境材料能有效地处理酸性 Cr^{6+} 废水,在一定酸度下,黄铁矿中的羟基与铬离子发生反应^[8],其表面会溶解出具有强还原性的 S^{2-} 和 Fe^{2+} 可以将 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} ,但是随着 H^{+} 的消耗, pH 升高, Fe^{3+} 与 OH^{-} 生成的氢氧化铁沉淀会覆盖在黄铁矿表面,阻碍了黄铁矿吸附 Cr^{6+} 。此外,黄铁矿处理含铬废水是一个碱化过程,因此还可以省去传统方法中为形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀而添加石灰所造成的二次污染^[9];并使得在溶液介质 pH 较广的范围内,无需加碱也能降低其全铬含量。其中在 pH 为 1~2 的酸性条件下,处理效果最佳^[10],能达到国家工业水排放标准^[11]。

黄铁矿也可以靠其吸附能力有效地去除工业废水中的有害金属 Cd^{2+} ^[12]。0.075 mm 的黄铁矿在零电荷点为 6.4、溶液 pH 值为 6.0、平衡时间为 30 min 时对 Cd^{2+} 的吸附量最大,最大吸附量在 Cd^{2+} 浓度为 350 mg/L,其吸附值为 174.0 mg/g 黄铁矿。

汞(Hg)是一种普遍存在且具有生物蓄积性的重金属污染物,常见处理汞的方法是吸附^[13]、离子交换、电解、过滤法^[14]等。天然黄铁矿对 Hg^{2+} 有高亲和力,因此被认为是水银的绝佳吸附剂。水环境中的汞离子会通过吸附、离子交换和沉淀作用被硫化铁颗粒所固定^[15],生成稳定的 (HgS) ^[16],并将其作为危险废物处

理。此外黄铁矿在处理汞废水时有着较高的稳定性和效率,因此黄铁矿可以作为长期过滤材料来处理低强度的含汞废水,如采矿废水或受污染的地表水^[17]。

目前去除水中重金属锑的方法有混凝法、离子交换法、膜过滤法、吸附法^[18]等,其需要的吸附材料合成方法成本高且操作复杂。天然黄铁矿处理含锑废水不仅成本低、材料易得,而且对于水中锑污染物的迁移和后续黄铁矿吸附剂的再生处理都是有利的。黄铁矿对 Sb^{5+} 的吸附是一种单层的化学吸附行为,同时有混凝沉淀作用的参与^[19]。当 Sb^{5+} 初始浓度在 90~100 $\mu\text{g/L}$ 时,黄铁矿粒径 -0.074 mm、投加量 1 g/L、 $\text{pH}=7$ 时吸附效果最好,对 Sb^{5+} 的去除率在 80% 以上,且废水中的 Sb^{5+} 没有被还原成毒性更高的 Sb^{3+} 。

2.2.2 非金属离子

水体富营养化的主要原因之一是营养盐 P 的含量过高,从而破坏了水生生态系统。目前处理含 P 废水的方法有化学沉淀、吸附、人工湿地、生物除磷等。由于黄铁矿具有吸附性和氧化还原性,使得黄铁矿对水中的 P 也有较好的处理效果。黄铁矿除磷的氧化过程中会产生铁离子并与 OH^{-} 发生水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,同时铁水解产生的这些氢氧化物对磷也有吸附作用。当铁离子消耗完后,黄铁矿对磷的吸附逐渐成为主要方式,其中也存在化学沉淀的过程,但时间很短,而吸附方式始终存在,因此黄铁矿除磷主要还是靠其吸附过程。另外,由于黄铁矿能促进含氮水体的反硝化作用,因此黄铁矿的除磷机制对人工湿地填料实现脱氮除磷具有重要的指导作用^[20]。

天然黄铁矿在 pH 为 4.5~5.5 时,能还原固定 Se^{4+} ^[21]。当 pH 为 4.0~5.0 的条件下,其反应速率随 pH 增加而降低。当 pH 为 5.0 或 6.0 时,其反应速率随反应时间增加而增加。在弱酸条件下,天然黄铁矿表面吸附的 Fe^{2+} 还原固定 Se^{4+} ,在强酸条件下,其溶解的硫化物主导进行该反应。

2.2.3 有机物

在有较高的 pH 、较低的温度和一定含量的磷酸盐条件下能促进黄铁矿吸附草甘膦,并伴随着一定量的离子交换,并且黄铁矿吸附腐殖酸的性能明显优于磁赤铁矿、菱铁矿、软锰矿。黄铁矿对两种腐殖酸 FA 和 HA 的吸附等温模型均符合 Langmuire 模型,且是自发的吸热过程。

黄铁矿还能吸附罗丹明 B(Rhodamine B. RhB),其中 pH 和温度对吸附过程都有很大的影响。更值得注意的是,吸收过罗丹明 B 后的黄铁矿经过煅烧后可以二次利用,仍然可以吸附废水中约 50% 的 RhB,同

时也再次证明了作为环境材料的黄铁矿拥有非常优良的环境协调性。

3 改性黄铁矿在废水中的应用

3.1 黄铁矿改性方法及工艺

天然黄铁矿晶体的稳定性较好,反应活性较低,黄铁矿表面可与空气中的氧气反应形成 S 的氧化产物覆盖在黄铁矿表面,这会阻碍黄铁矿与废水中的污染物反应。通过改性,可以使其暴露更多具有较高活性的新鲜表面,增加其悬空未配位键和点缺陷,并增大黄铁矿的比表面积,从而提高其反应活性^[22]。一定条件下对天然黄铁矿进行机械活化可以将黄铁矿的粒径降至纳米级别,能极大地提升黄铁矿处理废水的性能。

此外,在较低温度下黄铁矿经过焙烧改性处理后,会生成 FeS 、 Fe_3O_4 、S 等具有还原性的物质,能提高黄铁矿活性,进而提升其处理废水的性能。且焙烧工艺简单经济,焙烧后的黄铁矿处理废水效率更高,具有良好的研究前景。

3.2 金属离子

机械活化后的黄铁矿在去除有害金属和其它化合物的性能会显著提高,并且与已有的重金属处理方法相比较有更大的优势。崔晋艳^[23]发现天然黄铁矿与 Cd^{2+} 几乎不反应,与 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 的反应程度也比较小。但使用行星式球磨机对黄铁矿进行机械活化后,提高了天然黄铁矿的活性,使得纳米级的黄铁矿对 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除效率相较于天然黄铁矿都有不同程度地增加。丁庆伟等^[24]人使用行星式球磨机制备了纳米级黄铁矿粉末,通过粒度分析仪测得黄铁矿比表面积为 $11.988 \text{ m}^2/\text{g}$,平均粒径在 100 nm 左右。黄铁矿表面的化合物反应位点增加,结果只用了 2 g 微纳米天然黄铁矿介质就固定了 69 mg 的 Cr^{6+} ,并在铬溶液达到穿透点时的去除率高达 99.9%。

天然黄铁矿对废水中 Cr^{6+} 的去除能力不高,可通过煅烧产生更多的还原性物质,使其活性提高,能更有效地还原废水中的 Cr^{6+} 并沉淀于黄铁矿的表面^[25],将黄铁矿加热到 450°C 时,试样去除 Cr^{6+} 的效率大幅度增高,但加热粒径较细的黄铁矿其效果会适得其反^[26]。将 80~120 目的天然黄铁矿进行 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 的焙烧改性后再处理相同条件的含 Cr^{6+} 废水,其试样用量、反应时间、反应介质的 pH 值,都要明显优于天然黄铁矿^[27]。

3.3 非金属离子

用铁氧化物黄铁矿固定地下水和土壤中的砷污染

效率较低,为了提高黄铁矿的除砷效率,利用机械活化原理将黄铁矿进行搅拌磨后,黄铁矿的表面氧化层遭到破坏,其颗粒内部新鲜表面暴露出来,明显地增加了黄铁矿与砷的作用面积,使其更容易与溶液中的 As^{3+} 反应生成 As_2S_3 ,从而黄铁矿的除砷效率得到大大提升,在最佳条件下,砷的去除率大于 97%^[28]。

通过机械或焙烧改性后的黄铁矿,其化学活性均比天然黄铁矿高,这意味着改性后的黄铁矿处理能力更强、效率更高、对溶液 pH 的要求更低,能处理更多类型的废水,具有更高的实用价值。但是目前对黄铁矿改性的工艺还不够成熟,没能够全面应用在处理工业废水中。

4 合成黄铁矿在废水中的应用

合成黄铁矿在处理废水方面具有更大的潜力,一般采用水热法合成黄铁矿。合成的黄铁矿粒径更小、比表面积更大、杂质更少、其主要成分是 Fe_3S_4 ,同时合成工艺较为简单。对比天然黄铁矿,人工合成的黄铁矿环境协调性和修复性能更好。

4.1 金属离子

通过水热法^[29]以 NaAc 为缓冲液制备的反应性黄铁矿(FeS_2)颗粒^[30]具有更大的比表面积和更高的结晶度。 FeS_2 颗粒通过还原吸附作用将 Cr^{6+} 固定在水和土壤中。在土壤中安装 3 cm 的 FeS_2 颗粒层可使对 Cr^{6+} 的阻滞作用增加 381 倍,因此用水热合成法合成的黄铁矿颗粒,具有作为水处理的有效吸附剂、还原剂或 PRB 中反应性阻隔材料的潜力,以拦截土壤和地下水中的 Cr^{6+} 。

按照简单的水热法制备反应性黄铁矿颗粒。根据 XRD,SEM-EDS 和 TEM 的分析表明,获得的黄铁矿几乎没有杂质,其初级颗粒为纳米级至微米级。以 Fe^{2+} 为电子源,该颗粒能够有效地还原和固定高锝酸根阴离子^[31]。

铈和铼的物理化学性质都十分相似,实验室中常用铈元素来代替铈。铈(Re)是地壳中最稀有的金属元素之一,平均含量估值为十亿分之一,同时也是熔点、沸点最高的元素之一,由于其化学行为极其复杂、危害大^[32],与金属铈一样,溶解度较高,易随地下水迁移,难以被土壤或者沉积物固定。卤化铈和高铈酸盐等可溶盐具有的毒性很可能都来自铈元素。目前铈的回收处理方法^[33]主要是离子交换法^[34]和萃取法^[35]。而 FeS_2 颗粒可以有效地将可溶性 Re^{7+} 还原为不溶性 Re^{4+} ^[36],且 Fe^{2+} 离子和二硫化物(S_2^{2-})离子均参与 Re^{7+} 的还原。赵晶^[37]将氯化铁(FeCl_3)与硫化氢钠(NaHS)反应得到粉末均匀、形状规则、粒径在 1~2

μm 之间人工合成黄铁矿 (FeS_2), 在 $\text{pH} = 4.1 \sim 4.9$ 时, 合成的黄铁矿对铈的去除率高达 99%, 并可将其应用于还原固定地下水中的高铈酸根 (ReO_4^-)。

同样利用氯化铁和硫化钠为原料合成黄铁矿, 通过微波辐射法后制得的纳米级黄铁矿还可以用来处理 Hg^{2+} , 其处理效果良好, 5 min 内 Hg^{2+} 去除率达到 90%, 并在 12 h 后完全去除 Hg^{2+} 。

4.2 非金属离子

砷是一种毒性很大的元素, 在我国含砷地下水中, 砷的主要存在形式是砷酸盐, 目前去除方法是膜过滤、离子交换、强化混凝和吸附等, 这些方法在实际应用中依旧不够稳定且成本较高。通过改进的水热合成法, 获得的合成黄铁矿处理砷的性能更好, 在反应过程中黄铁矿表面被溶解, 释放出的 S^{2-} 容易与 As^{5+} 发生吸附沉淀作用, 在酸性溶液条件下砷以单质去除。

5 黄铁矿与其它矿物材料联合应用

5.1 黄铁矿与铁粉联合去除砷

一般处理含砷废水较优的方法是利用硫化亚铁进行处理, 因为相比使用离子交换法、膜过滤法、吸附法的成本都要低, 但是在处理大量的含砷废水应用中, 硫化铁的价格仍过于昂贵。陶秀成等^[38]人以黄铁矿作为基础材料, 加入还原铁粉混合后, 在一定条件下加热反应, 可以制得主要成分为硫化亚铁的除砷净化剂, 其中 FeS 会与液体环境中的 AsO_3^{3-} 反应生成 As_2S_3 、 As_2S_5 沉淀以去除砷, 处理后可到达砷的排放标准 (0.5 ppm)。此外在上述试验中使用到的还原铁粉, 也可以将硫酸渣在高温下用 CO 进行还原得到, 并与硫铁矿粉进行共热也可得到高效的含砷废水净化剂^[39]。

5.2 黄铁矿与其制硫酸废渣联合去除铈

黄铁矿生产硫酸后的废渣, 主要成分为三氧化二铁, 研究发现黄铁矿废渣具有多种铁氧化物。与其它单一的含铁矿物比较, 由于多种矿物间的相互作用以及协同催化作用, 黄铁矿废渣对 H_2O_2 的催化作用更好, 其催化性能更强, 能重复利用, 并且在黄铁矿/ H_2O_2 体系中受 pH 的影响很小^[40], 可以解决传统处理方法需调整 pH 的问题, 进一步研究可以开发出新型废水处理技术, 并应用于解决造纸废水的出水问题。与此同时, 黄铁矿废渣也达到了以废治废的目的。

黄铁矿及矿渣可对含铈废水进行处理, 矿渣中的双羟基是由矿渣中残留的黄铁矿引起的^[41], 其中黄铁矿溶解释放出 S^{2-} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} , 黄铁矿矿渣释放出 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 S^{2-} (少量), 其中的 S^{2-} 会与 Ti^+ 结合生成

难溶硫化物 Ti_2S 沉淀, 该沉淀过程通常还伴有较强的吸附作用, 可将重金属离子吸附且沉淀, 并且将使用过的黄铁矿及矿渣重复使用时其活性不减反而增强。相比目前处理含铈废水的方法, 利用铁氧化物处理含铈废水显得更加经济和便捷, 同时该法也适用于对含铈水体源头的控制^[42]。

6 黄铁矿处理废水的局限性

天然黄铁矿在处理废水方面有着诸多优点, 但也存在其局限性: (1) 天然黄铁矿存在比表面积较小, 反应活性较低且其处理效果极度依赖于酸性介质环境的缺点。如: 用 2 g 粒径在 120 ~ 160 目的天然黄铁矿处理 40 mL 浓度为 10 mg/L 的含 Cr^{6+} 废水时, 只有在 pH 为 1.0 ~ 2.5 的酸性条件下反应 2.5 h 才能达到排放标准, 由于要求的酸碱条件较为苛刻, 工艺也尚未成熟, 使得其在处理高浓度或混合型工业废水时的效果较差。(2) 天然黄铁矿虽然能同时处理多种重金属离子, 但是不能单独回收有用的金属。最后, 在处理除 Cr^{6+} 外的其它重金属离子时需要使用一定的氢氧化钠, 也会增加其处理成本。

通过 400 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ 高温改性后的黄铁矿可以解决依赖酸性介质环境的问题, 使其在中性甚至碱性的条件下反应, 且反应速度缩短为 1 h, 黄铁矿的用量也减少了; 但同时极大地增加了热能的消耗, 增加了处理成本。

天然黄铁矿能利用其吸附作用去除水中的 Cd^{2+} , 但是其反应较弱, 而通过机械球磨后的黄铁矿能去除 99.69% 的 Cd^{2+} 。天然黄铁矿在处理高浓度的含砷酸性废水中也有一定的可行性, 但其处理效率受到黄铁矿本身活性和反应过程中罩盖钝化的双重影响。而利用机械活化后的黄铁矿, 加上高强度搅拌就能解决活性低和罩盖问题。当然机械活化和高强度搅拌均需精确控制, 因此增加了设备的维护和处理费用。

此外, 以上三种类型的黄铁矿处理废水效果一般都会受到反应温度、固液比、酸碱度、黄铁矿用量、黄铁矿粒径等因素影响。

另外, 在黄铁矿与其废渣联合处理铈时, 也仅适合处理其它重金属离子含量较少的矿山废水。对于含有较多其他重金属离子的硫酸厂废水, 其净化铈的能力极其有限。利用二氧化锰、超滤法、电渗析法也能处理铈, 但是这些方法所使用的材料和设备的费用十分高昂, 很难在工业中得到应用。相比下用黄铁矿和其废渣不仅简单经济还能以废治废。

7 结论与展望

黄铁矿具有来源广、价格低廉、环境协调性好的特

点,其表面溶解性、沉淀吸附性、氧化还原性也决定了它在处理工业废水中的优越性。总之,黄铁矿是一种廉价、有效、无二次污染的环境矿物材料。

在处理废水方面,黄铁矿具有非常好的研究前景,尽管目前对黄铁矿的性质和性能的研究较多,但是在很多关于黄铁矿处理废水的原理中,因为采用的表征技术还不够完善,还不能完全从分子量级揭示其处理的机理。另外,对改性黄铁矿和合成黄铁矿的研究还不够多。所以在接下来的黄铁矿处理废水研究中,建议从以下几个方面进行:

(1)黄铁矿的改性研究。可以不局限于机械改性和高温改性,利用电化学法对黄铁矿进行表面改性,使之能够更快地生成 Fe^{2+} 和 S^{2-} ,并使硫化物沉淀更加迅速。

(2)黄铁矿的重复利用研究。黄铁矿具有优越吸附性能的同时,在处理含锑废水和吸附罗丹明 B 的实验中所表现的可重复利用性,是否还存在于黄铁矿处理其它类型的废水中。

(3)合成黄铁矿的利用研究。改进合成黄铁矿的方法,提升合成效率,强化合成动力学及调控机制,提升合成黄铁矿的选择性及废水处理效率。

(4)黄铁矿与其它矿物的混合使用。加强黄铁矿和工业废渣的混合使用研究及机理分析,达到节约成本、以废治废的目的。

参考文献:

- [1] 陈上峰. 黄铁矿在环境净化方面的应用[J]. 中山大学研究生学刊(自然科学·医学版),2014,35(2):22-36.
- [2] FOUGEROUSE D, REDDY S M, SAXEY D W, et al. Nanoscale gold clusters in arsenopyrite controlled by growth rate not concentration: Evidence from atom probe microscopy[J]. American Mineralogist, 2016, 101(8):1916-1919.
- [3] 罗宿星,陈华仕,牟青松,等. 黄铁矿的吸附性能研究现状及进展[J]. 矿产综合利用,2020,225(5):33-39.
- [4] 楚文海,鄢贵权,苏维词,等. 天然矿物处理重金属废水工艺研究[J]. 矿业研究与开发,2007(3):69-71.
- [5] 张平,梁敏华,陈永亨. 黄铁矿处理重金属废水的光谱表征[J]. 光谱学与光谱分析,2007(1):54-57.
- [6] 贾建业,潘兆槽,谢先德,等. 用硫化物矿物处理电镀厂废水技术研究[J]. 岩石矿物学杂志,1999(4):316-322.
- [7] 宋艳玲. 天然磁黄铁矿修饰微生物燃料电池阴极并应用于含铬(VI)废水处理的研究[D]. 呼和浩特:内蒙古大学,2016.
- [8] 张平,陈永亨,张泽彪,等. 黄铁矿处理含 Cr(VI)废水的漫反射红外光谱和吸收光谱表征[C]. 第十四届全国分子光谱学术会议论文集. 北京:北京大学出版社,2006:85-86.
- [9] 石俊仙,鲁安怀. 黄铁矿处理含 Cr(VI)废水体系的研究[J]. 内蒙古工业大学学报(自然科学版),2001(1):6-9.
- [10] 梁敏华,钟慈英,刘炳森,等. 黄铁矿矿石处理含 Cr(VI)废水研究[J]. 广州大学学报(自然科学版),2007(1):56-59.
- [11] 鲁安怀,陈洁,石俊仙,等. 天然磁黄铁矿一步法处理含 Cr(VI)废水

- [J]. 科学通报,2000(8):870-873.
- [12] 端木合顺,文生燕. 天然黄铁矿吸附废水中 Cd(II)的实验研究[J]. 西安科技大学学报,2007(4):576-580.
- [13] GYPTA V K, ALI I, SALEH T A, et al. Chemical treatment technologies for waste - water recycling—an overview[J]. Rsc Advances, 2012, 2(16):6380-6388.
- [14] The Hg geochemistry of a geothermal stream, Steamboat Creek, Nevada: natural vs. anthropogenic influences[J]. Environmental Geology, 1998, 34(2-3):143-150.
- [15] GONG Y, LIU Y, XIONG Z, et al. Immobilization of mercury by carboxymethyl cellulose stabilized iron sulfide nanoparticles: reaction mechanisms and effects of stabilizer and water chemistry[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(7):3986-3994.
- [16] SKYLLBERG, DROTT. Competition between Disordered Iron Sulfide and Natural Organic Matter Associated Thiols for Mercury(II) - An EXAFS Study[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(4):1254-1259.
- [17] SUN Y, LV D, ZHOU J, et al. Adsorption of mercury(II) from aqueous solutions using FeS and pyrite: A comparative study[J]. Chemosphere, 2017, 185:452-461.
- [18] SIMEONIDIS K, KALAITZIDOU K, KAPRARA E, et al. Uptake of Sb(V) by Nano Fe_3O_4 - Decorated Iron Oxy - Hydroxides[J]. Water 21, 2019, 11(1).
- [19] 石松,吴乾元,李新正,等. 天然黄铁矿吸附去除水中 Sb(V):性能与机制[J]. 环境科学,2020,41(9):4124-4132.
- [20] 张菁,李睿华,李杰,等. 天然黄铁矿的除磷性能[J]. 环境工程学报,2013,7(10):3856-3860.
- [21] 刘宏芳,钱天伟,张敏刚. 利用黄铁矿去除地下水中 Se(IV)污染的 XPS 分析[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(2):543-546.
- [22] 王梦雨,邱仙辉,袁勤智,等. 硫铁矿在废水处理中的研究现状[J]. 有色金属科学与工程,2020,11(1):78-84.
- [23] 崔晋艳,钱天伟,丁庆伟,等. 纳米级天然黄铁矿去除水中 Cr^{6+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} [J]. 环境工程学报,2016,10(12):7103-7108.
- [24] 丁庆伟,秦莹莹,罗学强. 纳米天然黄铁矿对土壤和地下水中铬的原位固定技术[J]. 环境工程学报,2020,14(9):296-303.
- [25] 罗惠华,程,刘鹏,等. 利用焙烧天然黄铁矿处理含 Cr^{6+} 废水的研究[J]. 化学与生物工程,2007(10):62-64.
- [26] 石俊仙,鲁安怀,陈从喜,等. 黄铁矿处理含 Cr(VI)废水的进一步实验研究[J]. 现代地质,2001(2):242-246.
- [27] 石俊仙,鲁安怀,卢晓英. 自然状态与加热改性的黄铁矿处理含铬(VI)废水的实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报,1999(4):226-229.
- [28] 张荣斐,刘岫森,曹学锋,等. 天然磁黄铁矿机械活化强化除砷技术[J]. 中南大学学报(自然科学版),2019,50(11):2623-2632.
- [29] BERGESON A, REED T, aPBLETT A W. Reduction and Immobilization of chromate using nanometric pyrite[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020(3):55-62.
- [30] WANG T, QIAN T W, HUO LH, et al. Immobilization of hexavalent chromium in soil and groundwater using synthetic pyrite particles[J]. Environmental Pollution, 2019, 255:112992.
- [31] HUO L, XIE W, QIAN T, et al. Reductive immobilization of pertechnetate in soil and groundwater using synthetic pyrite nanoparticles[J]. Chemosphere, 2017, 174:456.
- [32] POINEAU B F, FATTAHI M C, AUWER D, et al. Speciation of technetium and rhenium complexes by in situ XAS electro - chemistry[J]. Radiochim Acta, 2006, 94:283-289.

[33] 刘红召,符新科,王威,等. 离子交换法从淋洗液中回收铼过程中硒的行为[J]. 矿产保护与利用,2020,40(5):70-75.

[34] XIONG C H,YAO C P,WU X M. Adsorption of rhenium(VII) on 4-amino-1,2,4-triazole resin[J]. Hydrometallurgy, 2008, 90(2-4):221-226.

[35] KHOLMOGOROV A G , KONONOVA O N , KACHIN S V , et al. Ion exchange recovery and concentration of rhenium from salt solutions[J]. Hydrometallurgy, 1999, 51(1):19-35.

[36] WANG T , QIAN T W , ZHAO DY , et al. Immobilization of perrhenate using synthetic pyrite particles: Effectiveness and remobilization potential[J]. Science of The Total Environment, 725.

[37] 赵晶,霍丽娟,钱天伟. 合成的黄铁矿还原固定地下水中铼的初步探究[J]. 环境科学与技术,2014,37(7):124-127.

[38] 陶秀成,宫世国,邵明望,等. 含砷废水净化剂的制备及其应用研究[J]. 环境化学,1995(1):80-85.

[39] 郑彩云,陶秀成. 硫铁渣制备含砷废水净化剂[J]. 安徽化工, 2000, 26(5):35-35.

[40] 王锐刚,郭方峥,杨春. 黄铁矿废渣/H₂O₂ 体系处理造纸废水的研究[J]. 矿产综合利用,2019(6):89-93.

[41] 张平,陈永亨,梁敏华,等. 黄铁矿及矿渣处理含铊废水过程的反射光谱表征[J]. 光谱学与光谱分析,2007(4):747-749.

[42] 刘娟,王津,陈永亨,等. 黄铁矿烧渣处理含铊重金属废水的研究[J]. 武汉科技大学学报,2013,36(4):295-298.

Application of Natural Pyrite, Modified Pyrite and Synthetic Pyrite in Effluent Treatment

TANG Haiwen^{1,2,3}, DENG Zhengbin^{1,2,3,4}, CHENG Wangli^{1,2,3}

1. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, China;
3. Guizhou Key Lab of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resource, Guiyang 550025, China;
4. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China

Abstract: Pyrite has better environmental coordination, especially in the treatment of effluent, which is unparalleled by traditional methods. This paper systematically summarizes the application of natural pyrite, modified pyrite, synthetic pyrite and pyrite mixed with other minerals in effluent, and prospects the broad prospect of pyrite as environmental material in effluent treatment.

Key words: mineral materials; pyrite; effluent treatment; metal ion; organic matter

引用格式:唐海文,邓政斌,程万里. 天然、改性和合成黄铁矿在废水处理中的应用[J]. 矿产保护与利用,2021,41(1):32-37.
Tang HW, Dang ZB, and Cheng WL. Application of natural pyrite, modified pyrite and synthetic pyrite in effluent treatment[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 32-37.