

模拟日光照射下草酸协同黄铁矿对 Cr(VI) 的还原作用*

李 瑛 沈瑜潇 国 静 兰叶青**

(南京农业大学理学院, 南京, 210095)

摘 要 研究了模拟日光照射下草酸协同黄铁矿对 Cr(VI) 的还原作用机理及其影响因素. 结果表明, 加入草酸后, 反应体系中生成了光化学活性高的草酸铁(III)配合物, 同时还可能阻止了黄铁矿表面 Fe(III) 水解产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ 的生成, 从而使黄铁矿还原 Cr(VI) 的速率明显得到提高. 增加溶液酸度、草酸浓度和黄铁矿质量浓度, 有利于 Cr(VI) 的还原.

关键词 草酸, 黄铁矿, Cr(VI), 草酸铁(III)配合物, 模拟日光照射.

铬(Cr)作为一种具有特殊物理和化学性质的元素, 铬及其化合物被广泛应用于冶金、金属加工、电镀、制革、颜料和有机合成等行业中, 因此也产生了大量的含铬废渣、废气和废水, 导致了部分地区存在着严重的铬污染问题^[1]. 目前, 利用化学方法将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 成为铬污染治理的一种主要措施.

黄铁矿是广泛存在于我国矿山的一种矿石, 它在化学氧化剂和微生物作用下发生氧化反应, 产生矿酸性废水 AMD(acid mine drainage). AMD 对土壤和水造成严重的污染^[2-3], 导致农业生产损失并且严重威胁着人们的身体健康. 另一方面, 黄铁矿具有良好地处理重金属废水的性能^[4-5], 能将土壤和水环境中存在的高毒性 Cr(VI) 有效地还原为低毒性的 Cr(III).

然而, 在利用黄铁矿还原 Cr(VI) 过程中, 往往会因为在黄铁矿表面产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ 等沉淀而在一定程度上降低或阻碍了 Cr(VI) 的去除效果. 但是如果与多羧基有机酸(如草酸)共存, Fe(III) 能与草酸形成溶解性的配合物, 使反应能顺利进行. 此外, 形成的草酸铁(III)配合物具有高光化学活性^[6], 更有利于 Cr(VI) 的还原. 据此, 本文拟对模拟日光照射下草酸协同黄铁矿还原 Cr(VI) 的反应机制及有关影响因素进行研究, 以探讨有效的 Cr(VI) 治理途径.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 光化学反应仪(南京晋江机电厂), 氙灯(500 W), UV-1700 紫外可见分光光度计(Shimadzu 1700).

试剂: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 草酸, 邻菲咯啉(*o*-phenanthroline)均为分析纯试剂. 二苯碳酰二肼(DPC)购于 Sigma 公司. 黄铁矿取自南京江宁云台山, 选取黄铁矿含量高的矿石, 表面用水清洗后晾干, 用研磨机磨成细颗粒, 收集 100 目以下的黄铁矿, 然后再用去离子水清洗除去粉尘, 经真空干燥后, 密封保存、备用. 实验中所用的水均为二次蒸馏水.

1.2 黄铁矿含量测定

准确称取 0.5000 g 100 目以下的黄铁矿, 用 10—15 mL 王水(浓 HCl 和浓 HNO_3 的体积比为 3:1)消化后, 用原子吸收分光光度(HITACHI 180-80)法测定铁含量; 用比浊法(波长为 440 nm)测定硫含量. 经测定铁含量为 36.53% (质量分数, 下同), 硫含量为 45.61%, 黄铁矿总含量达 82.26%, Fe 和 S 的物质的量之比为 1:2.2.

2011 年 10 月 8 日收稿.

* 国家自然科学基金科学基金资助项目(40930738)和中央高校基本科研业务专项资金资助(KYZ201124)资助.

** 通讯联系人, Tel:025-84396697; E-mail: lanyq102@njau.edu.cn

1.3 实验方法

所有实验在光化学反应仪中进行,装置详见文献[7].准确吸取 1 mL 浓度为 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液和适量体积的浓度为 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸溶液于反应管中,用醋酸缓冲溶液控制 pH,定容至 40 mL,快速加入黄铁矿后置于反应器中.反应体系恒温至 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 后开启光源开始计时,根据反应速率选取适当时间用针筒定时抽取约 2 mL 悬浮液,并经 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 的过滤器快速过滤,滤液用于 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度的测定,测定方法是用 DPC 比色法^[6].为考察模拟日光照射下黄铁矿组分 S_2^{2-} 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原作用,实验时通过加入邻菲咯啉以阻止 $\text{Fe}(\text{II})$ 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原影响.因邻菲咯啉与 $\text{Fe}(\text{II})$ 会形成稳定的橙红色配合物而干扰 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的比色分析.在此情况下, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸光度值按下式计算.

$$\text{Abs}(\text{S} + \text{DPC}) = \text{Abs}(\text{S} + \text{DPC} + o\text{-phenanthroline}) - \text{Abs}(\text{S} + o\text{-phenanthroline}) \quad (1)$$

式(1)中“S”代表样品溶液.

2 结果和讨论

2.1 草酸对黄铁矿还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的协同作用

由图 1 可以看出,模拟日光照射下草酸- $\text{Cr}(\text{VI})$ 二元体系经 120 min 反应后, $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度的下降值仅为初始浓度的 10%,表明单一草酸在模拟日光照射下对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原作用不强.这与田晓芳等^[8]的研究结果基本一致.草酸等有机酸在紫外光照射下会发生光解作用,从而产生具有较高化学活性的自由基,如 $\text{RCO}_2\cdot$ 和 $\cdot\text{COOH}$ 等,并对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 产生强烈的还原作用^[6].但模拟日光中紫外光含量仅占约 3%,因而在此条件下草酸本身光化学活性不强,对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原能力也相对较弱.

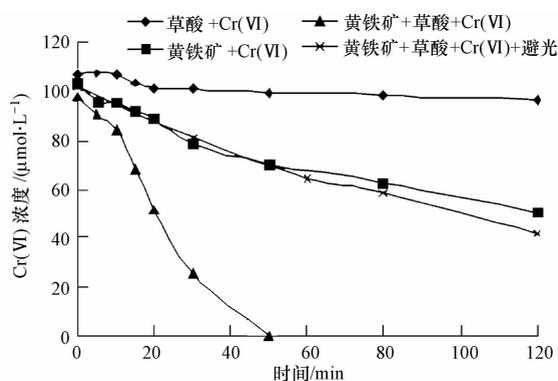


图 1 模拟日光照射下草酸对黄铁矿还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的协同作用

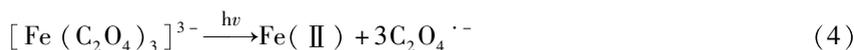
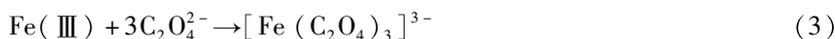
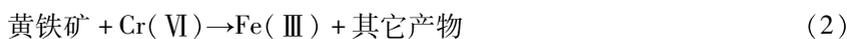
$$(C_{[\text{Cr}(\text{VI})]_0} = 100 \text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, C_{\text{草酸}0} = 200 \text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, C_{\text{黄铁矿}0} = 3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pH} = 5, 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

Fig. 1 Reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ by pyrite assisted by oxalic acid under the irradiation of simulated solar light

在黄铁矿- $\text{Cr}(\text{VI})$ 二元体系中,经模拟日光照射 120 min 后 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原率达 50%,表明黄铁矿对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原作用明显高于草酸.黄铁矿组成中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 S_2^{2-} 均能有效地还原 $\text{Cr}(\text{VI})$,其中 $\text{Fe}(\text{II})$ 的氧化产物为单一的 $\text{Fe}(\text{III})$,而 S_2^{2-} 与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的反应过程要复杂的多,可能存在多种氧化产物,如 S 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 等^[9-10].

然而,在黄铁矿-草酸- $\text{Cr}(\text{VI})$ 三元体系中,模拟日光照射 50 min 后已检测不到 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的存在, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原率已达 100%,表明光照下草酸的存在能显著提高黄铁矿对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原能力.究其原因是由于草酸存在时,从黄铁矿表面溶解进入溶液的少量 $\text{Fe}(\text{II})$ 被 $\text{Cr}(\text{VI})$ 氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$ 随之与草酸形成草酸铁(III)配合物.如前所述,该配合物具有较高的光化学活性,能在模拟日光作用下发生中心离子与配体间的电荷转移(metal-ligand-charge-transfer)^[11],从而释放出反应中间产物 $\text{Fe}(\text{II})$ 和草酸自由基.这些中间产物对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 产生进一步的还原作用,同时生成 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$. $\text{Fe}(\text{III})$ 又与草酸形成草酸铁(III)配合物,从而形成一个循环反应体系,大大加速了 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原速率.根据 Wang 等^[12] 和 Gaberell 等^[13] 的报道并结合本文研究结果,将模拟日光照射下黄铁矿-草酸- $\text{Cr}(\text{VI})$ 三元

体系中与 Cr(VI) 还原有关的主要反应归纳如下:



此外,实验还研究了避光条件下黄铁矿-草酸-Cr(VI)三元体系中 Cr(VI) 的还原情况. 结果发现, Cr(VI) 的还原速率及其趋势与模拟日光照射下的黄铁矿-Cr(VI)二元体系的几乎相同,表明避光时草酸对黄铁矿还原 Cr(VI) 的协同作用完全消失. 同时,这一结果也证明了在模拟日光照射下,上述推断的黄铁矿-草酸-Cr(VI)三元体系中 Cr(VI) 还原反应机理的合理性.

为阐明模拟日光照射下黄铁矿-草酸-Cr(VI)三元体系中组分 S_2^{2-} 对 Cr(VI) 的还原作用贡献,在反应体系中加入过量邻菲咯啉(前期研究表明邻菲咯啉对 Cr(VI) 还原反应无影响),以期中止 $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ 循环体系的形成和 Fe(II) 对 Cr(VI) 的还原作用,结果如图 2 所示. 由图 2 可见,当邻菲咯啉存在时, pH 4 和 25℃ 条件下,完全还原 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cr(VI) 所需时间由原来的 20 min(无邻菲咯啉存在)上升到 55 min,平均还原速率下降了约 60%. 这一结果与贺永强等^[9]报道的基本一致,他们指出在黄铁矿-Cr(VI)二元体系中 Fe(II) 和 S_2^{2-} 对 Cr(VI) 的还原作用贡献几乎相同.

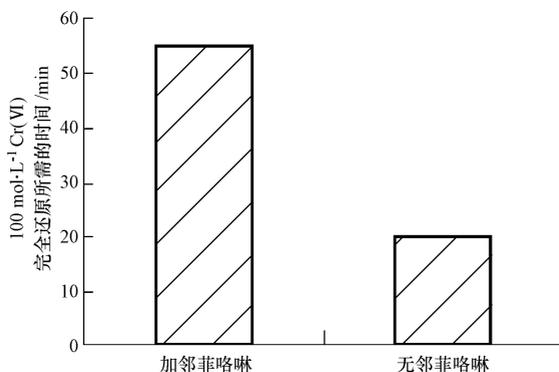


图 2 邻菲咯啉对模拟日光照射下黄铁矿和草酸共存体系中 Cr(VI) 还原的影响

$$(C_{[\text{Cr(VI)}]_0} = 100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}, C_{\text{草酸}_0} = 200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1},$$

$$C_{\text{黄铁矿}_0} = 5 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}, C_{\text{邻菲咯啉}} = 375 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}, \text{pH} = 4, 25^\circ\text{C})$$

Fig. 2 The effect of *o*-phenanthroline on the Cr(VI) reduction in the presence of oxalic acid and pyrite under the illumination of simulated solar light

由于在模拟日光照射下黄铁矿-草酸-Cr(VI)三元体系中的氧化还原反应过程十分复杂,尚无法确定反应的计量关系. 另外,有必要指出,紫外光照射下有机物反应十分激烈, Cr(VI) 还原速率过快,无法及时取样. 光化学反应仪内置氙灯只有 500 W,因此,本实验中无法对反应体系进行不同光源和不同光照强度的比较研究.

2.2 pH 对草酸协同黄铁矿还原 Cr(VI) 的影响

溶液 pH 被认为是黄铁矿还原 Cr(VI) 的最重要影响因素之一. 考虑到 pH 过低时反应速率过快以及 pH 过高时反应速率又太慢,本研究中溶液酸度控制在 pH 4—6 范围内. 由图 3 结果显示,在相同 pH 下加入草酸均比不加时 Cr(VI) 的还原速率要快得多,且随着 pH 的增大, Cr(VI) 的还原速率有不同程度的减小. 如在 pH 4 及草酸存在时,初始浓度为 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cr(VI) 经模拟日光照射 30 min 后即可被

黄铁矿完全还原,而无草酸存在时则需要 120 min,即前者的平均反应速率为后者的 4 倍. pH = 6 时, Cr(VI)-黄铁矿-草酸反应体系中经模拟日光照射 120 min 后约有 70% 的 Cr(VI) 被还原为 Cr(III); 同条件下无草酸存在时只有约 20% 的 Cr(VI) 被还原.

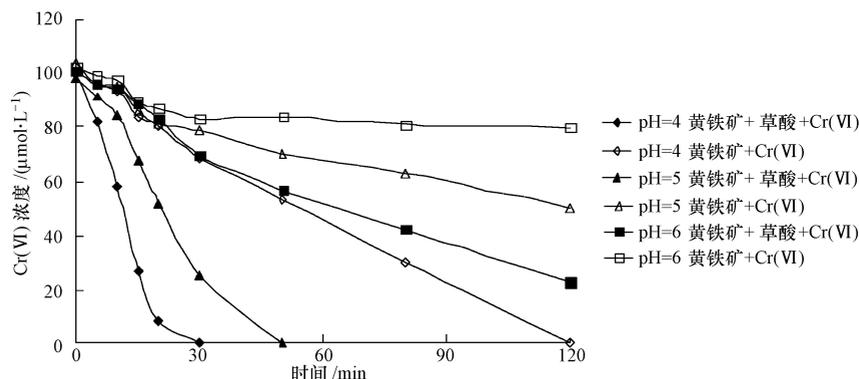
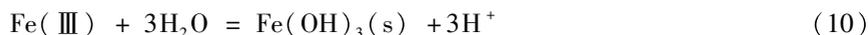


图3 pH对草酸协同黄铁矿还原Cr(VI)的影响

($C_{[\text{Cr}(\text{VI})]_0} = 100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{草酸}_0} = 200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{黄铁矿}_0} = 3 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 25°C)

Fig. 3 Effect of pH on the reduction of Cr(VI) by pyrite assisted by oxalic acid under the irradiation of simulated solar light

溶液酸度对黄铁矿还原 Cr(VI) 速率的影响主要通过以下几个方面来体现. 首先, 在黄铁矿-Cr(VI) 体系中, Fe(II) 的氧化产物 Fe(III) 亦发生如下的反应:



反应过程中产生的沉淀物会慢慢吸附沉积在黄铁矿表面, 形成一层保护膜从而降低了 Fe(II) 和 S_2^{2-} 的溶解^[9], 导致 Cr(VI) 的还原速率下降. 当草酸存在时, 根据草酸的解离常数、Fe(OH)₃ 的溶度积常数以及 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 的稳定常数, 经计算可知, 在本实验的 pH 范围内, Fe(III) 以 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 形式存在, 而不会水解生成 Fe(OH)₃ 沉淀, 从而使体系中的氧化还原反应持续进行. 此外, 由于水溶液中的 Cr(VI) 是以 HCrO_4^- 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形态存在, 是含氧的氧化剂, 酸度越大, Cr(VI) 的氧化能力越强. 因此, 随着溶液的 pH 降低, Cr(VI) 还原率基本上呈现增大的规律. 此外, 溶液 pH 还会影响草酸铁(III) 配合物的形态分布, 而任何水溶性 Fe(III) 配合物的光化学特性均取决于其形态, 因为不同形态的物种具有不同的吸收光谱特性和光反应活性. 在含有 Fe(III) 和 OX^{2-} (草酸根) 的水溶液中, 主要存在两种配合离子, 即 Fe(III)-OX 和 Fe(III)-OH. Wu 和 Deng^[14] 指出 pH 为 3—5 时, 主要以 Fe(III)-OX 的形态存在, Fe(III)-OH 非常少; pH > 5 时, Fe(III)-OH 配离子增加, 同时 Fe(III)-OX 配离子减少, 且前者的光活性较后者差, 从而影响到 Cr(VI) 的还原率. 综合上述三方面因素, 能较好地解释为什么在 pH 4 无草酸存在时的 Cr(VI) 还原速率反而会比 pH 6 有草酸存在时要快.

2.3 悬浮液中黄铁矿质量浓度对草酸协同还原 Cr(VI) 的影响

由图 4 可见, 在 pH 4 时, 在黄铁矿质量浓度相同时, 加入草酸均比不加时 Cr(VI) 的去除速率要快得多, 且随着悬浮液中黄铁矿质量浓度的增加, Cr(VI) 的还原去除速率有所提高, 主要是因为黄铁矿质量浓度增加必然使溶液中溶出的 Fe(II) 和 S_2^{2-} 的量增加, 同时导致体系中的草酸铁(III) 配合物绝对量增加, 从而加快了 Cr(VI) 的还原.

2.4 草酸浓度对黄铁矿还原 Cr(VI) 的影响

由图 5 可知, 在黄铁矿质量浓度为 $3 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 pH 5 条件下, Cr(VI) 的还原速率随着草酸浓度 ($100\text{--}300 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的增加而提高, 例如反应历时 45 min, 当草酸初始浓度为 100 和 $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的反应体系中 Cr(VI) 的还原率分别达 50% 和 80%, 而草酸初始浓度为 $300 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 反应体系中 Cr(VI) 还原率已达 100%. 然而, 当草酸浓度继续增加时, 则 Cr(VI) 还原速率不能进一步提高. 这可能是在此黄铁矿浓度和 pH 条件下, 当草酸初始浓度达 $300 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时体系中铁离子的溶出及形成高光化学活性的草酸铁(III) 配合物均达极限, 所以 Cr(VI) 的还原速率不再受草酸浓度增加的影响.

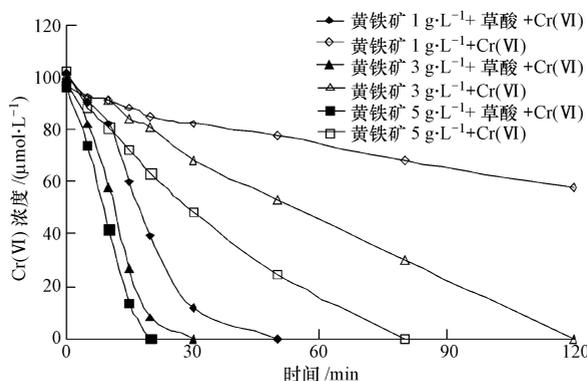


图 4 黄铁矿质量浓度对 Cr(VI) 还原反应的影响

($C_{[\text{Cr(VI)}]_0} = 100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{草酸}_0} = 200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 4 Effect of pyrite loading in suspension on the reduction of Cr(VI)

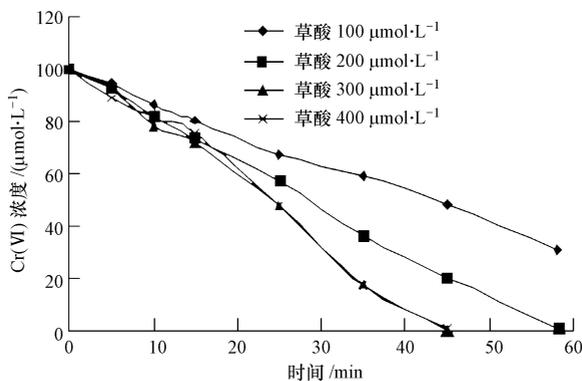


图 5 草酸浓度对黄铁矿还原 Cr(VI) 的影响

($C_{[\text{Cr(VI)}]_0} = 100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{黄铁矿}_0} = 3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 5 Effect of oxalic acid concentration on the reduction of Cr(VI) by pyrite

3 结论

(1) 模拟日光照射下,黄铁矿对 Cr(VI) 有还原作用,草酸的存在能显著提高黄铁矿对 Cr(VI) 的去除效率,表明草酸能有效协同黄铁矿对 Cr(VI) 的还原作用. 增加体系中草酸和黄铁矿的浓度,Cr(VI) 的还原去除速率会提高.

(2) 溶液 pH 不仅影响到 Cr(VI) 的氧化能力和 Fe(III) 难溶性物质的形成,而且还影响到光活性物质的存在形态,从而对黄铁矿还原 Cr(VI) 反应体系有很大影响,高的酸度有利于 Cr(VI) 的还原.

参 考 文 献

- [1] 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, 45(8): 870-873
- [2] 林玉环,李琪. 矿山酸性废水对乐安江水质影响[J]. 环境科学,1992, 13(4): 9-14
- [3] 戴昭华,王志海. 铜矿废石风化及形成酸性废水的特征[J]. 环境科学,1990, 11(3): 15-19
- [4] Voelker B M, Morel F M M, Sulzberger B. Iron redox cycling in surface waters: effects of humic substances and light[J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31: 1004-1011
- [5] 鲁安怀. 环境矿物材料研究方向探讨[J]. 岩石矿物学杂志,1997,16(增刊): 184-186
- [6] Li C, Lan Y Q, Deng B L. Catalysis of manganese(II) on chromium(VI) reduction by citrate[J]. Pedosphere, 2007, 17(3): 318-323
- [7] 杜艳艳,戴儒南,吴垚,等. 酒石酸协同下 TiO₂ 光催化降解水中甲基橙[J]. 环境科学学报, 2009, 29(8): 1707-1712
- [8] 田晓芳,高显超,国静,等. 过渡金属 Mn(II) 和 Fe(III) 对草酸还原 Cr(VI) 的催化作用[J]. 南京农业大学学报,2009, 32(4): 160-164

- [9] 贺永强,周红艳,兰叶青. 黄铁矿对六价铬还原作用的研究[J]. 南京农业大学学报, 2007, 30(1): 116-119
- [10] Mullet M, Boursiquot S, Ehrhardt J J. Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 244: 77-85
- [11] Guo J, Du Y Y, Lan Y Q, et al. Photodegradation mechanism and kinetics of methyl orange catalyzed by Fe(III) and citric acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186: 2083-2088
- [12] Wang N, Zhu L H, Deng K J, et al. Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO₂ *in situ* modified with small molecular weight organic acids[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 95: 400-407
- [13] Gaberell M, Chin Y P, Hug S J, et al. Role of dissolved organic matter composition on the photoreduction of Cr(VI) to Cr(III) in the presence of iron[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 4403-4409
- [14] Wu F, Deng N S. Photochemistry of hydrolytic iron(III) species and photoinduced degradation of organic compounds[J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1137-1147

Photo reduction of Cr(VI) by pyrite assisted by oxalic acid

LI Ying SHEN Yuxiao GUO Jing LAN Yeqing*

(College of Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing, 210095, China)

ABSTRACT

The mechanism and experimental factors of Cr(VI) reduction by pyrite assisted by oxalic acid under simulated solar light irradiation were investigated. The results demonstrated that the reduction of Cr(VI) by pyrite was markedly accelerated with addition of oxalic acid due to (1) the formation of highly photo-active Fe(III)-oxalate complex in the reaction system and (2) the removal of precipitates including Fe(OH)₃ and Cr_xFe_{1-x}(OH)₃. Lower pH, higher oxalic acid concentration and higher pyrite loading in suspension were beneficial to the conversion of Cr(VI) to Cr(III).

Keywords: oxalic acid, pyrite, Cr(VI), Fe(III)-oxalate complex, simulated solar light.