

煤矸石还原酸性废水中 Cr(VI) 的机理分析

黎艳^{1,2,3}, 窦亚芳¹, 肖文理¹, 柴东¹, 艾则提艾力·麦麦提¹

1. 新疆工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830023;
2. 新疆工程学院 化学与环境工程学院, 煤化工过程副产物高值转化协同创新中心, 新疆 乌鲁木齐 830023;
3. 新疆工程学院 化学与环境工程学院, 生物基应用材料重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830023

中图分类号: TD849.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)06-0030-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.06.004

摘要 通过试验探讨了煤矸石与 Cr(VI) 反应的动力学行为以及作用机制。研究表明, 煤矸石还原 Cr(VI) 的过程分为两个阶段: 第一阶段为煤矸石中的菱铁矿和黄铁矿与氢离子作用生成 Fe(II)、S、H₂S, 由于该阶段为固-液反应, 反应速率与传质速率密切相关, 在搅拌条件下反应速率常数为 0.169 mg/(L·min), 远大于静态条件下的反应速率常数 0.048 mg/(L·min); 第二阶段为 Cr(VI) 的还原, 通过元素分析, 结合红外和 XRD 表征, 说明菱铁矿和黄铁矿中的铁和硫元素最终被 Cr(VI) 氧化成 Fe(III) 和硫酸根, 而 Cr(VI) 被还原成低毒性的 Cr(III)。菱铁矿和黄铁矿均是煤矸石常见成分, 根据上述研究和分析, 将煤矸石用于含 Cr(VI) 废水的处理, 不仅提高了煤矸石的综合利用效率, 同时为处理含 Cr(VI) 废水提供了低廉高效的方法。

关键词 煤矸石; Cr(VI); 机理分析

引言

煤矸石是在煤炭开采、洗选加工过程中产生的固体废弃物, 排放量约占煤炭开采量的 8%~20%, 平均约为 12%^[1]。煤矸石已成为我国累计堆积量和占用场地最多的工业废弃物, 全国总堆积量约达 70 亿 t^[2], 且呈逐年增长趋势。由于煤矸石中通常含有残煤、炭质泥岩、黄铁矿、碎木屑等可燃物质, 在长期露天堆积后, 往往会产生自燃现象, 并排放出大量的 CO、CO₂、SO₂、H₂S、NO_x 和 C_mH_n 等有害气体, 给周边环境带来一系列危害^[3-4]。不同地区的煤矸石其化学组成稍有不同, 但大多煤矸石均富含碳、铝、硅、氧、钙、铁等元素^[5-6]。根据其组成不同, 煤矸石可用于发电、生产水泥、制备材料、提取有价元素、污水处理等^[7-14]。用作污水处理时, 主要根据煤矸石普遍含黏土这一特性, 将黏土通过活化、改性、制备分子筛或复合材料, 直接吸附或者催化去除水溶液中的 Zn(II)、Mn(II)、Cu(II)、Cr(VI)、氨氮、酚类等污染物^[15-19]。由于煤矸石组成复杂, 黏土只是其中成分之一, 因此吸附或催化除污效率并不高, 加之活化、改性、制备分子筛等加工程序, 使其成本增加, 限制了煤矸石在污染控制方面的应用。

Cr(VI) 是毒性最强的重金属之一, 主要来自于电镀、皮革、腐蚀保护等行业^[20-22]。Cr(VI) 对环境的污染已引起人们的高度关注, 寻求低廉、高效、便捷的处理方法已是业界共识^[23]。目前 Cr(VI) 无害处理常用的有吸附法、电解法、还原法、离子交换法、膜分离法等^[24-29], 但这些方法均难于兼顾低廉、高效、快捷的 Cr(VI) 无污化处理要求。前期研究发现, 煤矸石未经活化、改性等处理, 直接与 Cr(VI) 作用, 再经碱化沉淀后, 除铬效果显著, 处理的含铬废水可达到工业排放标准^[30]。虽然有报道^[31-32]煤矸石经热处理活化后, 对铬的吸附去除率有所提高, 但正如前面所述, 基于黏土吸附的煤矸石, 若黏土本身含量不高, 在未活化改性时, 其对 Cr(VI) 的去除效果并不佳。那未经处理的煤矸石是如何去除 Cr(VI) 的呢? 众所周知, Cr(VI) 具有氧化性, 特别是在酸性条件下, 氧化能力更强, 如果煤矸石中存在还原性物质, 即可通过氧化还原对 Cr(VI) 进行无害处理。但煤矸石成分复杂, 与 Cr(VI) 作用的主要成分是什么, 是否存在还原性物质, 这些物质是否在不同地区的煤矸石中普遍存在, 作用机理是什么, 目前鲜有文献报道。针对上述问题, 本文将开展相应的研究, 以明确煤矸石处理含铬废水的机制, 更好地用固废治理水废, 在达到以废治废目的的同时, 满足高效、成本

收稿日期: 2022-08-05

基金项目: 新疆维吾尔自治区高校科研项目(XJEDU2019Y059); 大学生创新训练项目(202210994018)

作者简介: 黎艳, 女, 四川南充人, 博士, 副教授, 主要从事固废的综合利用研究, E-mail: liyan19809743@163.com。

低、便捷的 Cr(VI) 无害化处理要求。

1 试验材料与方法

1.1 试剂

煤矸石来自新疆准东煤区, 主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 等, 详见表 1。

表 1 煤矸石主要成分及含量 /%
Table 1 Main composition and content of coal gangue

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	SO_3	TiO_2	烧失量
含量	47.40	13.25	9.91	1.63	1.79	2.07	1.65	21.93

重铬酸钾溶液的配制: 称取一定量的重铬酸钾, 用蒸馏水溶解后转入 1 000 mL 的容量瓶, 稀释至刻度, 得到 1 000 mg/L 的 Cr(VI) 溶液, 其他浓度可通过稀释上述溶液制得。

1.2 试验

1.2.1 动力学试验

本文设计了 A、B、C、D、E 五组试验, 每组试验取浓度为 1 000 mg/L 的 Cr(VI) 原液, 按所需浓度要求稀释并调节 pH 值至 2, 然后加入 0.5 g 煤矸石。其中 A 组试验始终在搅拌速度为 120 r/min 的条件下进行, 间歇取样; B~D 三组试验在 0~210 min 内以 120 r/min 速度搅拌, 并在不同时间点取样, 之后保持静置, 间隔取样; E 组试验始终保持静置, 间隔时间点取样。各时间点取的水样将用于剩余 Cr(VI) 浓度的测定。

1.2.2 金属离子溶出试验

在 pH 值、搅拌时间、水的用量相同条件下, 分别用含 40 mg/L 和 0 mg/L 的 Cr(VI) 溶液与等量煤矸石作用, 溶出部分盐后, 固液分离, 上清液分别标记为 AC 和 NC, 以上溶液用于 Mg、Ca、Fe、Cr 总含量的测定, 以及 Fe(II) 和 Cr(VI) 的测定。

1.3 分析测试

将试验过程中取得的上层清液用 UV-5800 紫外可见分光光度计测定 Cr(VI)、Fe(II) 的含量, 其中 Cr(VI) 用二苯碳酰二肼法测定, Fe(II) 用邻二氮菲法测定。Mg、Ca、Fe、Cr 总量用美国瓦里安 VISTA-PRO CCD 电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定。将反应前后的煤矸石样品, 用 Thermo Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪分析样品官能团的变化, 用 Bruker D8-ADVANCE 衍射仪进行表征分析作用前后煤矸石矿物成分变化, XRD 测试过程中以铜靶为辐射源, 2θ 范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$ 。

2 结果与分析

2.1 反应动力学行为

Cr(VI) 溶液与煤矸石作用可以看作固液反应, 根据动力学原理, 反应速率只与溶液中的离子浓度有关。在本文设计的 A、B、C、D、E 五组试验中, Cr(VI) 初始浓度分别为 40、60、80、100、100 mg/L, 在上述不同的初始浓度下, 研究了 25 °C 温度下煤矸石与 Cr(VI) 作用后, 溶液中剩余 Cr(VI) 随时间变化情况, 各组试验测定结果如图 1 所示。

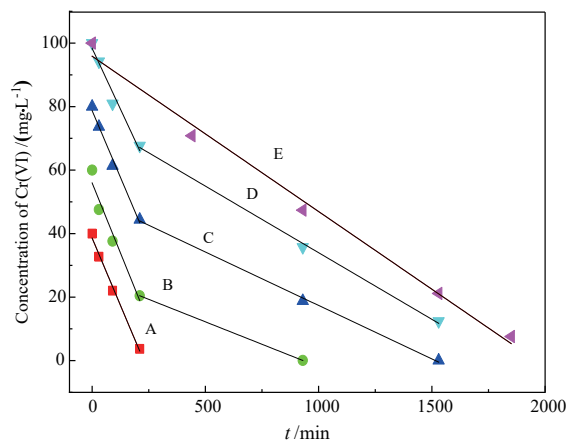


图 1 动力学试验拟合曲线(A-E 浓度依次为 40、60、80、100、100 mg/L, A: 始终搅拌, B-D: 0-210 min 搅拌后静置, E: 始终静置)

Fig. 1 Kinetic experiment fitting curve (The concentrations of Cr(VI) from A to E are 40, 60, 80, 100, 100 mg/L respectively, A: stirring all the time, B-D: stirring during the first 210 min, E: keeping still all the time)

由图 1 知, 两个阶段反应速率完全不同, 搅拌条件下, 溶液中 Cr(VI) 的浓度下降速率要大于静置条件下的下降速率。不同初始浓度条件下, Cr(VI) 浓度随时间变化十分相近, 特别是搅拌条件下的各组试验。对试验数据进行拟合, 得到拟合数据及方程如表 2 所示。

由拟合方程可知, 五组试验均呈线性, 说明煤矸石与 Cr(VI) 反应时, 反应速率与反应物的初始浓度没有关系, 符合 0 级动力学过程^[3]。从表 2 中拟合数据可见, 在相同条件下, 不同初始浓度的 Cr(VI) 反应速率常数 k 相近。但静态与动态时的反应速率常数相差甚远, 动态即搅拌过程因为传质较快, 相应的反应速率常数较大, 四组试验均接近 0.17 mg/(L·min), 静置条件下反应速率常数为 0.033~0.048 mg/(L·min)。拟合曲线的最大浓度与初始浓度基本一致, 误差约为 5%, 拟合曲线线性相关较好, 除 B 组试验外, 均达到 0.95 以上。

由于 B~D 组试验反应为加速传质和静置两个过程, 只有 A 和 E 组试验分别是在动态搅拌和静置的单一条件下完成, 根据表中参数可知, 煤矸石在还原

表 2 动力学试验拟合参数

Table 2 Kinetic experiment fitting parameters

分组	$k/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$		$c_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	拟合方程		R^2	
	搅拌	静置		搅拌	静置	搅拌	静置
A	-0.169	-	38.58	$c=38.58-0.169t$	-	0.990	-
B	-0.176	-	56.00	$c=56.00-0.176t$	-	0.939	-
C	-0.168	-0.033	78.71	$c=78.71-0.168t$	$c=78.71-0.033t$	0.984	0.997
D	-0.163	-0.042	98.34	$c=98.34-0.163t$	$c=98.34-0.042t$	0.956	0.997
E	-	-0.048	95.86	-	$c=95.86-0.048t$	-	0.989

Cr(VI) 时, 动态条件下的动力学模型可用 A 组试验结果描述即式 (1), 静置条件下的动力学方程可用 E 组试验数据描述即式 (2)。

$$c = 38.58 - 0.169t \quad (1)$$

$$c = 95.86 - 0.048t \quad (2)$$

2.2 XRD 结果分析

将 0.5 g 煤矸石与 pH 为 2、浓度为 40 mg/L、用量为 100 mL 的 Cr(VI) 作用 4 h 后, 固液分离, 固体经干燥后与原煤矸石进行 XRD 表征 (图 2)。结果显示: 原煤矸石成分比较复杂, 主要含有石英(Q)、高岭土(K)、菱铁矿(S)、黄铁矿(P)和白云石(D), 而与 Cr(VI) 作用后的煤矸石中的菱铁矿、黄铁矿和白云石特征峰消失。以上现象说明煤矸石在 Cr(VI) 溶液体系中发生了化学反应。

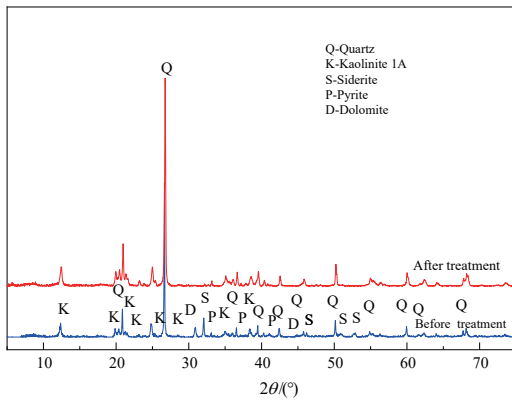


图 2 处理 Cr(VI) 前后煤矸石的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of coal gangue before and after Cr(VI) treatment

2.3 FTIR 结果分析

将原煤矸石和与 pH 为 2、浓度为 40 mg/L、用量为 100 mL 的 Cr(VI) 作用 4 h 后的煤矸石进行红外分析 (图 3)。发现二者在 3 696~3 622 cm^{-1} 处均存在 O-H 拉伸振动峰, 在 2 924~2 854 cm^{-1} 处的 C-H 拉伸振动峰和 1 300~800 cm^{-1} 处的 Si-O 特征峰同样没有变化。而 1 434 cm^{-1} 处的 CO_3^{2-} 的特征峰在处理 Cr(VI) 后的煤矸石上消失, 上述结果说明在处理 Cr(VI) 过程中, 煤矸石中白云石即碳酸钙和碳酸镁参与体系的反应。

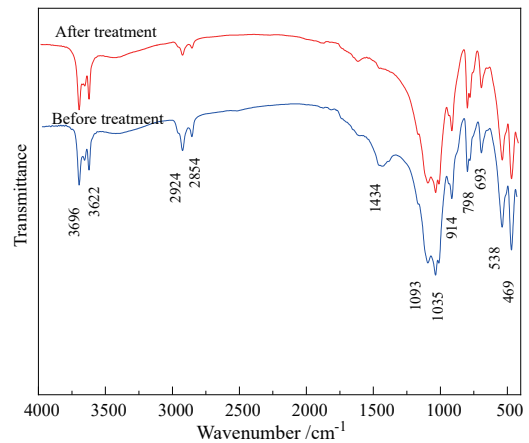


图 3 处理 Cr(VI) 前后煤矸石的红外谱图
Fig. 3 Infrared spectra of coal gangue before and after Cr(VI) treatment

2.4 元素测试结果分析

试验分别测定了在 pH 为 2、溶液用量为 100 mL、搅拌速率为 120 r/min 条件下, 分别以无 Cr(VI) 和含 40 mg/L 的 Cr(VI) 溶液与 0.5 g 煤矸石作用 4 h 后, 上清液中的 Cr、Fe、Mg、Ca 总量以及 Fe(II) 和 Cr(VI) 含量, 结果如表 3 所示。从表中可以看出在酸性溶液中, 有部分铁、钙、镁金属离子从煤矸石中溶出。其中各金属离子在有 Cr(VI) 的溶液中, 总量基本一致。而 Fe(II) 离子在无 Cr(VI) 和含有 Cr(VI) 溶液中, 浓度有明显的变化, 前者浓度为 32.82 mg/L, 在含有 Cr(VI) 溶液中, 浓度有明显降低, 为 4.33 mg/L。与此同时, 原浓度为 40 mg/L 的 Cr(VI) 溶液, 经与煤矸石作用后, 剩余的 Cr(VI) 仅为 0.67 mg/L, 由此可以推断在有 Cr(VI) 存在时, 因为大部分 Fe(II) 被氧化导致含量降低, 而大量 Cr(VI) 被还原为 Cr(III)。

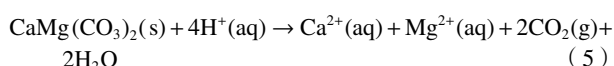
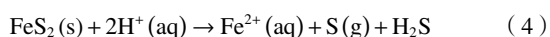
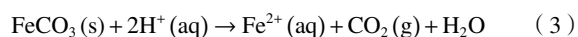
2.5 机理探讨

元素分析结果可知, 煤矸石在酸性条件下, 不管是否有 Cr(VI) 存在, 均有部分的 Fe、Mg、Ca 进入溶液, 而且两种情况下的这些金属元素总含量基本相同。XRD、FTIR 分析结果发现经酸性溶液浸泡后的煤矸石中的菱铁矿 (FeCO_3)、黄铁矿 (FeS_2)、白云石 ($\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$) 特征峰消失, 说明在酸性条件下, 这些易溶于酸的矿

表 3 不同条件下金属离子的浓度 / (mg·L⁻¹)
Table 3 Concentration of metal ions under different conditions

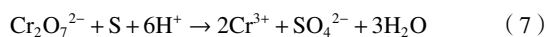
元素	Cr(VI)	Fe(II)	Cr	Fe	Ca	Mg
NC	-	38.82	0.07	168.38	98.26	54.08
AC	0.67	4.33	40.14	168.79	97.94	54.62

物成分与 H⁺ 作用, 生成了 Fe(II)、Mg²⁺、Ca²⁺、S₂²⁻ 等进入溶液, 上述作用应是处理 Cr(VI) 的第一阶段, 该阶段作用可用反应方程 (3)~(5) 进行描述:

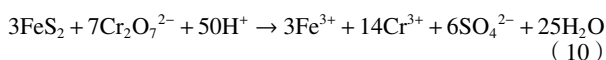
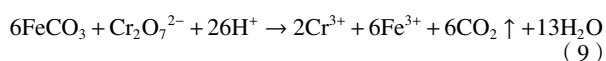


本阶段涉及固-液两相反应, 因此反应速率主要依赖于传质速率, 传质速率越高反应速率也快。由此可解释为何在搅拌条件下反应速率常数远远大于静置反应速率常数。

元素分析表明, 在无 Cr(VI) 时, 检测到进入溶液的铁主要以 Fe(II) 形式存在, 当有 Cr(VI) 时, Fe(II) 含量明显降低, 而 Cr(VI) 含量随之降低。由此可见, 煤矸石处理 Cr(VI) 的第二阶段, 可理解为 Cr(VI) 与第一阶段释放出的还原性物质的作用。煤矸石与 Cr(VI) 组成的体系来中, 主要物质有 Cr(VI)、Fe(II)、Fe(III)、S、H₂S、Ca²⁺、Mg²⁺, 根据这些物质的电极电势可知 ($\varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1.36 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{S}/\text{H}_2\text{S})=0.14 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S})=0.5 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-})=0.08 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}_4\text{O}_6^{2-})=0.51 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{S}_2\text{O}_6^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3)=0.57 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_6^{2-})=-0.25 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})=1.96 \text{ V}$), 体系中的 Cr(VI)、Fe(III) 都具有氧化性, 但 Cr(VI) 的氧化性明显强于 Fe(III), 根据氧化还原规则, 电极电势越高的 Cr(VI) 首先将被第一阶段生成的 Fe(II)、S、H₂S 还原。其中 Fe(II) 自身被氧化成 Fe(III), S 和 H₂S 除了不能被氧化成以 S₂O₈²⁻ 外 ($\varphi^\ominus(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})=1.96 \text{ V}$), 其他形态均可通过氧化得到, 但在酸性条件下能够稳定存在的只有 SO₄²⁻。结合元素分析, 第二阶段反应可描述如下:



将方程 (3) 与 (6), (4) 与 (7)~(8) 叠加, 得到 Cr(VI) 与菱铁矿和黄铁矿的总的反应式 (9)~(10):



上述方程表明, 参加反应的除了 Cr(VI)、煤矸石中的 FeCO₃ 和 FeS₂ 外, 还有 H⁺。由于整个过程涉及均相和非均相反应, 其中第一阶段 Fe(II) 的溶出属于固-液非均相反应。与溶液均相反应不同, 固-液非均

相反应速率不仅更依赖于传质速率, 而且还与固体颗粒的大小有关。固体颗粒越小, 比表面积越大, 单位时间反应物之间碰撞概率更高, 反应速率随之增加。由于固体颗粒尺寸受加工技术的影响, 无法达到溶液中分子、离子的尺度, 因此固-液反应速率较溶液均相反应要低, 该步骤是慢的一步, 是整个过程的速率的控制步骤。

动力学模拟结果说明, 反应速率受传质速率影响但与反应物浓度无关。传质速率的影响因素包括温度、化学势差、对流扩散速度。虽然传质速率与化学势差即浓度有关, 由于镶嵌于煤矸石表面的 FeCO₃ 和 FeS₂ 数量一定, 且远少于周围的 H⁺, 而且因第一阶段反应较慢, 瞬时产生的 Fe²⁺、S 和 H₂S 数量也少于 Cr(VI), 此时当煤矸石颗粒大小一定时, 决定反应速率的是煤矸石中的 FeCO₃ 和 FeS₂, 而与溶液中 H⁺ 和 Cr(VI) 无关。但因搅拌促进了固-液的对流扩散, 增加了反应物之间的碰撞机会, 使得动态搅拌条件下的反应速率要比静态条件下的高。

3 结论

(1) 煤矸石处理 Cr(VI) 过程分为两阶段, 第一阶段为煤矸石中的菱铁矿和黄铁矿与酸作用生成 Fe(II)、S 和 H₂S 等还原性物质, 该阶段涉及固-液两相反应, 是整个处理过程的速率控制阶段, 该过程可通过搅拌促进固-液传质, 提高反应速率。第二阶段是 Fe(II)、S 和 H₂S 与 Cr(VI) 的氧化还原作用, 在酸性条件下, Fe(II) 被 Cr(VI) 氧化成 Fe(III), 而 S 和 H₂S 被氧化成稳定性较好的 SO₄²⁻, 与此同时 Cr(VI) 被还原成 Cr(III)。

(2) 煤矸石中普遍存在菱铁矿、黄铁矿, 这些矿物成分可将电镀、皮革等行业废水中的高毒性 Cr(VI) 还原成低毒性的 Cr(III), 一方面解决了 Cr(VI) 废水处理问题并降低 Cr(VI) 废水处理成本, 另一方面提高煤矸石固废综合利用效率, 最终达到解决两废问题的目的。

参考文献:

- [1] 王雪, 黎艳, 王晓军, 等. Fe³⁺、Fe²⁺ 对白云石、高岭土、石英浮选行为的影响研究[J]. 冶金分析, 2017, 37(2): 59-64.
WANG X, LI Y, WANG X J, et al. Study on influence of Fe³⁺ and Fe²⁺ on flotation of dolomite, kaolin and quartz[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(2): 59-64.
- [2] 李振, 雪佳, 朱张磊, 等. 煤矸石综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(6): 165-178.
LI Z, XUE J, ZHU Z L, et al. Research progress on comprehensive utilization of coal gangue[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(6): 165-178.
- [3] MENG F R, YU J L, TAHMASEB A. Pyrolysis and combustion behavior of coal gangue in O₂/CO₂ and O₂/N₂ mixtures using thermogravimetric analysis and a drop tube furnace[J]. Energy & Fuels,

- 2013, 27(6): 2923–2932.
- [4] ZHOU C C, LIU G J, YAN Z C, et al. Transformation behavior of mineral composition and trace elements during coal gangue combustion[J]. *Fuel*, 2012, 97: 644–650.
- [5] 王雪, 陈平, 王晓军, 等. 油酸钠体系下白云石、高岭土、石英的浮选性能[J]. *非金属矿*, 2016, 39(4): 80–83.
WANG X, CHEN P, WANG X J, et al. Floatability of dolomite, kaolin and quartz in system of sodium oleate[J]. *Non-Metallic Mines*, 2016, 39(4): 80–83.
- [6] MISZ-KENNAN M, FABIASKA M. Thermal transformation of organic matter in coal waste from Rymer Cones (Upper Silesian Coal Basin, Poland)[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 81(4): 343–358.
- [7] 许泽胜, 陈佳蕊, 王森彪, 等. 煤矸石分级分质加工与利用的研究[J]. *中国煤炭*, 2021, 47(11): 61–68.
XUE Z S, CHEN J R, WANG S B, et al. Study on the grading and quality-separating processing and utilization of coal gangue[J]. *China Coal*, 2021, 47(11): 61–68.
- [8] MEI Z, DOU Y W, ZHANG Y Z, et al. Effects of the variety and content of coal gangue coarse aggregate on the mechanical properties of concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 220(30): 386–395.
- [9] 刘成龙, 许爱华, 夏景佩, 等. 煤矸石浸渣制备白炭黑工艺优化及性能分析[J]. *精细化工*, 2019, 36(11): 2177–2184.
LIU C L, XU A H, XIA J P, et al. Process optimization and performance analysis for preparation of silica from coal gangue leaching residue[J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(11): 2177–2184.
- [10] 吴红, 卢香宇, 罗忠宽, 等. 活化煤矸石免烧砖制备及机理分析[J]. *非金属矿*, 2018, 41(1): 30–33.
WU H, LU X Y, LUO Z J, et al. Preparation and mechanism analysis of activated coal gangue unburned bricks[J]. *Non-Metallic Mines*, 2018, 41(1): 30–33.
- [11] XIAO J, LI F, ZHONG Q, et al. Separation of aluminum and silica from coal gangue by elevated temperature acid leaching for the preparation of alumina and SiC[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 155: 118–124.
- [12] 田爱杰, 田爱民, 孔令靓, 等. 正交试验法研究煤矸石中镓的提取工艺条件[J]. *中国锰业*, 2016, 34(6): 96–99.
TIAN A J, TIAN A M, KONG L L, et al. Production skill of gallium in gangue of orthogonal experiment[J]. *China' Manganese Industry*, 2016, 34(6): 96–99.
- [13] SHANG Z, ZHANG L W, ZHAO X, et al. Removal of Pb(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution by mercapto-modified coal gangue[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231(1): 391–396.
- [14] 段锋, 马爱琼, 肖国庆, 等. 煤矸石在高温材料中的应用研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(9): 1811–1816.
DUAN F, MA A Q, XIAO G Q, et al. Study progress on application of coal gangue in high temperature materials[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(9): 1811–1816.
- [15] LI C, WAN J, SUN H, et al. Investigation on the activation of coal gangue by a new compound method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1-3): 515–520.
- [16] 李慧婉, 和东芹, 谢娟, 等. SnO₂-ZnO/煤矸石复合物光催化降解有机磷农药的性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(4): 185–190.
LI H W, HE D Q, XIE J, et al. Study on the Photocatalytic Degradation of Organophosphorus Pesticides by SnO₂-ZnO/coal gangue composite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4): 185–190.
- [17] MOHAMMADI R, AZADMEHR A, MAGHSOUDI A. Fabrication of the alginate-combusted coal gangue composite for simultaneous and effective adsorption of Zn(II) and Mn(II)[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(6): 103494.
- [18] LI H, FENG Z, JING W, et al. Facile preparation of zeolite-activated carbon composite from coal gangue with enhanced adsorption performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390(15): 124513.
- [19] BU N, LIU X, SONG S, et al. Synthesis of NaY zeolite from coal gangue and its characterization for lead removal from aqueous solution[J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(7): 2699–2710.
- [20] RAVIKUMAR K V G, KUMAR D, KUMAR G, et al. Enhanced Cr(VI) removal by nanozerovalent iron-immobilized alginate beads in the presence of a biofilm in a continuous-flow reactor[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(20): 5973–5982.
- [21] PAKZADEH B, BATISTA J R. Chromium removal from ion-exchange waste brines with calcium polysulfide[J]. *Water Research*, 2011, 45(10): 3055–3064.
- [22] AGRAWAL A, KUMAR V, PANDEY B D. Remediation opinions for the treatment of electroplating and leather tanning effluent containing chromium—a review[J]. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, 2006, 27: 99–130.
- [23] PRABHAKARAN S K, VIJAYARAGHAVAN K, BALASUBRAMANIAN R. Removal of Cr(VI) ions by spent tea and coffee dusts: reduction to Cr(III) and biosorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(4): 2113–2117.
- [24] KUMAR A, JENA H M. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with H₃PO₄[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(2): 2032–2041.
- [25] AMINULLSLAM M, ANGOVE M J, MORTON D W. Recent innovative research on chromium (VI) adsorption mechanism[J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2019, 12: 100267.
- [26] DABROWSKI A, HUBICKI Z, PODKOSCIELNY P, et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(2): 91–106.
- [27] JACHULA J, HUBICKI Z. Removal of Cr(VI) and As(V) ions from aqueous solutions by polyacrylate and polystyrene anion exchange resins[J]. *Applied Water Science*, 2013, 3: 653–664.
- [28] MA L, CHEN N, FENG C, et al. Enhanced Cr(VI) reduction in biocathode microbial electrolysis cell Enhanced Cr(VI) reduction in biocathode microbial electrolysis cell using Fenton-derived ferric sludge[J]. *Water Research*, 2022, 212(1): 118114.
- [29] JIANG B, GONG Y, GAO J, et al. The reduction of Cr(VI) to Cr(III) mediated by environmentally relevant carboxylic acids: state-of-the-art and perspectives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365(5): 205–226.
- [30] LI Y, WANG X J. Chromium (VI) reduction in aqueous solutions using coal gangue[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2018, 113: 102–108.
- [31] 李惠云, 郭金福. 热处理温度对煤矸石结构及吸附Cr⁶⁺性能的影响[J]. *非金属矿*, 2005, 28(4): 45–47.
LI H Y, GUO J F. Effects of thermal treatment temperature on coal gangue structure and Cr⁶⁺adsorbability[J]. *Non-Metallic Mines*, 2005, 28(4): 45–47.
- [32] 秦巧燕, 贾陈忠, 周学丽. 活化煤矸石对含铬废水的吸附处理研究[J]. *工业安全与环保*, 2007(6): 23–25.

QIN Q Y, JIA C Z, ZHOU X L. Research on absorption treatment of wastewater containing chromium by active coal gangue[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2007(6): 23-25.

[33] 南京大学《无机及分析化学》编写组. 无机及分析化学[M]. 北京:

高等教育出版社, 2006: 58-59.

Compilation Group of Inorganic and Analytical Chemistry, Nanjing University. *Inorganic and Analytical Chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006: 58-59.

Mechanism Analysis of Cr(VI) Reduction by Coal Gangue in Acidic Wastewater

LI Yan^{1,2,3}, DOU Yafang¹, XIAO Wenli¹, CHAI Dong¹, Hazritiali Memet¹

1. *Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830023, Xinjiang, China;*

2. *Collaborative Innovation Center for High Value Transformation of Coal Chemical Process By-products, School of Chemical and Environmental Engineering, Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830023, Xinjiang, China;*

3. *Key Laboratory of Bio-based Applied Materials, School of Chemical and Environmental Engineering, Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830023, Xinjiang, China*

Abstract: The kinetic behavior and mechanism of the reaction between coal gangue and Cr(VI) were investigated. The study showed that the reduction process of Cr(VI) by coal gangue could be divided into two stages. During the initial stage, siderite and pyrite in coal gangue reacted with hydrogen ions to generate Fe(II), S and H₂S. Since it was a solid-liquid reaction, the reaction rate was closely related to the mass transfer rate. The reaction rate constant obtained under stirring condition was 0.169 mg/(L·min), much higher than 0.048 mg/(L·min) got under static conditions. The second stage was the reduction of Cr(VI). The results got from elemental analysis, infrared and XRD characterization showed that the iron and sulfur elements in siderite and pyrite were oxidized to Fe(III) and SO₄²⁻, and Cr(VI) was reduced to Cr(III) which is low toxicity. Siderite and pyrite are common components in coal gangue. According to the above research and analysis, the use of coal gangue for treating wastewater containing Cr(VI) not only improves the utilization efficiency of coal gangue, but also provides a cost-effective and efficient method for the treatment of wastewater containing Cr(VI).

Keywords: coal gangue; Cr(VI); mechanism analysis

引用格式: 黎艳, 窦亚芳, 肖文理, 柴东, 艾则提艾力·麦麦提. 煤矸石还原酸性废水中 Cr(VI) 的机理分析[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(6): 30-35.

LI Yan, DOU Yafang, XIAO Wenli, CHAI Dong, Hazritiali Memet. Mechanism analysis of Cr(VI) reduction by coal gangue in acidic wastewater[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(6): 30-35.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn