



文章栏目：“地下水铬及氮污染防控”专题

DOI 10.12030/j.cjee.201912037

中图分类号 X703

文献标识码 A

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): 2568-2575.

DING Qingwei, QIN Yingying, LUO Xueqiang. In-situ fixation technology of chromium in soil and groundwater by nano-scale pyrite[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2568-2575.

纳米天然黄铁矿对土壤和地下水中铬的原位固定技术

丁庆伟*, 秦莹莹, 罗学强

太原科技大学环境与安全学院, 太原 030024

第一作者: 丁庆伟(1975—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水污染处理。E-mail: dingqingweiding@163.com

*通信作者

摘要 采用机械球磨活化方法制备了纳米级黄铁矿, 将其作为可渗透反应屏障中的介质材料, 用于原位固定土壤和地下水中的 Cr(VI), 通过柱实验研究了黄铁矿对 Cr(VI) 动态反应(吸附)和解吸附的性能, 并结合高分辨率透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)等对黄铁矿材料进行了表征, 同时对反应机理进行了探讨。结果表明: 在纳米天然黄铁矿填充的 PRB 反应器中, FeS₂ 能够有效地处理含铬废水并将 Cr(VI) 原位固定在土壤中; 在反应过程中, 1 g 黄铁矿可处理 50 mg·L⁻¹ 的含铬废水 1 854.4 mL, 2 g 的纳米级天然黄铁矿介质固定了约 69.458 mg 的 Cr(VI); 当铬溶液到达穿透点时, Cr(VI) 去除率达到了 99.9%。本研究成果可为纳米级天然黄铁矿处理土壤和地下水中 Cr(VI) 以及原位固定其他重金属提供参考。

关键词 纳米级黄铁矿; 可渗透反应屏障; 吸附; 解吸附; 铬

铬是地下水、地表水和工业场所中最常检测到的重金属之一^[1], 在电镀、冶金、制革、颜料等行业得到了非常广泛的应用, 形态主要有 Cr(VI) 和 Cr(III)。因 Cr(VI) 易溶于水, 且在地下水中迁移速率快而被重点关注^[2-3]。2018 年, 在全国 10 168 个国家级地下水水质监测点中, 发现个别监测点中的六价铬、铅、锌、砷、汞和镉等重(类)金属超标。因此, 防止 Cr(VI) 进入地下水中成为刻不容缓的研究课题。近年来, 国内外对含土壤、地表和地下水系统中 Cr(VI) 的处理进行了大量的研究。目前, 黄铁矿、零价铁等含铁矿物是还原处理 Cr(VI) 的高效、低成本的还原材料^[4-6]。黄铁矿(FeS₂)是地球表面较丰富的天然铁硫矿物之一, 一般是矿物分离后的尾矿废弃物^[7]。作为土壤和地下水中活性铁还原剂之一, 能有效去除地下水中的有机和无机污染物^[3]。本研究将黄铁矿通过机械球磨的方法进行活化, 使天然黄铁矿的粒径降至纳米级, 从而提高黄铁矿反应活性^[8], 将其用于处理含铬土壤和地下水。可渗透反应屏障(permeable reactive barrier, PRB)是一种现代新型的地下水污染修复技术, 这种被动修复技术因其在处理各种污染物方面的良好性能, 尤其比其他现场技术成本更低, 从而受到高度的关注^[9]。PRB 对于上游迁移而来的污染物羽流, 可形成原位处理区, 将污染

收稿日期: 2019-12-05; 录用日期: 2020-03-07

基金项目: 山西省重点研发计划项目(201903D121085)

物固定于该区域,阻止其到达下游^[10]。在20世纪90年代初,多种材料已被作为PRBs的介质用来去除重金属、氯化溶剂、芳香烃和农药等^[11]。

纳米天然黄铁矿晶体具有稳定性好且反应活性大的优点,适用于长效PRB工艺。目前,国内外关于用天然纳米黄铁矿去除重金属的研究较少。本研究将自然环境中大量存在的天然黄铁矿进行活化,制备具有小尺寸效应和活化表面的纳米黄铁矿,将其作为PRB介质,探索开发修复土壤和地下水中重金属原位固定技术,为纳米天然黄铁矿处理土壤和地下水中Cr(VI)及原位固定其他重金属提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验过程中用到的药品及试剂:黄铁矿(FeS_2)标本来自北京远山长矿物标本公司;重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)的规格为分析纯,购于北京化工厂;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)为分析纯,购于天津市福晨化学试剂厂;实验所用的过20目筛的细石英砂和过18目筛的粗石英砂均购于市场;混合气体(体积分数为90%的 N_2 、5%的 CO_2 、5%的 H_2),购于太原宜虹气体工业有限公司;高纯氩气(体积分数为99.999%),购于太原北方气体有限公司;高纯氮气(体积分数为99.999%),购于太原宜虹气体工业有限公司。

1.2 主要仪器

实验所用的主要仪器:电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP),型号为Optima7300V,购自美国PE公司;COY低氧手套箱,购自天美(中国)科学仪器有限公司;PM系列行星式球磨机,型号QM-3SP04,产商为卓的仪器设备(上海)有限公司;X射线衍射仪(XRD),型号为XRD-6000,生产产商为日本岛津公司;TEM透射电镜,型号JEM-2010,购自日本JEOL公司;蠕动泵,型号为BS100-1A+DG4B,购自保定思诺流体科技有限公司,自动部分收集器,型号为BSZ-100,购自上海沪西分析仪器有限公司。

1.3 天然纳米级黄铁矿的制备

使用行星式球磨机制备纳米级黄铁矿粉末,球磨机筒体有效体积为50 mL,磨筒和磨球为不锈钢材质。在机械活化前,使用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀盐酸浸泡黄铁矿1 h,再用去离子水冲洗,静置干燥后放入低氧手套箱内平衡。磨球分别用直径为8、3和2 mm的大、中、小球,其个数比为1:1:4,磨球与黄铁矿质量比为10:1^[12];加入20 mL水溶液和一定量的乙醇(可有效地提高黄铁矿粉体在液相中的分散稳定性)作为助磨剂和分散剂,机械球磨(活化)一定时间后,设定转速为 $450\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,球磨后的黄铁矿真空冷冻干燥24 h后,在氮气和氩气保护下的低氧手套箱中用研钵研碎,称取实验所需质量的微粒,放入乙醇介质中,用超声清洗仪进行超声,分散均匀后,置于低氧手套箱内备用。

1.4 地下水模拟PRB柱实验

地下水模拟PRB反应装置为自行设计的有机玻璃圆柱,柱长为10 cm,内径为1.5 cm。称取2.829 16 g重铬酸钾溶于1 L去离子水,配制 $2\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准储备液,避光保存于4℃的冰箱。实验所用的溶液浓度均稀释配制,通氮气1 h后备用;将圆柱内壁打磨后,开始装填,实验柱体组成成分3部分,由下至上依次为溶液进水区(粗石英砂和细石英砂部分)、反应主体区(装填黄铁矿部分)和溶液出水区(细石英砂和粗石英砂部分)。进水口、出水口与石英砂之间用尼龙纱布和医用棉花进行分隔,防止羽流将装置冲透。按照柱体布置顺序由下至上均匀装入,每装填约2 cm后夯实一次,夯实后的表面进行划毛,防止分层,随后重复操作直至装填完成。柱内装填石英砂总质量为28.54 g,黄铁矿用量为2 g,高度约为1 cm,用螺栓将柱体和法兰盘拧紧固定,确保柱内水在蠕动泵的恒流压力下不向外溢出。将有机玻璃柱连接到饱和装置进行饱和,饱和结束后,用软胶管将蠕动泵和PRB装置连接起来,按照稳定的进液流速 $0.1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,从土柱下方通入待处理溶液,

出水口的溶液连接到自动收集器，实验装置如图1所示。

本实验主要研究了纳米 FeS_2 作为透水反应性屏障 (PRB) 介质对 Cr(VI) 的去除效果，当污染物受到自然水力梯度的影响并流经介质时，可与其发生反应，导致污染物转化为危害更小的化合物，或将其固定在反应介质中^[13]。通过对纳米 FeS_2 的形态表征和 Cr(VI) 浓度的监测，探索了天然纳米黄铁矿去除土壤中 Cr(VI) 的反应机理。本次动态吸附实验在 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ 下进行，柱体孔隙体积为 11.59 mL，通过记录出水水样的体积，作为 Cr(VI) 穿透曲线的横坐标，出水 Cr(VI) 浓度、 pH 、 Fe^{3+} 浓度作纵坐标。吸附过程起始阶段收集样品时间为 30 min，吸附后期，逐渐延长取样时间，调整为 60、90、120 min，直至 Cr(VI) 浓度趋于稳定后，结束吸附实验。

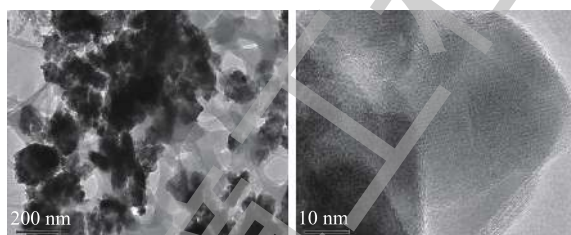
吸附实验结束后，对 PRB 反应装置进行解吸附实验，主要探索在解吸附后反应介质 FeS_2 对 Cr(VI) 的还原固定效果。当测得出水 Cr(VI) 的浓度达到峰值并趋于平稳后，用脱氧去离子水代替重铬酸钾溶液，以相同的流速继续供液，直至渗出液中 Cr(VI) 浓度降至检出下限后，结束解吸附实验。

2 结果与分析

2.1 纳米级黄铁矿的结构表征

通过粒度分析仪测得黄铁矿的比表面积为 $11.988\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，平均粒径在 100 nm 左右。图 2(a) 为黄铁矿球磨 24 h 超声分散 30 min 后的 TEM 表征结果，图 2(b) 为黄铁矿粉末超声 30 min 后的 HRTME 图像^[8]。可以看出，黄铁矿粒径可以达到纳米级别，界面距离较大，形状主要为不规则的片状^[14]，由于乙醇的加入使得分散性改善，减少了纳米黄铁矿的团聚现象。

天然纳米黄铁矿的 XRD 表征结果如图 3 所示。结果表明，制备的纳米微粒中除含有少量机械活化过程中产生的零价铁之外，无其他物相存在。



(a) 黄铁矿粉末的TEM图 (b) 黄铁矿粉末的HRTME图

图 2 黄铁矿粉末超声 30 min 后的 TME 和 HRTME 图像

Fig. 2 TME and HRTME images of pyrite powder after 30 min ultrasound

2.2 纳米黄铁矿 PRB 的运行效果

本次 PRB 实验装置中的进水 Cr(VI) 浓度基本控制在 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。调节进水流速稳定在 $0.1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，记录柱体出水体积，测定出水 Cr(VI) 的浓度，以出水 Cr(VI) 浓度为纵坐标，出水孔隙体积 (pore volume, PV) 数为横坐标，绘制 Cr(VI) 的穿透曲线，结果如图 4 所示。根据穿透曲线的

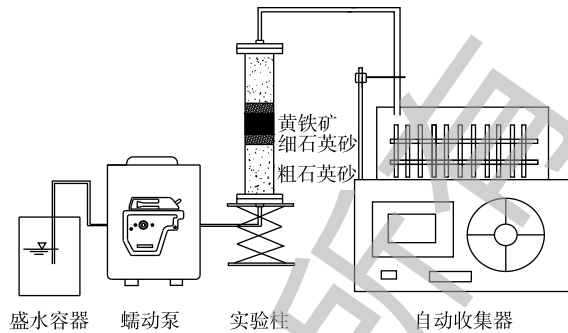


图 1 柱实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of column experimental device

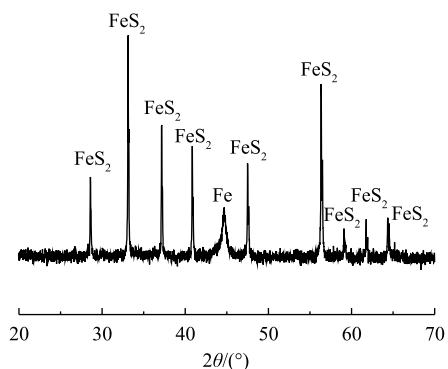


图 3 球磨 24 h 后黄铁矿的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of pyrite after 24 h ball-milling treatment

形状特点，可大致将 Cr(VI) 的吸附过程分为吸附传质阶段和吸附饱和阶段 2 个阶段^[15]。由图 4 可知，当装填 0 cm 黄铁矿的石英砂柱为 8 个孔隙体积时，溶液开始穿透，在第 280 个 PV 时，达到峰值并趋于稳定，对 Cr(VI) 几乎没有阻滞效果。但在石英砂柱内装填 1 cm 黄铁矿 PRB 反应层后，溶液穿透点和浓度峰值分别滞后了 17 个孔隙体积和 55 个孔隙体积。这说明纳米级天然黄铁矿可以降低 Cr(VI) 在土壤中的迁移速率，因为前期纳米黄铁矿吸附位点较多，产生的正电荷对 HCrO_4^- 有较强的静电吸引力，Cr(VI) 被纳米黄铁矿还原成 Cr(III)，同时生成对应的氢氧化物被固定在土壤中^[16]，同时，1 g 纳米黄铁矿约吸附了 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 溶液 7.379 9 mg。在 25~153 个孔隙体积期间内，穿透曲线斜率较大，吸附速率较大，处于吸附传质阶段。随着孔隙体积的增加，黄铁矿的吸附位点减少，吸附过程逐渐趋于平稳直至吸附饱和^[15]。

实验过程中定出水 pH 和 Fe^{3+} 浓度的变化结果如图 5 所示。pH 从 4.7 开始缓慢降低，当孔隙体积为 150 个 PV 时，整个过程处于强酸性条件；这一区间内的 Fe^{3+} 浓度急剧下降。随着孔隙体积的增加，在吸附饱和阶段，pH 增大至 3.5 左右并趋于平稳时，酸性条件减弱； Fe^{3+} 浓度降低，并接近于 0。

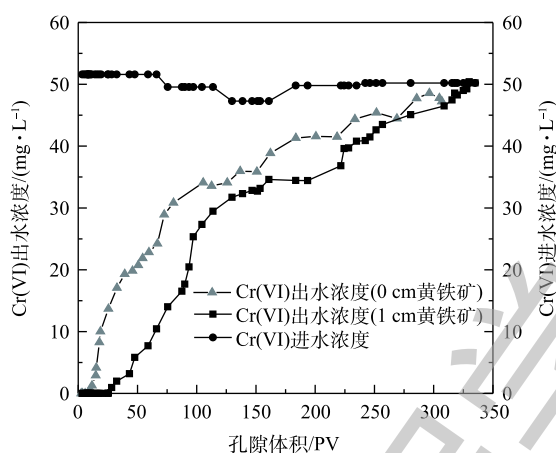
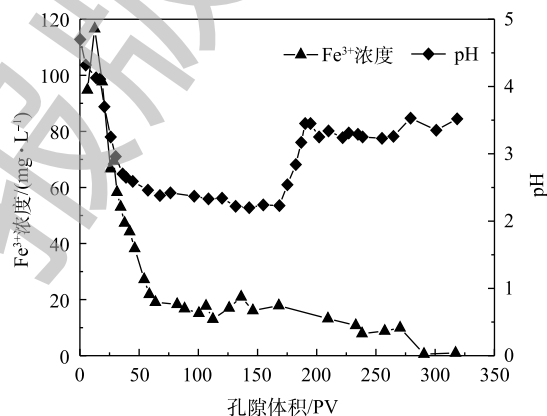


图 4 Cr(VI) 的穿透曲线

Fig. 4 Chromium penetration curve

图 5 出水 pH 和 Fe^{3+} 的浓度变化Fig. 5 Changes of pH and Fe^{3+} concentration in effluent

由图 6 可知，PRB 实验装置内的黄铁矿在处理前期对 Cr(VI) 的处理量与后期的处理量差距较大(前期处理量 > 后期处理量)，且不稳定。这说明前期吸附过程中，黄铁矿对 Cr(VI) 的去除率高，表面反应不均衡。而后期对 Cr(VI) 去除率较低，整体波动不大。KANTAR 等^[17]发现，当 $\text{pH} < 6$ 时，黄铁矿表面带正电荷，随着时间的延长，表面氧化产物逐渐堆积。在本研究所使用的非缓冲体系中， H^+ 的消耗导致了 Cr^{3+} 氢氧化物和混合的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 氢氧化物沉积在黄铁矿表面上，占据了与 Cr(VI) 反应的表面位置，并阻止了黄铁矿释放 Fe^{2+} 离子^[18]。因此，黄铁矿还原 Cr(VI) 的速率由 99.92% 迅速降低到 3.25%，Cr(VI) 的累积吸附量随着时间的延长逐渐增大，总吸附量为 70.29 mg，结果如图 7 所示。

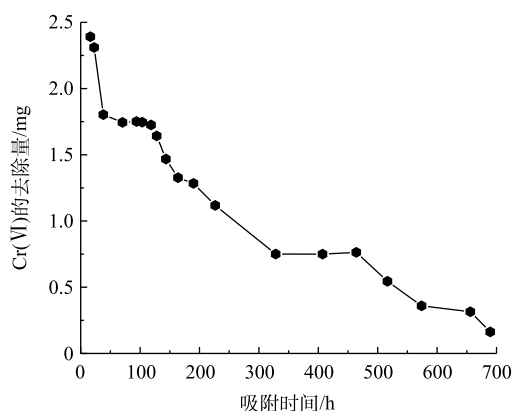


图 6 Cr(VI) 随吸附时间的变化

Fig. 6 Change of chromium with adsorption duration

当测得出水溶液的浓度低于初始浓度并达到平衡时,进入解吸附实验阶段,以同样的流速继续泵入脱氧去离子水,收集样品时间为40 min。图8为Cr(VI)的解吸附曲线,当孔隙体积为1~10个PV时,Cr(VI)浓度从平衡时的 $48.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 迅速降到 $2.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,之后呈缓慢降低的趋势。对应图9的Cr(VI)的解吸附曲线,分别表现出较高的解吸量(0.05~0.46 mg)和累积解吸量(0.748 mg)。

结合整个动态吸附过程和解吸附过程,得出黄铁矿PRB反应器对Cr(VI)的动态运行结果,其中溶液穿透时间为16.3 h,耗竭时间为670.3 h。在运行结束后,2 g纳米黄铁矿还原固定Cr(VI)共计69.458 mg。

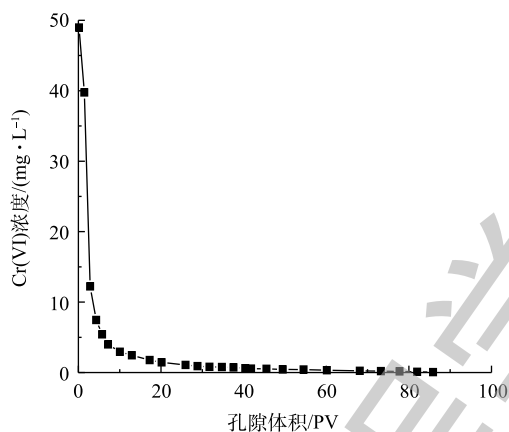


图8 Cr(VI)的解吸附曲线

Fig. 8 Desorption curve of chromium

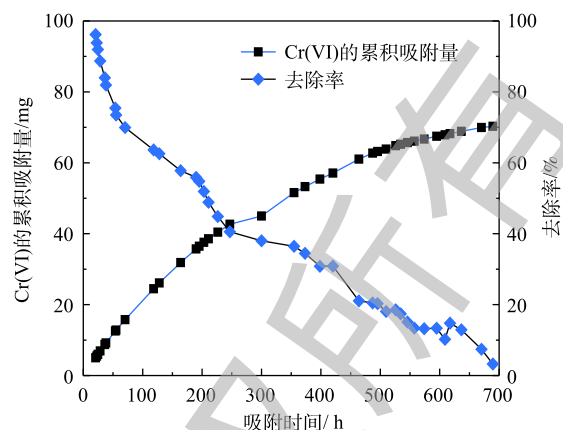


图7 Cr(VI)吸附去除随时间的变化

Fig. 7 Change of chromium adsorption and removal with time

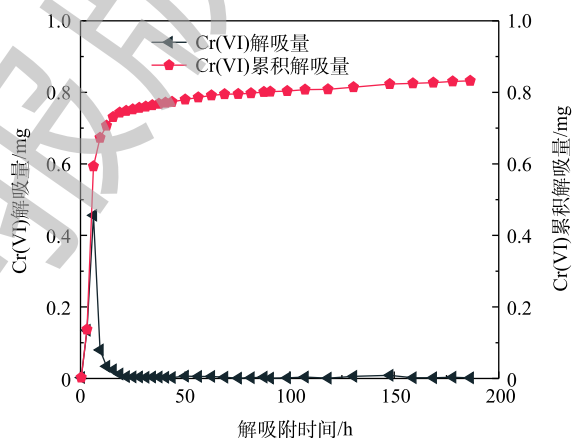


图9 Cr(VI)解吸量随时间的变化

Fig. 9 Variation of chromium desorption with time

2.3 PRB 反应机理的探讨

在纳米黄铁矿填充的PRB反应器中,研究了黄铁矿对模拟地下水中的铬污染废水的处理效果。在整个运行过程中,黄铁矿表面发生一系列氧化还原反应,吸附过程分为2个不同的阶段:第1阶段为黄铁矿在酸性条件下的溶解过程,释放出 Fe^{2+} 和 S_2^{2-} ,随着 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 的生成,这些离子很容易被Cr(VI)氧化,使得产生的Cr(VI)的减少;在第2阶段,由于黄铁矿表面化合物的积累,从而其表面钝化。在解吸附过程中,受到物理迁移的作用,溶质从高浓度向低浓度迅速扩散,同时也受到 Fe^{2+} 的还原作用, Fe^{2+} 又将Cr(VI)还原成为Cr(III),从而降低了Cr(VI)的浓度。

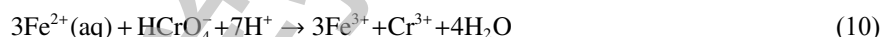
卢龙等^[19-20]提出,黄铁矿在酸性条件下,其表面容易溶解,并证实在低温弱酸性下溶解反应速率慢,但在酸性强度高时,不需要外界条件就可以发生溶解(式(1)和式(2))。假设溶解的过程产生于晶格畸变,式(3)中 Fe^{2+} 通过扩散,从晶格内部到表面,最后生成 FeOH^+ 。根据 $K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_2)=8\times 10^{-16}$,得到当 $\text{pH}=6.45$ 时反应便可发生,此时黄铁矿表面硫含量大于铁的含量。当硫开始在黄铁矿表面生成 S^{2-} 和 S 时,导致溶液 pH 增大, S^{2-} 和 S 被氧化为 SO_4^{2-} 的反应复杂且从晶相中参与反应较为缓慢,是影响和决定整个溶解过程中反应速度的关键步骤, SO_4^{2-} 的形成会引发 FeS_2 的继续溶解。



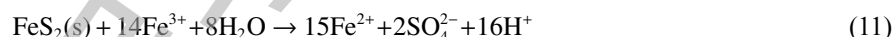
表面溶解必先经历对硫的还原过程，反应如式(4)~式(6)所示。



式(6)中的关键是要有供电子体存在， Fe^{2+} 的电子逸出及其脱离晶格能的束缚为这个过程提供了可能。图6为黄铁矿对Cr(VI)的去除量随时间的变化。结果表明，随着反应时间的延长，对Cr(VI)的去除量逐渐降低至较低水平，在320 h后，去除量下降明显。结合图7可知，体系初始pH的下降为PRB反应器内营造了酸性条件，但在320 h之后，pH突然增大， Fe^{3+} 浓度相较于之后的降低幅度也大很多。这可能是由于氧化铁在黄铁矿表面沉积，从而导致表面钝化^[21]。这一阶段的反应，除了式(7)中Cr(VI)与黄铁矿的直接反应外，还必须包括黄铁矿的溶解和 Fe^{2+} 及 S_2^{2-} 的后续氧化，即式(8)~式(10)。在大多数条件下， Fe^{2+} 在水相中还原Cr(VI)的速度非常快，因此，只要存在Cr(VI)， Fe^{2+} 的浓度就很低，且吸附后的Cr(VI)与 FeS_2 之间存在电子转移。



Cr(VI)完全还原为Cr(III)后， Fe^{2+} 与黄铁矿反应成为第2阶段的主要反应，使 Fe^{2+} 增加， Fe^{3+} 随之减少， Fe^{3+} 继续被黄铁矿还原为 Fe^{2+} (式(11))。



显然，黄铁矿表面仍有部分 Fe^{2+} 吸附。Cr(VI)与黄铁矿表面的直接反应还包括Cr(VI)物质对黄铁矿的吸附，Cr(VI)还原为 Cr_2S_3 ，因为 Cr_2S_3 很不稳定，容易被水解，与此同时，氧化铁物种的形成和沉积黄铁矿表面，黄铁矿表面行为不活跃，因此，硫酸浓度降低，导致废水pH上升，以固态 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ 的形式存在于黄铁矿表面^[22](式(12))。图10总结了黄铁矿还原固定Cr(VI)的主要反应途径。



在解吸附阶段，由图8~图10可知，在用去离子水连续对反应装置进行解吸附的过程中，较短时间内，Cr(VI)的浓度就降到最低值。这说明此过程中的物理扩散，使溶质从高浓度区域向低浓度区域迅速下降，同时也受到 Fe^{2+} 的还原作用，因为反应装置是一个相对厌氧的环境， Fe^{2+} 又将Cr(VI)还原成为Cr(III)，从而降低了Cr(VI)的浓度。

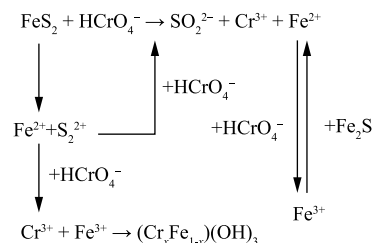


图10 黄铁矿还原固定Cr(VI)反应途径

Fig. 10 Reaction pathway for Cr(VI) reduction and fixation by pyrite

3 结论

1) 通过柱实验研究了黄铁矿对 Cr(VI) 的动态反应(吸附)和解吸附性能, 动态吸附阶段 FeS₂ 对 Cr(VI) 的还原固定分为 2 个阶段: 在酸性条件下, FeS₂ 可以快速的将 Cr(VI) 还原为 Cr(III); 随着黄铁矿表面被 Fe³⁺ 和 Cr³⁺ 的化合物占据反应位点, 反应(吸附)达到饱和。解吸附时, 去离子水受到物理迁移的作用, 使溶质浓度从高向低迅速扩散, 同时也受到 Fe²⁺ 的还原作用, Fe²⁺ 又将 Cr(VI) 还原成为 Cr(III), 从而降低了 Cr(VI) 的浓度。

2) 采用机械球磨活化方法制备纳米级黄铁矿, 在 PRB 反应装置中能够有效地处理含铬废水并将其原位固定在土壤中, 2 g 的微纳米天然黄铁矿介质固定了约 69.458 mg 的 Cr(VI), 当铬溶液到达穿透点时, 去除率达到 99.9%。

3) 在模拟地下水实验中, 用天然纳米黄铁矿原位固定铬污染废水的效果显著。平均 1 g 黄铁矿可吸附 50 mg·L⁻¹ 的含铬废水约 1 854.4 mL, 并且能将 Cr(VI) 原位固定于 PRB 中, 有效地控制了含铬废水在土壤和地下水中的迁移。

参考文献

- [1] LIU Y Y, MOU H Y, CHEN L Q, et al. Cr(VI)-contaminated groundwater remediation with simulated permeable reactive barrier (PRB) filled with natural pyrite as reactive material: Environmental factors and effectiveness[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 298(15): 83-90.
- [2] GAN M, LI J Y, SUN S J, CAO Y Y, et al. The enhanced effect of *acidithiobacillus ferrooxidans* on pyrite based Cr(VI) reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 27-36.
- [3] 周保学, 周定. 铬与人体健康[J]. *化学世界*, 2000, 41(3): 164-168.
- [4] KANTAR C, ARI C, KESKIN S. Comparison of different chelating agents to enhance reductive Cr(VI) removal by pyrite treatment procedure[J]. *Water Research*, 2015, 76: 66-75.
- [5] CHON C M, KIM J G, MOOM H S. Evaluating the transport and removal of chromate using pyrite and biotite columns[J]. *Hydrological Processes*, 2007, 21(14): 1957-1967.
- [6] DOGAN NM, KANTAR C, GULCAN S, et al. Chromium (VI) bioremoval by *pseudomonas* bacteria: Role of microbial exudates for natural attenuation and biotreatment of Cr(VI) contamination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6): 2278-2285.
- [7] DIAO Z H, XU X R, LIU F M, et al. Photocatalytic degradation of malachite green by pyrite and its synergism with Cr(VI) reduction: Performance and reaction mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 154: 168-175.
- [8] 崔晋艳, 钱天伟, 丁庆伟, 等. 纳米级天然黄铁矿去除水中 Cr⁶⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(12): 7103-7108.
- [9] GAEMINIA M, MOKHTARANI N. Remediation of nitrate-contaminated groundwater by PRB-electrokinetic integrated process[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 222: 234-241.
- [10] STATHAM T M, STARK S C, SNAPE I, et al. A permeable reactive barrier (PRB) media sequence for the remediation of heavy metal and hydrocarbon contaminated water: A field assessment at Casey station, Antarctica[J]. *Chemosphere*, 2016, 147: 368-375.
- [11] HUANG L H, LIU G F, DONG G H, et al. Reaction mechanism of zero-valent iron coupling with microbe to degrade

- tetracycline in permeable reactive barrier (PRB)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 525-533.
- [12] 丁峰, 钱天伟, 丁庆伟, 等. 不同pH下纳米级天然黄铁矿对水中 ReO_4^- 的去除规律[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(1): 55-59.
- [13] GHAEMINIA M, MOKHTARANI N. Remediation of nitrate-contaminated groundwater by PRB-electrokinetic integrated process[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 222: 234-241.
- [14] 黄树杰. 黄铁矿中杂质组分对硒(IV)在黄铁矿-水界面上吸附/还原作用的影响[D]. 广州: 广东工业大学, 2017.
- [15] 王玉雪, 童菊秀, 李壁君. 土壤中Cr(VI)吸附规律的研究[J]. *排灌机械工程学报*, 2019, 37(9): 1-11.
- [16] BANKS M K, SCHWAB A P, HENDERSON C. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(2): 255-264.
- [17] KANTAR C, ARI C, KESKIN S, et al. Cr(VI) removal from aqueous systems using pyrite as the reducing agent: Batch, spectroscopic and column experiments[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, 174: 28-38.
- [18] KANTAR C. Role of low molecular weight organic acids on pyrite dissolution in aqueous systems: Implications for catalytic chromium (VI) treatment[J]. *Water Science and Technology*, 2016, 74(1): 99-109.
- [19] 卢龙, 王汝成, 薛纪越. 铁矿表面次生色: 氧化程度的标志[J]. *矿物学报*, 2002, 22(3): 211-215.
- [20] 卢龙, 薛纪越, 陈繁荣, 等. 黄铁矿表面溶解--不容忽视的研究领域[J]. *岩石矿物学杂志*, 2005, 24(6): 666-670.
- [21] KANTAR C, ORAL O, OZ N A. Ligand enhanced pharmaceutical wastewater treatment with Fenton process using pyrite as the catalyst: column experiments[J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124440.
- [22] LIN Y T, HUANG C P. Reduction of chromium(VI) by pyrite in dilute aqueous solutions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(1): 191-199.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

In-situ fixation technology of chromium in soil and groundwater by nano-scale pyrite

DING Qingwei*, QIN Yingying, LUO Xueqiang

College of Environment and Safety, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China

*Corresponding author, E-mail: dingqingweiding@163.com

Abstract Nano-scale pyrite prepared by mechanical ball milling activation method was used as PRB medium material to in situ fix Cr(VI) in soil and groundwater. The column reaction was used to study the properties of dynamic reaction of Cr(VI) adsorption on pyrite and its desorption, and high-resolution transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the pyrite material. Meanwhile, the reaction mechanism was discussed. The results showed that in the PRB reactor filled with nano-scale natural pyrite, FeS_2 could effectively treat chromium-containing wastewater and in situ fix Cr(VI) in soil. During the reaction, 1 g pyrite could treat 1 854.4 mL chromium containing wastewater with initial Cr(VI) concentration of $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Approximately 69.458 mg of Cr(VI) could be fixed by 2 g of nano-scale natural pyrite medium. When the chromium solution reached the penetration point, its removal rate reached 99.9%. The study provides reference for the treatment and in situ fixation of Cr(VI) and other heavy metals in soil and groundwater by nano-scale natural pyrite.

Keywords nano-scale pyrite; permeable reactive barrier; adsorption; desorption; chromium