

于 岩 著

铅锌尾矿制环境友好建材



科学出版社

铅锌尾矿制环境友好建材

于 岩 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

铅锌尾矿的综合利用对于治理环境和节约资源具有重要意义。本书系统介绍铅锌尾矿的成分、特点、重金属离子的浸出特性等,提出分类利用、多渠道转化的思路。本书旨在分析不同类型的铅锌尾矿,根据其成分,充分利用铅锌尾矿,研制性能优良、环境友好的各种无机建材制品,实现对铅锌尾矿资源化、减量化和无害化的综合利用,解决固体废弃物堆放污染问题,降低建材制品的原材料成本,为建材产品的制备提供新途径。

本书可供从事材料研究的科研和工程技术人员参考,也可作为化学、化工、材料和环境科学等学科的研究生和高年级本科生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

铅锌尾矿制环境友好建材/于岩著. —北京:科学出版社,2018. 3

ISBN 978-7-03-056672-0

I. ①铅… II. ①于… III. ①尾矿利用-建筑材料-无污染技术-研究
IV. ①TD926. 4②TU5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 041175 号

责任编辑:牛宇锋 罗 娟 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 伟 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京九州迅驰传媒文化有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2018 年 3 月第一次印刷 印张:7 3/4

字数:145 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

随着经济的快速发展,我国对铅锌等矿产品的需求量大幅度增长,铅锌矿的开采规模随之加大,因此铅锌尾矿产生量不断增加;加之许多可利用的铅锌矿品位日益降低,为了满足铅锌矿产品日益增长的需求,铅锌矿选矿规模越来越大,铅锌尾矿产生量也大幅增加。铅锌尾矿颗粒较细,长期堆存产生扬尘,造成周围环境和土壤污染,严重影响居民身体健康,且矿石被开采后,经过磨碎、选矿处理最终堆放在自然环境下,其本身所含有的金属离子和残留的选矿剂等很容易释放到环境中,引发重大环境问题,其大量堆积不但占据宝贵的土地资源而且造成资源浪费,因此铅锌尾矿的综合利用具有深远而重大的意义。

福建省三明地区是我国重要的铅锌矿产区,铅锌尾矿产生量巨大、成分复杂,大多数尾矿中游离 CaO 、 MgO 含量较高,回收利用困难。铅锌尾矿的资源化、减量化和综合回收利用成为当地经济发展的重要研究课题之一。

本书以福建三明地区的铅锌尾矿为研究对象,分析尾矿的成分、特点、重金属离子浸出特性,提出分类利用、多渠道转化的思路,从三个方向研究铅锌尾矿的综合回收利用途径:①利用铅锌尾矿研制环保免烧砖;②利用铅锌尾矿研制水泥活性混合材料;③利用铅锌尾矿研制烧结砖。铅锌尾矿的这些应用具有污染小、经济效益好、资源重复利用等优点,且能消耗大量的铅锌尾矿,有效降低各类建材制品的成本,可实现对铅锌尾矿渣的综合利用,解决固体废弃物堆放污染问题。

本书是在福建省科学技术厅产学研专项等项目支持下获得的研究成果,感谢课题组的多名硕士、博士研究生参与实验和本书的撰写。

受作者水平限制,本书难免存在疏漏和不足,敬请读者批评指正。同时,对书中所参考文献资料的中外作者致以崇高的敬意和衷心的感谢。

作 者

2017年9月30日

目 录

前言	
第 1 章 绪论	1
1.1 铅锌尾矿的危害概述	1
1.1.1 铅锌尾矿的产生与危害	1
1.1.2 铅锌尾矿重金属离子浸出的危害	3
1.1.3 铅锌尾矿重金属离子浸出研究现状	4
1.2 纳米金属氧化物吸附重金属离子研究现状	7
1.3 铅锌尾矿再利用研究现状	9
1.4 废水中重金属离子铅去除研究现状	12
第 2 章 实验内容与方法	13
2.1 实验原料与仪器设备	13
2.1.1 实验原材料及药品	13
2.1.2 实验仪器及设备	13
2.2 铅锌尾矿理化特性分析	15
2.2.1 铅锌尾矿的含水率	15
2.2.2 铅锌尾矿的有机物含量	15
2.2.3 铅锌尾矿的 pH	15
2.2.4 铅锌尾矿的火山灰活性	16
2.2.5 铅锌尾矿的化学组成	16
2.2.6 铅锌尾矿的物相组成	17
2.2.7 铅锌尾矿的微观形貌	18
2.2.8 铅锌尾矿的重金属离子含量	18
2.3 实验内容	19
2.3.1 铅锌尾矿重金属离子浸出与修复	19
2.3.2 铅锌尾矿作水泥混合材	20
2.3.3 铅锌尾矿制备环保免烧砖	20
2.4 实验方法	21
2.4.1 铅锌尾矿重金属离子浸出与修复研究实验	21
2.4.2 铅锌尾矿作为水泥混合材的研究实验	21
2.4.3 铅锌尾矿制备环保免烧砖实验	24

2.4.4 铅锌尾矿烧结砖的制备方法	26
2.4.5 铅锌尾矿烧结砖的物理性质测定方法	27
2.4.6 铅锌尾矿烧结砖的性能表征	29
第3章 铅锌尾矿重金属离子浸出与修复研究	31
3.1 溶液初始 pH 对铅锌尾矿重金属离子浸出的影响	31
3.2 纳米 CeO_2 掺量对铅锌尾矿重金属离子吸附作用的研究	33
3.3 重金属离子溶液初始 pH 对纳米 CeO_2 吸附率的影响	35
3.4 本章小结	37
第4章 铅锌尾矿作水泥混合材的研究	39
4.1 铅锌尾矿 A 作水泥混合材的研究	39
4.1.1 铅锌尾矿 A 掺量对水泥性能的影响	39
4.1.2 铅锌尾矿 A 掺量对水泥强度的影响	40
4.1.3 掺杂铅锌尾矿 A 的水泥重金属离子浸出行为研究	43
4.2 铅锌尾矿 B 作水泥混合材的研究	45
4.2.1 铅锌尾矿 B 掺量对水泥性能的影响	45
4.2.2 铅锌尾矿 B 掺量对水泥强度的影响	45
4.2.3 掺杂铅锌尾矿 B 的水泥重金属离子浸出行为研究	47
4.3 铅锌尾矿 C 作水泥混合材的研究	48
4.3.1 铅锌尾矿 C 掺量对水泥性能的影响	48
4.3.2 铅锌尾矿 C 掺量对水泥强度的影响	49
4.3.3 掺杂铅锌尾矿 C 的水泥重金属离子浸出行为研究	50
4.4 本章小结	51
第5章 铅锌尾矿制备环保免烧砖的研究	52
5.1 铅锌尾矿掺量对环保免烧砖强度的影响	52
5.1.1 铅锌尾矿 A 掺量对环保免烧砖强度的影响	52
5.1.2 铅锌尾矿 A 制备的环保免烧砖 XRD 分析	54
5.1.3 铅锌尾矿 B 掺量对环保免烧砖强度的影响	54
5.1.4 铅锌尾矿 B 制备的环保免烧砖 XRD 分析	56
5.1.5 铅锌尾矿 C 掺量对环保免烧砖强度的影响	56
5.1.6 铅锌尾矿 C 制备的环保免烧砖 XRD 分析	58
5.2 环保免烧砖重金属离子浸出特性	58
5.2.1 铅锌尾矿 A 制备的环保免烧砖重金属离子浸出特性	58
5.2.2 铅锌尾矿 B 制备的环保免烧砖重金属离子浸出特性	59
5.2.3 铅锌尾矿 C 制备的环保免烧砖重金属离子浸出特性	59
5.2.4 重金属离子浸出前后环保免烧砖 XRD 和 SEM 分析	60

5.3 环保免烧砖对 Pb^{2+} 吸附行为的研究	62
5.3.1 吸附时间对环保免烧砖吸附 Pb^{2+} 的影响	62
5.3.2 含 Pb^{2+} 溶液初始浓度对环保免烧砖吸附 Pb^{2+} 的影响	63
5.3.3 pH 对环保免烧砖吸附 Pb^{2+} 的影响	64
5.4 环保免烧砖吸附前后微观结构分析	65
5.4.1 环保免烧砖除 Pb^{2+} 前后 XRD 分析	65
5.4.2 环保免烧砖除 Pb^{2+} 前后 SEM 分析	66
5.5 本章小结	67
第 6 章 铅锌尾矿烧结砖的制备与研究	69
6.1 不同的成型压力对铅锌尾矿烧结砖性能的影响	69
6.2 不同烧结温度对铅锌尾矿烧结砖性能的影响	71
6.3 不同保温时间对铅锌尾矿烧结砖性能的影响	73
6.4 添加剂(去离子水)含量对铅锌尾矿烧结砖性能的影响	75
6.5 本章小结	77
第 7 章 原料中酸碱氧化物比例对铅锌尾矿烧结砖性能的影响	79
7.1 原料的 SA/FCM 变化对铅锌尾矿烧结砖性能的影响	80
7.1.1 原料 SA/FCM 的确定及其变化对铅锌尾矿烧结砖物理性能的影响	80
7.1.2 原料的 SA/FCM 变化对铅锌尾矿烧结砖表面性质的影响	81
7.1.3 原料的 SA/FCM 变化对铅锌尾矿烧结砖物相组成的影响	82
7.1.4 原料的 SA/FCM 变化对铅锌尾矿烧结砖抗压强度的影响	84
7.2 固定 SA/FCM 时 $m(\text{SiO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 变化对铅锌尾矿烧结砖性能的影响	84
7.2.1 原料 $m(\text{SiO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 变化对铅锌尾矿烧结砖物理性能的影响	85
7.2.2 原料 $m(\text{SiO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 变化对铅锌尾矿烧结砖表面性质的影响	86
7.2.3 原料 $m(\text{SiO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 变化对铅锌尾矿烧结砖物相组成的影响	87
7.2.4 原料 $m(\text{SiO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 变化对铅锌尾矿烧结砖抗压强度的影响	88
7.3 固定 SA/FCM 时 $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) : m(\text{CaO}) : m(\text{MgO})$ 变化对铅锌尾矿烧结砖性能的影响	89
7.3.1 原料 $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) : m(\text{CaO}) : m(\text{MgO})$ 变化对铅锌尾矿烧结砖物理性能的影响	89
7.3.2 原料 $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) : m(\text{CaO}) : m(\text{MgO})$ 变化对铅锌尾矿烧结砖表面性质的影响	91
7.3.3 原料 $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) : m(\text{CaO}) : m(\text{MgO})$ 变化对铅锌尾矿烧结砖物相组成的影响	92
7.3.4 原料 $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) : m(\text{CaO}) : m(\text{MgO})$ 变化对铅锌尾矿烧结砖抗压强度的影响	93

7.4 本章小结.....	93
第8章 铅锌尾矿烧结砖中重金属离子的固化与浸出研究	96
8.1 实验铅锌尾矿中重金属元素的选择.....	96
8.2 浸出实验方法的确定和浸出毒性评价的意义.....	97
8.3 原料的 SA/FCM 对重金属离子浸出特性及固化的影响	98
8.3.1 最佳 SA/FCM 范围内对重金属离子浸出特性和固化的影响	99
8.3.2 固定 SA/FCM 时 $m(\text{SiO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 变化对重金属离子浸出特性和固化的影响	101
8.3.3 固定 SA/FCM 而 $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) : m(\text{CaO}) : m(\text{MgO})$ 变化对重金属离子浸出特性和固化的影响	104
8.4 本章小结	106
参考文献.....	108

第 1 章 绪 论

环境保护部《2013 中国环境状况公报》统计数据表明,2013 年我国工业固体废弃物的产生量约为 32.8 亿 t。其中,尾矿的产生量为 10.6 亿 t,占工业固体废弃物总量的 32.3%;尾矿的综合利用量为 3.3 亿 t,利用率约为 31.1%。随着社会需求的加深与工业现代化的快速发展,人类对矿产资源的开采步伐持续加快,有限资源的衰竭势必导致重大的能源问题。尽管我国有丰富的矿产资源,但贫矿多、富矿少的基本现状及开矿技术和设备的落后给选矿行业带来了巨大挑战。此外,选矿作业需经多道工序,势必造成大量尾矿的产生与堆积。相关资料统计表明,目前我国尾矿累积堆积量已达到 110 亿 t 以上。尾矿的大量堆积不仅占用大量土地,而且造成资源的巨大浪费,并带来严重的环境污染等问题^[1]。因此,合理利用尾矿、寻求尾矿的安全放置已成为亟须解决的社会问题。

建材行业属于资源消耗量较大的产业,尤其水泥生产带来的资源消耗和环境破坏问题日益尖锐^[2],前瞻产业研究院数据表明,截至 2013 年底我国水泥的总产量是 24.1 亿 t。日前,《水泥工业污染防治技术政策》中指出水泥工业污染防治目标为 2020 年水泥工业污染物得到全面控制,能源消耗、污染物排放、资源利用和治污指标要达到国际水平,并提出在保障水泥使用环境安全的条件下,充分利用工业废料、生活垃圾、污泥等及受污土壤提高水泥生产、降低水泥消耗^[3]。因此,寻找新的水泥耗材以满足水泥巨大的需求量是亟须研究的重要课题。

黏土烧结砖破坏耕地且造成环境污染,已被国家明令禁止,免烧砖因符合保护农田、节约能源的发展方针应运而生。因此,发展以工业废渣等非黏土为主要原料的新型墙体材料是建材行业今后努力的方向^[4]。

1.1 铅锌尾矿的危害概述

1.1.1 铅锌尾矿的产生与危害

我国的矿产为国家提供了 80% 的工业原料,尤其是铅锌矿的存储量很大,其生产和消耗均位居世界前列。统计数据显示,截至 2009 年底我国共有铅锌矿选矿企业 846 家,铅锌全年总产量达到 806 万 t,占我国有色金属总产量的 30.9%,且行业从业人员超过 14 万人^[5]。铅锌尾矿是采矿行业采出矿石后,对铅锌元素进行有效提取处理后产生的有害工业固体废弃物。我国铅锌矿产资源受品位低、矿物

组成复杂、选矿技术设备较落后等限制,选矿后产生大量的铅锌尾矿。选矿厂经特定的工艺,如破碎、磨矿、分选铅锌矿石,有价元素得到分离,选出铅锌精矿后,浮选剂及有害元素富集在尾矿中,所排放的铅锌尾矿堆放在尾矿库中或露天堆放^[6]。铅锌尾矿的主要特点为矿物组成复杂、存储量较大、回收利用率低等,是一种具有较高潜在利用价值的矿产资源。

《国家危险废物名录》中规定:危险废物为具有腐蚀性、毒性、易燃性、反应性或者感染性等特征的固体或液体。因铅锌尾矿中含有多种重金属元素,这些重金属均具有较强的毒性,因此,可认定铅锌尾矿为一种危险废弃物。

与钢渣、煤矸石、粉煤灰、生活垃圾等常见的固体废弃物比较,铅锌尾矿的危害主要体现在以下几个方面:

(1) 尾矿占据了大量的土地面积。我国铅锌矿矿石的储存量大,开采工作量非常浩大。随着我国现代化工业的快速发展,对矿产品的需求量也在不断增加,因此每年选矿后排出的废弃尾矿产量也在持续增加。加之我国铅锌矿矿石贫矿居多、品位偏低,经过复杂的选矿工艺才能选出精矿,导致大量含多种脉石矿物的尾矿排出。而且随着矿石开采程度的不断深化,可开采矿石的品位更低,尾矿的产出速度将更快。排出的大量尾矿直接露天堆放在尾矿库中,不断堆积的尾矿不仅占用并破坏了大量土地资源,制约土地的开发利用,而且减少我国的耕地面积,农作物、植被等无法正常生长,制约农业的发展。截至 2010 年底,我国尾矿占用土地面积约为 1500 万亩*,且每年还有约 2.5% 的新增尾矿,估计未来将会占据更多的土地。

(2) 尾矿造成资源浪费和经济损失。我国铅锌矿矿石约 80% 为伴生矿,加之我国采矿行业起步较晚、冶炼技术差、自动化水平低、生产设备落后、选矿回收率低,造成大量有价值的矿产资源被丢弃在尾矿中,这些组分未得到有效回收利用^[7],造成严重的资源浪费。特别是过去开采较早、年代较久远的尾矿,由于当时技术等各方面的制约,很多金属元素在尾矿中,损失严重。

(3) 尾矿溃坝对下游人民生命安全构成威胁。选矿厂尾矿的产量惊人,一般会选择建坝堆放尾矿以节约占地。但尾矿坝结构一般处于疏松状态,尾矿库的稳定性很差,一旦经受地震或者山洪等自然灾害,很可能会产生溃坝现象,引发重大灾难^[8-10],给尾矿库下游的生态区或者居民区居民生命和财产安全构成威胁,还会带来严重的环境污染^[11]。

我国出现过多起尾矿事故,例如,2007 年海城西洋鼎洋矿业 5 号尾矿库发生了溃坝事故,尾矿下泄 54 万 m³,造成巨大的人员伤亡,其中,受伤 39 人、死亡 13

* 1 亩 $\approx$ 666.7m²。

人、失踪3人;还有2008年襄汾县新塔矿业980沟尾矿库发生了溃坝事件,下泄尾矿量 19万 m^3 ,其中,死亡竟达到281人之多,且受伤33人、失踪4人,经济损失达到9619.2万元^[12]。可见,尾矿溃坝会带来巨大的灾难,尾矿坝的安全问题是不可忽视的。

(4) 尾矿造成大气、土壤、水体污染问题,危害生物与人类的健康。经选矿等破碎处理后的尾矿露天堆放,颗粒体积小,在气候干旱季节和地区,外加风力的作用会造成扬尘现象,土质退化,带来大气污染,严重的可致使周围居民患病。

尾矿长期经受风化、雨淋、氧气侵蚀作用,其含有的重金属离子(Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等)和残留在选矿剂中的有毒元素(As、Hg等)容易释放到周围环境中,渗入土壤和水体。这些重金属离子和有毒元素随土壤和水体的迁移发生形态的变化,不会消失,长期积累,破坏周围土壤的微生物结构,危害农作物的生长;污染周遭地表水和地下水,毒害水生生物,造成水体富营养化,严重破坏生态环境^[13],给人类的生存和健康造成巨大威胁^[1,14];并且这些重金属离子引发的相关问题具有很强的滞后作用,其潜在危害更加深远。因此,重金属离子污染的防治任务很艰巨。

1.1.2 铅锌尾矿重金属离子浸出的危害

环境污染所说的重金属主要是指生物毒性显著的Cd、Cr、Cu、Pb、Hg和As等。这些重金属的离子具有潜在活性迁移性和毒性,被美国环境保护局列为优先控制污染物。人类活动尤其是现代化工业,如制造业、采矿业、钢铁冶炼业等,是加剧重金属离子污染的主要因素之一,其中尾矿被认为是重金属离子的重要潜在污染源^[15,16]。

在雨水、酸雨等淋溶作用下,尾矿中含有的硫化物会产生大量酸性物质,酸性物质会促使重金属离子浸出,这是尾矿污染环境的主要方面^[17]。但有些铅锌尾矿浮选浆呈碱性,也会造成尾矿中重金属离子浸出,使重金属离子含量超标^[18]。

下面主要从重金属离子对土壤和水体的影响两个方面介绍存在于铅锌尾矿中的重金属超标带来的危害:

(1) 重金属离子浸出给土壤带来的影响。铅锌尾矿中浸出的重金属离子会迁移至尾矿库周边的土壤中,有毒有害物质侵入地表,破坏土体结构性质,影响土壤中微生物和动植物的生长,破坏生态系统。植物的根部通过土壤吸收重金属到体内,重金属离子进入植物体内会影响植物的细胞代谢,使其生长受阻,情况严重的可导致植物死亡^[19]。植物体内的重金属离子又会通过食物链进入人体内,导致人类健康受到严重威胁^[20]。2013年,广东省发现了大量湖南省生产的含镉大米,引起了极大的震动。据报道,我国每年有1200多万吨粮食遭到重金属离子污染,被重金属离子污染而导致粮食减产多达1000万t,每年农业方面经济损失超过200

亿元^[21]。此外,重金属离子污染导致的土体性质改变可能会引起建筑物的破坏,随着城市地下管道和建筑物等日益增多,重金属离子的存在会降低此类地下工程的稳定性和耐久性,进而影响建筑物的使用寿命。

(2) 重金属离子浸出给水体带来的影响。在下雨、下雪等气候因素下,铅锌尾矿中的重金属离子和其他有害物质会随着水流进入河流、湖泊、海洋等,使水资源受到污染。水中的水生生物等可对重金属离子进行富集,只有在这些生物体内的重金属离子达到某种程度以后,才会出现中毒症状^[22]。不同生物对不同的重金属离子有不同的富集作用,例如,有些水生生物对铅的富集指数可达到 1400 倍以上,鱼类对汞的富集高于周围水体 1000 倍之多^[23]。水生生态系统中,重金属的生物富集性较强,如被污染水源未得到适当修复,水生生态系统将会存在被破坏的风险。

福建省大田县属于亚热带气候,夏季高温多雨,研究该地区铅锌尾矿在雨水特别是酸雨等条件下的重金属离子浸出特性,对保护福建省大田县的生态环境尤为重要,可以针对该地区特有的成分复杂的铅锌尾矿重金属离子的浸出规律提出相应的改善对策。以下为国内外学者针对不同类型的尾矿、模拟不同实验条件,对尾矿重金属离子浸出规律的研究,为进一步了解尾矿的性质和分析重金属离子浸出提供基础。

1.1.3 铅锌尾矿重金属离子浸出研究现状

Guo 等^[13]研究了 pH、温度、尾矿细度和浸泡时间对德兴铜尾矿中 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 等重金属离子浸出情况的影响。结果表明, Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 在 $\text{pH}=2$ 时具有最大浸出量,分别为 5.4%、5.8%、11.1% 和 34.1%;浸出的重金属离子浓度随着温度的升高而增加;尾矿细度越细,重金属离子越容易浸出。

Lee 等^[16]采用连续提取法 BCR 研究了尾矿中 As^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的存在形态,利用动态淋溶和静态淋溶评估酸雨条件下重金属离子的浸出行为,尾矿和土壤中氧化态的金属对环境污染较大,较易浸出。样品浸泡 7d 未发现重金属离子浸出,直到 30d 发现了其浸出, $\text{pH}=1$ 的溶液中重金属的浸出量是 pH 为 3 和 5 的 5~10 倍。

Yang 等^[24]探究了淋溶剂种类、浓度、淋溶时间、固液比因素对韩国某矿区尾矿中 As^{3+} 和 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 浸出规律的影响,利用连续提取法连续萃取实验研究尾矿中 As、Pb、Zn 的存在形态。研究结果发现,HCl、 H_3PO_4 对重金属离子具有较高的萃取率,NaOH 有助于 As^{3+} 的迁移,但抑制了 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的萃取;当 HCl 浓度为 0.5mol/L,固液比 1:5,浸出时间 2h 时,尾矿中 As^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的萃取率分别为 21.1%~72.5%、9.9%~86.5%、6.1%~74.1%。该结果表明,HCl 和 NaOH 可

对重金属离子进行无选择性的有效萃取。

Palumbo-Roe 等^[25]研究了英国威尔士 Frongoch 和 Grogwynion 两处废弃的铅锌尾矿性质,采用欧洲浸出测试标准 TS 14429 和 TS 14405 对不同 pH 和固液比下的重金属浸出量进行测试。研究发现,重金属的总含量与浸出量之间没有相关性,在中性溶液中,Grogwynion 矿区尾矿中铅、锌的浸出量主要受铅、锌碳酸盐含量的限制,且 Grogwynion 矿区尾矿对酸的敏感程度大于 Frongoch,虽然两者的含铅总量是一样的,但尾矿中 Pb^{2+} 浸出量 Grogwynion 是 Frongoch 的 10 倍左右,酸性条件下,尾矿中 Zn^{2+} 的浸出量 Grogwynion 也比 Frongoch 大。该研究为两者尾矿库的管理提供了科学依据。

Son 等^[26]采集了韩国具有代表性的 4 个矿区 10 种尾矿,为研究这 10 种尾矿的重金属离子浸出行为,采用 8 种不同的浸取方法[0.1mol/L HCl、0.5mol/L HCl、1.0mol/L HCl、3.0mol/L HCl、韩国废弃材料标准浸出率规程(KSLP)、合成沉淀浸出率规程(SPLP)、有毒物质浸出率规程(TCLP)、王水萃取法(AR)]来评估尾矿中重金属离子的浸出情况。结果表明,浸取液对重金属离子相对浸取率由小到大的顺序为 $\text{KSLP} < \text{SPLP} < \text{TCLP} < 0.1\text{mol/L HCl} < 0.5\text{mol/L HCl} < 1.0\text{mol/L HCl} < 3.0\text{mol/L HCl} < \text{AR}$,且由于离子存在状态不同, Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的相对浸出量高于 As^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 。

Yang 等^[27]研究了钒钛磁铁矿中钒的浸出规律及对环境的危害,连续萃取实验结果表明,土壤和尾矿中钒的迁移量很低,只有少于总量 1% 的钒发生了迁移;经过干燥、再润湿处理的尾矿,钒的浸出量增加到 $50 \sim 90 \mu\text{g/L}$,该过程对钒的浸出具有促进作用。

Carvalho 等^[28]研究了某尾矿中几种重金属的存在状态及其对周边水体的影响。研究发现,该尾矿中的 Al、Fe、Pb、Zn 等金属的主要存在形式为可交换态、可还原态和硫化物态,尾矿周边水体中含有较高浓度的 SO_4^{2-} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Pb^{2+} ,因此,该地区不适合居民生存。

蓝崇钰等^[29]将广东粤北某铅锌尾矿在 $\text{pH}=2 \sim 7$ 的溶液中淋溶 50 天,探究铅锌尾矿中重金属离子的浸出及对植物的毒性。结果发现,随着溶液 pH 降低,重金属离子(Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+})的浸出量增多;随着淋溶液 pH 的降低,植物体内的毒性也在不断加深。胡宏伟等^[30]对乐昌高硫、中硫、低硫三种不同类型的铅锌尾矿堆放过程中的酸化问题及其重金属离子浸出进行了研究,以期对铅锌尾矿的管理提供依据。研究结果表明,堆放的高硫和中硫铅锌尾矿在 51 周时发生酸化,低硫尾矿没有发生酸化,且铅锌尾矿的酸化导致其含有的某些盐类发生溶解,使 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 等重金属离子的浸出量增高,增加其对环境污染的风险。因此,高硫和中硫尾矿性质更活泼,对环境的危害也较大,需加强此类尾矿的管理。

马少健等^[31]采用静态浸泡的方法,研究了溶液初始 pH、尾矿粒度、环境温度对硫化矿尾矿中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 重金属离子浸出的影响,并粗略估计了 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 浸出的持续时间。结果表明, Pb^{2+} 的浸出浓度与溶液的酸性呈现正相关关系,振荡会加速 Pb^{2+} 浸出量, Zn^{2+} 的两性性质使其在酸、碱条件下的浸出浓度均较高;尾矿越细、环境温度越高, Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的浸出越容易,且 Zn^{2+} 较 Pb^{2+} 更易浸出。该研究为尾矿在南方等多雨地区特别是酸雨严重地区的污染防治管理提供了较好的理论支撑。

之后为进一步考察硫化矿的风化行为及其对环境的威胁,马少健等^[32]利用广西某矿厂 0~25cm 厚度内的尾矿进行实验,探究了硫化矿尾矿堆放过程中内部温度变化与堆放时间、pH 和固液比之间的关系和硫化矿尾矿对外界 pH 的缓冲能力。研究结果显示,该尾矿堆放过程中发生的化学变化属于放热反应,尾矿内部温度会升高,且放热与散热达到平衡的时间在第 25~30d;pH 较低的酸性条件下,尾矿内部氧化反应剧烈,相应温度也升高;此外,尾矿对外界淋溶液具有缓冲能力,该能力大小随淋溶时间增加会有下降趋势,且 pH 越低,缓冲能力下降得越早。 Zn^{2+} 的浸出量受 pH 和时间的影响比 Pb^{2+} 更大。

马少健等^[33]随后以钼矿尾矿为研究对象,通过静态浸泡,定期检测尾矿浸泡液的 pH 和 Cu^{2+} 与 Pb^{2+} 的离子浓度。结果表明,尾矿可将 pH 为酸性的溶液中和到中性状态,并维持不变。固液比为 1:10 的浸泡液中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的浓度均在 25d 内达到最大值(分别为 29.52 $\mu\text{g/L}$ 和 9.40 $\mu\text{g/L}$),此后浓度下降,并发生振荡。尾矿中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的平均浸出率分别为 0.097% 和 0.043%。钼矿尾矿可在中性条件下长期释放 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} ,且 Cu^{2+} 比 Pb^{2+} 更容易浸出。

为探究不同类型尾矿重金属离子浸出的潜在危害,莫伟等^[34]对某钼矿尾矿库尾矿进行连续静态浸泡实验,得出了该尾矿浸泡液中 Ni^{2+} 浸出量随粒度及时间的变化规律。结果表明,尾矿越细, Ni^{2+} 的浸出量就越大;其浸出量的最大值出现在 25d 时,此后将围绕一平均值发生来回振荡。

王翔等^[35]对重庆市城口县锰尾矿进行毒性浸出实验,研究了 pH、温度、固液比对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 浸出量的影响。结果显示,随着 pH 降低、温度升高、固液比减小, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 浸出量会增加。该研究为锰尾矿库的管理提供了参考。

姜艳兴等^[36]对广东大宝山某地区土壤和尾矿分别进行重金属离子浸出的研究评估,中性溶液中的淋溶实验结果表明:尾矿中重金属离子浸出量高于土壤中的浸出量;重金属含量的背景值对其淋溶释放量起着极大的支配作用,而且淋溶液的酸性会促进重金属离子的释放。重金属离子的浸出速率随着时间的延长逐渐降低,并在 100h 时趋于平衡;重金属离子按照 $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Tl}^{+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 的顺序浸出。该研究表明,重金属离子会在自然雨水的冲刷下从尾矿中浸

出,对生态和人民生活造成危害。

谭思佳等^[37]以丰顺县尚处于探矿阶段的某铅锌矿为研究对象采用静态浸出和模拟降水动态淋溶实验方法,研究了 pH 和时间对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 浸出的影响。结果表明,pH 和淋溶时间对 Zn^{2+} 的影响比对 Pb^{2+} 的大, Zn^{2+} 对酸性溶液会更加敏感。

刘奕祯等^[38]对广西大厂凤凰选矿厂尾矿中的 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 As^{3+} 浸出行为进行研究,主要探讨了浸泡液 pH、固液比、尾矿堆积高度等因素的影响。研究发现,初始 As^{3+} 的浸出量受 pH 的影响很小, Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 最容易浸出时 pH 为 3.5,固液比的增加会促进这三种离子的浸出量,尾矿的堆积高度对 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和 As^{3+} 的浸出均无显著影响。

周新尧等^[39]以广东韶关某铀矿的堆积尾矿为研究对象,采用当地雨期的天然降水对尾矿进行静态和动态淋溶实验,研究 U 和 H^+ 、 SO_4^{2-} 等污染物的浸出特征和机制,发现静态淋溶的浸出液中 U 和 SO_4^{2-} 的最大浓度分别为 124mg/L、5.28g/L;动态淋溶的浸出液中 U 和 SO_4^{2-} 的最大浓度分别为 438.95mg/L 和 7.9g/L;实验前期,U 和 SO_4^{2-} 的浸出较快,后期逐渐变慢。尾矿表面吸附的铀酰络合物的溶解是 U 浸出较快的主要原因。

1.2 纳米金属氧化物吸附重金属离子研究现状

目前,去除重金属离子的技术有多种,吸附、化学沉淀、离子交换、膜过滤等都是常用的方法。其中,吸附法因具有去除能力强、无二次污染、吸附材料可回收使用等优点而受到专家学者的重视及推广^[40-42]。纳米金属氧化物由于具有颗粒小、比表面积大、催化活性高、吸附活性强等特点,成为处理废水重金属污染最理想的吸附材料之一^[41],国内外相关学者对吸附重金属常用的纳米金属氧化物进行了相关研究^[42]。

Vassileva 等^[43]采用两种不同的技术合成了两种纳米 CeO_2 ,分别是利用 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 通过水热合成法制备的 CeO_2 (C-1) 和利用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 通过氧化水解合成的纳米 CeO_2 (C-2),研究两种纳米 CeO_2 在 $\text{pH} \geq 7$ 条件下,对重金属离子 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附效果。结果发现,随着 pH 升高,吸附效率也在上升;pH 为 7~10,其对 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附结合能更强,吸附效率高;吸附效果与纳米 CeO_2 的表面形貌有很大的关系而与其比表面积关系较小。

Peng 等^[44]成功地在碳纳米管(CNTs)上负载了纳米 CeO_2 ,制备出 CeO_2 -CNTs,用它作为吸附剂来去除废水中的 As^{3+} ,研究发现其吸附效果受 pH 的影响,且 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的存在可促进 CeO_2 -CNTs 对 As^{3+} 的吸附能力,当溶液中

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度从 0mg/L 变化到 10mg/L 时, $\text{CeO}_2\text{-CNTs}$ 对 As 的吸附量由 10mg/g 分别增加到 81.9mg/g 和 78.8mg/g; 且该吸附剂利用 0.1mol/L NaOH 洗涤时, 其再生效率为 94%。

Shen 等^[45]合成了三种不同粒径(8nm、12nm、35nm)的磁性纳米 Fe_3O_4 , 并利用它们进行 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cr^{6+} 等重金属离子的去除并探究了影响吸附的因素。研究发现, 随着磁性纳米 Fe_3O_4 粒径的降低吸附能力明显增加, 在室温下(20℃)、pH=4.0 时达到最佳吸附条件, 是普通纳米 Fe_3O_4 吸附量的 7 倍。

Afkhami 等^[46]利用 2,4 二硝基苯肼(DNPH)修饰纳米 Al_2O_3 , 该材料用于吸附废水中的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} , 探究了 pH、吸附剂用量、吸附时间对吸附效果的影响。结果发现, 其对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 三种离子具有较高的吸附效果, 且 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 吸附符合弗罗因德利希(Freundlich)等温线模型, 而 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 符合朗缪尔(Langmuir)等温线模型; 经三次洗涤后该被修饰的纳米 Al_2O_3 颗粒仍保持较高的吸附活性, 因此, 该材料是一种具有发展前景的去除重金属离子的吸附剂。

Yuan 等^[47]通过水溶胶法、共沉淀法在硅藻土表面上负载纳米 Fe_3O_4 , 解决磁性纳米 Fe_3O_4 的团聚问题, 然后利用其吸附重金属 Cr^{6+} 。研究发现, 纳米 Fe_3O_4 会在硅藻土表面和内部负载, 粒径为 15nm, 比没有负载的纳米 Fe_3O_4 具有更好的分散性; 吸附剂与重金属 Cr^{6+} 发生静电吸引和氧化还原反应使 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} , 负载在硅藻土表面的纳米 Fe_3O_4 比未负载的纳米 Fe_3O_4 对重金属离子具有更强的吸附能力且具有更好的热稳定性。

成翠兰等^[48]成功制备了纳米 Fe_2O_3 颗粒, 并探究不同因素对纳米 Fe_2O_3 吸附 Hg^{2+} 吸附效果的影响, 并对吸附机理进行了研究。结果表明, 温度和 pH 分别为 19℃ 和 3.5 时, 纳米 Fe_2O_3 对 Hg^{2+} 吸附效果较佳; 其吸附符合弗罗因德利希(Freundlich)吸附方程。该研究表明, 纳米 Fe_2O_3 是一种良好的 Hg^{2+} 吸附剂。

汪婷等^[49]采用共沉淀法成功得到了纳米 Fe_3O_4 , 然后分析了纳米 Fe_3O_4 的用量、pH、初始液浓度、温度等因素对同步去除水中 Pb^{2+} 和 Cr^{3+} 的影响。结果显示, 纳米 Fe_3O_4 对溶液中 Pb^{2+} 和 Cr^{3+} 的去除为同步吸附过程; Pb^{2+} 的吸附过程是放热且单相吸附, Cr^{3+} 的吸附过程是吸热且多相吸附。该研究表明, 纳米 Fe_3O_4 可用于实际工程中多种重金属离子共存废水的原位处理。

代明珠等^[41]成功合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 复合材料, 并使其作为吸附剂吸附放射性废水中的 Cu^{2+} 。研究发现, 该复合材料对 Cu^{2+} 具有高效的去除率, 且其具有的超顺磁性使其可通过外磁场实现在水中的快速分离, 易于回收利用。因此, 该材料有望成为处理放射性废水重金属污染的理想吸附剂。

梁慧锋等^[50]自制了 MnO_2 悬浊液, 以其为吸附剂探讨了对 As^{3+} 的吸附及其去除机理。研究发现, 对 As^{3+} 的去除为吸附和氧化的共同作用, 而其他吸附剂如

铁氧化物、铝氧化物吸附需预氧化, MnO_2 使吸附过程更便捷; 且随着 pH 降低, 其对 As^{3+} 的吸附量会增加。

杨威等^[51]合成水合 MnO_2 用于吸附饮用水中重金属离子 Cd^{2+} 。研究发现, 水合 MnO_2 对重金属离子 Cd^{2+} 具有优异的去除能力; 吸附金属离子 Cd^{2+} 的机理为静电吸附、专属吸附及网捕卷扫综合作用; 水合 MnO_2 使 Cd^{2+} 超标的水源达到了饮用水水质标准。

汪数学^[52]在沸石表面黏附一层纳米级 MnO_2 , 对其进行改性处理, 研究了改性沸石对 Cr^{3+} 、 As^{3+} 的吸附效果, 并探讨吸附机理; 改性沸石比表面积大、吸附位点多、催化氧化活性高, 其对 Cr^{3+} 的吸附主要是由高的活性位点产生的, 吸附率达 82%, 对 As^{3+} 的去除是氧化和吸附的共同作用, 吸附率达到 84%。

1.3 铅锌尾矿再利用研究现状

目前, 对于铅锌尾矿的综合再利用主要体现在以下四个方面:

(1) 尾矿的二次回收。由于很多铅锌尾矿为共伴生组分, 在提取铅、锌等有价值的元素后, 尾矿中还含有其他有用组分, 且对于遗留年代久远的铅锌尾矿, 由于受当时选矿技术等因素限制, 其中有价资源含量较高^[53]。因此, 利用相关技术, 对铅锌尾矿进行再选, 回收利用其中的某些有价值组分是实现铅锌尾矿变废为宝的一种有效途径^[54]。

(2) 充填采空区。矿山资源被开采后, 会造成矿山内部被掏空的现象, 若利用其他区域的土壤或其他填充物填补采空区, 会增加成本, 破坏周遭环境。可直接以铅锌尾矿作为填充原料, 对矿山进行充填, 不仅节约了充填矿山的成本, 而且有效解决了铅锌尾矿堆积带来的问题^[55]。

(3) 堆土复田。堆土复田是指直接在铅锌尾矿上面种植某些合适的植物, 或者将外来土壤覆盖在铅锌尾矿表面, 再种植植被。但所种植物一般选择观赏性植物, 不宜种植蔬菜和粮食等作物, 以免重金属在植物中富集, 被人类误食。

(4) 用作建筑原材料。尾矿颗粒细小, 具有良好的颗粒级配, 有些尾矿因经历了不同程度的煅烧和某些化学处理而具有一定的化学活性; 且尾矿中的某些成分, 如二氧化硅、氧化铝等与建材制品成分相似, 可以用作建材生产中的原料。利用铅锌尾矿制备墙体材料、道路材料、装饰材料的报道均有出现^[56, 57], 且铅锌尾矿建材化可实现资源循环利用和大量消除尾矿, 并实现矿山绿色发展。因此, 铅锌尾矿用作建筑原料可以大规模消耗固体废弃物, 同时降低建材制品生产成本。