

高温焙烧对铝土矿尾矿重金属吸附性能的影响*

刘文刚, 巩睿, 张明宇

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:我国每年均消耗大量的铝土矿资源,由此产生了大量的铝土矿尾矿。与此同时,尾矿堆积而产生的环境污染问题越来越为人们所重视。铝土矿尾矿中多含有高岭石、伊利石、叶蜡石等层状硅酸盐矿物,具有良好的多孔性能,可作为废水处理剂使用。鉴于此,为实现铝土矿尾矿资源的综合利用,采用高温焙烧方法对铝土矿尾矿进行了改性研究,并考察了改性后的铝土矿尾矿对重金属离子 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附性能。试验表明:在焙烧温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下连续焙烧 2 h 后,该尾矿具有最好的吸附效果:常温条件下,对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的饱和吸附量达到 2.837 mg/g 和 1.630 mg/g 。以上研究表明,高温焙烧可以促进铝土矿尾矿对重金属的吸附性能,有可能实现该尾矿的综合利用。

关键词: 铝土矿尾矿; 高温改性; 吸附; 铜离子; 锌离子

中图分类号: TD926.4⁺2 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2017)06-0093-04

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.06.017

Effect of High Temperature Roasting on Heavy Metal Adsorption of Bauxite Tailings

LIU Wengang, GONG Rui, ZHANG Mingyu

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Large amounts of bauxite resources are consumed annually in China, which produces many tailings. Furthermore, the accumulation of these tailings has caused series environmental problems and drawn more attention. Bauxite tailings contain kaolinite, illite, pyrophyllite and other layered silicate minerals, which have good porous properties for wastewater treatment. In order to solve the environmental problems of bauxite tailings and facilitate the comprehensive utilization of these resources, high temperature roasting modification was applied to enhance the adsorption performance of Cu^{2+} and Zn^{2+} . The results indicated that the best adsorption results with saturated adsorption capacity of 2.837 mg/g and 1.630 mg/g for Cu^{2+} and Zn^{2+} could be achieved when the tailing was roasted at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h. Based on these results, it is found that heavy metal adsorption ability of bauxite tailings could be improved by high temperature modification, which make it possible to realize the comprehensive utilization of the tailings.

Key words: bauxite tailings; high temperature modification; adsorption; copper ion; zinc ion

我国铝土矿资源丰富,目前已探明储量可达 20 多亿 t,远景储量可达 40 多亿 t,居世界第五位,主要分布在河南、山西、广西、贵州及山东等省^[1,2]。我

国铝土矿绝大多数为一水硬铝石型,约占总储量的 98%,且主要为一水硬铝石-高岭石沉积型铝土矿。这种矿石具有高铝(平均品位为 63%左右)、高硅

* 收稿日期: 2017-11-02

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目(N160105001 和 N150101001)

作者简介: 刘文刚(1981-),男,山东潍坊人,教授,博士生导师,主要研究方向为选矿药剂的研发及矿物加工过程中的环境保护, E-mail: liuwengang@mail.neu.edu.cn。

(绝大部分矿石中 $w(\text{Si}) > 10\%$)、高铁 ($w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 约为 4%)、低铝硅比 (A/S)、矿物结晶细散、组成复杂等特点,必须进行复杂的选矿工艺处理后才能利用^[3-5]。同时,近年来,随着全球矿业形势的持续低迷以及我国经济结构调整的不断深入,大部分 A/S 小于 4 的低品位铝土矿被抛弃成为尾矿^[6]。

铝土矿尾矿中含有高岭石、伊利石、叶蜡石等铝硅酸盐矿物,多为层状硅酸盐矿物,具有较大的比表面积,而且表面多含有裸露的 $\text{Al}-\text{O}^-$ 和 $\text{Si}-\text{O}^-$, 容易荷负电,可与重金属离子在断裂面或层间发生吸附。同时,在不同温度下焙烧矿物类物质,可以先后失去表面水、水化水和结构骨架中的结合水,减小水膜对污染物质的吸附阻力,增加其吸附性能。前期研究过程中,已有研究者针对铝土矿尾矿的吸附性能开展了相关研究,考察了其对 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 以及有机质的吸附性能,结果表明,该尾矿对 Cr^{3+} 和有机质的吸附性能较好,但对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子的吸附能力较差^[7,8]。因此,研究过程中,拟通过高温改性来提高铝土矿尾矿对重金属离子的吸附能力。

工业废水是最大的重金属废水污染源,铜离子与锌离子为工业常见的重金属,水体中的铜、锌离子对低等生物植物有较大危害^[9],而且当铜锌共存时毒性会增加。鉴于此,本研究将不同粒级铝硅比小于 4 的铝土矿尾矿在不同温度下进行焙烧改性,以期制备一种新型的重金属吸附材料,提高其在对含铜离子、锌离子废水的处理能力。

1 试验材料及方法

本试验采用山西孝义的铝硅比小于 4 的铝土矿尾矿为研究对象。首先将铝土矿原矿筛分,将其分为 +1.6 mm、-1.6+1.0 mm、-1.0+0.4 mm、-0.4 mm 四个粒级分别进行试验。然后将筛分后的铝土矿进行高温改性,方法是:均匀选取若干份矿样放入刚玉干锅中,每份质量为 10 g,用高温焙烧炉进行加热,每分钟 10 °C 的温度梯度升温加热至 400 °C、600 °C、800 °C、1 000 °C、1 200 °C 并恒温 2 h,然后自然降温至常温(约 20 °C)。

硫酸锌 (ZnSO_4) 和硫酸铜 (CuSO_4) 为分析纯试剂,购自国药集团化学试剂有限公司。研究过程中,将两种重金属盐用去离子水配制成质量浓度为 90.9 mg/L 的溶液备用。

采用摇瓶试验探讨改性前后样品对重金属的吸附性能,探究高温改性的效果,具体步骤为:取 110 mL 重金属溶液,置于 250 mL 锥形瓶中;然后分别加入各粒级改性样品 2 g,在电磁恒温振荡器中以 190 r/min 的速度振荡 2 h;最后过滤,检测滤液中铜离子、锌离子浓度。

试验中改性吸附剂对重金属离子的吸附量由以下公式计算:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{1\,000m} \quad (1)$$

式中: Q_t —铝土矿对重金属离子吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 —吸附前重金属离子的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t —吸附后溶液中重金属离子的平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V —重金属离子溶液体积, mL; m —样品加入量, g。

2 研究结果与讨论

2.1 粒度对重金属吸附性能的影响

研究过程中,考察了改性前铝土矿尾矿对重金属的吸附性能,并分析了样品粒度对重金属吸附性能的影响,结果见图 1 所示。

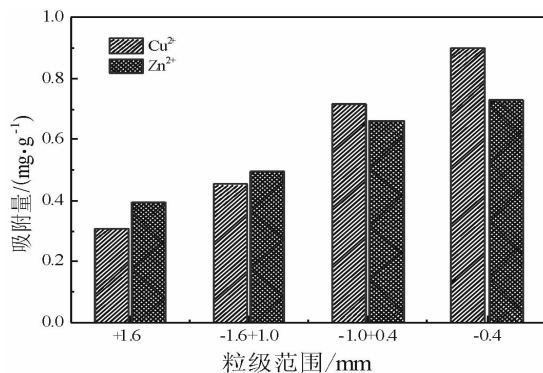


图 1 尾矿粒度对铝土矿尾矿重金属吸附性能的影响
Fig. 1 Effect of size fraction on heavy metal adsorption of bauxite tailings

由图中结果可知,该铝土矿尾矿对铜离子和锌离子具有一定的吸附性能,但能力较差。同时,随着颗粒粒度的降低,尾矿对重金属的吸附能力明显增强,-0.4 mm 粒级尾矿对重金属吸附能力最强,这主要是因为粒度越细物料的比表面积越大,矿物表面裸露的 $\text{Al}-\text{O}^-$ 和 $\text{Si}-\text{O}^-$ 越容易与重金属离子发生吸附。从研究结果可以看出,粗粒级尾矿对锌离子的吸附性能较铜离子强,但总体吸附量不高;细粒级尾矿对铜离子的吸附能力明显比对锌离子的吸附

能力强,在常温条件下, -0.4 mm 粒级未改性的该尾矿对铜离子的饱和吸附量为 0.902 mg/g,而对锌离子的饱和吸附量为 0.732 mg/g。

2.2 高温改性对于重金属吸附性能的影响

从以上研究可以看出,铝土矿尾矿对铜离子和锌离子具有一定的吸附性能,但吸附能力不强。因此,通过适宜的物理或化学手段对其进行改性,来提高其对重金属的吸附能力,对该种资源的综合利用具有重要意义。研究过程中,结合铝土矿尾矿的特点及前期研究成果,我们采用高温焙烧对其进行了改性研究,并探讨了改性后的铝土矿尾矿对重金属的吸附能力,结果见图2所示。通过前述研究可知, -0.4 mm 粒级的铝土矿尾矿对重金属的吸附性能最好,因此我们对其开展了高温改性研究。

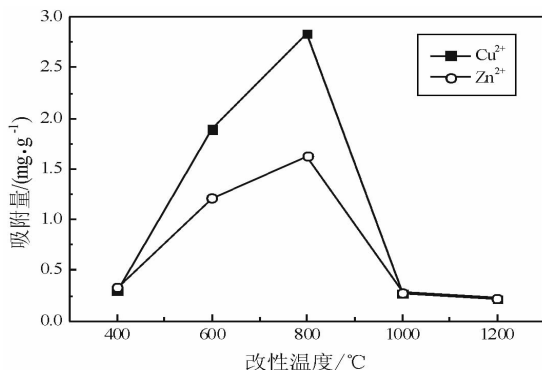


图2 改性温度对铝土矿尾矿重金属吸附量的影响

Fig. 2 Effect of roasting temperature on heavy metal adsorption of bauxite tailings

从图2的研究结果可以看出,焙烧温度对铝土矿尾矿重金属吸附性能具有重要影响,而且对铜离子和锌离子吸附性能的影响一致。随焙烧温度的增加,铝土矿尾矿对重金属的吸附能力先升高后降低,经 800 °C 焙烧 2 h 后的铝土矿尾矿对重金属的吸附性能最好,此时对铜离子的饱和吸附量可达 2.837 mg/g,对锌离子的饱和吸附量可达 1.630 mg/g。

前人研究表明,随着焙烧温度的增加,铝土矿尾矿中的伊利石、叶蜡石、高岭石等会先后失去表面水、水化水以及结构骨架中的结合水,从而减小水膜对污染物的吸附阻力,使其吸附性能发生变化^[10]。因此,随着焙烧温度的升高,铝土矿尾矿中的高岭石等会发生相变,转变为高活性偏高岭石,铝土矿尾矿中的空隙会明显增加,从而使其比表面积增加,提高了其对重金属离子的吸附能力。当焙烧温度达到

800 °C 之后继续升高温度,尾矿中的偏高岭石进一步转化为稳定的 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$,造成晶体结构骨架破裂,层间的阳离子缩合到结构骨架上,直到最后完全丧失了离子交换的性能^[11],因此, 800 °C 以后继续升高温度,会逐渐降低铝土矿尾矿对重金属的吸附能力。当焙烧温度升高至 1000 °C 以后,铝土矿中伊利石、叶蜡石、高岭石等的晶体结构被完全破坏,丧失了与外界的离子交换能力,因此,焙烧温度达到 1000 °C 以后,铝土矿尾矿对重金属的吸附能力很低,而且随着温度的进一步升高基本保持不变。

通过以上分析可知,对于 -0.4 mm 粒级的铝土矿尾矿,提高其重金属吸附性能的最佳的改性温度为 800 °C,此时铝土矿尾矿既去除了结构通道中的表面水,又不至于破坏结构骨架和卷边构造,从而提高吸附性能。

为进一步分析高温焙烧对铝土矿尾矿重金属吸附能力的影响,将 -0.4 mm 粒级尾矿焙烧前后对重金属的吸附能力进行比较,列于表1。

表1 -0.4 mm 粒级铝土矿尾矿焙烧前后对重金属的吸附性能

Table 1 Heavy metal adsorption amounts on -0.4 mm fraction tailing before and after being roasted

饱和吸附量/(mg·g ⁻¹)	改性前	800 °C 改性后
铜离子	0.902	2.837
锌离子	0.732	1.630

从表1中结果可知,高温焙烧对铝土矿尾矿的重金属吸附性能具有重要影响,焙烧后,其吸附重金属的能力可提高 $2 \sim 3$ 倍。因此,在后续研究中,可通过高温改性来提高铝土矿尾矿对重金属的吸附性能。

3 结论

(1) 铝土矿尾矿对铜离子和锌离子具有一定的吸附能力,而且细粒级铝土矿吸附能力明显增强。

(2) 高温改性可明显提高铝土矿尾矿对重金属的吸附性能,经 800 °C 改性 2 h 后,铝土矿尾矿重金属吸附性能可提高 $2 \sim 3$ 倍。

(3) 对 -0.4 mm 粒级的铝土矿尾矿,焙烧温度为 800 °C 时改性效果最好。

参考文献:

[1] 姜涛,邱冠周,李光辉,等. 中低品位铝土矿选矿预脱硅

的新进展[J]. 矿冶工程, 1996, 19(2): 3-6.

[2] 张汉平, 李福全. 云南某堆积型低品位铝土矿浮选脱硅试验研究[J]. 云南冶金, 2015, 44(4): 10-14.

[3] 周长春, 刘炯天, 李振, 等. 中低品位铝土矿浮选柱短流程分选研究[J]. 中国矿业大学学报, 2010, 39(1): 116-120.

[4] 卢清华, 胡岳华. 铝土矿选矿尾矿特性[J]. 矿物学报, 2012, 32(4): 537-542.

[5] 鲁丰春, 王鹏. 河南低品位铝土矿工艺矿物学分析[J]. 轻金属, 2011(s1): 43-45.

[6] 王鹏, 王宝奎, 石建军, 等. 低品位铝土矿选矿技术的优化[J]. 轻金属, 2011(9): 8-10.

[7] 兰叶, 王毓华, 胡业民. 铝土矿浮选尾矿基本特性与再利

用研究[J]. 轻金属, 2006(10): 9-12.

[8] 何宏平, 郭九皋, 朱建喜, 等. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 573-578.

[9] Atapour H. Geochemistry of potentially harmful elements in topsoils around Kerman city, southeastern Iran[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 74(7): 5605-5624.

[10] 罗琳, 刘永康, 何伯泉. 一水硬铝石-高岭石型铝土矿焙烧脱硅热力学机理研究[J]. 有色金属, 1999, 51(1): 25-30.

[11] 范晓慧, 李光辉, 姜涛, 等. 铝土矿焙烧脱硅新工艺及机理研究[J]. 金属矿山, 2002(7): 16-18.

引用格式: 刘文刚, 巩睿, 张明宇. 高温焙烧对铝土矿尾矿重金属吸附性能的影响[J]. 矿产保护与利用, 2017(6): 93-96.
 LIU Wengang, GONG Rui, ZHANG Mingyu. Effect of high temperature roasting on heavy metal adsorption of bauxite tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(6): 93-96.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第 92 页)

[8] 师存杰, 张兴儒, 郭祖鹏, 等. 硫酸钙晶须的制备及其应用进展[J]. 当代化工, 2010, 39(4): 436-438.

[9] Papageorgiou A, Tzouvalas G, Tsimas S. Use of inorganic setting retarders in cement industry[J]. Cement & Concrete Composites, 2005, 27(2): 183-189.

[10] 李帅, 王宇斌, 何廷树, 等. 硫酸铁对硫酸钙晶须形貌影响研究[J]. 矿产保护与利用, 2017(2): 96-100.

[11] 朱一民, 张勇, 王晓丽. 改性硫酸钙晶须/聚丙烯复合材料力学性能研究[J]. 矿产保护与利用, 2015(3): 46-49.

[12] 何花, 董发勤, 何平. 混合助晶剂促进大长径比硫酸钙晶须的调控研究[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(6): 1679-1685.

[13] 蒋绍强. 硫酸钙/纤维素晶须对聚丙烯的改性研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2015.

[14] Miao M, Feng X, Wang G, et al. Direct transformation of FGD gypsum to calcium sulfate hemihydrate whiskers: Preparation, simulations, and process analysis[J]. Particuology, 2015, 19(2): 53-59.

[15] 杨荣华, 吴秀勇, 冯晓宁. 用天然石膏制备硫酸钙晶须

的研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(1): 44-47.

[16] 秦军, 谢占金, 于杰, 等. 磷石膏制备硫酸钙晶须的初步研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(10): 50-53.

[17] 方羊, 窦焰, 孙祥斌, 等. Al^{3+} 对水热法制备 $\alpha-CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ 晶须的影响[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(2): 413-419.

[18] 王力, 马继红, 郭增维, 等. 水热法制备硫酸钙晶须及其结晶形态的研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(6): 626-629.

[19] Hamdona S K, Hadad U A A. Crystallization of calcium sulfate dihydrate in the presence of some metal ions[J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 299(1): 146-151.

[20] Azimi G, Papangelakis V G. Thermodynamic modeling and experimental measurement of calcium sulfate in complex aqueous solutions[J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, 290(1): 88-94.

[21] 袁致涛, 王晓丽, 韩跃新, 等. 水热法合成超细硫酸钙晶须[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2008, 29(4): 573-576.

引用格式: 梁现红, 谭琦, 张传祥, 等. 大长径比硫酸钙晶须的制备及形貌研究[J]. 矿产保护与利用, 2017(6): 87-92, 96.
 LIANG Xianhong, TAN Qi, ZHANG Chuanxiang, et al. Study on the preparation and morphology of large aspect ratio calcium sulfate whisker[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(6): 87-92, 96.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn