



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202002097

中图分类号 X753

文献标识码 A

李日文, 蔡海立, 宁寻安, 等. CaCl_2 氯化焙烧分离铁尾矿中的重金属铅铜镉[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 1083-1091.

LI Riwen, CAI Haili, NING Xunan, et al. Separation of lead, copper, cadmium in iron tailings by CaCl_2 chlorination roasting method[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 1083-1091.

CaCl_2 氯化焙烧分离铁尾矿中的重金属铅铜镉

李日文^{1,2}, 蔡海立^{1,2}, 宁寻安^{1,2,*}, 白晓燕¹, 路星雯^{1,2}, 洪雁翔^{1,2}

1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

2. 广东省环境催化与健康风险控制重点实验室, 环境健康与污染控制研究院, 广州 510006

第一作者: 李日文 (1997—), 男, 硕士研究生。研究方向: 尾矿无害化与资源化利用。E-mail: 2111907007@mail2.gdut.edu.cn

*通信作者: 宁寻安 (1967—), 男, 博士, 教授。研究方向: 固体废物处理处置。E-mail: ningxunan666@126.com

摘 要 为实现铁尾矿中铅 (Pb)、铜 (Cu)、镉 (Cd) 与铁 (Fe)、铝 (Al)、硅 (Si) 等氧化物的分离, 以 CaCl_2 为氯化剂对铁尾矿进行氯化焙烧, 探究焙烧温度和 CaCl_2 添加量对 Pb、Cu 和 Cd 挥发率的影响, 并采用 X 射线荧光和 X 射线衍射等方法研究铁尾矿的基本特性和晶相结构。结果表明, 足够的 Cl 含量是氯化焙烧挥发铁尾矿中 Pb、Cd 的保证, 而 Cu 的挥发需要更高的温度和 CaCl_2 添加量。最佳氯化焙烧条件为温度 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 、 CaCl_2 添加量为 10%, 此时 Pb、Cd 和 Cu 的挥发率分别为 97.80%、96.57% 和 79.80%, 焙烧渣的主要成分与铁尾矿相比变化不大。铁尾矿中的 Ca、S 和 SiO_2 经过氯化焙烧后以 CaSO_4 和 Ca_2SiO_4 形式残留在焙烧炉渣中, 而 Cl 在焙烧渣中没有观察到。焙烧渣的重金属浸出浓度符合国家标准 (GB 5085.3-2007)。

关键词 铁尾矿; 重金属; 氯化焙烧; 无害化; 固体废物

尾矿是世界上最大的工业固体废物之一。钢铁行业的飞速发展产生了大量铁尾矿, 截至 2013 年底, 我国累积了 5.00×10^9 t 铁尾矿^[1]。这些铁尾矿不仅污染了土地和水体, 还威胁着人群健康^[2]。同时, 随着选矿技术的进步和可开发利用矿产资源的减少, 铁尾矿的资源化利用已成为缓解铁矿供需矛盾的可行途径。

目前, 对铁尾矿大多采取无害化和资源化两条路径。一是将重金属从铁尾矿中分离出来。YE 等^[3]利用生物浸出从铁尾矿中回收 Pb(4.12%) 和 Zn(97.85%); SIRKECI 等^[4]利用浮选技术从铁尾矿中分离 Co(83.1%)、Ni(57.7%) 和 Cu(59.0%)。另一途径是直接对铁尾矿进行资源化利用。WANG 等^[5]在铁尾矿中添加高岭土和飞灰制烧结砖; LI 等^[6]以铁尾矿为原料, 采用泡沫凝胶法制备了高孔隙率 (89%)、高强度、低导热率 (导热系数 $0.032 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$) 的多孔砖; HU 等^[7]通过铁尾矿、 K_2CO_3 和 KOH 混合 950 $^{\circ}\text{C}$ 烧结制备缓释硅肥, 但该方法将重金属固定在了硅肥中。上述方法都会将重金属元素固定在产品中, 存在二次暴露的风险, 潜在危害性高^[8]。生物浸出和浮选也存在微生物生存条件苛刻的难题^[3], 浮选产生的二次污染处理^[4]等会导致工业化管理成本提高。因此, 开发出更适合工业化处理铁尾矿重金属污染的技术是十分必要的。

收稿日期: 2020-02-18; 录用日期: 2020-10-26

基金项目: 2017 年土壤中央专项资金-大宝山尾矿无害化处理及综合利用前期研究项目 (18HK0108); 广东省“珠江人才计划”本土创新科研团队项目-区域大气污染控制与健康防护创新团队 (2017BT01Z032)

一般来说,金属氯化物的沸点较氧化物的低,因此,氯化焙烧能够在较低焙烧温度下有效分离去除固体废物中的重金属^[9]。LI等^[10]在添加4% CaCl_2 、温度1 050 ℃、时间2 h的条件下,通过氯化焙烧回收氰化尾矿中的Au(91.6%)和Ag(54.7%)。YU等^[11]以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为氯化剂,在Cl与飞灰质量比为0.15、温度1 000 ℃条件下,对生活垃圾飞灰进行焙烧,结果发现,Cd和Pb挥发率接近100%。氯化焙烧相对于氧化焙烧,能够在较低温度下将重金属挥发^[11]。氯化焙烧工艺在固体废物分离回收重金属中具有较好的效果,但目前很少有关于氯化焙烧在回收和安全处理铁尾矿方面的应用研究。铁尾矿作为亟需处理并可资源化的固体废物,在氯化焙烧分离重金属上值得进行深入研究。考虑到固体氯化剂更易控制Cl的添加量从而控制尾气污染,多数学者选择固体氯化剂来进行氯化焙烧。 CaCl_2 的氯含量高、价格低廉^[12]、释放HCl的能力比NaCl和KCl强^[13],因此, CaCl_2 是最为常用的氯化剂之一。

本研究以 CaCl_2 为氯化剂对铁尾矿进行氯化焙烧,研究不同焙烧温度和 CaCl_2 添加量对Pb、Cu和Cd挥发率的影响;并利用X射线荧光分析(XRF)、热重分析(TG)、X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)探究焙烧前后铁尾矿的基本特性和晶相结构的变化,从而了解在氯化焙烧过程中的物相和元素转变机理。本研究结果可为铁尾矿的无害化处理和资源化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试铁尾矿原料与实验装置

铁尾矿样品来自广东省韶关大宝山,呈红褐色土壤状,含水率较高。经自然通风和电加热鼓风干燥箱105 ℃干燥的铁尾矿采用球磨机(QM-3SP2行星式球磨机,南京南大)磨细过200目。铁尾矿的化学成分如表1所示。铁尾矿中目标金属Pb、Cu和Cd的含量分别为2 230.04、4 568.00和6.44 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

氯化焙烧实验系统如图1所示,主要由供气系统、管式炉(SK2-2-130天津中环,刚玉管直径8 cm,长度120 cm)、冷凝水收集系统、尾气处理系统4个部分组成。

1.2 氯化焙烧实验方法

将铁尾矿样品和无水氯化钙(CaCl_2 , AR)

表1 铁尾矿的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of iron tailings

化学成分	含量/%	化学成分	含量/%
Fe_2O_3	58.45	P_2O_5	0.14
SiO_2	15.78	PbO	0.13
Al_2O_3	8.36	CaO	0.09
SO_3	3.35	WO_3	0.05
K_2O	0.40	As_2O_3	0.05
MgO	0.32	Cr_2O_3	0.04
CuO	0.38	V_2O_5	0.01
TiO_2	0.23	Bi_2O_3	0.02
MnO	0.32	ZrO_2	0.01
ZnO	0.21		

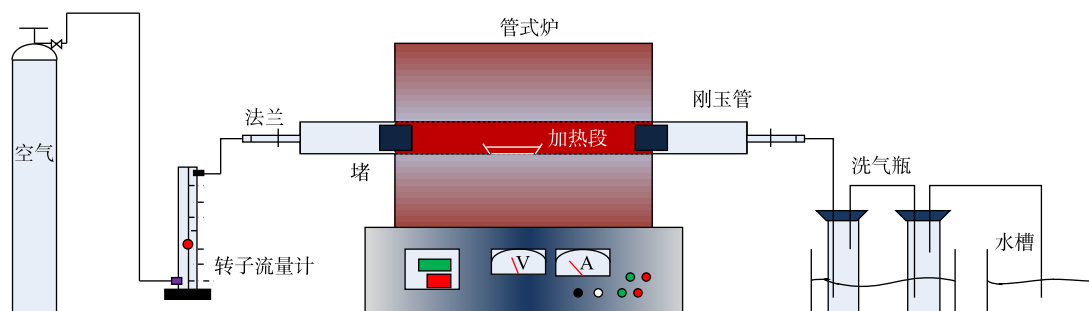


图1 铁尾矿高温热处理装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of high-temperature heat treatment device for iron tailings

以 0、5%、10%、20% 和 35% 的 CaCl_2 质量比混合, 共 10 g。把所需的 CaCl_2 颗粒置于烘干至恒重的 4 cm×8 cm 刚玉方舟中, 用移液枪向刚玉方舟添加 10.0 mL 超纯水, 轻微振荡搅拌, 待 CaCl_2 完全溶解后, 加入称好的铁尾矿, 振荡搅拌混合。将样品在烘箱中于 105 °C 干燥至恒重, 后选择在 600、800、1 000 和 1 200 °C 焙烧温度下进行氯化焙烧实验。本实验中供试气体为干燥空气, 流速约为 25 mL·min⁻¹。每个氯化焙烧实验设置了 2 个平行样。最后, 将反应气体连续通过 3% 的 HNO_3 和 5% 的 NaOH 以充分吸收, 然后排放到空气中。

为了量化在各种处理条件下铁尾矿中重金属的挥发作用, 使用了 NOWAK 等^[14] 提出的重金属挥发率计算公式 (式 (1))。

$$R = 1 - \frac{CM}{C_0 M_0} \quad (1)$$

式中: R 是重金属元素的挥发率; C_0 是高温处理前原铁尾矿样品中重金属元素的浓度, mg·g⁻¹; M_0 是高温处理前铁尾矿样品的添加量, g; C 是高温处理后残渣中重金属元素浓度, mg·g⁻¹; M 是高温处理后残渣的总质量, g。

1.3 分析方法

微波消解程序根据国家标准《土壤和沉积物金属元素总量的消解微波消解》(HJ 832-2017)^[15] 执行; 使用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)(Thermo Scientific-ICAP RQ) 检测重金属浓度并计算总量; 使用热重分析仪 (METZSCH-TG 209 F1 德国) 分析铁尾矿的热力学行为, 载气为空气, 升温速度为 10 °C·min⁻¹; 使用 X 射线衍射仪 (XRD)(Bruker D8 ADVANCE) 来识别原铁尾矿和焙烧渣在 10°~90° 时的主要结晶化合物; 使用扫描电子显微镜-能量色散光谱仪 (SEM-EDX)(Zeiss Merlin & Oxford X-MaxN) 观察原铁尾矿和焙烧渣的形貌; 使用 X 射线荧光光谱仪 (XRF)(SHIMADZU-EDX-7000, 日本) 确定原铁尾矿样品和焙烧渣的主要化学成分, 并通过面积归一化方法确定组分的质量分数。

重金属浸出浓度实验根据工业标准《固体废物毒性浸出方法硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)^[16] 制备浸提剂, 过滤浸出液后使用火焰原子吸收分光光度计 (F-AAS、Hitachi Z2000) 检测金属浸出浓度。

2 结果与讨论

2.1 铁尾矿的基本特性

由表 1 可知, 铁尾矿主要由 Fe、Si、Al、S, 其他元素 (K、Mg、Cu、Mn、Zn、Pb) 和少量稀有金属组成。 Fe_2O_3 含量最高, 其他含量较高的化合物有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SO_3 。如图 2 所示, 铁尾矿中的 Fe 主要以针铁矿形式存在, 并同时存在 SiO_2 和 FeS_2 相。

铁尾矿的微观形态如图 3 所示。由图 3(a) 可知, 粉末状铁尾矿的粒度分布均匀, 较多小尺寸片状或长条状的颗粒被吸附在原始颗粒表面上。这种吸附物为矿物相中的铁存在形式^[17]。

结合表 1 和图 2 可知, Fe_2O_3 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 含量

占比最高, 铁尾矿的表面吸附物可以推测为 Fe_2O_3 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 。将图 3(a) 与图 3(b) 对比可知, 颗粒状铁尾矿呈团聚现象, 不利于重金属氯化物的挥发。

铁尾矿在 10 °C·min⁻¹ 升温速率下的热重分析 (TG) 曲线如图 4 所示。据 TG 曲线显示, 在 200~300 °C 内, 由于铁尾矿中的针铁矿分解, 重量损失显著^[18]。对比氮气条件下的情况可知, 空气热

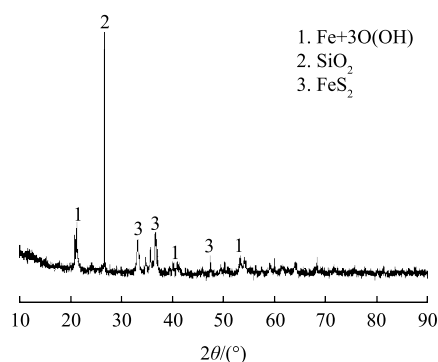
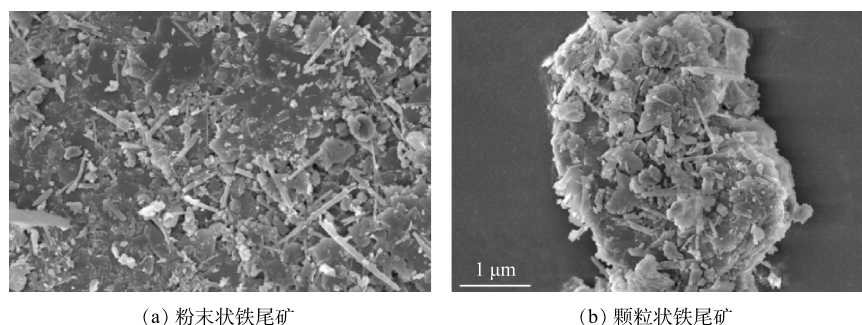


图 2 铁尾矿的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of iron ore tailings



(a) 粉末状铁尾矿

(b) 颗粒状铁尾矿

图3 扫描电镜下铁尾矿的形态

Fig. 3 Morphology of iron tailings under SEM

重曲线在 482 °C 左右时铁尾矿重量有显著增加, 这可能与热处理过程中氧化铁的转化有关, 其中铁尾矿中的某些非晶铁与空气中的氧发生反应, 逐渐生成氧化铁和氢氧化铁。当温度达到 600 °C 时, 重量下降了 8%。当温度达到 1 000~1 200 °C 时, 尾矿的失重率接近 12%。

2.2 铁尾矿氯化焙烧影响因素

不同焙烧温度和不同 CaCl_2 添加比下铁尾矿中 Cd、Pb 和 Cu 的挥发率如图 5 所示。由图 5 可知, 随着温度自 600 °C 升高到 1 200 °C, 铁尾矿中 Pb 和 Cd 的挥发率相似, 总体呈现先急

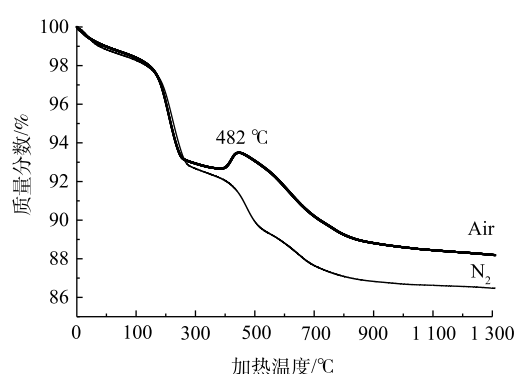
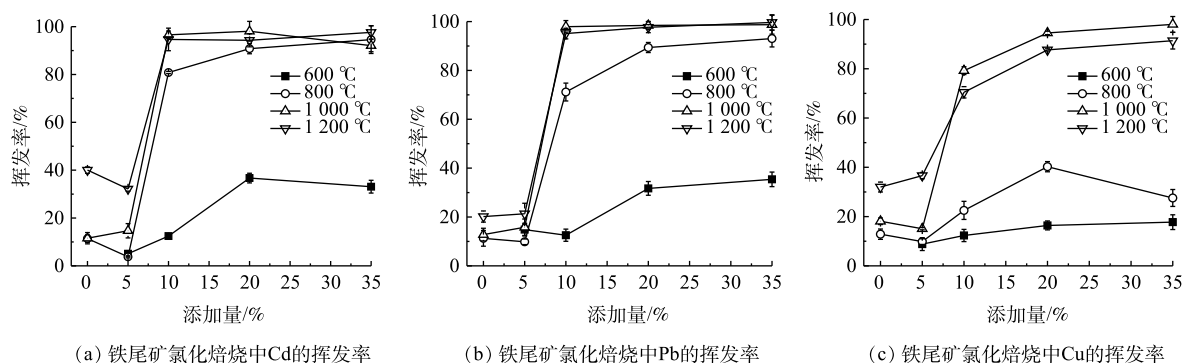


图4 铁尾矿的TG曲线

Fig. 4 TG curves of iron tailings



(a) 铁尾矿氯化焙烧中Cd的挥发率

(b) 铁尾矿氯化焙烧中Pb的挥发率

(c) 铁尾矿氯化焙烧中Cu的挥发率

图5 不同焙烧温度和不同 CaCl_2 添加比下尾矿中 Cd, Pb 和 Cu 的挥发率Fig. 5 Volatilization ratio of Cd, Pb and Cu in tailings under varying temperature and addition ratios of CaCl_2

速上升后平稳的趋势, 而 Cu 的挥发率呈现先上升后下降趋势。在 600~800 °C 过程中, Cd 和 Pb 挥发率随着温度的上升而迅速上升, Cd 的挥发率 (10% CaCl_2) 从 12.45% 上升到 80.84%, Pb 的挥发率 (10% CaCl_2) 从 12.54% 上升到 71.15%。在 800 °C 以上, Pb、Cd 挥发率受温度的影响较小, 均稳定在 90.00% 左右的较高水平。Cu 挥发率在所有条件下均比 Pb、Cd 低。这与 PVC 氯化 PbO、CdO 和 CuO 时 Pb、Cd 比 Cu 更易挥发这一结果一致^[19]。随着温度自 600 °C 上升到 1 000 °C, Cu 的挥发率上升, 出现先缓后急的趋势, 但当温度上升至 1 200 °C 时, Cu 挥发率反而下降, 因此, 不是温度越高越利于重金属挥发。纯 PbCl_2 通过空气热重检测可知, 在 400 °C 即出现急剧挥发^[20], 但本实验 Pb 在 600~800 °C 温度上挥发率才急剧上升。故可知, 本实验 600 °C 后才大量产生 PbCl_2 , 而制约 600 °C 以下 PbCl_2 生成的原因是此时 CaCl_2 的分解效率低^[21]。高挥发性元素 Cd 和 Pb 在较低温度下

就能高效挥发^[22], 所以生成的 PbCl_2 和 CdCl_2 在 900 °C 时基本上完全挥发^[23]。Cu 的挥发率较低是因为 Cu 属于中度挥发性重金属, 氯化挥发受其氯化物扩散的限制^[24], 所以, 随着温度的上升, 铜的氯化物扩散加快, 挥发率上升。但温度过高, 物料烧结玻璃化也可能阻碍了铜的氯化物挥发, 导致过高温度下 Cu 的低挥发率。添加 10% CaCl_2 , 温度为 1 000 °C 时, Pb、Cd 和 Cu 的挥发率分别为 97.80%、96.57% 和 79.80%。

当焙烧温度为 1 000 °C 时, 随着 CaCl_2 添加比的增加, Pb、Cd 和 Cu 的挥发率趋于上升。对于 Pb 和 Cd, 在温度高于 600 °C、 CaCl_2 添加比在 0~5% 之间时, 挥发率均低于 40% 这一较低水平。当 1 000 °C, CaCl_2 添加比从 5% 到 10% 时, Pb 和 Cd 的挥发率迅速上升并超过 98%, 几乎达到最高值。这一结果与氯化焙烧对固体废物污泥飞灰重金属挥发的结论基本相同^[24-25]。在温度不变的情况下 (600 °C 以上), CaCl_2 添加比达到 10% 之后, 继续增加 CaCl_2 添加量并不会对 Pb 和 Cd 的挥发率产生明显影响。在 1 000 °C 下, 当 CaCl_2 比例从 10% 增加到 20% 时, Cu 的挥发率从 79.23% 增加到 94.54%。这一结果相对于其他固体废物要高, 其主要原因是铁尾矿中含有大量的 SiO_2 , 可促进 CaCl_2 转化为 HCl ^[13], 使反应更利于生成金属氯化物挥发的方向进行。充足的氯可保证 Pb 转化为易挥发的 PbCl_2 ^[26], 所以, 足够的氯含量是氯化焙烧去除铁尾矿中 Pb、Cd 的保证。综上所述, 全面考虑工业成本后, 确定 CaCl_2 添加量 10%、温度 1 000 °C 为铁尾矿氯化焙烧去除 Pb、Cd 和 Cu 的最佳条件。

2.3 铁尾矿氯化焙烧过程成分变化及机理分析

保持 CaCl_2 添加量为 10%, 不同焙烧温度 (600、800、1 000、1 200 °C) 和固定焙烧温度 1 000 °C, 不同 CaCl_2 添加量 (0、5%、10%、20%) 下的焙烧渣 XRD 谱图见图 6。由图 6(a) 可知, 在添加 10% CaCl_2 , 不同焙烧温度的条件下, 尾矿和焙烧渣中衍射峰的主要成分是 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 。随着温度的上升, SiO_2 衍射峰的相对强度降低, 且 Fe_2O_3 和铁的氢氧化物 ($\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$) 的相对强度增加。经过焙烧, 尾矿中的 $\text{FeO}(\text{OH})$ 转化为 Fe_2O_3 和铁的氢氧化物 ($\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$), 与铁尾矿的热重分析一致。

由图 6(b) 可知, 随着 CaCl_2 添加比的增加, SiO_2 的相对强度逐渐降低, Fe_2O_3 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 的相对强度略有增加, 并逐渐形成 CaSO_4 。有研究发现, 添加 NaCl 的垃圾焚烧烧渣中产生了 Ca_2SiO_4 ^[27], 本研究中 SiO_2 的降低也可能是与 SiO_2 形成了 Ca_2SiO_4 有关; 图 6 中观察不到 Ca_2SiO_4 相应晶相可能是其以无定形形式存在或是含量过低^[17]。在本研究各种焙烧条件下, 焙烧渣 XRD 谱图并没有显示

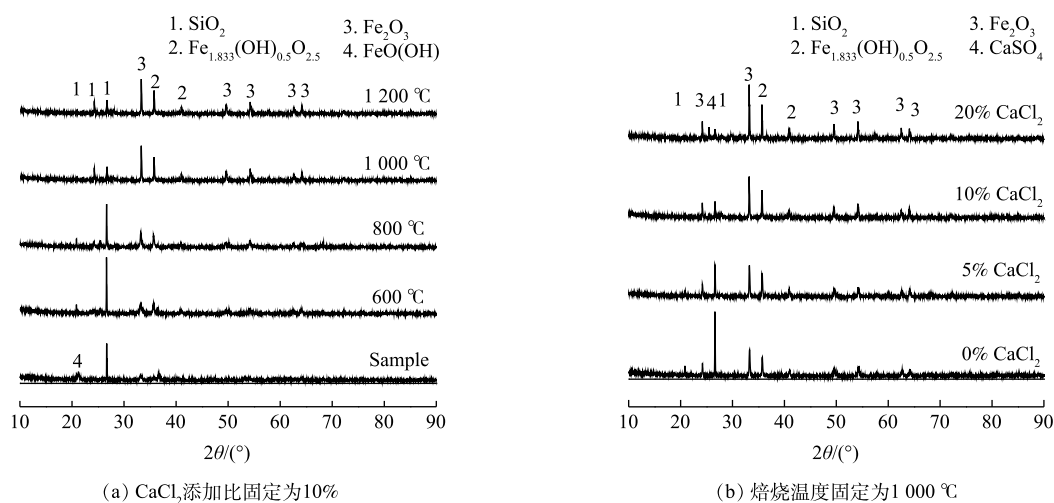


图 6 不同焙烧条件下的焙烧渣 XRD 图

Fig. 6 XRD maps of roasting slags

出重金属 Cu、Pb 和 Cd 对应的尖晶石或硅酸盐结构^[5], 可知 Cu、Pb 和 Cd 与铁尾矿得到了有效分离。

在不同焙烧条件下, 铁尾矿混合物的 XRF 元素分析结果如图 7 所示。随着焙烧温度的升高和 CaCl_2 添加量的增加, 焙烧渣中 Cu、Zn 含量逐渐降低。当焙烧温度低于 1 000 °C 时, S 含量变化不明显, 但在 1 200 °C 时, S 含量出现降低。在 1 000 °C 焙烧温度下, 随着 CaCl_2 添加量的增加, S 含量出现升高。这是因为, 在空气条件下 CaCl_2 、 O_2 、 H_2O 和 SO_2 反应生成 CaSO_4 ^[13], 且 CaCl_2 的增加导致 Ca 含量增加, 促使 S 以固体的形式存在于烧渣中。Ca 的相对含量受温度影响较小, 但受 CaCl_2 添加量的影响较大。Ca 含量随所添加 CaCl_2 的增加成比例增加, 而铁尾矿或焙烧炉渣中均不存在 Cl。因此, 在温度 1 000 °C、10% CaCl_2 添加量的焙烧条件下, Pb、Cd 和 Cu 等微量重金属成分挥发后, 焙烧渣的主要成分与铁尾矿相比变化不大, 尤其是 Fe、Si、Al。

CaCl_2 与 O_2 反应释放出样品中的 Cl_2 , 且当 H_2O 与铁尾矿混合时会与 CaCl_2 反应生成 HCl ^[11, 28]。其反应方程式如式 (2)~式 (4) 所示。



在本研究中, CaCl_2 达到 778 °C 的熔点后, 与铁尾矿中的 SiO_2 反应释放出 HCl ^[13]。 Cl_2 和 HCl 在高温下与铁尾矿中的重金属反应形成金属氯化物, 而 Cu、Pb 和 Cd 主要分别以 $\text{CuCl}(\text{g})$ 、 $\text{PbCl}_2(\text{g})$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3(\text{g})$ 和 $\text{CdCl}_2(\text{g})$ 形式挥发^[25]。铁尾矿中的 Ca、S 和 SiO_2 经过氯化焙烧后以 CaSO_4 和 Ca_2SiO_4 形式残留在焙烧炉渣中, 大部分 Ca 以钙盐形式留在焙烧炉渣中; 而 Cl 以金属氯化物、 Cl_2 和 HCl 的形式挥发。此外, 铁尾矿中的 Fe 和 Al 很难在氧化条件下氯化^[29], 而以金属氧化物的形式继续残留在烧渣中。

2.4 铁尾矿焙烧渣重金属浸出毒性分析

不同焙烧温度和不同 CaCl_2 添加量下, 铁尾矿焙烧渣中重金属的浸出毒性结果见表 2。由表 2 可知, 与原铁尾矿相比, 经过氯化焙烧的烧渣中重金属 Zn、Cu、Ni 和 Pb 浸出浓度均大大降低。在干燥空气环境下, 不同温度和不同 CaCl_2 添加量下氯化焙烧渣的重金属浸出浓度远低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)^[30] 标准限值。 CaCl_2 添加比为 10% 时, 600 °C 后依旧有重金属浸出, 达到 800 °C 时浸出液重金属浓度就全部低于检出

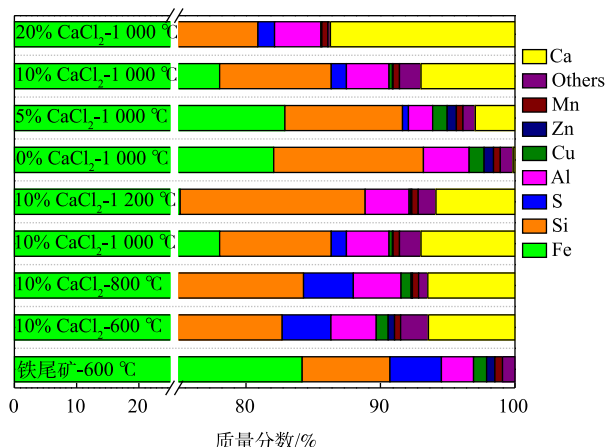


图 7 铁尾矿混合物的 XRF 元素分析结果

Fig. 7 XRF elemental analysis results of iron tailings mixture

表 2 不同焙烧条件下焙烧渣的浸出毒性

Table 2 Leaching toxicity of the roasting slags under different conditions

焙烧条件或数据来源	Zn	Cu	Ni	Pb
600 °C, 10% CaCl_2	0.017 3	—	—	—
800 °C, 10% CaCl_2	—	—	—	—
1 200 °C, 10% CaCl_2	—	—	—	—
1 000 °C, 未添加 CaCl_2	0.224 0	3.857 6	—	1.146 0
1 000 °C, 5% CaCl_2	0.012 1	0.079 1	—	—
1 000 °C, 10% CaCl_2	—	—	—	—
1 000 °C, 20% CaCl_2	—	—	—	—
未处理(铁尾矿原矿)	3.470 0	30.290 0	0.012 0	13.190 0
浸出标准限值 ^a	100	100	5	5

注: “—”表示未检出; ^a限值来源于 GB 5085.3-2007^[30]。

限。在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 、 CaCl_2 添加比低于 5% 时, 有重金属浸出, 而大于 5% 后, 重金属浓度就全部低于检出限。经氯化焙烧后, 焙烧渣的重金属浸出毒性满足相关标准, 且其中的 Fe_2O_3 、 SiO_2 和 Al_2O_3 的与初始铁尾矿相比变化不大, 含量较多, 可以利用其制成建材产品。此外, 添加 CaCl_2 可能会增加焙烧渣中 Ca 的含量, 这部分 Ca 可以降低建材利用时 Ca 的使用量, 例如在制作高压加气混凝土时, 可以减少石灰的消耗^[1]。综上所述, 经过氯化焙烧的铁尾矿焙烧渣可进行资源化利用。

3 结论

1) 在铁尾矿氯化焙烧过程中, 相比 Pb 和 Cd 而言, Cu 更难挥发, Cu 的挥发需要更高温度和更多 CaCl_2 添加量。铁尾矿的最佳氯化焙烧条件为温度 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 、10% CaCl_2 添加量, 此时 Pb、Cd 和 Cu 的挥发率分别为 97.80%、96.57% 和 79.80%。

2) 铁尾矿中的 Ca、S 和 SiO_2 经过氯化焙烧后, 以 CaSO_4 和 Ca_2SiO_4 形式残留在焙烧残渣中, 而 Fe 和 Al 以金属氧化物的形式残留在焙烧残渣中。

3) 焙烧残渣中的 Pb、Cd、Cu 和 Ni 浸出浓度均远低于国家标准浓度限值, 氯化焙烧后的残渣可以进行资源化利用。

参 考 文 献

- [1] MA B G, CAI L X, LI X G, et al. Utilization of iron tailings as substitute in autoclaved aerated concrete: Physico-mechanical and microstructure of hydration products[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 127: 162-171.
- [2] 邢宁, 吴平霄, 李媛媛, 等. 大宝山尾矿重金属形态及其潜在迁移能力分析[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(6): 1370-1374.
- [3] YE M Y, YAN P F, SUN S Y, et al. Bioleaching combined brine leaching of heavy metals from lead-zinc mine tailings: Transformations during the leaching process[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 1115-1125.
- [4] SIRKECI A A, GUL A, BULUT G, et al. Recovery of Co, Ni, and Cu from the tailings of divrigi iron ore concentrator[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2006, 27(2): 131-141.
- [5] WANG G W, NING X A, LU X W, et al. Effect of sintering temperature on mineral composition and heavy metals mobility in tailings bricks[J]. *Waste Management*, 2019, 93: 112-121.
- [6] LI R F, ZHOU Y, LI C W, et al. Recycling of industrial waste iron tailings in porous bricks with low thermal conductivity[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 213: 43-50.
- [7] HU P, ZHANG Y H, ZHOU Y R, et al. Preparation and effectiveness of slow-release silicon fertilizer by sintering with iron ore tailings[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, 37(3): 1011-1019.
- [8] 苏静. 尾矿及其建筑材料的重金属迁移固化的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2017.
- [9] 韦琳, 吕晓蕾, 刘阳生, 等. CaCl_2 高温热处理垃圾焚烧飞灰中重金属的挥发特性[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(11): 4533-4539.
- [10] LI H Y, MA A Y, SRINIVASAKANNAN C, et al. Investigation on the recovery of gold and silver from cyanide tailings using chlorination roasting process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 763: 241-249.
- [11] YU J, SUN L S, MA C, et al. Mechanism on heavy metals vaporization from municipal solid waste fly ash by $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Waste Management*, 2016, 49: 124-130.
- [12] FRAISSLER G, JÖLLER M, MATTENBERGER H, et al. Thermodynamic equilibrium calculations concerning the removal of heavy metals from sewage sludge ash by chlorination[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, 48(1): 152-164.
- [13] MATSUDA H, OZAWA S, NARUSE K, et al. Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal

- wastes incineration conditions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(2): 545-552.
- [14] NOWAK B, WEGERER H, ASCHENBRENNER P, et al. Sewage sludge ash to phosphate fertilizer by chlorination and thermal treatment: Residence time requirements for heavy metal removal[J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(19/20/21): 2375-2381.
- [15] 中华人民共和国环境保护部. 土壤和沉积物金属元素总量的消解微波消解: HJ 832-2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [16] 中华人民共和国国家环境保护总局. 固体废物毒性浸出方法硫酸硝酸法: HJ/T 299-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [17] OROSCO P, RUIZ M D C, GONZÁLEZ J. Synthesis of cordierite by dolomite and kaolinitic clay chlorination. Study of the phase transformations and reaction mechanism[J]. *Powder Technology*, 2014, 267: 111-118.
- [18] ZHAI X J, FU Y, ZHANG X, et al. Intensification of sulphation and pressure acid leaching of nickel laterite by microwave radiation[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 99(3/4): 189-193.
- [19] WANG S J, HE P J, LU W T, et al. Comparison of Pb, Cd, Zn, and Cu chlorination during pyrolysis and incineration[J]. *Fuel*, 2017, 194: 257-265.
- [20] 周英男, 闫大海, 李丽, 等. 烧结机共处置危险废物过程中重金属Pb、Zn的挥发特性[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(11): 3769-3774.
- [21] 蔡海立, 宁寻安, 白晓燕, 等. CaCl_2 氯化焙烧回收铁尾矿中的重金属Cu、Pb、Zn[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 2217-2224.
- [22] NOWAK B, PESSL A, ASCHENBRENNER P, et al. Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/2/3): 323-331.
- [23] ADAM C, PEPLINSKI B, MICHAELIS M, et al. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery[J]. *Waste Management*, 2009, 29(3): 1122-1128.
- [24] NOWAK B, PERUTKA L, ASCHENBRENNER P, et al. Limitations for heavy metal release during thermo-chemical treatment of sewage sludge ash[J]. *Waste Management*, 2011, 31(6): 1285-1291.
- [25] NOWAK B, FRIAS ROCHA S, ASCHENBRENNER P, et al. Heavy metal removal from MSW fly ash by means of chlorination and thermal treatment: Influence of the chloride type[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 179: 178-185.
- [26] KURASHIMA K, MATSUDA K, KUMAGAI S, et al. A combined kinetic and thermodynamic approach for interpreting the complex interactions during chloride volatilization of heavy metals in municipal solid waste fly ash[J]. *Waste Management*, 2019, 87: 204-217.
- [27] 任松彦. 城市生活垃圾在焚烧过程中的重金属迁移特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [28] FRAISSLER G, JÖLLER M, BRUNNER T, et al. Influence of dry and humid gaseous atmosphere on the thermal decomposition of calcium chloride and its impact on the remove of heavy metals by chlorination[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, 48(1): 380-388.
- [29] KANARI N, ALLAIN E, JOUSSEMET R, et al. An overview study of chlorination reactions applied to the primary extraction and recycling of metals and to the synthesis of new reagents[J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 495(1/2): 42-50.
- [30] 中华人民共和国国家环境保护总局. 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别: GB 5085.3-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.

(责任编辑: 金曙光)

Separation of lead, copper, cadmium in iron tailings by CaCl_2 chlorination roasting method

LI Riwen^{1,2}, CAI Haili^{1,2}, NING Xunan^{1,2,*}, BAI Xiaoyan¹, LU Xingwen^{1,2}, HONG Yanxiang^{1,2}

1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

2. Guangzhou Key Laboratory of Environmental Catalysis and Pollution Control, Guangdong Key Laboratory of Environmental Catalysis and Health Risk Control, Guangzhou 510006, China

*Corresponding author, E-mail: ningxunan666@126.com

Abstract In order to separate lead, copper and cadmium from iron, aluminum, silicon and other oxides in iron tailings. Using CaCl_2 as the chlorinating agent, the influence of temperature and CaCl_2 content on the volatilization ratio of hazardous Pb, Cu, and Cd was investigated in the study. The basic characteristics and crystal structure of iron tailings were analyzed using X-ray fluorescence and X-ray diffraction et al. The results show that the contents of Pb, Cd and Cu in iron tailings are 2 230.04, 6.44 and 4 568.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. Sufficient chlorine content is the guarantee for chlorination roasting to remove Pb and Cd from iron tailings. Cu is more dependent on high temperature and CaCl_2 addition. With the optimum chlorination roasting conditions at 1 000 °C with 10% of CaCl_2 , the volatilization ratio of Pb, Cd and Cu were 97.80%, 96.57% and 79.80%, respectively, and the main components of roasted slag have little change compared with iron tailings. Ca, S and SiO_2 in iron tailings remain in the roasting slag in the form of CaSO_4 and Ca_2SiO_4 after roasting in chlorination, while Cl hardly observed in the roasting slag. The leaching concentrations of heavy metals in the roasting slag is below the national standards (GB 5085.3-2007).

Keywords iron tailings; heavy metal; chlorination roasting; harmless; solid waste