

朱静, 吴丰昌. 2010 改性粉煤灰在处理锑矿选矿废水中的应用 [J]. 环境科学学报, 30(2): 361-367

Zhu J, Wu F C. 2010 Treatment of wastewater released from antimony ore processing using acidified coal fly ash [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 30(2): 361-367

改性粉煤灰在处理锑矿选矿废水中的应用

朱静^{1,2,3}, 吴丰昌^{4*}

1 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

2 中国科学院研究生院, 北京 100039

3 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550003

4 中国环境科学研究院国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012

收稿日期: 2009-05-25 修回日期: 2009-07-20 录用日期: 2009-11-22

摘要: 针对锑矿选矿废水中锑和丁基黄原酸钠严重超标的问题, 用酸改性粉煤灰对其进行吸附处理. 试验结果表明, 当改性粉煤灰处理选矿废水的最佳质量体积比 (g mL^{-1}) 为 1:100, pH 值为 3, 静置时间为 4 h 时, 可以将选矿废水中的锑浓度从 28.611 mg L^{-1} 降到 0.05 mg L^{-1} 以下, 去除率达 99.8% 以上; 废水中的丁基黄原酸钠浓度可从 0.373 mg L^{-1} 降到 0.02 mg L^{-1} 以下, 去除率达 95.0% 以上. 处理废水后的改性粉煤灰用硫酸-硝酸浸提, 浸出液中重金属离子浓度均低于国家浸出毒性标准, 表明改性粉煤灰是一种很好的锑矿选矿废水处理剂.

关键词: 改性粉煤灰; 选矿废水; 锑; 丁基黄原酸钠; 浸出毒性

文章编号: 0253-2468(2010)02-361-07 中图分类号: X703 文献标识码: A

Treatment of wastewater released from antimony ore processing using acidified coal fly ash

ZHU Jing^{2,3}, WU Fengchang^{*}

1 State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002

2 Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

3 The college of Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003

4 State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012

Received 25 May 2009 received in revised form 20 July 2009 accepted 22 November 2009

Abstract: The removal of antimony and sodium butyl xanthate from antimony ore wastewater using acidified coal fly ash were investigated under various conditions of dosage, pH and standing time. The results demonstrated that at a dosage of 1:100 and pH 3, the concentration of antimony decreased from 28.611 mg L^{-1} to 0.05 mg L^{-1} (up to 99.8%) and the concentration of sodium butyl xanthate decreased from 0.373 mg L^{-1} to 0.02 mg L^{-1} (up to 95.0%) over a 4 h period. After use, the acidified coal fly ash was leached with sulphuric and nitric acids and the contents of heavy metals detected in the leaching liquid were below the national standard, indicating a low toxicity of the solid fly ash waste. This result indicates that acidified coal fly ash can be useful as an adsorbent to treat wastewater from antimony ore processing.

Keywords: acidified coal fly ash; antimony ore processed wastewater; antimony; sodium butyl xanthate; leaching; toxicity

1 引言 (Introduction)

锑是地球表面的一种微量元素, 主要以 Sb(III) 和 Sb(V) 形式存在于环境、生物和地球化学样品中. 同时, 锑也是一种对人体有毒的元素, 随着锑产

品应用的增加, 越来越多的锑进入到环境中, 对自然环境和人体健康产生危害. 研究发现, 大量锑吸入体内, 会刺激呼吸道、食道粘膜和皮肤, 导致肺水肿或肝肿大, 甚至导致癌症的发生 (Ainsworth et al., 1991), 一些动物试验也证实了锑的毒性

基金项目: 中国科学院创新工程重要方向项目 (No. kzcx2-yw-102); 国家自然科学基金项目 (No. 40525011, 40632011)

Supported by the Innovative Program of the Chinese Academy of Sciences (No. kzcx2-yw-102) and the National Natural Science Foundation of China (No. 40525011, 40632011)

作者简介: 朱静 (1972-), 女, 博士研究生, E-mail: gyzhujing@126.com * 通讯作者 (责任作者), E-mail: wufengchang@163.com

Biography: ZHU Jing (1972-), female Ph.D. candidate, E-mail: gyzhujing@126.com * Corresponding author, E-mail: wufengchang@

163.com

©1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(Gebe, 1997). 因此, 锑被美国环境保护总局和欧盟列为优先控制污染物 (USEPA, 1979; Council of the European Communities, 1976).

我国是世界上锑矿资源最丰富的国家之一, 全世界 70% 以上的锑产自中国 (王淑玲, 2001). 截至 1999 年底全国累计探明锑储量为 427×10^4 t, 保有储量为 239.45×10^4 t, 已探明有锑储量的矿区共 117 处, 分布于 18 个省区. 锑矿的开采冶炼过程中还带来很多环境问题. 目前, 我国锑矿主要采用浮选的方法选矿, 每吨矿石约需要 5 水, 排放出来的选矿废水中往往含有较多低品位的锑矿粉末及较高浓度的可溶态锑盐. 在浮选的过程中常采用黄药 (ROCSSMe, R 一般为烷基 C_nH_{2n+1} , $n=2 \sim 6$ Me 为 Na 或 K) 作为浮选捕收剂, 松醇油作起泡剂. 黄药是一种有臭味的黄色固体粉末, 易吸水分解, 其对动物和人的毒害主要表现在神经系统和肝脏等器官的损害上. 黄药与金属离子的作用物易溶于脂肪中, 被人或动物体吸入肝脏后, 容易在肝脏中积累, 长期下去会导致病变. 研究表明, 黄药对鱼类的危害比对哺乳动物强, 当草鱼胚胎暴露在浓度高于 0.1 mg L^{-1} 的黄药溶液中会产生明显的畸变 (黄道玉, 1982; 张甫英, 1995). 当黄药受潮时还会分解出 CS_2 、 ROH 、 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 、 Na_2CS_3 (三硫代碳酸钠), 其中, CS_2 、 Na_2CS_3 等对神经系统有害 (龚明光, 2007). 因此, 对锑矿选矿废水的处理越来越受到重视.

粉煤灰是从发电厂等煤燃烧烟气中收集的细灰, 如不加处理直接放置于露天场中, 会产生扬尘, 污染大气; 若排入河流、湖泊中, 会造成河流淤塞, 污染水体, 对水生生物造成毒害; 即使进行填埋, 其中的有毒化学物质仍有可能渗入土壤, 进入环境体系, 最终对整个生态环境和人类健康造成危害. 因此, 粉煤灰的处理和利用问题一直受到各国政府高度重视. 据《中国能源发展报告 2008》相关数据显示, 我国用于火力发电所消耗的原煤量逐年增加,

从 2002 年的 7.32×10^9 增加到 2006 年的 13×10^9 , 粉煤灰的产生量也从 2002 年的 1.81×10^9 增加到 2006 年的 3.5×10^9 . 尽管粉煤灰的综合利用率达到了 66%, 但仍然有将近 5.0×10^7 的粉煤灰没有进行有效利用.

目前, 粉煤灰综合利用的渠道主要集中在建筑工程、道路工程及农业用灰等方面 (Piehler et al., 1982). 由于粉煤灰具有比表面积大、费用低廉等优点, 正逐渐被用作处理工业废水的吸附剂. 研究表明, 粉煤灰不仅对印染废水、焦化废水中的 COD 色度有较好的去除作用 (徐革联等, 2002; Srivastava et al., 2005), 对废水中的酚类、胺类、芳香类等难降解有机化合物也有很好的去除效果 (Eiceman et al., 1983; Kao et al., 2000; Pengthamkeerati et al., 2008; Rasogi et al., 2008; Almanuzzaman, 2008); 同时, 粉煤灰对废水中的重金属 (如 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 等) 及磷酸盐等无机物也有很好的吸附效果 (Hui et al., 2005; 彭荣华等, 2005; 相会强, 2005; APiratikul et al., 2008; Hsu et al., 2008; Wu et al., 2008), 但尚未见到有关粉煤灰用于处理选矿废水的研究报道. 因此, 本文拟对粉煤灰进行改性, 将改性粉煤灰用来处理锑矿选矿废水, 以期治理锑矿选矿废水, 避免其对周边环境的污染, 同时对粉煤灰在选矿废水处理方面的应用进行探索.

2 材料和方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料

本实验所用粉煤灰来自贵州省贵阳市火力发电厂, 主要金属氧化物含量由贵州师范大学分析测试中心用 X 射线能谱仪进行定量测定. 同时, 在粉煤灰中还含有其它的微量重金属, 由贵州大学理化测试中心进行 ICP-AES 分析测定, 结果见表 1. 水样来自某锑矿山尾砂坝的选矿废水, 其主要理化指标见表 2.

表 1 粉煤灰中主要金属氧化物和微量金属氧化物含量
Table 1 Contents of the main metal oxides and trace metal oxides in the coal fly ash

SO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	MgO	CaO	Na_2O
49.90%	29.81%	7.19%	4.47%	3.388%	1.46%	0.83%	0.50%
ZrO*	Cr_2O_3 *	NO*	As_2O_3 *	PbO*	CuO*	CdO*	HgO*
187.50	111.79	56.89	205.23	7.70	17.16	1.02	0.40

注: * 表示微量重金属氧化物, 单位为 mg kg^{-1} .

表 2 锑矿选矿废水的主要理化指标

Table 2 The main physical and chemical properties of mineral processing wastewater

pH	电导率 / (mS cm ⁻¹)	DO / (mg L ⁻¹)	K ⁺ / (mg L ⁻¹)	Na ⁺ / (mg L ⁻¹)
7.04	4.67	1.661	9.783	46.245
Ca ²⁺ / (mg L ⁻¹)	Mg ²⁺ / (mg L ⁻¹)	总 Sb / (mg L ⁻¹)	总 As / (mg L ⁻¹)	丁基黄药 / (mg L ⁻¹)
389.262	24.813	28.611	0.0246	0.373

2.2 实验仪器和药品

仪器: JY-38 S电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES); JEDL JSM-6490LV扫描电镜 (日本电子); INCa450 X射线能谱仪 (英国牛津); PE5100型原子吸收分光光度计 (美国 Perkin-Elmer公司); AFS810型双道原子荧光光度计 (配有计算机系统, 编码砷、锑、铋、汞、硒空心阴极灯, 北京吉天仪器有限公司); T6新世纪紫外分光光度计 (北京普析通仪器仪表有限公司); ORION pH计 (美国奥立龙); DDS-12 A数字电导率仪 (上海鹏顺科学仪器有限公司); OX1330 I/340 便携溶氧仪 (德国 WTW公司); Milli-Q_® 超纯水器 (美国 Millipore公司); X射线衍射分析仪 (日本理学 D/Max-2200)。

实验药品: 锑标准储备液 (100 μg mL⁻¹)、砷标准储备液 (1000 μg mL⁻¹) 由国家标准研究中心提供; 优质浓盐酸 (ρ = 1.19 g mL⁻¹)、硼氢化钾、氢氧化钠、碘化钾、抗坏血酸均为分析纯或优级纯; 工艺超纯 H₂SO₄、NaOH 工业级丁基黄药 (株洲选矿药剂厂); 所用水为超纯水。

2.3 改性粉煤灰的制备

取 30 g 未处理的粉煤灰 (FMH) 放入烧杯中, 加入 100 mL 2 mol L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液浸泡 24 h 过滤后放入烘箱中于 250°C 下活化 26 h 取出放入干燥器中冷却至室温, 磨碎得到酸改性粉煤灰 (AFMH)。

取 30 g 未处理的粉煤灰 (FMH) 放入烧杯中, 加入 100 mL 2 mol L⁻¹ 的 NaOH 溶液浸泡 24 h 过滤后放入烘箱中 250°C 下活化 26 h 取出放入干燥器中冷却至室温, 磨碎得到碱改性粉煤灰 (BFMH)。

取 30 g 粉煤灰放入烧杯中, 直接放入烘箱中于 250°C 下活化 26 h 放入干燥器中冷却至室温, 得到活化粉煤灰 (HFMH)。

2.4 实验方法

按灰水质量体积比 (g mL⁻¹) 为 1:100 在选矿废水加入改性粉煤灰, 调节废水的 pH 为 3 搅拌均匀后静置 4 h 取上层清液, 测定 Sb 和丁基黄药的浓度。水样中的锑、砷的测定采用双道原子荧光光度计, 在 100 mL 容量瓶中准确吸取水样 1 mL 加入碘

化钾抗坏血酸溶液 10 mL, 再加入 10 mL 浓盐酸, 用超纯水定容至 100 mL, 摇匀, 放置 30 min 后测定锑浓度。按同样的方法对标准系列、空白液进行预还原, 测定空白液、标准系列、样品的荧光强度, 由标准工作曲线计算 Sb 浓度。

丁基黄药的测定采用紫外-可见分光光度计测定 (杨运琼, 2003; 贺心然等, 2007)。根据国家标准 YS/T 271.1-1994 采用化学分析方法对工业级丁基黄药进行纯度测定, 得到其纯度为 89.16%。准确称取工业级丁基黄药 0.01122 g 溶解于 100 mL 超纯水中, 配制成丁基黄药浓度为 0.1122 g L⁻¹ 的标准溶液, 移取 10 mL 0.1122 g L⁻¹ 丁基黄药标准溶液到 100 mL 容量瓶中, 定容至 100 mL, 得到 0.01122 mg L⁻¹ 的标准溶液, 再分别取 2、4、6、8、10 mL 0.01122 mg L⁻¹ 丁基黄药标准溶液移入 100 mL 容量瓶中, 定容到 100 mL, 得标准系列, 将空白样、标准系列和样品用在 301 nm 波长处测吸光度, 根据标准工作曲线计算得丁基黄药的浓度。

3 结果 (Results)

3.1 不同性质粉煤灰对选矿废水的处理比较

用酸改性粉煤灰 (AFMH)、碱改性粉煤灰 (BFMH)、活化粉煤灰 (HFMH) 以及未活化的粉煤灰 (FMH) 按灰水质量体积比 (g mL⁻¹) 为 1:100 来同时处理相同体积的选矿废水, 对 Sb 和丁基黄药的去除结果见表 3。从表 3 可以看出, 未活化的粉煤灰对废水中的 Sb 去除效果最差, 碱改性粉煤灰对丁基黄药的去除效果最差, 活化粉煤灰对 Sb 和丁基黄药

表 3 不同性质的粉煤灰处理效果比较

Table 3 Comparison of treatment results with different coal fly ash samples

粉煤灰类型	水样中 Sb		水样中丁基黄药	
	处理后浓度 / (mg L ⁻¹)	去除率	处理后浓度 / (mg L ⁻¹)	去除率
AFMH	0.0520	99.82%	< 0.0185	> 95.03%
BFMH	14.4605	48.57%	0.2520	32.44%
HFMH	14.1295	49.75%	0.1390	62.27%
FMH	16.3640	41.80%	0.1640	56.03%

的处理效果居中,酸改性粉煤灰对 Sb和丁基黄药的去除效果均最好,故选择酸改性粉煤灰作为废水处理剂。

3.2 酸改性粉煤灰用量比例对 Sb和 基黄药去除效果的影响

用灰 水质量体积比 (g mL^{-1})分别为 1:400、1:200、1:100、3:200和 1:50的酸改性粉煤灰 (AFMH)处理锡矿选矿废水,结果见表 4从表 4可以看出,当酸改性粉煤灰的用量在 1:100以上时,选矿废水中的锡去除率均在 99%以上,丁基黄药的去除率均在 99.5%以上。根据国家标准地面水环境质量标准 (GB3838-2002),在集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值中规定, Sb和丁基黄原酸的标准值均为 0.005 mg L^{-1} 。而在国家污水综合排放标准 (GB8978-1996)中对 Sb和丁基黄原酸的排放并未作明确规定,在国家环境保护部和国家质量监督检验检疫总局 2008年发布的《锡、锑、汞工业污染物排放标准 (征求意见稿)》中建议锡的排放限值为 3 mg L^{-1} 。2008年上海市根据 GB3838-2002和 GB8978-1996两个国家标准制定的上海市污水综合排放标准的修订稿中选定丁基黄药排放限值的一级和二级标准分别为 0.02 、 0.04 mg L^{-1} 。故本实验中选定酸改性粉煤灰的最佳用量比例为 1:100

表 4 不同用量比例的酸改性粉煤灰处理效果

Table 4 The effect of dosage of acidic coal fly ash on wastewater

AFMH 用量比例	水样中 Sb		水样中丁基黄药	
	处理后浓度 / (mg L^{-1})	去除率	处理后浓度 / (mg L^{-1})	去除率
1:400	3.8455	86.32%	0.1929	48.26%
1:200	0.2740	99.03%	0.1015	72.79%
1:100	0.0520	99.82%	<0.0185	>95.03%
3:200	0.0015	99.99%	<0.0185	>95.03%
1:50	0.0285	99.90%	<0.0185	>95.03%

3.3 pH对 Sb和 基黄药去除效果的影响

按灰 水质量体积比 (g mL^{-1})为 1:100在相同体积选矿废水加入相同质量酸改性粉煤灰,用 6 mol L^{-1} 的 H_2SO_4 和 NaOH 调节至不同的 pH值,搅拌均匀后静置 4h取上层清液测定废水中的锡和丁基黄药的浓度。结果见表 5从表 5可以看出,当 $\text{pH} \geq 4$ 时,处理后废水中丁基黄药的浓度均高于 0.04 mg L^{-1} ,故 pH不能超过 3。因此,本实验确定最佳 pH值为 3。

表 5 不同 pH值下的处理效果

Table 5 The effect of pH on wastewater treatment

pH	水样中 Sb		水样中丁基黄药	
	处理后浓度 / (mg L^{-1})	去除率	处理后浓度 / (mg L^{-1})	去除率
2	3.3400	88.12%	<0.0185	>95.03%
3	0.0590	99.79%	<0.0185	>95.03%
4	0.0805	99.71%	0.1342	63.99%
6	0.1895	99.33%	0.0650	82.56%
8	0.5075	98.19%	0.0918	75.37%
10	0.3055	98.91%	0.2458	34.04%

3.4 静置时间对 Sb和 基黄药去除效果的影响

按灰 水质量体积比 (g mL^{-1})为 1:100在选矿废水加入酸改性粉煤灰,调节 pH值为 3搅拌均匀后静置,在不同时间取上层清液测定废水中的 Sb和丁基黄药的浓度,结果见表 6从表 6可以看出,静置时间并非越长越好,当静置时间超过 8h后,水样中 Sb浓度增加,静置时间少于 2h时,丁基黄药的浓度又高于上海市的二级排放标准 0.04 mg L^{-1} ;静置时间少于 3h时,丁基黄药的浓度又高于一级排放标准 0.02 mg L^{-1} ,故在本实验中选取静置时间为 4h。

表 6 不同静置时间下的处理效果

Table 6 The effect of treatment for different times

时间/h	水样中 Sb		水样中丁基黄药	
	处理后浓度 / (mg L^{-1})	去除率	处理后浓度 / (mg L^{-1})	去除率
1	0.1175	99.58%	0.1028	72.43%
2	0.0730	99.74%	0.0518	86.11%
3	0.0650	99.77%	0.0231	93.81%
4	0.0455	99.84%	<0.0185	>95.03%
5	0.0190	99.93%	<0.0185	>95.03%
8	0.1270	99.55%	<0.0185	>95.03%
12	0.1220	99.57%	<0.0185	>95.03%
24	0.3680	98.70%	<0.0185	>95.03%

3.5 粉煤灰和酸改性粉煤灰的表征

用扫描电镜和 X衍射对粉煤灰和酸改性粉煤灰的表面形状和晶形进行比较,结果见图 1和图 2。由图 1可知,粉煤灰用酸改性后发生了明显的变化,粉煤灰的玻璃珠颗粒在酸化后破碎成了片状,形状的变化明显增加了粉煤灰的比表面积,从而导致粉煤灰的吸附能力大大增强。由图 2可知,粉煤灰主要由石英、莫来石、铁矿石、蒙脱石、伊利石、方解石、赤铁矿、锐钛矿、长石、白云石和非晶质等组成,而酸改性粉煤灰主要由石英、蒙脱石、绿泥石、高岭

石、赤铁矿、沸石(或滑石)、非晶质组成。酸改性粉煤灰中的绿泥石、高岭石、沸石(或滑石)均是吸附能力很强、表面积很大的物质。两者组成物晶质结构的较大差别决定了两者吸附能力之间的差别,尤

其是在 2θ 为 9.56° 处,酸改性粉煤灰有一个强吸收峰,但目前还无法确定是沸石还是滑石,有待进一步深入研究。

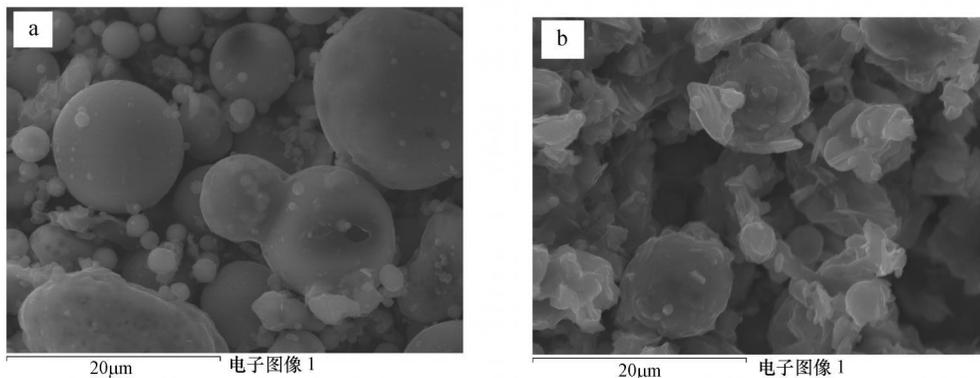


图 1 粉煤灰和酸性粉煤灰的 SEM 图 (a FMH b AFMH)

Fig 1 SEM micrograph of coal fly ash and acidified coal fly ash (a FMH b AFMH)

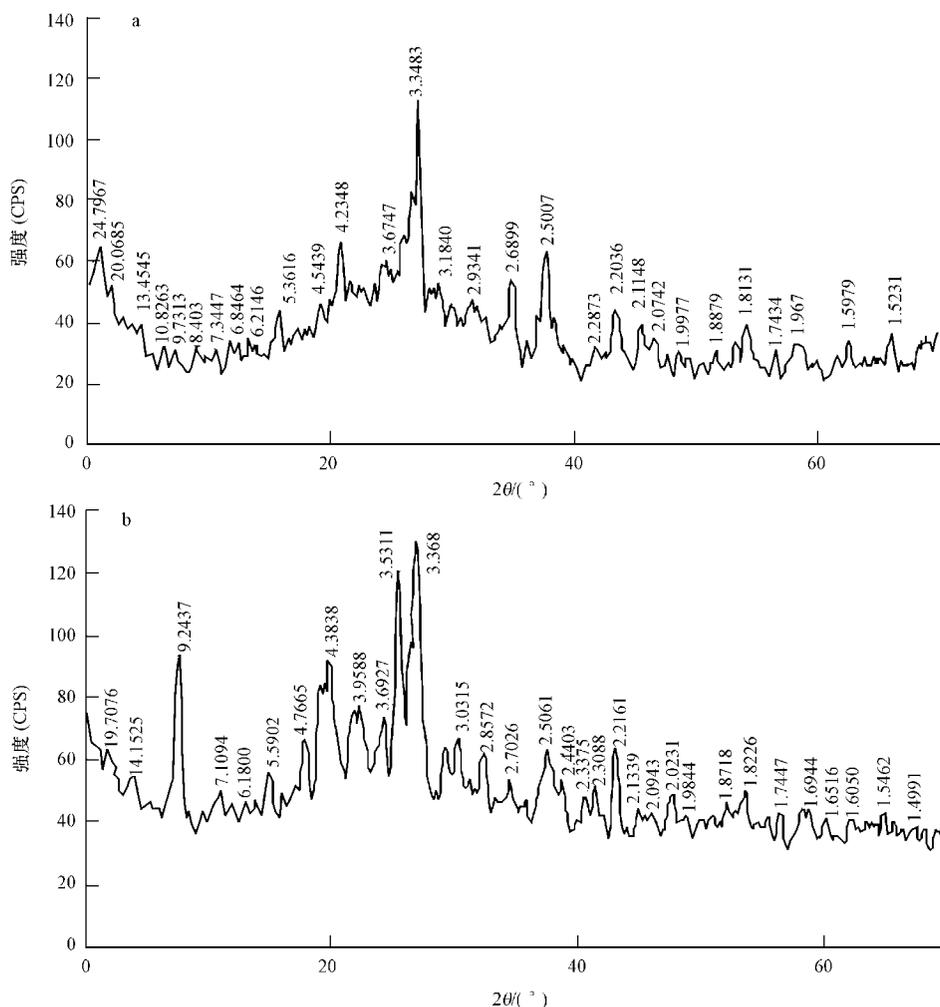


图 2 粉煤灰和酸性粉煤灰的 XRD 图 (a FMH b AFMH)

Fig 2 XRD diagram of coal fly ash and acidified coal fly ash (a FMH b AFMH)

4 讨论 (Discussion)

4.1 粉煤灰对锑和 甲基黄药吸附机理的研究

粉煤灰颗粒基本上由低铁玻璃珠、高铁玻璃珠、多孔玻璃体和碳粒组成(王福元, 2004)。由于粉煤灰比表面积大, 故可以作为污水处理的吸附材料。当用 H_2SO_4 处理粉煤灰时, H_2SO_4 能与粉煤灰中的 SiO_2 、 Al_2O_3 作用生成水合硅胶、水合 $Al_2(SiO_3)_3$ 或硅铝凝胶。在加热处理的过程中, 水合硅胶、水合 $Al_2(SiO_3)_3$ 、硅铝凝胶均能脱水, 使得粉煤灰中的通道和孔穴增加和扩展。同时, 硫酸的强氧化性、脱水性使粉煤灰中的有机物能较快地氧化, 焦化成多孔碳。故酸化处理使得粉煤灰的比表面积增加, 吸附能力增强, 而碱化处理和加热处理则达不到如此好的效果。所以, 在多种处理方法得到的吸附剂中, 酸改性粉煤灰的处理效果最为明显。

在 pH 值为 2 时, 酸改性粉煤灰对锑的吸附量很低, 在 pH 值为 3 时吸附量达到最高, 之后吸附量有所减少, pH 大于 8 以后又有所增加。这个结果和很多研究者在不同 pH 下粉煤灰处理水溶液中金属离子的结果不同 (Alimor, 2007; Shama et al., 2007)。在低 pH 值时, 酸改性粉煤灰的表面带正电荷, 而锑是以水合金属正离子 $Sb(H_2O)_6^{3+}$ 或 $Sb(H_2O)_5^+$ 形式存在, 故酸改性粉煤灰对锑的吸附有限。随着 pH 值的升高, 酸改性粉煤灰的表面电荷逐渐向零电荷过渡, 锑的水合离子发生水解, 生成 $Sb(OH)_3$ 或 $Sb(OH)_5$ 沉淀。吸附和沉淀的共同作用使水溶液中锑去除率提高。pH 从 4 到 10 锑的去除率有下降趋势, 可以解释为锑为两性金属元素, 它的沉淀物 $Sb(OH)_3$ 、 $Sb(OH)_5$ 在较高的 pH 值下能生成可溶性的 $Sb(OH)_6^{3-}$ 、 $Sb(OH)_6^-$, 因此, 锑的去除率降低。

在酸改性粉煤灰对丁基黄原酸钠的吸附试验中, pH 值对丁基黄原酸钠去除率的影响与其他学者的研究结果相似 (Wang et al., 2008)。pH 的影响和颗粒物表面电荷有关, 当 pH 值较低时, 粉煤灰表面带正电荷, 丁基黄原酸钠在水中电解生成丁基黄原酸根 ($ROCSS^-$) 和钠离子 (Na^+), 有利于其吸附在粉煤灰表面; 而 pH 值较高时, 粉煤灰表面带负电荷, 会抑制吸附丁基黄原酸根 ($ROCSS^-$)。因此, 在低 pH 值时, 丁基黄原酸盐在粉煤灰上的吸附量高, 去除率高。

4.2 粉煤灰的浸出毒性和再利用

根据我国环境保护行业标准《固体废物 浸出毒

性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007) 和国家标准《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007) 对处理过选矿废水的酸改性粉煤灰进行浸出毒性分析测试, 浸出液中的 Pb Zn Cu Cd Ni As 和 Hg 等离子的浓度见表 7。由表 7 可知, 处理废水后的改性粉煤灰以硝酸 硫酸混合液为浸提剂, 浸出液中有毒金属的浓度均未超过国家标准, 因此, 改性粉煤灰在处理废水后, 在环境中放置时, 不会渗出对周围环境和人体健康有害的物质。

目前, 对处理废水后吸附饱和粉煤灰的再利用研究较少。孟文清等 (2006) 利用处理印染废水后的改性粉煤灰直接制备免蒸免烧砖, 试件的抗压强度超过 20 MPa, 抗折强度超过 6 MPa, 取得了较好的效果, 为改性粉煤灰处理废水后的处置做出了很好的探索。从孟文清等 (2006) 的研究中还可以看出, 在制砖原料中需要加入生石灰等物质, 因此, 处理废水后的改性粉煤灰无需调节酸碱性, 就可以直接用于制砖, 减少了再利用的前期处理工序。在今后的工作中将对达到吸附饱和的粉煤灰再利用问题还需进行深入研究。

表 7 改性粉煤灰浸出液中重金属含量

Table 7 Contents of heavy metals in the leaching liquid from acidified coal fly ash mg L⁻¹

数值来源	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni	As	Hg
改性粉煤灰	0.802	3.416	3.741	na	1.767	0.797	0.0026
国家浸出毒性标准	5	100	100	1	5	5	0.1

注: na 表示未检测到。

5 结论 (Conclusions)

1) 对粉煤灰进行酸改性处理后, 得到的酸改性粉煤灰是很好的工业废水处理剂, 可以直接用于锑矿选矿废水处理中。

2) 用酸改性粉煤灰对锑矿选矿废水进行处理, 当酸性粉煤灰与处理选矿废水的质量体积比 ($g mL^{-1}$) 为 1:100, pH 值为 3 静置时间为 4 h 时, 废水中的锑可从 $28.611 mg L^{-1}$ 降到 $0.05 mg L^{-1}$ 以下, 去除率达 99.8% 以上; 废水中丁基黄原酸钠可从 $0.373 mg L^{-1}$ 降到 $0.02 mg L^{-1}$ 以下, 去除率达 95.0% 以上。

3) 处理废水后的酸改性粉煤灰的浸出毒性低于国家标准 (GB5085.3-2007) 中规定的浸出毒性标准, 为处理废水后的改性粉煤灰的再利用提供了可靠的依据。

致谢 (Acknowledgments): 感谢中科院地球化学研究所 Dr Khan M. G. Mostofa 对英文摘要的修改。

责任作者简介: 吴丰昌, 男, 研究员(博士), 博士生导师。主要从事湖泊生源要素和天然有机质的生物地球化学循环和生态环境效应及湖泊污染过程机理、防治和管理研究。E-mail: wufengchang@163.com

参考文献 (References)

- Ahmaruzzaman M. 2008. Adsorption of phenolic compounds on low cost adsorbents: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science* 143(1-2): 48-67
- Ainsworth N, Cooke J A, Johnson M S. 1991. Behavior and toxicity of antimony in the short tailed field vole (*Microtus agrestis*) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 21(2): 165-170
- Alimor I J. 2007. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash [J]. *Fuel* 86(5-6): 853-857
- APiratikul R, Pavasant P. 2008. Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash [J]. *Chemical Engineering Journal* 144(2): 245-258
- Council of the European Communities. 1976. Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community [J]. *Official Journal L 129*: 23-29
- Ejemen G A and Vandiver V J. 1983. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on fly ash from a municipal incinerator and a coal-fired power plant [J]. *Atmospheric Environment* 17(3): 461-465
- Gebel T. 1997. Arsenic and antimony comparative approach on mechanistic toxicology [J]. *Chemico-Biological Interactions* 107(3): 131-144
- 龚明光. 2007. 泡沫浮选 [M]. 北京: 冶金工业出版社. 50-58
- Gong M G. 2007. Foam Flotation [M]. Beijing Metallurgy Industry Publishing Company 50-58 (in Chinese)
- 贺心然, 曹雷, 展卫红, 等. 2007. 紫外分光光度法测定水中丁基黄原酸 [J]. *环境污染与防治*, 29(7): 552-554, 557
- He X R, Cao L, Zhan W H et al. 2007. UV spectrophotometric measurement of butyl xanthate in water [J]. *Environmental Pollution and Prevention* 29(7): 552-554, 557 (in Chinese)
- Hsu T C, Yu C C, Yeh C M. 2008. Adsorption of Cu^{2+} from water using raw and modified coal fly ashes [J]. *Fuel* 87(7): 1355-1359
- 黄道玉. 1982. 废水中黄药的危害及处理方法概述 [J]. *化工矿物与加工*, (6): 39-41
- Huang D Y. 1982. Summary on the harm and treatment methods of xanthate in the wastewater [J]. *Industrial Minerals and Processing* (6): 39-41 (in Chinese)
- Hui K S, Chao C Y H, Kot S C. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash [J]. *Journal of Hazardous Materials* 127(1-3): 89-101
- Kao P C, Tzeng J H, Huang T L. 2000. Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash [J]. *Journal of Hazardous Materials* 76(2-3): 237-249
- 彭荣华, 陈丽娟, 李晓湘. 2005. 改性粉煤灰吸附处理含重金属离子废水的研究 [J]. *材料保护*, 38(1): 48-50
- Peng R H, Chen L J, Li X X. 2005. Adsorption of wastewater containing heavy metals ions by modified fly ash [J]. *Materials Protection* 38(1): 48-50 (in Chinese)
- Pengthankeerati P, Satapanajaru T, Singchan Q. 2008. Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash [J]. *Journal of Hazardous Materials* 153(3): 1149-1156
- Piehler G, ElBaroudi H, Brellenthin J et al. 1982. Environmental evaluation of coal combustion by-product utilization [J]. *Resources and Conservation* 9: 323-331
- Rastogi K, Sahu J N, Meikap B C et al. 2008. Removal of methylene blue from wastewater using fly ash as an adsorbent by hydroxydione [J]. *Journal of Hazardous Materials* 158(2-3): 531-540
- Sharma Y C, Uma Singh S N et al. 2007. Fly ash for the removal of Mn(II) from aqueous solutions and wastewaters [J]. *Chemical Engineering Journal* 132(1-3): 319-323
- Srivastava V C, Mall I D, Mishra I M. 2005. Treatment of pulp and paper mill wastewaters with poly alum inum chloride and bagasse fly ash [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 260(1-3): 17-28
- 王福元, 吴正严. 2004. 粉煤灰利用手册 [M]. 北京: 中国电力出版社. 64-70
- Wang F Y, Wu Z Y. 2004. Utilizing Handbook of Coal Fly Ash [M]. Beijing: Chinese Electric Power Publishing Company 64-70 (in Chinese)
- 王淑玲. 2001. 中国锑资源现状及可持续发展问题探讨 [J]. *世界有色金属*, (8): 16-18
- Wang S L. 2008. Chinese antimony mine sources' actuality and continuable development discussion [J]. *World Nonferrous Metals* (8): 16-18 (in Chinese)
- Wang S B, Ma Q, Zhu Z H. 2008. Characteristics of coal fly ash and adsorption application [J]. *Fuel* 87(15-16): 3469-3473
- Wu D Y, Sui Y M, He S B et al. 2008. Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash [J]. *Journal of Hazardous Materials* 155(3): 415-423
- 相会强, 杨宏, 巩有奎, 等. 2005. 改性粉煤灰去除磷酸盐的试验研究及机理分析 [J]. *环境科学与技术*, 28(5): 18-20
- Xiang H Q, Yang H, Gong Y K et al. 2005. Phosphate removal in wastewater treatment using properly modified fly ash [J]. *Environmental Science & Technology* 28(5): 18-20 (in Chinese)
- 徐革联, 李成林, 熊楚安, 等. 2002. 酸化活化粉煤灰处理焦化废水的研究 [J]. *矿产综合利用*, (6): 25-27
- Xu G L, Li C L, Xiong C A et al. 2002. Research on the treatment of coking waste water by acid activated fly ash [J]. *Multipurpose utilization of mineral resources* (6): 25-27 (in Chinese)
- 杨运琼. 2003. 硫化矿捕收剂的降解性能与机理研究 [D]. 长沙: 中南大学. 18-19
- Yang Y Q. 2003. The study on the degradation properties and mechanism of sulfide flotation collectors [D]. Changsha: Central South University 18-19 (in Chinese)
- 张甫英. 1995. 浮选剂丁基黄原酸钠对草鱼早期发育阶段的毒性效应 [J]. *水生生物学报*, 19(2): 104-109
- Zhang F Y. 1995. The toxic effects of butyl sodium xanthate on the early development of grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) [J]. *Acta Hydrobiologica Sinica* 19(2): 104-109 (in Chinese)