改性钢渣吸附重金属离子的研究现状

闫英师¹, 李玉凤^{1,2}, 赵礼兵^{1,2}(1. 华北理工大学矿业工程学院, 河北 唐山 063210;
2. 河北省矿业开发与安全技术重点实验室, 河北 唐山 063210)

摘要: 目前钢渣的改性方式主要有无机改性、高温活化改性和复合改性等, 通过分析钢渣吸附废水中重金属离子的作用机理, 得出钢渣的改性方式主要是通过增强钢渣的物理吸附和静电引力作用为主。文章对改性钢渣用于水处理领域的发展现状、存在问题及未来发展方向做出阐述。

关键词: 钢渣; 改性; 吸附; 重金属离子

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.01.002

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 01-0008-07

钢渣是指在炼钢过程中排放的固体废渣, 每生产 1 t 粗钢约产生 8% ~ 15% 钢渣^[1], 目前我国钢渣堆积量大、综合利用率低, 如何提高钢渣的综合利用率已成为目前学者的研究热点。

钢渣主要组成为 CaO、SiO₂、FexOy、Al₂O₃ 和 MgO 等, 另外含有少量其他金属熔融物如 MnO 等。由于钢渣具有比表面积大, 机械强度高特点, 近年来, 国内外学者对利用钢渣处理废水进行了大量研究^[2-6], 在废水处理领域中展现出良好的应用前景, 不同产地的钢渣组成差异较大, 钢渣受本身物理化学性质的影响导致吸附效率不高, 而对钢渣进行改性处理, 可增加其对废水中污染物质的脱除能力。

1 钢渣的除污机理

钢渣主要成分为钙、硅、铁、铝和镁的氧化物, 且带有活性基团^[7], 使其能够作为水处理剂吸附

重金属离子, 其吸附机理主要为物理吸附和化学吸附。物理吸附主要依靠钢渣对污染物质之间的范德华力, 钢渣的物理吸附由其比表面积、疏松多孔性决定, 比表面积越大、空隙越多其物理吸附能力越强。当吸附质与吸附剂之间有电子的转移、化学键的形成和断裂时称为化学吸附, 化学吸附主要包括化学沉淀作用、还原作用、阳离子交换、表面配位等四种形式^[8], 每一种形式去除作用详细阐述如下。

1.1 化学沉淀作用

当钢渣与水溶液接触时, 钢渣中的氧化钙和氧化镁 (CaO 和 MgO) 等会发生水解反应, 使得溶液的 pH 升高, 当达到污染物质的溶度积 (K_{sp}) 时, 会生成沉淀, 并从废水中分离出来, 实现去除污染物的目的。以钢渣吸附 Cd²⁺ 为例, 发生如下反应 (M 代表钢渣中的二价金属阳离子)。

收稿日期: 2019-09-22; 改回日期: 2019-10-22

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目 (E2017209174)

作者简介: 闫英师 (1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为矿产资源综合利用技术研究

余建^[9]在利用改性钢渣去除磷的试验中发现有Ca-P白色沉淀生成,当钙离子从钢渣中溶出进入溶液中,使溶液的pH值增高,溶液中的钙离子与OH⁻和PO₄³⁻形成稳定的Ca-P化合物,溶液的pH值对污染物质形成沉淀起重要作用。

1.2 还原作用

钢渣在氧化熔炼过程中,铁水中有部分铁原子氧化生成FeO,使得钢渣具有还原性,能够为溶液中提供电子,来还原水中的高价态金属离子。通过对吸附前后的钢渣进行XPS分析,杨慧芬等^[10]研究表明,吸附前后的Cr³⁺质量分数增加了0.292%,而FeO的质量分数下降了0.85%,表明FeO为Cr⁶⁺还原为Cr³⁺提供了电子。

1.3 阳离子交换

钢渣表面上的H⁺、Fe²⁺和Ca²⁺可与溶液中的金属阳离子发生交换,主要通过静电引力作用使这些阳离子能够吸附到钢渣表面,刘盛余^[11]认为阳离子交换具有选择性,与离子价态、有效水合半径等因素有关,离子价态越高、水合半径越小,越易发生离子交换作用。

1.4 表面配位

由于钢渣中的硅、铝和铁的氧化物表面离子配位不饱和,当与重金属离子接触时,钢渣表面的活性位点就会被重金属离子占据,在钢渣表面形成难溶或不溶盐从而被固定在钢渣中^[12]。另外,钢渣与水接触时,钢渣表面会发生反应生成羟基化基团SiOH^[13](常写成SOH),重金属阳离子能够与SOH发生反应形成配合物,实现去除废水中重金属离子的目的。以钢渣吸附废水中Zn²⁺为例,配合过程如下:

2 钢渣的改性方法

通过分析钢渣吸附污染物质的吸附机理可以发现,影响其吸附性能的主要因素为钢渣的比表面积的大小、钢渣所含成分等因素,对吸附性能较差的钢渣进行改性处理,目前改性方法主要有无机改性、高温活化改性和复合改性三种。

2.1 无机改性

无机改性主要有酸改性、碱改性和盐改性三类,分别将钢渣与一定浓度的酸、碱和盐溶液充分混合。目前学者利用酸和碱改性的较多,利用盐改性的较少。

2.1.1 酸改性

当钢渣中的碱性氧化物与酸溶液接触时会发生化学反应,生成可溶性的盐类进入溶液中,使得钢渣本身的层间键力减小,使其结构发生改变,增加了钢渣的比表面积、孔体积。主要的酸性改性剂有盐酸和硫酸等。

2.1.2 碱改性

当钢渣中的硅酸盐组分和水溶液接触时,会发生电离作用生成硅酸根离子(SiO₄²⁻),使得钢渣表面带有负电荷^[14],通过静电引力作用吸附废水中的污染物质,加入碱改性剂可以加速硅酸盐的水化过程,提高硅酸盐的含量,使得钢渣表面负电荷量增加,提升钢渣的吸附能力。主要的碱改性剂有氢氧化钠、氢氧化钙等。

2.1.3 盐改性

当钢渣与盐改性剂接触时,能够改变钢渣的单位电荷,通过改变钢渣的结构达到增强钢渣活性的目的^[14]。主要的盐改性剂有钠盐和钙盐等。

2.2 高温活化改性

高温活化改性是将钢渣在高温条件下进行处理的一种方法。目前对钢渣的改性温度一般在

400 ~ 1100 °C 范围内。钢渣的组成较稳定，当钢渣经过高温处理时，可以使钢渣致密的表面经过高温发生迸裂，释放出其内部的能量，使其表面更加疏松多孔，增大钢渣的比表面积，所带的负电荷也增加，从而加强钢渣的吸附能力。

2.3 复合改性

复合改性是指将一种或几种材料与钢渣混合后再经过无机改性或高温改性的一种方法。目前学者将 Al₂O₃ 和 Al(OH)₃ 等物质添加到钢渣中，来提高钢渣的吸附性能。复合改性可以使钢渣吸附剂处理废水的效率大大提高，谢为民等^[15]将钢渣添加氧化铝后进行酸改性用于对铅离子的吸附，对铅离子的去除量达到 420 mg/g，证实了改性钢渣具有良好的稳定性和较强的吸附能力。

综上所述，对钢渣的改性围绕增加钢渣的孔隙度、比表面积和增强钢渣表面所带负电荷的数量为主，提高了钢渣对污染物质的物理吸附和静电引力作用。但改性过程需要消耗大量的化学药剂或者能量，经济实用性差，是没有用于工业化的重要原因。通过分析钢渣改性机理，可以通过增加有机基团的方法来对钢渣改性，增强改性钢渣依靠表面配位、螯合作用去除废水中的污染物质。

3 改性钢渣处理重金属离子的应用现状

目前利用改性钢渣处理废水中的重金属离子研究较多，主要用于吸附废水中的 Pb²⁺、Cr³⁺(Cr⁶⁺)、Hg²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 和 As³⁺ 等。学者利用改性钢渣吸附重金属离子的研究内容见表 1。

3.1 处理含铅废水

含铅废水主要来源于电镀、机械和化工等行业^[16]，铅是一种高毒性金属，通过食物链进入人体后很难通过代谢排入体外，对人体健康造成严重的危害。

表 1 改性钢渣去除废水中重金属离子研究

Table 1 Removal of heavy metal ions from wastewater by modified steel slag

去除重金属种类	改性方式	改性条件	实验条件	去除效果 /%
Pb ²⁺	复合改性	钢渣：氧化铝=1:1, 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ 浸泡 1 h 后 600 °C 活化	投加量 0.1 g; 转速: 180 r/min; 时间: 30 min; pH=6.41; 体积: 50 mL。	98 ^[15]
Cr ³⁺	酸改性	pH=2 的硫酸浸泡 8 h	0.074 ~ 0.15 mm; 投加量: 1.8 g/L 浓度: 20 mg/L; 转速 200 r/min; 时间: 40 min。	99.2 ^[17]
Hg ²⁺	酸改性	15% 的 H ₂ SO ₄ 浸泡 2 h	温度: 25 °C pH=8; 时间: 120 min; 浓度 4 μg/L	95.9 ^[22]
Zn ²⁺	复合改性	钢渣添加氧化铝 (钢渣占 0.24) 后在 759 °C 下活化 2.8 h	温度: 25 °C; pH=4.5; 时间: 24 h; 投加量: 1 g/L; 浓度: 100mg/L	97.66 ^[24]
Cd ²⁺	高温活化改性	在 800 °C 活化 1.5 h	投加量: 1 g; 时间: 30 min; 浓度: 10 mg/L; 体积: 100 mL	94 ^[25]
As ³⁺	碱改性	3 mol/L NaOH 浸泡 2 h	温度: 25 °C; pH=8; 时间: 120 min; 浓度 0.15 mg/L	90.9 ^[22]

不同改性方法的钢渣对重金属离子的吸附效果存在差异，改性程度、改性剂浓度和吸附条件对吸附效果均有影响。肖迎旭^[17]对比酸和碱两种改性方式对铅离子的去除效果，结果发现均提高钢渣的吸附效果，在 Pb²⁺ 浓度为 20 mg/L、pH 值为 2、转速 150 r/min、改性钢渣用量 2 g/L 和反应 100 min 的条件下，酸和碱改性钢渣铅离子的去除率分别为 98.3% 和 97.3%。申颖颖^[18]利用 0.16 mol/L 的 H₂SO₄ 改性钢渣吸附废水中的铅离子，改性钢渣投加量 3 ~ 9 g/L、初始浓度 100 ~ 650 mg/L、吸附时间 200 ~ 350 min、溶液 pH 值为 3 ~ 6 时，对铅离子的去除率都在 95% 以上。申颖颖还发

现废水中有白色沉淀生成，并认为改性钢渣吸附 Pb^{2+} 的机理以化学沉淀和离子交换作用为主。

3.2 处理含铬废水

含铬废水主要来源于选矿、金属冶炼和染料等行业^[19]，铬元素主要以 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 化合物形式存在， Cr^{6+} 比 Cr^{3+} 的溶解性更强，所以 Cr^{6+} 毒性更高，铬是国际公认的三种致癌金属之一。肖旭迎^[17] 通过硫酸改性钢渣处理废水中的 Cr^{3+} ，在改性钢渣粒径 0.074 ~ 0.15 mm、投加量 1.8 g/L、转速 150 r/min 条件下反应 40 min 后对 Cr^{3+} 的去除率达到 99% 以上。硫酸改性钢渣对 Cr^{3+} 的去除率随吸附时间、投加量和溶液 pH 值的增加均呈现出先增加后稳定的趋势，动力学研究表明化学吸附决定了硫酸改性钢渣对 Cr^{3+} 的吸附速率。蒋艳红等^[20] 利用高温改性钢渣处理渗滤液中的 Cr^{6+} ，当溶液 pH 值为 3 ~ 6 时吸附效率较好，当 $pH > 8$ 时，改性钢渣对 Cr^{6+} 的去除效率下降，其原因可能是在碱性条件下， Cr^{6+} 主要以 $Cr_2O_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 形式存在，不能通过静电吸附的方式将 Cr^{6+} 吸附到改性钢渣表面，从而减弱了对 Cr^{6+} 的吸附能力。

3.3 处理含汞废水

含汞废水主要来源于塑料、化工和电子等行业排放，具有高毒性，对人体和生物有严重的危害，且不能降解为无毒物质^[21]。夏娜娜^[22] 以 15% 的硫酸对钢渣进行改性吸附海水中的 Hg^{2+} ，实验结果表明，在常温条件下，pH 值为 8、汞离子浓度为 4 $\mu\text{g/L}$ 、反应 2 h 时，硫酸改性钢渣对汞离子去除效率为 95.9%，相比原钢渣提高 25.9%，与常见吸附剂活性炭的吸附性能相当，相比活性炭，钢渣的来源更加广泛易得，有很广阔的应用前景。

3.4 处理含锌废水

锌在人生长发育过程中起到非常重要的作用，但过量的锌会导致人的免疫功能下降^[23]。改性温度、改性时间对钢渣的吸附能力有重要影响，改性温度过高、时间过长会影响钢渣的组成结构，使得钢渣孔隙塌陷，比表面积大大减小。曾文超

等^[24] 采用响应曲面法探究了钢渣改性的最优条件，结果表明，将氢氧化铝、钢渣（比例为 1:4.16）、改性温度为 759 $^{\circ}\text{C}$ 、改性时间为 168 min 时对锌离子的去除率可以达到 97% 以上。分别探究了改性钢渣用量、pH 值对吸附效果的影响，当改性钢渣用量为 1 g/L 时，吸附效率已达到较佳。pH 值控制在 4.5 左右时，Zeta 电位显示钢渣达到稳定状态，能够更好的吸附锌离子，曾文超等还发现温度越高越利于吸附过程的进行。

3.5 处理含镉废水

张路遥等^[25] 将钢渣在 800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下加热 1.5 h，用于对 Cd^{2+} 的吸附，在改性钢渣粒径 0.15 ~ 0.9 mm、用量 1 g/100 mL、初始浓度 10 mg/L，吸附 30 min 后对 Cd^{2+} 去除率达到 94%，高温改性钢渣对镉离子的吸附过程符合 Freundlich 方程，相关系数为 0.9984。张璐遥还对吸附后钢渣的解吸再生进行了研究，结果表明 NaOH 和高温均能够使饱和钢渣解吸再生，重新获得吸附 Cd^{2+} 的能力。来雪慧等^[26] 则利用蒙脱石—钢渣复合颗粒吸附废水中的 Cd^{2+} ，并探究 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 对 Cd^{2+} 竞争吸附的影响。结果表明钢渣占复合吸附颗粒质量的 50%、复合颗粒用量 15 g/L、pH 值为 5.6、初始浓度 100 mg/L、吸附 60 min 后对 Cd^{2+} 的吸附效果较佳，去除率达到 97% 以上；在 $Cu^{2+}+Cd^{2+}$ 溶液、 $Pb^{2+}+Cd^{2+}$ 溶液和 $Cu^{2+}+Pb^{2+}$ 、 Cd^{2+} 溶液中均表现为优先吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} ，其中 Pb^{2+} 对 Cd^{2+} 的吸附影响更大。

3.6 处理含砷废水

夏娜娜^[22] 利用 3 mol/L NaOH 对钢渣进行改性用于去除海水中的砷，在试验条件下对砷的去除率为 90.9%，较未改性钢渣提升 24.4%，并发现碱改性钢渣对温度和 pH 值有很强的适应性。而且还发现改性钢渣对 As^{5+} 的吸附性能高于 As^{3+} ，可能是因为改性钢渣吸附同一种物质时，具有价态选择性^[11]。闫萌萌等^[27] 将钢渣浸泡在铁氧化菌的培养液中进行改性，改性钢渣的对 As^{3+} 的吸附速率快于未改性钢渣，达到吸附平衡的时间更短，

去除率更高,这是因为吸附速率主要是由砷在渣空隙内部达到平衡的时间决定,由于对钢渣改性后比面积和空隙度变大,加快了对砷的吸附速率。改性后钢渣的平衡吸附量为 101.01 mg/g,比原钢渣 (53.19 mg/g) 增长接近一倍。

利用改性钢渣吸附废水中的重金属离子取得了较好的效果,较未改性钢渣吸附能力明显提升,改性钢渣对重金属离子的去除主要通过吸附和沉淀作用,吸附过程不只是一种吸附形式起作用,而是多种吸附形式相互协同完成,只是在不同的条件下起主导作用的机理不同。

4 结 语

(1) 深入分析钢渣改性机理,加强对钢渣的有机改性研究,通过将能与污染物质发生化学反应的有机基团负载到钢渣表面,从而加强钢渣吸附的选择性,增强改性钢渣依靠表面配位和螯合作用去除废水中的重金属离子。

(2) 吸附过程是多种吸附形式相互协同完成,在不同的条件下起主导作用的机理不同,应该加强改性钢渣吸附重金属离子的机理研究,如在特定条件下哪种吸附机理起主要作用等。

(3) 目前改性钢渣多以吸附单一污染物为主,但实际废水成分复杂,多种污染物质并存,应该加强改性钢渣对多种污染物质混合吸附的研究,从而能够更好的用于实际废水处理当中。

参考文献:

- [1] 王市均. 推进钢渣综合利用促进我国循环经济发展 [N]. 世界金属导报, 2015-12-08(B11).
WANG S J. Promoting comprehensive utilization of steel slag to promote circular economic development in China [N]. World Metal Herald, 2015-12-08(B11).
- [2] 张龙强. 钢渣处理含铅、镉废水的性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
ZHANG L Q. Study on the performance of steel slag in treating waste water containing lead and cadmium [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
- [3] 刘盛余, 马少健, 高谨, 等. 钢渣吸附剂吸附机理的研究 [J]. 环境工程学报, 2008(1): 115-119.
LIU S Y, MA S J, GAO J, et al. Research on adsorption mechanism of steel slag adsorbent [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008(1): 115-119.
- [4] 殷云皓. 钢渣处理酸性含铅废水的性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
YIN Y H. Study on the performance of steel slag in treating acid lead-containing wastewater [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [5] 云玉攀, 李军, 张安, 等. 钢渣吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响因素研究 [J]. 工业用水与废水, 2010, 41(6): 68-72.
YUN Y P, LI J, ZHANG A, et al. Study on the influencing factors of adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} on steel slag [J]. Industrial Water and Wastewater, 2010, 41(6): 68-72.
- [6] Oh C, Rhee S, Oh M, et al. Removal characteristics of As(III) and As(V) from acidic aqueous solution by steel making slag [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 213-214(none): 147-155.
- [7] 董晓丹, 王涛. 钢渣在污水处理及生态治理中的应用 [J]. 炼钢, 2006(2): 57-61.
DONG X D, WANG T. Application of steel slag in sewage treatment and ecological treatment [J]. Steelmaking, 2006(2): 57-61.
- [8] 杨丽韞, 陈军, 袁鹏, 等. 钢渣去除废水中重金属离子的研究综述 [J]. 钢铁, 2017, 52(8): 1-9.
YANG L Y, CHEN J, YUAN P, et al. Review of study on the removal of heavy metal ions from waste water with steel slag [J]. Steel, 2017, 52(8): 1-9.
- [9] 余健. 改性钢渣去除废水中磷酸盐的试验研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
SHE J. Experimental study on phosphate removal from wastewater by modified steel slag [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007.
- [10] 杨慧芬, 傅平丰, 周枫. 钢渣颗粒对水中 Cr(VI) 的吸附与还原作用 [J]. 过程工程学报, 2008(3): 499-503.
YANG H F, FU P F, ZHOU F. Adsorption and reduction of Cr(VI) in water by steel slag particles [J]. Journal of Process Engineering, 2008(3): 499-503.
- [11] 刘盛余. 钢渣吸附处理废水的性能研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2002.
LIU S Y. Study on the adsorption property of steel slag for wastewater treatment [D]. Nanning: Guangxi University, 2002.
- [12] 俞海明, 王强. 钢渣处理与综合利用 [M]. 北京: 冶金工

- 业出版社, 2015.
- YU H M, WANG Q. Steel slag treatment and comprehensive utilization [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015.
- [13] 吴大清, 刁桂仪, 魏俊峰, 等. 矿物表面基团与表面作用 [J]. 高校地质学报, 2000(2): 225-232.
- WU D Q, DIAO G Y, WEI J F, et al. Surface functional groups and surface interactions of minerals [J]. Journal of Geology, 2000 (2): 225-232.
- [14] 邹艳丽, 黄宏, 储鸣, 等. 天然及 CaCl₂ 改性沸石对四环素的吸附 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(8): 2612-2618.
- ZOU Y L, HUANG H, CHU M, et al. Adsorption of tetracycline by natural and CaCl₂ modified zeolite [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(8): 2612-2618.
- [15] 谢维民, 周伟明, 朱爱莲, 等. 改性钢渣的除铅性能 [J]. 环境工程, 1992, 10(6): 30-33.
- XIE W M, ZHOU W M, ZHU A L, et al. Lead removal performance of modified steel slag [J]. Environmental Engineering, 1992, 10(6): 30-33.
- [16] 刘智峰, 宋凤敏, 葛红光, 等. 改性菌渣对含 Pb²⁺ 废水吸附性能的影响 [J]. 电镀与精饰, 2019, 41(4): 31-37.
- LIU Z F, SONG F M, GE H G, et al. Effect of modified bacterial residue on the adsorption property of wastewater containing Pb²⁺ [J]. Electroplating and Finishing, 2019, 41(4): 31-37.
- [17] 肖迎旭. 钢渣改性处理有机废水和重金属废水研究 [D]. 成都: 西华大学, 2017.
- XIAO Y X. Study on the Modification of steel slag to treat organic wastewater and heavy metal wastewater [D]. Chengdu: Xihua University, 2017.
- [18] 申颖颖. 钢渣吸附性能的改进及其资源化应用的研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
- SHEN Y Y. Research on improvement of adsorption property of steel slag and its recycling application [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
- [19] 彭青林, 田学达. 含铬废水的处理现状与发展 [J]. 广州环境科学, 2001, 16(4): 1-4.
- PENG Q L, TIAN X D. Status and development of chromium containing wastewater treatment [J]. Guangzhou Environmental Science, 2001, 16(4): 1-4.
- [20] 蒋艳红, 刘咪咪, 邱明达, 等. 海泡石、炉渣、改性钢渣吸附处理垃圾渗滤液中 Cr(VI) 的对比研究 [J]. 安全与环境工程, 2012, 19(1): 35-37.
- JIANG Y H, LIU M M, QIU M D, et al. Sepiolite, modified steel slag, slag adsorption treatment of landfill leachate of the comparison of the Cr (VI) [J]. Safety and Environmental Engineering, 2012, 19(1): 35-37.
- [21] 李宝磊, 邵春岩, 陈刚, 等. 我国含汞废水处置技术现状剖析与对策 [J]. 水处理技术, 2018, 44(11): 1-4.
- LI B L, SHAO C Y, CHEN G, et al. Analysis and Countermeasures of current Situation of mercury-containing wastewater treatment technology in China [J]. Water Treatment Technology, 2018, 44(11): 1-4.
- [22] 夏娜娜. 改性钢渣对海水中汞和砷的吸附性能研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- XIA N N. Study on the adsorption property of modified steel slag on mercury and arsenic in seawater [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [23] 刘俊, 李畅. 絮凝剂处理含重金属铅锌选矿废水试验研究 [J]. 应用化工, 2019, 48(5): 1114-1118.
- LIU J, LI C. Experimental study on flocculant treatment of Mineral Processing Wastewater containing heavy metal Lead and Zinc [J]. Applied Chemical Engineering, 2019, 48(5): 1114-1118.
- [24] 曾文超. 改性钢渣吸附废水中锌离子的特性 [A]. 环境工程, 2017(增刊):8.
- ZENG W C. Adsorption properties of Zinc ions in wastewater from modified steel slag [A]. Environmental Engineering, 2017 Supplement :8.
- [25] 张路遥, 南忠仁, 郑玉祥. 改性钢渣对镉离子吸附特征的研究 [J]. 环境科学与技术, 2015, 38(8): 228-233.
- ZHANG L Y, NAN Z R, ZHENG Y X. Study on the adsorption characteristics of cadmium ions on modified steel slag [J]. Environmental Science and Technology, 2015, 38(8): 228-233.
- [26] 来雪慧, 闫彩, 任晓莉, 等. 蒙脱石-钢渣复合吸附颗粒对水中 Cd²⁺ 的吸附及其它离子的影响研究 [J]. 中北大学学报(自然科学版), 2018, 39(5): 566-571+585.
- LAI X H, YAN C, REN X L, et al. Effect of montmorillonite and steel slag composite adsorption particles on Cd²⁺ and other ions in water [J]. Journal of North China University (Natural Science edition), 2018, 39(5): 566-571+585.
- [27] 闫萌萌, 黄永炳, 牛晨雨, 等. 微生物改性钢渣去除废水中砷(III)的性能研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2017, 39(4): 69-74+88.
- YAN M M, HUANG Y B, NIU C Y, et al. Microbial modified steel slag to remove arsenic (III) in waste water performance study [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2017, 39(4): 69-74+88.

(下转 7 页)

Chinese Journal of Nonferrous Metals,2013,(8):2274-2283.

[35] 冯其明,周清波,张国范,等.六偏磷酸钠对方解石的抑制机理[J].中国有色金属学报,2011,21(2):436-440.

FENG Q M, ZHOU Q B, ZHANG G F, et al. Inhibition mechanism of sodium hexametaphosphate on calcite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2011,21(2):436-440.

[36] 罗溪梅,童雄,王莹.萤石浮选药剂的研究状况[J].湿法冶金,2009(3):146-153.

LUO X M, TONG X, WANG Y. Research status on flotation reagents for fluorite ore[J].Hydrometallurgy of China,2009(3):146-153.

Research Progress and Prospect of Flotation of Associated Fluorite Minerals

Zeng Xiaobo^{1,2}, Yin Wanzhong¹

(1.School of Resources and Civil Engineering, Northeast University, Shenyang, Liaoning, China; 2.Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Fluorite deposits can be divided into single type deposits and associated fluorite deposits. For a long time, the development and utilization of fluorite resources in China is mainly a single type of fluorite resources, which is now in short supply. The fluorite content in the associated fluorite resources is low and the properties are complex. In addition to quartz, the main gangue minerals also contain alkaline earth metal salt minerals such as calcite, celestite and barite. Their surface cation sites are calcium ion, strontium ion, barium ion, and their crystal properties, physical and chemical properties are similar. Therefore, it is difficult to separate fluorite from these minerals due to mutual interference in the flotation process. In this paper, the research progress of flotation inhibitors, collectors and flotation theory of concomitant fluorite minerals in recent years is summarized. At the same time, the existing technical difficulties and development trend are introduced, hoping to provide reference for the comprehensive utilization of this kind of resources.

Keywords: Fluorite; Calcite; Barite; Celestite; Flotation

////////////////////////////////////
(上接 13 页)

Research Status of Heavy Metal Ions Adsorption by Modified Steel Slag

Yan Yingshi¹, Li Yufeng^{1,2}, Zhao Libing^{1,2}

(1.School of Mining Engineering, North China University of Technology, Tangshan, Hebei, China; 2. Hebei Key Laboratory of Mining Development and Safety Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: At present, the main modification methods of steel slag are inorganic modification, high temperature activation modification and composite modification. By analyzing the mechanism of heavy metal ions adsorption on steel slag in wastewater, it is concluded that the modification methods of steel slag are mainly through enhancing the physical adsorption and electrostatic attraction on steel slag. The present situation, existing problems and future development direction of modified steel slag used in water treatment are described in this paper.

Keywords: Steel slag; Modification; Adsorption; Heavy metal ions