

油泥热解渣对铅渣中 As、Zn、Pb 和 Cd 的同步稳定化

杨慧芬¹, 郭松¹, 张军军^{2,3}, 孙启伟¹, 周轶臣¹, 李萱¹, 赵彤¹

(1. 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083; 2. 中国地质大学(北京)研究生院, 北京, 100083; 3. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 针对云南省个旧市泗水庄片区铅冶炼渣 As、Zn、Pb 和 Cd 等重金属污染的问题, 利用油泥热解渣对其进行稳定化处理以降低这些重金属的浸出毒性。热解渣是一种含有大量纳米 FeS、Fe_{1-x}S、CaS 等的炭质复合材料, 具有稳定化铅渣中重金属的潜能。研究表明, 铅渣中的重金属 As、Zn、Pb 和 Cd 可高效、同步吸附在热解渣表面, 降低铅渣中这些重金属的浸出毒性。当热解渣用量为 4%、液固比为 10:100 时, 铅渣中 As、Zn、Pb 和 Cd 的浸出浓度可从 0.7202、3.5120、0.3800 和 0.0456 mg/L 分别降低至 0.0714、0.1668、0.0262 和 0.0038 mg/L, 低于地表水环境质量标准 (GB 3838—2002) 中 IV 级限值。铅渣中 As、Zn、Pb 和 Cd 浸出浓度的降低是因为铅渣中的 As 与热解渣表面的 Ca²⁺、Fe²⁺ 反应就地生成了稳定的磷酸钙和磷酸亚铁, 铅渣中 Zn²⁺、Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 与热解渣表面的 S²⁻ 反应就地生成了稳定的 ZnS、PbS 和 CdS, 从而提高了铅渣中 As、Zn、Pb 和 Cd 的稳定性。

关键词: 油泥热解渣; 铅渣; 重金属; 浸出毒性; 稳定化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.011

中图分类号: TD952; X751 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 05-0058-07

传统的鼓风炉粗铅冶炼工艺过程产生大量粗铅还原炼渣、粗精炼浮渣和其他金属类型的废渣^[1], 称为铅渣。目前, 这类渣除极少量得到资源化利用外^[2], 多数仍采用露天堆置方式处置, 致使铅渣中含铅、锌、砷、镉、铬、镍等重金属的不稳定矿物, 受雨水淋溶浸出其中重金属, 造成周边水土的重金属污染^[3-4]。因此, 铅渣的安全处置已得到了人们广泛的关注。

铅渣的安全处置与其他重金属废渣的安全处置一样, 先进行固化/稳定化处理再进行安全填埋处置的方式已成为未来铅冶炼渣无害化的重要途径。固化/稳定化处理的关键是固化/稳定化材料, 然而目前针对铅渣的固化/稳定化材料的研究和应用甚少。所使用的固化材料多数是具备一定胶凝性的水泥、地聚合物、碱活化材料等。通过固化材料的固化处理, 将散状的铅渣转化成具有一定抗压强度的密实固化体, 从而降低其中重金属的

淋溶浸出。但此法材料用量大、增容比高、处置成本大, 也不利于固化体中有价组分的再次利用^[5]。而稳定化处理是利用稳定化材料, 通过吸附、络合、沉淀等作用使渣中不稳定的重金属矿物转化为溶度积低的难溶矿物, 降低重金属的淋溶浸出。目前所用的稳定化材料主要有微生物类、有机类和无机类。微生物类, 如硫酸盐还原菌^[6]能使得渣中重金属转化成稳定的金属硫化物, 但微生物的筛选与驯化耗时长、效率低。有机类, 如 EDTA 和壳聚糖等能使渣中重金属与有机物中配位的基团反应形成稳定的螯合物^[7]。无机类, 因环境友好性高、原料来源广、成本低而得到广泛的关注。但目前研究的无机类材料多数对阳离子类型的重金属 (如 Zn、Pb 和 Cd) 有较好的稳定化效果, 对阴离子型重金属如 As 的稳定化效果较差。一些含铁的无机类材料, 如 FeSO₄^[8] 和 FeCl₂^[9] 等被证实能与 As 生成溶度积低的臭葱石而稳定化,

收稿日期: 2022-05-10

基金项目: 国家重点研发计划项目课题 (2019YFC1803503)

作者简介: 杨慧芬 (1964-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为冶金工程及冶金固废综合回收利用。

但无法同步稳定化阳离子类型的重金属；一些含钙材料，如CaO^[7]和碱性氧炉渣^[10]等能高效稳定化阳离子类型的重金属，却难以同步稳定化As。而铅渣中不仅含有阳离子类型的重金属，也含有阴离子类型的As，因此能够同时实现铅渣中As及阳离子类型重金属稳定化的材料亟待开发。

罐底油泥是一种来自石化行业储油罐的固体废物，我国每年排放量超过500万t。目前，罐底油泥的利用主要是利用热解法回收其中的油品，但热解过程产生的热解渣，目前仍以处置方式处理。前期研究已经表明，罐底油泥热解渣是一种具有多孔结构、且主要成分是硫化物的废渣，不仅能高效去除水中的CrO₄²⁻、PO₄³⁻、F⁻阴离子，也能高效去除水中Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺阳离子^[11]。鉴于此，本研究以罐底油泥热解渣为重金属稳定化材料，评价其对铅渣中多种重金属As、Zn、Pb和Cd的同步稳定化效果和机理，实现以废治废。

1 材料和方法

1.1 原材料

铅渣取自云南省个旧市鸡街镇东北方向的洒水庄，为铅鼓风炉渣。取回的铅渣经风干、破碎、筛分至-2 mm，混匀后装袋备用。油泥热解渣为利用燕山石化罐底油泥在实验室自制而成。

油泥热解渣在管式炉中利用热解法制备，在氮气保护下进行。制备条件：在氮气流量100 mL/min的条件下以5℃/min升温至750℃后热解75 min^[12]。

1.2 实验方法

称取50 g铅渣，加入一定占比的油泥热解渣，搅拌混匀后装入200 mL聚乙烯罐中。再加入一定去离子水，继续搅拌混匀，放入湿度为

78%、温度为20℃的养护箱中稳定化反应10 d，取出，分析铅渣中重金属的浸出浓度。根据公式（1）计算铅渣中重金属的稳定化率。

$$S_i = \frac{L_0 - L_i}{L_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中， S_i 为重金属稳定化率，%； L_0 、 L_i 分别为铅渣稳定化前后，其中重金属浸出浓度，mg/L。

铅渣中重金属的稳定化效果同时用重金属浸出毒性和稳定化率评价。浸出毒性越低、稳定化率越高，表示稳定化效果越好。

1.3 分析方法

采用《固体废物22种金属元素的测定电感耦合等离子发射光谱法》（HJ 781—2016）分析铅渣中Zn、Pb和Cd含量，采用《固体废物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法》测定渣中As的含量。pH值采用《NY-T 1377—2007 土壤pH的测定》。重金属浸出毒性采用《硫酸硝酸法》（HJ/T 299—2007），As形态分析采用Wenzel法，Zn、Cd和Pb的形态分析采用改进的BCR法（GBT 25282—2010）。所有重金属浓度均采用电感耦合等离子发射质谱仪（ICP-MS Perkin Elmer Nexion 300）检测三次以确保准确性。

利用X射线衍射仪（XRD Rigaku-TTR3）和自动矿物参数分析系统（MLA-250）分别分析油泥热解渣、铅渣的矿物组成。

2 结果与讨论

2.1 原料组成与性能分析

2.1.1 铅渣的组成与污染特性

铅渣中污染重金属种类、含量及污染特性见表1。

表1 铅渣中重金属的种类、含量及污染特性
Table 1 Types, contents and pollution characteristics of heavy metals in lead slag

名称	As	Zn	Pb	Cu	Cd	pH值
铅渣中重金属总量/(mg·kg ⁻¹)	2743.00	40603.41	17383.20	2275.90	16.58	7.50
硫酸硝酸法浸出浓度/(mg·L ⁻¹)	0.720	3.512	0.380	0.783	0.046	7.35
地表Ⅳ类水质浓度限值/(mg·L ⁻¹)	0.100	2.000	0.050	1.000	0.005	6~9

可见，铅渣的pH值为7.50，为中等偏碱的废渣。铅渣中，总量较高的Zn、Pb，具备一定资源回收价值^[13]，其次是As、Cu，也含有少量的Cd。参照《云南省地表水水环境功能区划分》，其临近渣场的乍甸河河水为工业用水，因此其中

重金属浸出浓度应低于（GB 3838—2002）地表水环境质量标准Ⅳ类水标准要求，铅渣中As、Zn、Pb和Cd浸出浓度高于标准限值，而Cu的浸出浓度低于标准要求。因此，后续重点研究超标重金属As、Zn、Pb、Cd的稳定化。

为了知晓各重金属的赋存状态,为稳定化机理分析提供依据,采用 MLA 对铅渣中重金属进行工艺矿物学研究,结果见表 2。

可见,铅渣中 As 主要存在于砷菱铅矾、砷菱铅矾、毒砂和砷铅铁矿四种矿物中,主要以五价 As 的形式存在; Pb 主要存在于铅铁矾、砷菱铅

矾、块黑铅矿和砷铅铁矿等四种矿物中,且通常与 As 共生存在; Zn 主要存在于铁闪锌矿、锌铁尖晶石和锌黄长石等三种矿物中。Cu 只在黄铜矿上发现,物相较为简单和稳定。未发现 Cd 的物相,可能是因为含量过低无法检出。部分重金属存在于不稳定的物相中,导致其浸出浓度处于较高水准。

表 2 铅渣中污染重金属矿物的种类和含量

Table 2 Types and contents of polluting heavy metal minerals in lead slag

矿物名称	分子式	比重/(g·cm ⁻³)	质量比/%
铅铁矾	PbFe ₆ [(OH) ₆ (SO ₄) ₂] ₂	3.67	0.9165
黄铜矿	CuFeS ₂	4.20	1.7189
砷菱铅矾	PbFe ₃ [(OH) ₆ SO ₄ AsO ₄]	4.15	0.9217
铁闪锌矿	Zn _{0.8} Fe _{0.2} S	4.10	0.395
毒砂	FeAsS	6.10	0.3375
块黑铅矿	PbO ₂	9.32	0.358
锌铁尖晶石	ZnFe ₂ O ₄	5.21	0.4558
砷铅铁矿	PbFe ⁽³⁺⁾ ₂ [OHAsO ₄] ₂	5.18	0.113
钼铅矿(彩钼铅矿)	Pb[MoO ₄]	6.75	0.2111
铬铁尖晶石	Fe(Al,Cr) ₂ O ₄	4.42	0.0084
锌黄长石	Ca ₂ Zn[Si ₂ O ₇]	3.40	0.0511
镍纹石	(Fe, Ni)	8.00	2.1142

2.1.2 油泥热解渣的组成与性能

油泥热解渣的主要化学元素见表 3。可见,热

解渣主要含 Fe、Ca、S 和 C 等元素,含量分别为 25.69%、9.40%、18.43% 和 22.70%。

表 3 油泥热解渣中主要元素及其含量/%

Table 3 Main elements and contents in pyrolysis residue of oily sludge

Fe	Ca	Al	Si	S	C	其他
25.69	9.40	9.52	9.06	18.43	22.70	3.20

图 1 为油泥热解渣的 XRD 分析。可见,油泥热解渣中主要矿物为 FeS, Fe_{1-x}S, CaS 等硫化物以及 CaAl₂Si₂O₈。油泥热解渣具备同步稳定化铅渣中多种重金属的潜能,材料本身为碱性物质,

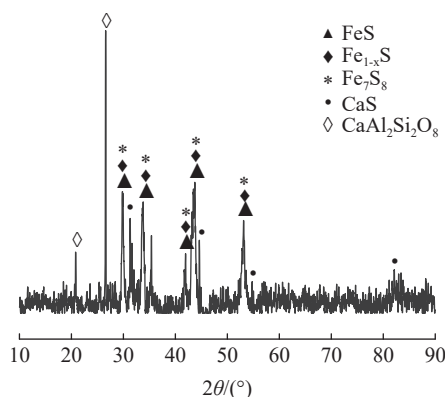


图 1 油泥热解渣的 XRD

Fig.1 XRD spectrum of pyrolysis residue of oily sludge

与水反应可提高体系的 pH 值,使得部分重金属离子生成氢氧化物沉淀。此外,电离的 Fe²⁺和 Ca²⁺可能与铅渣中不稳定的 As 生成砷-钙沉淀和砷-铁沉淀,电离出的 S²⁻可能与铅渣中不稳定的 Zn、Pb、Cd 等重金属离子生成硫化物沉淀。

2.2 铅渣中重金属的稳定化及机理

2.2.1 油泥热解渣用量对重金属稳定化的影响

热解渣投加量对铅渣中重金属稳定化和 pH 值的影响见图 2。

由图 2 可见,随着油泥热解渣投加量增加,各重金属浸出浓度呈明显降低趋势,与此同时,浸出液 pH 值逐步升高。从图 2(a)中可以看出,当油泥热解渣投加量为 4% 时,As 浸出浓度极低,仅为 0.0714 mg/L,已低于标准要求,此时 As 的稳定化率达到 90.09%。但是,当投加量继续

增加后, As的浸出浓度又略微上升, 这可能是由于体系pH值的增加, 一些碱性氢氧化物附着于铅渣表面影响了砷酸根与油泥热解渣中的 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 接触所致, 表明过高的pH值不利于砷的稳定化^[5]。此外, 也可能和油泥热解渣本身的PZC有关, 油泥热解渣的PZC为8.0, 当体系pH值越大于8.0, 油泥热解渣表面将带有更多的负电荷, 这虽有利于Zn、Pb、Cd阳离子的吸附, 却对阴离子As的吸附有所排斥, 因而降低了对As的吸附。

从图2(b)、图2(c)和图2(d)可以看出, 仅用1%低剂量的油泥热解渣便能实现Zn

浸出浓度达标, 而Pb和Cd分别需要2%和4%的材料。由图2(e)可知, 材料投加量增加, 随之体系pH值也增加, Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 可能与体系中的氢氧根离子反应生成氢氧化物, 也很可能与油泥热解渣电离出的 S^{2-} 生成硫化物沉淀。

总之, 当油泥热解渣用量为4%时, 可以使得As、Zn、Pb和Cd的浸出浓度分别降低至0.0714、0.1668、0.0175和0.0038 mg/L, 此时浸出液pH值为8.08。因此, 4%的热解渣用量是铅渣中As、Zn、Pb和Cd四种重金属同步稳定化的较佳用量。

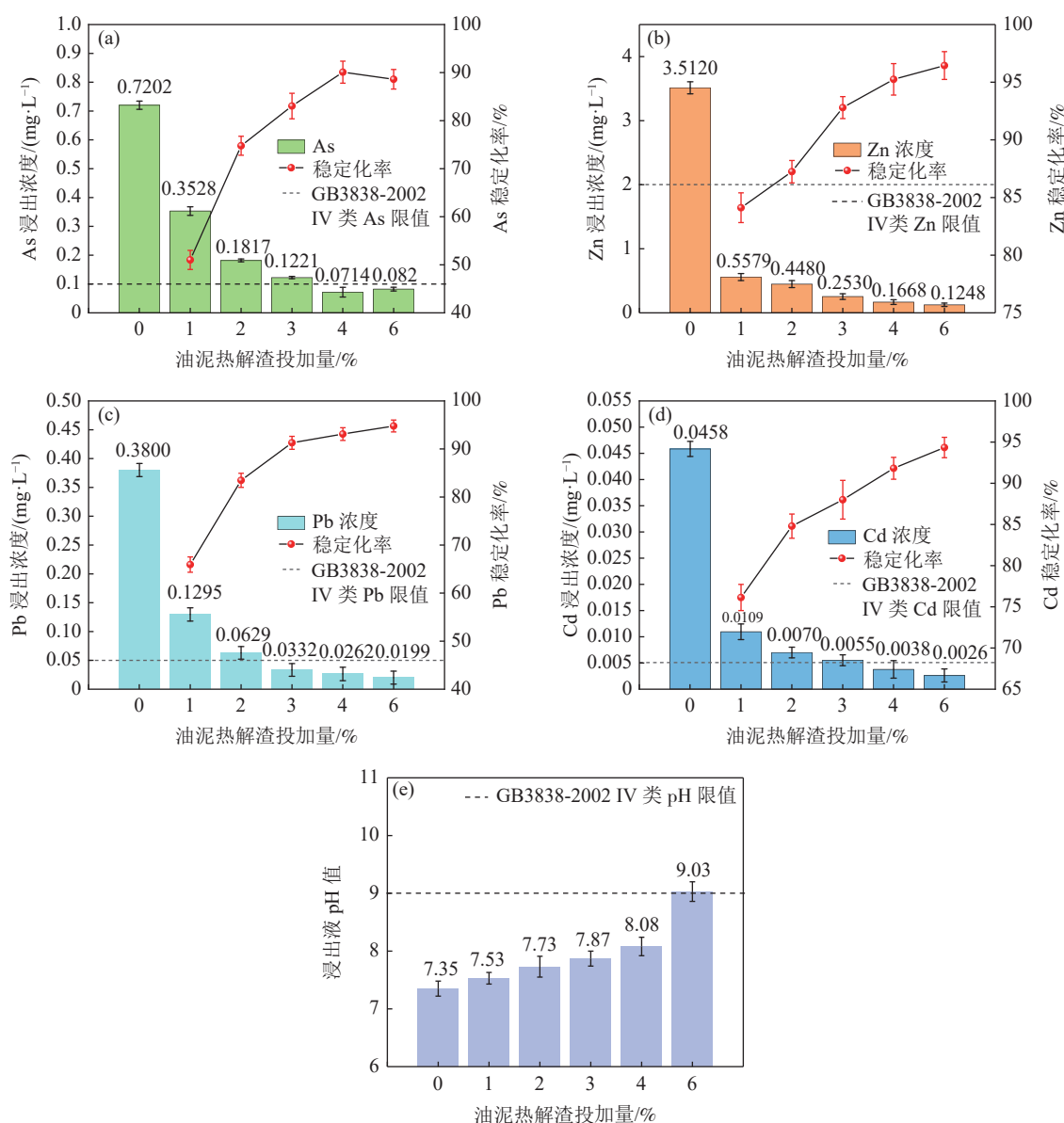


图2 油泥热解渣投加量对As(a)、Zn(b)、Pb(c)和Cd(d)的浸出毒性以及pH值(e)的影响
Fig.2 Effect of pyrolysis residue dosage on leaching toxicity of As(a), Zn(b), Pb(c) and Cd(d) and pH value(e)

2.2.2 液固比对重金属稳定化的影响

油泥热解渣稳定化体系中液固比对铅渣中重金属稳定化和 pH 值的影响见图 3。

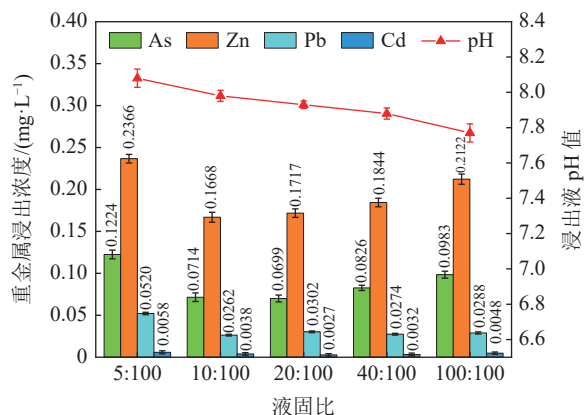
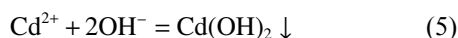


图 3 液固比对铅渣中 As、Zn、Pb 和 Cd 浸出毒性的影响

Fig.3 Effect of liquid-solid ratio on leaching toxicity of As, Zn, Pb and Cd

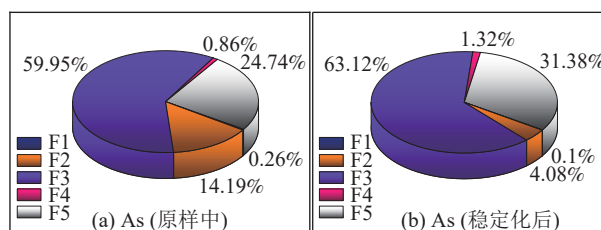
可见, 液固比过大或过小对 As、Zn、Pb 和 Cd 的同步稳定化均有不利影响。当液固比为 5:100 时, As、Pb 和 Cd 的浸出浓度分别高达 0.1224、0.0520 和 0.0058 mg/L, 均未达标准要求。这很可能是因为水量太少, 油泥热解渣内有效组分不能与铅渣中重金属充分反应; 当液固比在 10:100 至 20:100 之间, 对四种重金属离子的浸出毒性影响不大; 当液固比超过 20:100 时, 四种重金属离子浸出浓度开始回升。液固比增加, 导致体系 pH 值缓慢下降, S^{2-} 水解加剧 (反应式 2), 使得一些原本能够以氢氧化物方式沉淀的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 游离 (反应式 3~5)。此外, 对于 As 而言, 当液固比过大时, 带入体系中的 CO_2 增加, 会导致体系内更多的碳酸根与 Ca^{2+} 生成沉淀进而影响 As 的稳定化效应。综上所述, 10:100 至 20:100 是比较合适的液固比。考虑到用水成本, 选择 10:100 为油泥热解渣同步稳定化铅渣中重金属的较佳液固比。



2.2.3 铅渣中 As、Zn、Pb 和 Cd 的形态分析

为了揭示油泥热解渣对铅渣中 As、Zn、Pb 和 Cd 的稳定化机理, 使用重金属形态分析法对未经过处理和稳定化 10 d 的铅渣分别进行了分析, 结果见图 4、5。

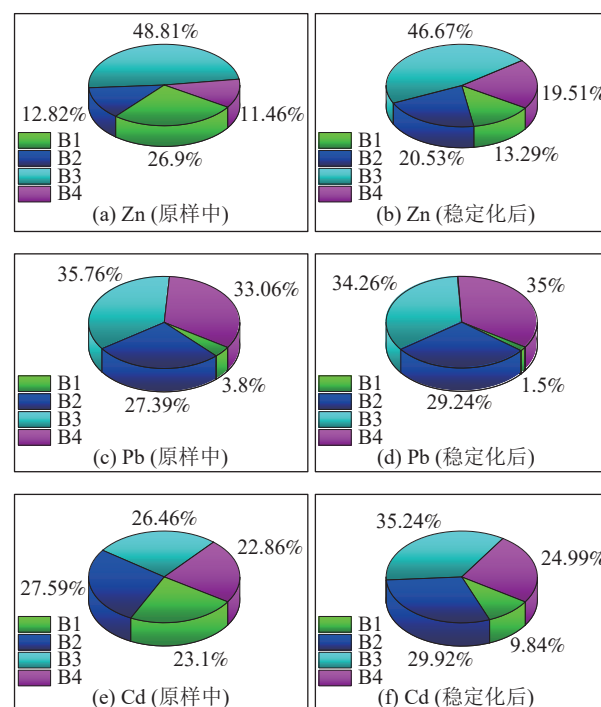
由图 4 可见, 稳定化后, As 的两种吸附态 (F1+F2) 总含量明显降低, 由原来的 14.45% 降低至 4.18%, 单 F1 的总量也从 0.26% 降低至 0.10%, 有不少研究者将 F1+F2 的总量或者单 F1 的总量作为 As 的有效态含量^[8], 这意味着油泥热解渣的稳定化作用能使铅渣中 As 的有效态含量显著降低。与此用时, 铁结合态和残渣态的含量有所升高, 这可能是铅渣中 $HAsO_4^{2-}$ 和油泥热解渣电离的 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 等阳离子发生沉淀反应 (反应式 6~7), 将较不稳定的吸附态的 As 转化为铁铝结合态和残渣态的 As, 使 As 更加稳定。



(F1 非特异性吸附态; F2 特异性吸附态; F3 无定形铁铝结合态; F4 晶质铁铝结合态; F5 残渣态)

图 4 稳定化前后铅渣中 As 的形态变化

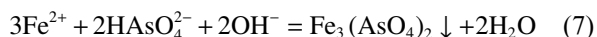
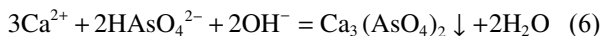
Fig.4 Changes of As speciations in lead slag before and after stabilization



(B1 酸可提取态; B2 可氧化态; B3 可还原态; B4 残渣态)

图 5 稳定化前后铅渣中 Zn、Pb 和 Cd 的各形态变化

Fig.5 Changes of speciations of Zn, Cd and Pb in lead slag before and after stabilization



由图5可见, 经过油泥热解渣稳定化后, 铅渣中Zn、Pb和Cd的形态均发生了一定的变化。其中酸可溶态Zn、Pb和Cd的含量显著降低, 分别从26.90%、3.80%和13.80%降低至13.29%、1.50%和9.84%, 这和前面浸出浓度的显著降低相关联。此外, 由于ZnS、PbS和CdS的溶度积分别为 2.93×10^{-25} 、 3.4×10^{-28} 和 8.0×10^{-27} 均显著小于Zn(OH)₂、Pb(OH)₂和Cd(OH)₂对应的溶度积 1.2×10^{-17} 、 1.2×10^{-15} 和 5.27×10^{-15} , 因此油泥热解渣电离出的S²⁻易与Zn²⁺、Pb²⁺和Cd²⁺发生反应(反应式8~10)。这意味着生成氢氧化物等易溶沉淀并不是油泥热解渣使铅渣中重金属稳定化的主要原因。与此同时, 可氧化态和残渣态的含量均显著升高, 验证了前述猜想, 这与具备可氧化性的ZnS、PbS和CdS的生成以及逐步矿化成闪锌矿、硫镉矿和方铅矿有直接关系。



3 结 论

(1) 铅渣中As、Zn、Pb和Cd的浸出毒性均较大, 其浸出浓度超过地表水环境质量标准(GB 3838—2002) IV类水限值浓度。油泥热解渣中含有大量铁硫化物和CaS, 具有稳定化铅渣中重金属的潜能。

(2) 油泥热解渣能同步稳定化铅渣中的As、Zn、Pb和Cd。当油泥热解渣用量为4%、液固比为10:100时, 经10 d的稳定化处理, 铅渣中As、Zn、Pb和Cd的浸出浓度可分别从0.7202、3.5120、0.3800、0.046 mg/L降低至0.0714、0.1668、0.0262、0.0038 mg/L, 均达标。此外, As的两种吸附态和Zn、Pb、Cd的酸可提取态含量显著降低, 这与浸出毒性降低关联性大。

(3) 油泥热解渣主要通过CaS、FeS等硫化物与铅渣中不稳定的重金属在液固比合适时发生沉淀反应, 实现重金属的稳定化。

(4) 罐底油泥热解渣被证明是一种能同步稳定化阴离子As和阳离子Zn、Pb和Cd的高效、

低成本的材料, 这为罐底油泥热解渣的高附加值利用提供了一条途径。

参考文献:

- [1] 赵成, 朱军, 王正民, 等. 重要有色金属冶炼废渣的特征及处理技术[J]. 矿产综合利用, 2019(6):1-6.
- ZHAO C, ZHU J, WANG Z M, et al. Characteristics and treatment technology of non-ferrous heavy metal smelting slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):1-6.
- [2] 朱军, 李维亮, 刘曼博, 等. 锌湿法冶炼渣的污染物分析及综合利用技术[J]. 矿产综合利用, 2020(4):59-65.
- ZHU J, LI W L, LIU M B, et al. Analysis of contaminants and comprehensive utilization technology of zinc hydrometallurgical slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):59-65.
- [3] 赖明亮, 夏丹. 陕西某锌冶炼厂锌冶炼渣综合利用[J]. 矿产综合利用, 2020(4):147-151.
- GOU M L, XIA D. Study on comprehensive utilization of zinc smelting slag in a zinc smelter in Shaanxi province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):147-151.
- [4] 顾丝雨, 刘维, 韩俊伟, 等. 含锌冶炼渣综合利用现状及发展趋势[J/OL]. 矿产综合利用: 1-12 2-05-09]. GU S Y, LIU W, HAN J W, et al. Current situation and development trend of comprehensive utilization of zinc smelting slag[J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources: 1-12[2022-05-09].
- [5] 陈灿, 谢伟强, 李小明, 等. 水泥、粉煤灰及生石灰固化/稳定处理铅锌废渣. 环境化学, 2015, 34(8): 1553-1560.
- CHEN C, XIE W Q, LI X M, et al. Solidification/stabilization of Pb and Zn in tailing waste using cement, fly ash and quick lime[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(8): 1553-1560.
- [6] 闫潇, 刘兴宇, 张明江, 等. 分离自活性污泥的硫酸盐还原菌用于铅锌冶炼渣重金属污染修复[J]. 微生物学通报, 2019, 46(8):1907-1916.
- YAN X, LIU X Y, ZHANG M J, et al. Remediation of heavy metal pollution by sulfate reducing bacteria (SRB) isolated from activated sludge in lead-zinc smelter slag[J]. Microbiology China, 2019, 46(8):1907-1916.
- [7] 于冰冰, 颜湘华, 王兴润, 等. 不同材料对铅锌冶炼渣中Zn、Cd和As的稳定化效应[J]. 环境工程, 2020, 38(8):8.
- YU B B, YAN X H, WANG X R, et al. Effect of different immobilizing materials on Zn, Cd and As in lead-zinc smelting

slags[J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(8):8.

[8] LI E, YANG T, WANG Q, et al. Long-term stability of arsenic calcium residue (ACR) treated with FeSO_4 and H_2SO_4 : Function of H^+ and $\text{Fe}(\text{II})$ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420:126549.

[9] LIN Y, WU B, PING N, et al. Stabilization of arsenic in waste slag using FeCl_2 or FeCl_3 stabilizer[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(87):54956-54963.

[10] Kim S H, Jeong S, Chung H, et al. Stabilization mechanism of arsenic in mine waste using basic oxygen furnace slag: The role of water contents on stabilization efficiency[J]. *Chemosphere*, 2018, 208:916-921.

[11] ZHANG G, YANG H F, LI Z, et al. Comparative investigation on removal of thallium(I) from wastewater using low-grade pyrolusite and pyrolysis residue derived from

oily sludge: Performance, mechanism and application[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2022, 16:100713.

[12] 杨慧芬, 李真, 付鹏, 等. 罐底油泥热解产物高附加值利用途径[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(2):717-726.

YANG H F, LI Z, FU P, et al. High value-added utilization approach of pyrolysis products generated by tank bottom oily sludge[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(2):717-726.

[13] 赵瑜, 谢贤, 童雄. 基于工艺矿物学的某铅锌尾矿中资源综合回收可行性研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):154-158.

ZHAO Y, XIE X, TONG X. Feasibility study on multipurpose recovery of resource in lead and zinc tailings based on process mineralogy[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):154-158.

Simultaneous Stabilization of As, Zn, Pb and Cd in Lead Slag by Pyrolysis Residue of Oily Sludge

Yang Huifen¹, Guo Song¹, Zhang Junjun^{2,3}, Sun Qiwei¹, Zhou Yichen¹, Li Xuan¹, Zhao Tong¹
(1.School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China;
2.Graduate School of China University of Geosciences (Beijing), Beijing, China; 3.Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: To address the problem of heavy metal contamination of lead smelting slag such as As, Zn, Pb and Cd in the Sishuizhuang area of Gejiu City, Yunnan Province, oily sludge pyrolysis residue was used to stabilize them to reduce the leaching toxicity of these heavy metals. The pyrolysis residue is a carbonaceous composite containing a large amount of nano- FeS , Fe_{1-x}S , CaS , etc., which has the potential to stabilize the heavy metals in lead slag. It was shown that heavy metals As, Zn, Pb and Cd in lead slag could be efficiently and synchronously adsorbed on the surface of pyrolysis residue, reducing the leaching toxicity of these heavy metals in lead slag. When the weight ratio of pyrolysis residue is 4% and liquid-solid ratio is 10:100, the leaching concentrations of As, Zn, Pb and Cd in the lead slag can be reduced from 0.7202, 3.5120, 0.3800 and 0.0456 mg/L to 0.0714, 0.1668, 0.0262 and 0.0038 mg/L, respectively, which are lower than the surface water environmental quality standards (GB 3838—2002) in the IV level limit value. The reduction of leaching concentration of As, Zn, Pb and Cd in lead slag is due to the reaction of As in lead slag with Ca^{2+} and Fe^{2+} on the surface of pyrolysis slag to produce stable calcium arsenate and ferrous arsenate in situ, and the reaction of Zn^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} in lead slag with S^{2-} on the surface of pyrolysis slag to produce stable ZnS , PbS and CdS in situ, which improves the stability of As, Zn, Pb and Cd in lead slag.

Keywords: Pyrolysis residue of oily sludge; Lead slag; Heavy metals; Leaching toxicity; Stabilization