

矿物材料处理废水的研究进展

李超, 王丽萍

神华准能资源综合开发有限公司 研发中心, 内蒙古 鄂尔多斯 010300

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)01-0065-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.01.010

摘要 矿物材料对重金属离子具有吸附、离子交换和化学活性作用,可用于废水中重金属离子的处理。目前,矿物材料和以矿物为基体的高吸附性能材料在废水处理方面的研究逐渐成为热点。本文简要介绍了矿物材料的种类、组成、特点;并详细介绍了硅藻土、膨润土、伊利石、凹凸棒石、沸石等非金属矿物材料和锰矿、铁矿等金属矿物材料在处理废水方面的应用。最后对矿物改性材料在废水应用方面存在的技术问题进行了讨论,并对其应用前景进行了展望。

关键词 矿物材料;硅藻土;膨润土;废水处理

1 引言

矿物材料是指天然产出的具有一种或几种可利用的物理化学性能或经过加工后达到以上条件的矿物,包含天然的金属矿物(铝土矿、铁矿、铅锌矿、锰矿、镍矿和铜矿等)、非金属矿物^[1](高岭土、石英、蒙脱石、累托石、海泡石、沸石、硅灰石和电气石等)和人工合成矿物(人造水晶、人造金刚石和人造宝石)等。矿物材料具有多用途、多样性、储量大、价格低廉、替代性强、应用领域广等特点。

随着我国工业化进程的不断推进,在矿产开采、加工及生产高附加值产品方面的进度不断增快,生产过程中伴随而来的大量矿山废水、工厂废液和工业废弃物等问题逐渐凸显。随着环境保护条例的要求程度更加严格,即三废(废渣、废水、废气)的外排标准更为苛刻,这对现有矿山废水处理方技术提出更高的要求 and 标准。矿山废水是在矿山开发过程中产生的各种废水的总称,依据矿物组成不同而存在显著差别,主要由采矿废水、选矿废水、天然溶滤水、矿渣堆积场浸出水和废渣堤堰的溢流水组成。矿山废水具有排放量大、固体悬浮物含量高、重金属离子种类多和有机物含量高等特点。

目前,我国在矿山废水处理率仅为70%左右^[2],

仍存在部分矿山废水直接外排的问题。不仅导致矿山废水中的大量有机物和重金属离子对周围环境中的水质和土壤造成严重破坏和污染,而且对当地人们的生存环境造成严重威胁。针对上述严峻问题,我国的科研人员对矿山废水处理及循环利用技术做了大量的科学试验研究和工程化实践探索,均取得较好的研究成果。我国一些大型企业也积极引进国外先进水处理技术,如电渗析、离子交换、离子浮选等新方法处理选矿废水,但选矿废水循环回用率能达到90%的企业很少^[2],实现废水零排放的企业更是凤毛麟角。对于规模较小的矿山企业来说,这些先进的废水处理技术在推广方面存在生产成本高的问题,因而引进先进的废水处理技术存在较大难度,造成了目前现有小型矿山企业废水处理技术普遍落后和矿山废水排量偏大等问题。

针对小型矿山企业存在的废水处理问题,我国科研人员进行了积极努力与探索,不仅在消化国外先进废水处理技术实现国产化方面也开展了大量的科学研究工作;还在寻求新方法和新技术开发方面取得了长足进步。目前,在新技术与新方法的探索过程中,以天然矿物为原料开发的改性吸附剂和利用新技术合成的高性能矿物基体吸附剂在废水处理方面的研究成为热点,科研人员依据矿物本身的表面效应(吸

收稿日期:2019-10-25

基金项目:国家科技部“十二五”科技计划支撑项目(2011BAA04B05)

作者简介:李超(1983-),男,内蒙古赤峰市人,博士,高级工程师,主要从事粉煤灰综合利用。

通信作者:王丽萍(1984-),女,山东青岛人,博士,高级工程师,主要从事粉煤灰综合利用。

附性)、孔道效应、离子交换效应、溶解效应、结晶效应和水合效应等不同特性而进行相应矿物改性处理,进而获得性能优良的吸附剂材料。通常来说,矿物改性技术主要分为物理和化学改性2种。其中,物理方法主要有表面涂覆、润湿浸渍和热处理等技术;化学方法主要有表面包覆、离子交换、偶联剂处理等技术。常见的矿物改性技术主要有:热改性、无机改性(酸改性、碱改性、酸/碱改性、盐改性)、有机改性和复合改性等技术。

本文简要介绍了矿物材料的种类、组成和性质,并以矿物材料的分类为主线,详细介绍矿物材料及改性矿物材料在废水处理方面的研究进展,期待为后续矿物改性材料在矿山废水处理领域的工业化应用起到理论支撑作用,也为中、小型矿山企业中废水处理技术的快速推广起到借鉴作用。

2 矿物材料处理废水的研究进展

2.1 非金属矿物材料

2.1.1 硅藻土

硅藻土是生活在海洋或湖泊中生长的硅藻类的残骸在水底沉积,经多年成岩作用而形成的具有多孔性生物硅质沉积岩。硅藻土的主要成分为非晶质的 SiO_2 ,含量占80%~90%;还含有少量的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 和有机质^[3-4],依据其内部有机质和杂质含量不同而呈现不同颜色,如白色、浅灰褐色、黄色和黑色等;具有孔结构独特,比表面积大,孔隙率高、易破碎和比重小等特点。硅藻土表面或内部存在大量硅羟基和氢键,水溶液中可解离氢离子使得本身呈现一定的电负性,可广泛用于矿山废水中的阳离子的去除以及废水中色度的脱除,即使溶液中带正电胶体或悬浊液的脱稳^[5]。硅藻土经过焙烧、酸化等改性技术处理获得改性硅藻土及硅藻土基复合材料具备较大的吸附容量,可在胶体脱稳、染料脱色(亚甲基蓝)、有机物去除(苯胺)及对重金属 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Co^{2+} 和 Sr^{2+} 离子吸附效果较好。

杨岚鹏等^[6]采用静态吸附试验,并详细考察了硅藻土对模拟废液中 Cr^{6+} 离子的吸附性能。试验结果表明:当溶液中 Cr^{6+} 离子初始浓度为1 000 mg/L、硅藻土的投加量(固/液-质量比)为4%、反应温度为25℃、反应时间为2 h、机械搅拌转速为150 r·min⁻¹时;硅藻土的最大吸附量达到6.32 mg·g⁻¹;溶液中 Cr^{6+} 离子的等温吸附反应符合Freundlich模型,其动力学符合伪二级动力学方程,属于自发的、吸热的反应。

马书翠^[7]等人采用有机改性和磁化改性技术对

天然硅藻土进行改性,并考察了新型复合材料(Dia-SH- Fe_3O_4)对水中 Pb^{2+} 离子的吸附性能。试验结果表明:巯基硅烷偶联剂在硅藻土表面获得均匀分散,且通过Fe-S键将 Fe_3O_4 纳米粒嫁接在的硅藻土表面,该材料具有选择性吸附和快速磁分离的双功能;当废水溶液中 Pb^{2+} 离子初始浓度为20 mg/L、溶液pH值为6.5、吸附时间为1 h时,新型复合材料的最大吸附量为6.97 mg/g。

2.1.2 膨润土

膨润土是以蒙脱石为主要成分的一类黏土矿物,含有少量石英、伊利石和高岭土;其化学式为 $\text{Na}_{0.7}(\text{Al}_{3.3}\text{Mg}_{0.7})\text{Si}_8\text{O}_2(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其基本结构为两层硅氧(Si-O)四面体中间夹一层铝氧(Al-O)八面体,属2:1型层状结构的铝硅酸盐^[8];具有表面积较大、良好的吸水膨胀性、粘结性、催化活性和阳离子交换性等性能,被广泛应用于石油化工、环保、钻探、冶金、轻工和建筑等领域,被称为“万能黏土”。膨润土经过无机改性(碳酸钠、 KH_2PO_4 、酸改性、 Na_2S 和氧化锰)可有效降低废水的COD、细菌及重金属 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{2+} 和 Cd^{2+} 离子;而膨润土经有机改性(如,烷基溴化胺、壳聚糖和黄原酸)可有效吸附废水中的酚类、染料甲基橙、亚甲基蓝和茜素红的脱色及磷的脱除。

Nassem等^[9]以天然提纯膨润土为原料,考察其在各种溶液(水、硝酸、盐酸、高氯酸)中 Pb^{2+} 离子的去除效果。试验结果表明:当初始反应条件,投料量(固/液质量比)为0.5%、反应温度为25℃、反应时间为10 min时,该提纯膨润土对四种溶液 Pb^{2+} 的去除率分别为98%、78%、86%和79%;吸附水中 Pb^{2+} 离子反应符合Langmuir吸附模型,而且属于自发式、吸热反应。

袁檬^[10]等人采用无机盐氯化钙、硫酸镁对膨润土分别改性,并考察了改性膨润土材料对氨氮废水和含磷废水的去除效果。试验结果表明:当改性剂氯化钙浓度为0.1 mol/L、废水中氨氮、磷初始浓度为1.0 mol/L、吸附时间为40 min时,与膨润土原料相比,氯化钙活化膨润土材料的废水中氨氮去除率和磷去除率分别由90%和59.2%提升至96.8%和73.5%,吸附效果显著提高。

孙洪良^[11]等人采用有机试剂十六烷基三甲基溴化铵(CYMA)和乙二胺四乙酸二钠(EDTA)对膨润土(bent)进行改性,并考察了该新型复合材料(CTMA-EDTA-Pent)对重金属离子(Cu^{2+})及有机物(硝基苯酚)的去除性能。试验结果表明:尽管与膨润土相比,新型复合材料的比表面积显著减小,由58.54 m²/g降至3.83 m²/g;但是重金属铜离子吸附量由187.2

mmol/kg 增加至 202.8 mmol/kg;同时,有机物的吸附能力也显著增强。更重要的是有机改性膨润土的吸附机理发生明显转变:其中,重金属离子的吸附机理由原来的离子交换机理转变为功能基团的络合机理;而有机物的吸附则依据有机物在改性复合材料中的长碳链烷基的溶解度。

2.1.3 伊利石

伊利石化学式为 $K_{1.2}Al_4(Si_{6.8}, Al_{1.2})O_{20}(OH)_4$, 属 2:1 型二八面体层状结构^[12], 单斜晶系, 摩斯硬度为 1~2, 密度为 $2.5 \sim 2.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 不具备热膨胀性, 可塑性差。伊利石存在杂质, 如绿泥石、褐铁矿和氧化钛等成分而呈现不同颜色, 如灰白、灰绿、灰黑和黄绿色;伊利石主要用于橡塑及陶瓷填料、农作物肥料、吸附材料、高附加值产品(分子筛)、化妆品添加剂、废水处理和生物学等领域。我国伊利石主要分布在四川、浙江、河南、甘肃、内蒙古和新疆等地, 河南平顶山被称为伊利石之都, 储量高达 1.3 亿 t。

何宏平^[13]等以伊利石为吸附剂, 并考察了伊利石对废水中 Cu、Zn、Cr、Cd 和 Pb 5 种重金属离子的去除效果。试验结果表明:当溶液初始浓度为 4 mg/L、反应温度为 23 ℃、反应时间为 6 h 时, 伊利石对 5 种重金属离子均有较好的吸附效果;而且随着溶液体积的增加, 伊利石对重金属离子的吸附容量顺序为 $Cr > Zn > Cd > Cu > Pb$ 元素, 主要归因于水化金属离子的半径大小及水化热的高低, 水化离子半径越小, 水化热越低越容易被吸附。

2.1.4 凹凸棒土

凹凸棒土又称坡缕石、白土、山软木、漂白土等^[14], 是含水富镁的链层状结构的天然硅酸盐黏土矿物, 其理想化学式为 $Mg_5(H_2O)_4[Si_4O_{10}]_2(OH)_2$, 具有 2:1 型结构。两层硅氧四面体之间夹杂一层铝氧八面体, 而在硅氧四面体条带间形成了与链平行的水分子填充通道, 这使得凹凸棒土对水分子有较强的吸附能力, 可广泛用于废水(如, 染料、悬浮物和重金属离子)处理领域。凹凸棒土经焙烧、盐酸、碱和无机盐改性后可脱除孔道结晶水、碳酸盐及杂质, 能够获得疏松多孔、孔道贯通和离子交换容量大等性能, 在废水中色度脱除、磷酸根去除、单宁酸和重金属 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 离子吸附方面效果较好。

徐朦^[15]将凹凸棒土原料制备成轻质滤料, 并考察其对 Pb^{2+} 离子的静态吸附性能。试验结果表明:当初始溶液 Pb^{2+} 离子的浓度为 150 mg/L、投料量(固/液比)为 0.05%、溶液 pH 值为 6.0、振荡速度为 150 r/min、震荡时间为 30 min 时, 凹凸棒土对 Pb^{2+} 有较好

的吸附效果;而且吸附量随着溶液 pH 值升高而增大, 最大吸附量达到 83.86 mg/g。凹凸棒土对 Pb^{2+} 离子吸附为多分子层吸附, 符合准二级动力学方程和 Freundlich 等温吸附模型。

李燕^[16]等采用热改性和碱改性复合技术对凹凸棒土进行改性, 并考察了碱改性凹凸棒土对废水中氮、磷的吸附效果。试验结果表明, 当碱改性凹凸棒土处理温度为 700 ℃、碱/土质量比为 1:1 时, 获得的碱改性凹凸棒土脱氮除磷的效果较佳;当模拟废水中氮、磷的初始浓度为 100 mg/L 和 90 mg/L、溶液 pH 值为 8.5、吸附时间为 4 h、转速为 200 r/min 时, 与未改性凹凸棒土相比, 碱改性凹凸棒土废水中的氮、磷去除率分别由 29.39% 和 9.02% 提升至 41.97% 和 62.09%, 是未改性凹凸棒土氮磷吸附能力的 1.39 和 6.74 倍。

王伟^[17]等采用盐酸活化、热活化和有机改性技术对凹凸棒土进行改性, 并考察了凹凸棒黏土聚丙烯酰胺复合材料对水中 Cu^{2+} 离子的吸附性能。试验结果表明:最佳盐酸浓度为 6.0 mol/L、焙烧温度为 200 ℃;经聚丙烯酰胺改性可获得新型复合材料, 其对水中 Cu^{2+} 的吸附过程符合二级动力学模型和等温吸附方程;最大吸附容量高达 225.71 mg/g, 经 5 次循环利用吸附量依然高达 85.64 mg/g, 该新型材料表现出良好的吸附性能和再生稳定性, 可作为潜在的处理重金属离子吸附剂。

2.1.5 沸石

沸石是一种碱金属或碱土金属离子的含水的架状结构铝硅酸盐矿物, 是由硅氧四面体和铝氧四面体通过共用氧原子连接而成的网络结构^[18]。按矿物特征分为架状、片状、纤维状及未分类四种;按孔道体系特征分为一维、二维、三维体系。其化学通式为 $AmBqO_2q \cdot nH_2O$, 式中 $A = Ca, Na, K, Ba, Sr$ 等阳离子, $B = Al$ 和 Si , q 为阳离子电价, m 为阳离子数, n 为水分子数。化学组成为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 H_2O 和碱土金属氧化物, 其中 SiO_2 和 Al_2O_3 总量约占 80%。沸石具有较大的比表面积、孔容量、电负性, 使得沸石在脱氮、除磷、脱除有机物和重金属离子等方面应用广泛;天然沸石经过改性处理, 如热处理、酸、碱、盐改性和复合改性技术使得沸石表面活性、吸附性能及离子交换性能均获得较大提升;其在工业废水(生活污水、重金属离子^[19-20])处理、海水淡化、工业废气(脱硫、脱碳、除氮及吸附氨、氮氧化物和硫化氢)和天然气净化领域应用广泛。

Minceva^[21]等人考察了天然斜发沸石对模拟液中 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 三种重金属粒子的吸附效果。试验

结果表明:天然斜发沸石对三种重金属离子均有去除效果,重金属离子的吸附选择性顺序为; $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$;且随着溶液 pH 值的升高,重金属离子的吸附机理逐渐由离子交换机理转变为离子交换与氢氧化物吸附的复合机理;该吸附反应属于自发的吸热反应,符合 langmuir 吸附模型。

王泽红等^[22]采用碱(NaOH)改性天然沸石,并考察了碱改性沸石对废水溶液中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附性能。试验结果表明:采用离子交换法可有效活化沸石,碱改性沸石能较快地吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} ,并能够达到吸附平衡;当初始溶液质量浓度为 100 mg/L 时,NaOH 改性沸石对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率可到 99%,而且溶液 pH 值越高越有利于碱改性沸石对溶液中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的吸附。

王喆^[23]等人以天然丝光沸石为原料,采用正硅酸乙酯对天然丝光沸石进行改性,并考察了改性沸石对水中重金属离子的去除效果。试验结果表明:正硅酸乙酯水解生成的 SiO_2 可与丝光沸石形成新颖的“ SiO_2 /丝光沸石”,既保留原沸石多孔结构,又在表面包覆了纳米 SiO_2 的多孔结构,使得改性沸石材料的比表面积和孔隙率显著提高;当初始水中金属离子浓度均为 10 mg/L、投料量为 0.5 g/L、2 g/L、2 g/L、5 g/L 时,水中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 离子吸附率分别高达 99.3%、97.1%、98.3% 和 97.0%。

2.1.6 高岭土

高岭土的理想化学式为 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$,通常简化为 $2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。它具有 1:1 型二八面体层状硅酸盐结构,由硅氧四面体层和铝氧八面体组成;硅氧四面体以共用顶角的方式沿着二维方向连接形成六方排列的网络层^[24]。纯净的高岭土为洁白色,颗粒细、呈松软土状,具有良好的可塑性、抗酸溶性和耐火性。天然高岭土在废水处理领域应用研究报道较少,吸附容量低;而经盐酸、碱(氢氧化钙)和盐(硫酸亚铁和氯化铁)改性高岭土能够较好地对水中色度、重金属 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 离子进行去除。

Gupta 等^[25]研究了 Ni^{2+} 离子在高岭土类黏土矿物上的吸附性能与反应机制。试验结果表明:当初始溶液中 Ni^{2+} 离子的浓度为 50 mg/L、高岭土投料量为 2 g/L、溶液 pH 值为 5.7、反应温度为 30℃ 时,吸附反应特征属于 Langmuir 吸附模型, Ni^{2+} 离子单层吸附量为 7.05 mg/g;此外,该吸附反应属于放热反应, Ni^{2+} 吸附量随溶液 pH 值升高而增大。

刘雅静^[26]等采用盐酸改性技术对高岭土进行改性,并用于含锌废水的处理。试验结果表明:当废水中 pH 值为 6~8、吸附时间为 20 min 时,与未改性高

岭土相比,盐酸改性高岭土对废水中 Zn^{2+} 离子的去除率由 36.8% 提升到 93%;此外,该吸附反应热力学数据证实,吉布斯自由能为 -12.6282 kJ/mol,属于自发的放热反应。

2.1.7 蛭石

蛭石是一种层状的铝硅酸盐黏土矿物,其化学成分为 $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。蛭石是由一层铝氧八面体与两层硅氧四面体通过共用氧原子而组成为 2:1 型层状结构^[27];具有天然、无毒、高膨胀率和层板带负电等特征^[28]。蛭石经酸处理和有机改性或新型蛭石基复合材料对废水中重金属 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 离子的吸附和磷酸根的脱除均有较好效果。

武建英^[29]等以蛭石为吸附材料,并考察其对废水中 Zn^{2+} 的吸附性能。试验结果表明:当溶液中 Zn^{2+} 的初始浓度为 40.0 mg/L、蛭石的投加量为 2 g/L、反应温度为 40℃、反应时间为 90 min、溶液的 pH 值为 4 时,废水溶液中 Zn^{2+} 去除率可达到 90%;而且吸附热力学研究结果表明,蛭石吸附 Zn^{2+} 离子的反应过程符合 Langmuir 吸附等温模型,其理论最大吸附量为 33.33 mg/g,吸附效果良好。

邓雁希^[30]等采用高温热处理技术对蛭石进行改性,并详细研究了膨胀蛭石对废水中磷酸盐的去除效果,试验结果表明:加热温度为 700℃ 时,获得的活化膨胀蛭石对废水中的磷有较好的去除效果;而与之相比,原蛭石对磷的去除效果很差。当蛭石用量为 5 g/L、模拟磷废水浓度为 10 mg/L、pH 值为 7.50~7.60、停留时间为 40 min 时,残留液浓度就能降到 0.5 mg/mL 左右,磷去除率可达 99% 以上。

顾士庆^[31]等以天然蛭石为原料,采用无机酸改性和有机改性制备出 3-氨丙基三乙氧基硅烷改性蛭石,并考察了其在水中 Pb^{2+} 离子的吸附性能。试验结果表明:盐酸改性蛭石比表面积显著增大;而且蛭石通过表面的硅羟基能够与 3-氨丙基三乙氧基硅烷连接,进而获得了具有吸附重金属离子功能的氨基基团;该新型复合材料对 Pb^{2+} 离子具有较好的选择性,饱和吸附量高达 210.86 mg/g。

2.1.8 海泡石

海泡石是一种链层状多孔富镁硅酸盐黏土矿物,其化学通式为 $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_{26}\text{H}_2\text{O}$,属斜方晶系。海泡石内部结构呈纤维状,且纤维隧道孔隙为平行状,孔隙体积占纤维总体积的 50% 以上。天然海泡石比表面积和孔容量较大,但在实际应用过程中因腔孔阻塞使得吸附效果不理想,需对海泡石进行改性处理(加热、水热化、酸处理、盐类活化和离子交换等方法)

方能够达到较好的吸附性能。

徐应明^[32]以海泡石和酸化海泡石为吸附剂,并采用等温吸附方法研究了海泡石对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 离子的吸附性能。试验结果表明:天然海泡石对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 离子有较好的吸附作用;天然海泡石对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 离子饱和和吸附量分别为 32.06、11.48 和 22.10 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,三种重金属离子吸附能力顺序为 $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$;其次,溶液 pH 值对 Pb^{2+} 离子吸附性能影响较大,归因于吸附剂表面产生沉淀现象,而且吸附等温曲线符合 Langmuir 模型。

谢夏等人^[33]采用酸碱改性技术对海泡石进行改性处理,并考察了改性海泡石对水溶液中 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子的去除效果;试验结果表明:改性海泡石的比表面积、平均孔径和孔径较改性前分别增加 66.1%、15.7% 和 34.8%。当吸附剂/ Cd^{2+} 质量比为 3:1、吸附温度为 25℃、溶液 pH 值为 7.0 时,改性海泡石对 Cd^{2+} 的吸附效果最佳,其最大饱和和吸附量高达 142.43 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 为改性前的 3.4 倍。

马烁^[34]等人采用盐类浸渍方式对海泡石进行改性,并考察了改性海泡石对重金属离子 Cd^{2+} 和 As^{3+} 的吸附效果。试验结果表明:氯化铁改性海泡石能够在其表面形成新的羟基键,当初始溶液 As^{3+} (20 mg/L) 和 Cd^{2+} (10 mg/L)、投料量(固液比)为 1:100、溶液 pH 值为 4.0 时,与天然海泡石相比,氯化铁改性海泡石对 As^{3+} 和 Cd^{2+} 离子的吸附效率分别由原来的 34% 和 55% 提高至 98% 和 95%;同时,氯化铁改性海泡石对 As^{3+} 和 Cd^{2+} 离子的最大吸附容量分别提高了 9 倍和 2.5 倍,在含有镉和砷复合污染的水体治理或土壤修复方面有较大前景。

2.1.9 粉煤灰

粉煤灰是煤粉经燃煤电厂高温燃烧后形成的类似火山灰质的固体废弃物,由飞灰和炉底灰组成,二者比例约为 3:1^[35]。粉煤灰主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 ,二者总含量约占 80% 左右,还含有少量的 MgO 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 及少量的稀有元素,如 Ga_2O_3 和 Li_2O 等^[36-37]。粉煤灰具有堆积孔结构,比表面积较大,粉煤灰内部活性点 Si、Al 能够与吸附质通过化学键结合而具有较好的吸附性能;粉煤灰经无机酸、碱改性可用于废水中磷、氨、氮、重金属镍离子的吸附;而经有机改性可用于废水中的苯酚、分散蓝和 COD 的去除、降解及脱色^[38]。

尹国勋^[39]以电厂粉煤灰为原料,并考察其对废水中 Cr^{6+} 离子吸附效果。试验结果表明:当溶液初始 Cr^{6+} 浓度 < 100 mg/L 、溶液 pH 值为 10、粉煤灰用量为 140 g/L 、吸附时间为 2 h、室温下溶液中 Cr^{6+} 的去除率

达到 72%;而且粉煤灰吸附铬离子的反应特征符合 Freundlich 等温吸附模型,以物理吸附为主,适用于低浓度含 Cr^{6+} 的废水的处理,可实现达标排放。

朱静^[40]等采用盐酸改性粉煤灰,并考察了其对于铈矿废水中铈离子和丁基黄原酸钠的去除效果。试验结果表明:当初始溶液中投料量(固液比)为 1:100 (g/mL)、溶液 pH 值为 3.0、吸附时间为 4 h 时,溶液中铈浓度由 28.611 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降到 0.05 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率达到 99.8% 以上;而溶液中丁基黄原酸钠浓度则由 0.373 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 0.02 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率达 95.0%;而且通过硫酸-硝酸浸提吸附剂废渣试验证实:其浸出毒性低于国家标准(GB 5085.3—2007)中规定的浸出毒性标准。

缙星^[41]等人以粉煤灰为原料,采用两步法制备了聚合硅酸铝铁絮凝剂,并考察了其对于水中 Cd^{2+} 离子的去除效果。试验过程如下:作者先将粉煤灰进行碱熔活化,并通过盐酸浸出、抽滤工序实现铝、铁离子与原硅酸沉淀的分离;然后将原硅酸转化为聚硅酸溶胶、铝铁离子转换成聚合铝铁溶液,再次混合、静置和熟化后获得聚合硅酸铝铁絮凝剂。试验结果表明:在聚硅酸与 Al 摩尔比为 2:1,聚硅酸与 Fe^{3+} 摩尔比为 2:0.6、聚合液 pH 值为 4.3、熟化温度为 60℃ 时,废水中 Cd^{2+} 的去除率达到 99.1%。

2.2 金属矿物材料

2.2.1 天然锰矿

锰矿石在环境保护中的应用主要有锰钾矿和软锰矿,天然锰钾矿主要存在于大洋锰结核中,常见的锰矿有钡镁锰矿、水羟锰矿和钠水锰矿 3 种^[42]。锰钾矿具有特殊孔结构、大孔隙率、比表面积和阳离子交换量高等特点;而且锰结核本身零点电和核表面的 $\text{MOH} + (\text{M 代表金属元素})$ 基团对金属离子的吸附或络合能力有促进作用,使其在废水中重金属离子处理方面有一定的优势。软锰矿成分为二氧化锰,锰含量约为 63.19%,属四方晶系。结晶度好的软锰矿呈块状,颜色为黑色,略带金属光泽,硬度较高;而隐晶质块体和粉末状者,光泽较为暗淡,硬度较低。软锰矿具有强氧化性能,对废水中阴阳离子染料,如亚甲基蓝、罗丹明 B 和普施安蓝等具有较好的脱出效果。

姚敏^[43]等人详细考察软锰矿对酸性水体中 As^{3+} 和 As^{5+} 吸附效果。试验结果表明:软锰矿在酸性条件下对 As^{3+} 和 As^{5+} 表现出较强的吸附能力;当初始溶液浓度均为 1 mg/L 、溶液 pH 值为 2 时,溶液中 As^{5+} 离子的吸附容量为 3.77 mg/g ;而 As^{3+} 离子经氧化后吸附容量高达 9.55 mg/g ;而且反应温度对吸附结果影响

小,软锰矿对 As^{3+} 和 As^{5+} 吸附反应符合 Langmuir 等温吸附模型,归属于以单分子层吸附为主的化学吸附。

2.2.2 天然铁矿

天然铁矿应用在废水处理的有针铁矿和黄铁矿。针铁矿又称沼铁矿^[44],化学组成为 $\alpha\text{-FeOOH}$,属正交(斜方)晶系。其硬度为 5~5.5,通常呈肾状、钟乳状集合体有半金属光泽。针铁矿的颜色呈暗褐色或条痕褐色,具有物化性能稳定、比表面积高和颗粒尺寸微小等特点,可用作吸附剂材料。

黄铁矿成分为 FeS_2 ,通常含钴、镍和硒元素可代替铁,形成 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 、 $\text{FeS}_2\text{-NiS}_2$ 和 $\text{FeS}_2\text{-SeS}_2$ 系列,属于正交(斜方)晶系。颜色为浅黄铜色,硬度 6~6.5,相对密度 4.9~5.2。黄铁矿在处理废水中的金属离子主要利用其氧化带的不稳定和还原特性^[45],不仅易分解为氢氧化铁;还能够还原高价重金属离子,如 Cr^{6+} 为 Cr^{3+} 等离子,降低其污染性。

刘惠静^[46]等详细考察了球磨黄铁矿对 Cr^{6+} 离子的去除效果,试验结果表明:球磨处理黄铁矿 1 h,黄铁矿比表面积由 $3.938\text{ m}^2/\text{g}$ 增至 $11.09\text{ m}^2/\text{g}$;其亲水性、铁溶出能力和表面电子传输速率均获得显著增强;且当溶液中 Cr^{6+} 离子初始浓度为 10 ppm、溶液量为 50 mL、黄铁矿投加量为 30 mg、反应时间为 6 min 时,溶液中 Cr^{6+} 离子的去除率达到 99%。

邢波波等^[47]采用煅烧处理技术对天然菱铁矿进行改性,并考察煅烧活化产物的除磷性能。试验结果表明:煅烧温度为 $470\text{ }^\circ\text{C}$ 、煅烧时间为 10 min,能够获得较大表面积为 $57.5\text{ m}^2/\text{g}$;当初始溶液磷浓度为 1 mg/L 、液固比为 1:500、粒径为 $0.05\sim0.1\text{ mm}$ 、反应时间为 4 h、溶液 pH 值为 3.0~11.0 范围内时,磷饱和和吸附量达到 9.24 mg/g ,去除效果良好。

史亚丹^[48]等人采用煅烧技术对黄铁矿进行改性,并研究了煅烧产物对水中砷离子的去除效果和吸附机理。试验结果表明:煅烧温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,获得的单斜磁黄铁矿含量最大,对水中砷离子的去除效果最好。该吸附反应特征属于 Langmuir 等温吸附模型;吸附机理分为物理吸附和化学吸附两部分;化学吸附主要体现在不同氧化产物 FeOOH 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 对溶液中 $\text{As}(\text{III})$ 离子的络合和絮凝作用的强弱程度。

3 矿物材料在废水处理中应用存在的问题与前景展望

目前,矿物材料在废水处理方面应用研究较多,为其在废水处理领域推广提供较好的理论指导与数据支撑,但在工程化推广方面仍存在一些问

题,矿物材料在废水处理领域研究需注重以下几点:

(1)矿物材料及其改性产品种类繁多,品质差别大,但未筛选或类比出易于工程化放大和吸附性能好的矿物材料及其改性产品;建议相关研究人员要继续加大开发力度,进行全面而系统性矿物改性研究,甄选出结构性能稳定,吸附性能优良和易于工业化的改性矿物材料。

(2)矿物材料及其改性材料吸附后的解析试验研究不够详实,同时解析的重金属离子或者有机物的后续处理问题提及较少,希望引起广大科研人员高度重视,建立完备的矿物产品合成、吸附/解析及解析物的无害处理等完备技术体系。

(3)重视工程化研究,在工程化开发方面更注重经济合理性和技术放大可行性,这就要求矿物材料的改性工艺具有可操作性、设计产品的方案合理、技术可行、产品的收益高及与市场需求匹配度高等优点。

总体来看,矿物改性材料在废水处理方面的开发、应用具有巨大的潜力,矿物改性材料具有成本低、废水的处理性能好、易于工业化推广等优点,它能够满足中小矿山企业要求的成本低,易操作和处理效果好的指标要求,更满足国家倡导的减量化、再利用与零排放的循环经济理念和可持续发展理念。

参考文献:

- [1] 陈方明,陆琦,非金属矿物材料在废水处理中的应用[J]. 矿产保护与利用,2004(1):18-21.
- [2] 曾小星,徐薇,选矿废水处理回用技术研究[J]. 科技经济导刊,2019,27(26):124.
- [3] 羊依金,张雪乔,邹长武,矿物材料在重金属废水处理中的应用[J]. 四川有色金属,2006,(1):36-42.
- [4] 杨蒲仙,新型环保水处理剂—硅藻精土系列在印染废水处理中的应用[J]. 纺织导报,2007,(3):78-80.
- [5] 黄晓薇,杨雄,王平,朱健等.应用硅藻土处理废水研究概述[J]. 中国农学通报,2016,32(17):85-90.
- [6] 杨岚鹏,朱健,王平,等.液-固体系水滑石、沸石、硅藻土对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附特性差异[J]. 中国粉体技术,2017,23(5):28-34.
- [7] 马书翠.硅藻土表面性质及对 $\text{Pb}(\text{II})$ 吸附机理的研究[D]. 长春: 长春理工大学,2014.
- [8] 赵雪,孙铁男等.膨润土在废水处理中的应用研究进展[J]. 资源节约与环保,2017,(5):1-5.
- [9] Naseem R, Tahir S S. Removal of $\text{Pb}(\text{II})$ from aqueous/acidic solutions by using bentonites as an adsorbent [J]. Wat. Res, 2001, 35(16): 3982-3986.
- [10] 袁榛.膨润改性和造粒对水中营养盐的吸附性能研究[D]. 武汉: 湖北大学,2016.
- [11] 孙洪良.复合改性膨润土对水中有机物和重金属的协同吸附研究[D]. 杭州:浙江大学,2010.
- [12] 殷世强.改性伊利石的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附特性研究[D]. 郑州: 郑州大学,2015.
- [13] 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试验研究[J]. 岩石矿物学杂志,2001,20(4):573-578.

- [14] 赵恒,吴丽惠,范四海,等.应用凹凸棒土处理水污染的研究进展[J].浙江化工,2016,(12):36-40.
- [15] 徐朦,刘畅,周美成,等.粉末状凹凸棒土轻质滤料吸附水中铅离子研究[J].常州大学学报(自然科学版),2019,31(3):80-87.
- [16] 李燕.凹凸棒土改性及其脱除单磷效率和机理研究[D].成都:四川农业大学,2016.
- [17] 王伟.凹凸棒黏土复合材料制备及其性能研究[D].兰州:兰州理工大学,2013.
- [18] 张帅,叶芳芳,李长刚,等.饱和吸附氮氮沸石的化学再生方法研究[J].工业水处理,2019(8):73-76.
- [19] 李超,王丽萍,郭昭华,等.粉煤灰酸溶渣合成13X分子筛及其对铜离子吸附性能[J].无机盐工业,2018(9):63-66.
- [20] 李超,王丽萍,郭昭华,等.粉煤灰提铝后尾渣合成13X分子筛及其对 $Pb(2+)$ 吸附性能的研究[J].矿产保护与利用,2018(6):98-102.
- [21] Minceva M, Fajgar R, Markovska L, et al. Comparative study of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} removal from water solution using natural Clonoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon[J]. Separation Science and Technology, 2008, 43: 2117-2143.
- [22] 王泽红,陶士杰,于福家,等.天然沸石的改性及其吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的研究[J].东北大学学报:自然科学版,2012,(11):1637-1640.
- [23] 王喆,谭科艳,梁明会,等.天然丝光沸石表面重构改性及其在水中去除重金属的应用[J].岩矿测试,2018,(6):678-686.
- [24] 李天天.基于局岭土的高比表面积介孔材料的无模板法制备新工艺[D].武汉:中国地质大学,2016.
- [25] Gupta S S, Bhattacharyya K G. Adsorption of $Ni(II)$ on clays[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 295: 21-32.
- [26] 刘雅静,盛珊,酸性高岭土处理含锌废水的研究[J].电镀与保护,2018,38(8):61-63.
- [27] 顾士庆,王兰,王传义,3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性蛭石的制备及其对 $Pb(II)$ 的选择性吸附研究[J].化工新型材料,2019,47(7):271-274.
- [28] 田维亮,葛振红,蛭石功能材料研究进展[J].精细化工,2019.36(4):541-547.
- [29] 武建英,蛭石吸附处理废水中Zn污染的研究[J].广东化工,2019(22):84-86.
- [30] 邓雁希,许虹,黄玲,蛭石去除废水中磷酸盐的研究[J].中国非金属矿工业导刊,2003(6):42-44.
- [31] 顾士庆,王兰,王传义,3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性蛭石的制备及其对 $Pb(II)$ 的选择性吸附研究[J].化工新型材料,2019,47(7):271-277.
- [32] 徐应明,梁学峰,孙国红,等.海泡石表面化学特性及其对重金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附机理研究[J].农业环境科学学报,2009,28(10):2057-2063.
- [33] 谢度,徐应明,闫翠侠,等.酸碱复合改性海泡石亚结构特征及其对 $Cd(II)$ 吸附性能[J].环境科学,2020(1):293-303.
- [34] 马烁,熊双莲,熊力,等.铁改性海泡石及其吸附镉和砷效果及其影响因素[J].化工新型材料,2019,45(10):73-77.
- [35] 王丽萍,李超,粉煤灰资源化技术开发与利用研究进展[J].矿产保护与利用,2019,39(4):38-45.
- [36] 李超,王丽萍,郭昭华,等.盐酸体系下镉的提取技术研究进展[J].稀有金属与硬质合金,2019(1):6-10.
- [37] 李超,王丽萍,郭昭华,等.粉煤灰中锂提取技术研究进展[J].有色金属:冶炼部分,2018(4):46-50.
- [38] 王占华,周兵,孙雪景,粉煤灰改性及其在废水处理中的应用现状研究[J].能源环境保护,2014,28(4):1-5.
- [39] 尹国勋,王亮亮,杨寅,粉煤灰处理 Cr^{6+} 废水的试验研究[J].环境科学与技术,2008(11):127-129.
- [40] 朱静,吴丰昌,改性粉煤灰在处理铈矿选矿废水中的应用[J].环境科学学报,2010,30(2):361-367.
- [41] 熊星.改性粉煤灰复合吸附剂的制备及对重金属离子吸附特性研究[D].信阳:信阳师范学院,2013.
- [42] 王冉.锰氧化物复合材料的制备及在废水处理方面的应用[D].合肥:合肥工业大学,2018.
- [43] 姚敏.软锰矿氧化吸附酸性废水中 $As(III)$ 和 $As(V)$ 的研究[D].湘潭:湘潭大学,2011.
- [44] 钟礼春.针铁矿对钒的吸附及钒的赋存形态模拟研究[D].成都:成都理工大学,2018.
- [45] 沈瑜潇.有机酸协同黄铁矿对 $Cr(VI)$ 的还原作用研究[D].南京:南京农业大学,2010.
- [46] 刘惠静.球磨天然黄铁矿去除磺胺二甲基嘧啶和 $Cr(VI)$ 的研究[D].武汉:华中师范大学,2019.
- [47] 邢波波.菱铁矿及其热活化产物对磷的吸附性能和机理[D].合肥:合肥工业大学,2018.
- [48] 史亚丹.煅烧黄铁矿结构演化及其净化水中砷的作用和机理[D].合肥:合肥工业大学,2015.

Research Progress of Minerals in Waste Water Treatment

LI Chao, WANG Liping

Shenhua Zhunneng Resources Comprehensive Development Company Limited, Erdos 010300, China

Abstract: Mineral materials have adsorption, ion exchange and chemical activity for heavy metal ions, and it can be used for the treatment of heavy metal ions in wastewater. At present, the research of mineral materials and mineral based materials with high adsorption performance in wastewater treatment has gradually become a hot spot. This paper briefly introduces the types, compositions and characteristics of mineral materials, and introduces in detail the application of mineral materials and modified mineral materials in wastewater treatment. At last, the technical problems of the application of mineral modified materials in wastewater are discussed, and the prospect of its application is prospected.

Key words: mineral materials; diatomite; bentonite; wastewater treatment

引用格式:李超,王丽萍.矿物材料处理废水的研究进展[J].矿产保护与利用,2020,40(1):65-71.

Li C and Wang LP. Research progress of minerals in waste water treatment[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(1): 65-71.