浸提法去除铁尾矿中重金属 Pb、Zn、Cu、Cr 和 Ni 的研究

刘雨昕,路星雯,宁寻安,王逸,钟仁

(广东工业大学环境科学与工程学院,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,广东 广州 510006)

摘要:本文以铁尾矿为研究对象,以草酸和 EDTA-2Na 作为浸提剂对铁尾矿中的 Pb、Zn、Cu、Cr 和 Ni 进行震荡浸提实验,研究不同浸提液浓度、液固比和震荡时间对重金属去除效果的影响,并对浸提前后重金属形态的变化进行分析,探讨了浸出含量与重金属形态的相关性。结果表明,Pb、Cu、Cr 在草酸浓度分别为 250、100、200 mmol/L 时去除率达到最高,分别为 19.9%、43.9%、4.2%;Zn 和 Ni 在 EDTA-2Na 浓度分别为 100、200 mmol/L 时去除效果最好,去除率分别为 33.2% 和 39.4%。草酸浸提过程中,Cu 和 Pb 的去除率随震荡时间的增加逐渐提高,Zn、Ni 和 Cr 的去除率在 120 min 后基本趋于稳定。EDTA-2Na 对重金属的去除率随 震荡时间的延长变化不大,当震荡时间为 60 min 时基本趋于稳定。当液固比为 30:1 时,草酸和 EDTA-2Na 对 重金属的去除效果相对较好。对草酸浸提前后重金属的形态进行分析,发现浸提不仅能够有效去除重金属的易 迁移形态,还能使重金属形态发生迁移转化。相关性分析发现重金属浸出含量与可交换态和碳酸盐结合态的相 关系数分别为 0.930°和 0.996*°。浸提后铁尾矿中重金属的可交换态和碳酸盐结合态比例降低,残渣态、铁锰氧 化物结合态和有机结合态比例增加,提高了铁尾矿在环境中的稳定性,降低了其污染环境的风险,为铁尾矿的 无害化提供了新的思路和理论依据。

关键词:铁尾矿;浸提;重金属;草酸;EDTA-2Na

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.007

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)04-0033-08

金属矿产的大量开采使尾矿的堆积量越来越 大,据统计,2006年我国累计产生的尾矿量已达 到59.7亿 t^[1]。其中,铁尾矿的堆存量高达十几 亿,占尾矿堆存总量的30%左右,但综合利用率 却不足10%^[2]。采矿过程中产生的尾矿大部分采用 露天堆放的处置方式,尾矿堆积量的不断增加使 尾矿库的负担增大,发生安全事故的概率也在不 断增加^[3]。尾矿在堆积过程中,由于大气沉降、雨 水淋溶等自然因素和人为活动的影响使尾矿中大 量的重金属释放到周围环境中,对周边水体和土 壤造成严重污染^[4],从而威胁人类的生产、生活和 身体健康^[5]。 铁尾矿中通常含有 Pb、Cu、Zn、Cd、Cr、Mn、 Co、Ni 和 Fe 等金属^[6-7]。近年来,对尾矿中重金 属的溶出特性和迁移规律的大量研究表明,减少 重金属污染的技术多用于土壤修复中,主要有固 化稳定化、化学淋洗、电动修复、植物修复、微 生物修复等^[8-11]。其中淋洗法因具有工艺简单,修 复效果稳定,时间短等优点而成为人们关注的 热点^[12]。

对于淋洗法,淋洗剂的选择是关键,常用的 淋洗剂有无机淋洗剂、表面活性剂、螯合剂、有 机淋洗剂等^[13]。草酸作为天然有机酸,是一种高 效且环境友好的淋洗剂,易被生物降解,不会对

收稿日期: 2020-05-09; 改回日期: 2020-06-21 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(No.18HK0108); 常压 碳热还原法从废阴极射线管(CRT)中回收(502180058) 作者简介: 刘雨昕(1994-), 女,在读研究生,研究方向为固体废物处理与资源化利用。 通信作者: 路星雯(1984-), 女,博士,讲师,研究方向为固体废物资源化利用过程中重金属的迁移转化及稳 定化机制。 环境造成二次污染, EDTA 具有很强的金属螯合能力,对重金属的去除效果高于等量水平的水和表面活性剂^[13]。

本文以大宝山矿区铁尾矿为研究对象,将草酸和 EDTA-2Na 作为浸提剂,通过模拟淋洗过程研究不同浸提液浓度和震荡时间对铁尾矿中重金属 Pb、Zn、Cu、Cr 和 Ni 去除效果的影响,以达到减少铁尾矿中重金属的目的。并采用 Tessier 五步提取法对浸提前后铁尾矿中重金属 Pb、Zn、Cu、Cr 和 Ni 的形态变化进行研究,探讨重金属形态与浸提效果之间的关系,为铁尾矿中重金属污染的防控和治理提供新的思路和理论依据。

1 材料和方法

1.1 实验原料

实验所用的铁尾矿来自广东省韶关市大宝山 矿区。样品自然风干,磨矿 0.074 mm 过筛后放入 密封袋中保存,备用。

1.2 实验方法

1.2.1 尾矿中重金属总含量的测定

准确称量 0.2 g 备用尾矿粉末于聚四氯乙烯消 解罐中,分别加入 6 mL 盐酸,4 mL 硝酸,2 mL 氢氟酸和 1 mL 高氯酸,摇晃均匀后静置 10 min, 待消解罐内无剧烈反应后将其放入全自动微波消 解萃取仪中加热消解,加热完成后在 140℃ 下赶 酸,当罐内溶液澄清并剩余 2~3 mL 时,将其转 移至 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水冲洗消解罐 2~3次,冲洗液均移至 50 mL 容量瓶中,定容, 利用火焰原子吸收光谱仪测定重金属含量,测定 结果见表 1。从表 1 中可以看出,铁尾矿中 Pb、 Zn、Cu、Cr 和 Ni 的总含量分别为 1655.0、2006.3、 2527.9、422.7 和 37.8 mg/kg,其中 Pb、Zn、Cu 和 Cr 的含量较高,若在长期堆放的情况下,会存在 较大的污染环境的风险。

表1 铁尾矿中重金属的总含量/(g·t⁻¹)

Table 1	Total amount of heavy metals in iron ore tailings					
Pb	Zn	Cu	Cr	Ni		
1655.0	2006.3	2527.9	422.7	37.8		

1.2.2 铁尾矿中重金属的浸提实验

(1)不同浓度草酸和 EDTA-2Na 溶液对重金 属去除效果的影响 准确称取 1.0g 尾矿粉末于 50 mL 离心管中,分别加入 30 mL 浓度为 0、5、 10、25、50、100、200、250 mmol/L 的草酸浸提 液,在常温下以 120 r/min 的速率震荡 2 h,震荡完 成后在 4000 r/min 转速下离心 5 min,取上清液过 滤收集,利用火焰原子吸收光谱仪测定上清液中 Pb、Zn、Cu、Cr 和 Ni 的含量。每个浓度设置三 个平行样。EDTA-2Na 浓度设置为 0、5、10、25、 50、100、150、200 mmol/L,其余步骤与草酸浓 度实验相同。

(2) 液固比对重金属去除效果的影响 准确称 取1.0g 尾矿粉末于50mL 离心管中,加入200mmol/L 的草酸浸提液(150 mmol/L 的 EDTA-2Na),液 固比设置为5:1,10:1,20:1,30:1,40:1,50:1, 100:1。每组设置三个平行样,其余步骤与(1) 相同。

(3) 震荡时间对重金属去除效果的影响,准确称取1.0g 尾矿粉末于50 mL 离心管中,加入30 mL 浓度为200 mmol/L 的草酸(150 mmol/L 的 EDTA-2Na),在常温下以120 r/min 的速率分别震荡1、2、3、4、5、10、30、60、120、240、480 min,每组设置三个平行样。其余步骤与(1)相同。

1.2.3 Tessier 五步提取法分析重金属形态

Tessier 五步提取法^[14]分析铁尾矿中重金属形态的具体步骤如下:

(1)可交换态:称取 2.0 g 尾矿粉末样品于 100 mL 离心管中,加入 16 mL 1 mol/L 的 NaOAc 溶液,用 HOAc 调节 pH = 8.2,放入气浴恒温振荡 器中,在室温下连续震荡 1 h,转速为 250 r/min。 震荡完成后在离心机中离心,取上清液过滤并定 容至 25 mL 容量瓶中待测。

(2)碳酸盐结合态:向上一步的残渣加入
16 mL 1 mol/L 的 NaOAc 溶液,用 HOAc 调节 pH =
5.0,室温下持续震荡 5 h,转速为 250 r/min。离心
后取出上清液于 25 mL 容量瓶中,定容待测。

(3)铁锰氧化物结合态:向上一步的残渣中加入 40 mL 0.04 mol/L 的溶解于 25% HOAc 的HONH₃Cl溶液,用 NaOH调节 pH = 2.0,放入磁力搅拌水浴锅中,在 96 ± 3℃水浴提取 6 h,每30 min 搅拌一次。离心后取出上清液于 50 mL 容量瓶中,定容待测。

(4)有机结合态:向上一步的残渣中加入
6 mL 0.02 mol/L 的 HNO₃ 溶液和 10 mL 的 30% H₂O₂
溶液,用浓 HNO₃ 调节 pH = 2.0,在 85 ± 3℃ 水浴
提取 2 h,每 30 min 搅拌一次;冷却后继续加入

6 mL 的 30% H₂O₂ 溶液,用浓 HNO₃ 调节 pH = 2.0, 在 85 ± 3℃ 水浴提取 3 h,每 30 min 搅拌一次;再 次冷却后继续加入 10 mL 3.2 mol/L 的溶解于 20% HNO₃ 的 NH₄OAc 溶液,用蒸馏水定容至 40 mL, 室温下持续震荡 30 min,转速为 250 r/min。离心 后取出上清液至 50 mL 容量瓶中定容待测。

(5)残渣态:与铁尾矿中重金属全量测定方 法相同(1.2.1)。

1.3 分析方法

实验中重金属的含量均采用火焰原子吸收光 谱仪进行测定。

铁尾矿中重金属总含量计算公式为: $W_0 = C_0 \times V_0$

 m_0

式中: W_0 为尾矿中重金属的总含量(mg/kg), C_0 为消解后溶液中重金属的浓度(mg/L), V_0 为消解溶液的体积(mL), m_0 为消解土壤的质 量(g)。

重金属的去除率计算公式为: $K = \frac{C_i \times V_i}{m_i \times W_0} \times 100\%$

式中: *K* 为重金属的去除率(%), C_i 为浸取 液中重金属的浓度(mg/L), V_i 为浸提液的体积 (mL), m_i 为尾矿样品的质量(g), W_0 为尾矿 中重金属的总含量(mg/kg)。

2 结果与讨论

2.1 铁尾矿中 Pb、Zn、Cu、Cr 和 Ni 的去除效果
2.1.1 浸提液浓度对 Pb、Zn、Cu、Cr 和 Ni 去除效果的影响

不同浓度草酸溶液对重金属去除率的影响 见图 1(a)。从图 1(a)可以发现,当草酸浓度为 100 mmol/L时,Cu的去除率达到较大值 43.9%, 继续增大草酸的浓度,Cu的去除率基本不变。 Zn的去除率在草酸浓度为 5 mmol/L时已趋于稳 定,随着草酸浓度的增加去除率变化不大,当草 酸浓度为 250 mmol/L时,Zn的去除率为 26.4%。 Ni的去除率随着草酸浓度的增加先逐渐提高,当 浓度为 200 mmol/L时去除率达到较大(24.0%), 继续增加草酸浓度至 250 mmol/L时,Ni的去除率 反而降低,这可能是因为低浓度下草酸增多使溶 液 pH 值降低,有利于 Ni的溶出,而随着草酸浓 度进一步增大,草酸与重金属形成的难溶重金属 络合物吸附在尾矿上,降低了 Ni 的去除率^[15]。 Cr 的去除率在 200 mmol/L 时达到最大(4.2%), 在 250 mmol/L 时去除率降低,但 Cr 的整体去除 率较低(<5.0%),这可能与 Cr 在铁尾矿中的存 在形态有关。Pb 的去除率随草酸浓度的增大而不 断提高,当浓度为 250 mmol/L 时,Pb 的去除率 为 19.9%,说明随着草酸浓度的增加,溶液 pH 值 降低,更有利于 Pb 的溶出。





图 1(b)为 EDTA-2Na 溶液在不同浓度时对 重金属去除率的影响。Ni的去除率随着 EDTA-2Na 浓度的增大而升高,当浓度为 200 mmol/L 时,去除率为 39.4%。Pb 和 Zn 的去除率在 EDTA-2Na 浓度大于 100 mmol/L 后开始下降,Cu 和 Cr 的 去除率在浓度大于 150 mmol/L 后开始下降,这是 因为 EDTA-2Na 会与尾矿中其他金属离子(Mg²⁺, Ca²⁺,Al³⁺等)结合,还可能会被矿物成分消耗一 部分,从而使去除率降低^[16]。当 EDTA-2Na 浓度 为 100 mmol/L 时,Pb 和 Zn 的去除率分别为 2.6% 和 33.2%,浓度为 150 mmol/L 时,Cu 和 Cr 的去除 率分别为 37.1% 和 3.4%。

对比发现,草酸对 Cu 和 Pb 的去除效果较好,EDTA-2Na 对 Ni 的去除率要高于草酸,当 EDTA-2Na 浓度低于 150 mmol/L 时,对 Zn 的去除效果比草酸好,两种浸提液对 Cr 的去除率均较低。说明同种浸提剂对不同重金属的去除效果不同,不同浸提剂对同一种重金属的作用效果也不同,这可能是由于重金属存在的形态不同以及浸提剂自身的性质引起的。

2.1.2 液固比对重金属去除效果的影响

草酸和尾矿在不同液固比时尾矿中重金属的 去除率见图 2(a), 由图 2(a) 可见, Cu、Ni 和 Pb 的去除率在液固比为 30:1 时去除率最大,分别为 44.8%、24.6% 和 20.1%。继续增大液固比, Cu 的 去除率有所下降, Ni 和 Pb 的去除率基本保持 不 变 。 Zn 的 去 除 率 在 液 固 比 为 40:1 时 较 大 (27.0%),继续增加液固比至100:1时,去除率 明显下降。而液固比的增加对 Cr 的去除率影响不 大。重金属 Ni 和 Pb 的去除率先上升后基本保持 不变,是因为随着液固比的增加,浸提液与重金 属的络合能力增强,使重金属离子解吸到浸提液 中,继续增加液固比,重金属的解吸速率基本达 到平衡。而 Zn 和 Cu 的去除率先增大后下降,可 能是因为浸提液与尾矿中的其余金属如 Fe、Al、 Ca 等发生反应,对 Zn 和 Cu 造成了干扰,影响了 它们的去除效果。图 2(b)为 EDTA-2Na 溶液和尾 矿在不同液固比时重金属的去除率,从图 2(b)发 现,当液固比从 5:1 增加至 30:1 时,Cu 和 Ni 的 去除率逐渐增大,继续增加液固比,去除率基本 保持不变。Zn 在液固比大于 40:1 时去除率下降, Pb的去除率在液固比为 30:1 时最大。Cr的去除 率随着液固比的增加逐渐提高,但增加不明显。 因此,为了保证去除率同时节约浸提剂,草酸和 EDTA-2Na 均选取液固比为 30:1 进行实验。

2.1.3 震荡时间对 Pb、Zn、Cu、Cr 和 Ni 去除效 果的影响

图 3(a) 为草酸在不同震荡时间对 Pb、Zn、 Cu、Cr 和 Ni 的去除效果,其中 Cu 的去除率随震 荡时间的延长不断提高,当震荡时间为 480 min 时,Cu 的去除率为 47.7%。Zn、Ni 和 Cr 的去除率 在震荡时间为 120 min 时分别为 26.2%、23.2% 和 2.9%,继续增加震荡时间,去除率变化不大。 说明淋洗初期铁尾矿中 Zn、Ni 和 Cr 的弱结合态



图 2 不同液固比对重金属去除率的影响 Fig.2 Effect of different liquid-solid ratios on the removal rate of heavy metals



图 3 震荡时间对重金属去除效果的影响 Fig.3 Effect of shaking time on the removal of heavy metals

重金属被释放出来,去除率增加幅度较大,随着 淋洗时间的加长,重金属的解吸速度变缓慢,去 除率逐渐达到平衡,而剩余的重金属离子与尾 矿中矿物成分晶格结合牢固,难以解吸出来^[17]。 Pb的去除率随震荡时间的延长增加幅度较大,当 淋洗时间为480 min 时,Pb的去除率为23.5%,说 明Pb在浸提过程中随着震荡时间的延长会逐渐被 解吸出来,从而提高了去除率。图 3(b)为EDTA-2Na在不同震荡时间时对重金属的去除效果,可以 发现,当震荡时间达到120 min之后,各重金属的 去除率基本保持稳定。当震荡时间为480 min 时, Pb、Zn、Cu、Cr、Ni的去除率分别为1.8%、27.6%、 37.4%、5.3%、30.6%。草酸与 EDTA-2Na 相比, EDTA-2Na 随着震荡时间的增加对重金属元素去除 率的影响不大,而草酸随震荡时间的延长对 Pb 和 Cu 的去除效果影响较明显。

2.2 浸提前后铁尾矿中重金属形态的变化

重金属对环境的影响不仅受其总量的影响, 更取决于其迁移转化规律和生物有效性。因此, 在评价尾矿中重金属的污染风险时,不仅要对其 总量进行分析,更应对其重金属形态进行研究。 本研究选取 200 mmol/L 草酸浸提 2 h 后的铁尾矿 进行形态分析,结果见表 2 和图 4。

Table 2 Comparison of various neavy metal forms in non-tainings before and after reaching								
重金属元素	浸提前后	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态	总量	
DL	前	74.9	59.4	80.1	60.1	1380.5	1655.0	
PO	后	15.8	11.1	67.9	59.0	1187.1	1340.9	
7.	前	576.0	133.6	81.2	56.1	1159.4	2006.3	
ZII	后	92.1	105.0	86.2	54.2	1138.8	1476.3	
Cu	前	729.8	277.8	68.6	175.0	1276.7	2527.9	
Cu	后	56.3	73.1	14.0	155.7	1127.3	1426.5	
C-	前	12.1	11.2	8.0	78.2	313.2	422.7	
CI	后	4.6	4.0	7.9	82.1	304.8	403.4	
NG	前	9.3	2.8	3.3	2.6	19.8	37.8	
111	后	2.3	1.0	3.1	7.1	14.9	28.4	

表 2 草酸浸提前后铁尾矿中重金属形态含量对比/(g·t⁻¹) Table 2 Comparison of various heavy metal forms in iron tailings before and after leaching

表 2 为草酸浸提前后铁尾矿中重金属形态的 含量对比结果,可以发现,经过草酸浸提后,尾 矿中的五种重金属均得到了一定程度的去除,其 中 Pb 和 Cr 的去除效果较差,这是因为 Pb 和 Cr 在残渣态的含量较多,该形态的重金属离子存在 于矿物晶格中并较为稳定,不易被浸提出来^[18]。 草酸浸提后 Pb、Cu、Cr 的五种形态均得到去除, 减少量最大的是可交换态和碳酸盐结合态。其中 Zn 的铁锰氧化物结合态含量增加,Cr 和 Ni 的有 机结合态含量增加,说明在浸提去除重金属的同 时,重金属形态之间还存在着相互转化。

浸提前铁尾矿中重金属的形态分布比例见图 4(a), 其中 Pb 和 Cr 主要以残渣态存在, Zn、Cu 和 Ni 主要以残渣态和可交换态存在。在这些形态 中,可交换态、碳酸盐结合态的重金属离子结合 能力较差,有较强的迁移性,在环境影响下容易 释放出来,有机结合态和铁锰氧化物结合态稳定 性较强,不易释放到环境中,残渣态的重金属离 子最稳定,环境风险较小。因此,铁尾矿中的Zn、 Cu、Ni均具有较高的浸出风险。图4(b)为草酸浸 提后铁尾矿中重金属的形态分布比例。与浸提前 相比,草酸浸提后铁尾矿中重金属元素的易迁移 形态比例降低,稳定态比例增加,能够显著降低 铁尾矿的环境风险。Ni的残渣态与浸提前相比变 化不大,铁锰氧化物结合态比例明显增大,但该 形态稳定性较强,不会增加其风险性。因此,通 过对铁尾矿中的重金属进行震荡浸提,可以将铁 尾矿中易迁移态的重金属有效去除,提高稳定态 的比例,从而降低铁尾矿污染环境的风险。

2.3 重金属形态与草酸浸提含量的相关性分析

将铁尾矿中重金属可交换态、碳酸盐结合 态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态的



图 4 铁尾矿中重金属的形态分布 Fig.4 Morphological distribution of heavy metals in iron tailings

含量与重金属的浸提含量做相关分析,结果见表 3。 相关分析表明,可交换态与浸提含量呈显著正相 关(P<0.05),碳酸盐结合态与浸提含量呈显著 正相关(P<0.01),可交换态、碳酸盐结合态比 例高的重金属浸出含量较高,表明以可交换态和 碳酸盐结合态形式存在的重金属迁移性强,容易 被浸提出来,这与陈璐等^[19]研究的结果一致。

表 3	铁	尾矿重金属形态与浸提含量相关性分析结果
Table	e 3	Correlation analysis results of morphology and

leaching effect of neavy metals in from tailings						
		可交	碳酸盐	铁锰氧化物	有机	武法太
		换态	结合态	结合态	结合态	观但心
	Pearson 相关性	0.930*	0.996**	0.685	0.846	0.733
	显著性 (双侧)	0.022	0.000	0.202	0.071	0.159
	Ν	5	5	5	5	5

注: ^{*}在0.05级别(双侧)相关性显著; ^{**}在0.01级别(双侧) 相关性显著。

3 结 论

(1) 在浸提实验中,浸提液的浓度过高或过

低都会影响重金属的去除效果。Pb的去除率随草酸浓度的增大而升高;Cu和Zn的去除率在草酸浓度达到一定值时趋于稳定;而Ni和Cr随草酸浓度的增大,形成的难溶络合物吸附在尾矿上,导致去除率先升高后降低。EDTA-2Na浸提时,Ni的去除率随浓度的增加而提高,Pb、Zn、Cu和Cr的去除率在浓度大于150 mmol/L 后开始下降,说明铁尾矿中的金属之间存在一定干扰,EDTA-2Na会被尾矿中其他金属离子和矿物成分消耗。草酸和EDTA-2Na相比,草酸对Cu和Pb的去除效果较好,EDTA-2Na对Zn和Ni的去除效果较好,说明不同浸提剂对不同重金属的去除效果不同。两种浸提液对Cr的去除效果均较差,这与Cr在铁尾矿主要以残渣态存在有关。

(2)重金属形态分析结果表明,草酸浸提前 铁尾矿中 Pb 和 Cr 主要以残渣态存在,Zn、Cu 和 Ni 主要以残渣态和可交换态存在,Zn、Cu 和 Ni 在环境中存在一定的浸出风险。浸提后铁尾矿 中重金属的可交换态和碳酸盐结合态比例降低, 稳定态比例增加。草酸能够有效的将铁尾矿中以 可交换态形式存在的重金属离子去除,使稳定态 比例增加,降低铁尾矿污染环境的风险。

(3)相关分析发现可交换态和碳酸盐结合态 与浸提含量呈显著正相关,可交换态和碳酸盐结 合态的重金属容易在环境中迁移释放,风险性较高。

参考文献:

[1] YANG C, CUI C, QIN J, et al. Characteristics of the fired bricks with low-silicon iron tailings[J]. Construction and Building Materials, 2014(70):36-42.

[2] 汪应玲, 罗绍华, 姜茂发, 等. 铁尾矿制备地质聚合物工艺 条件[J]. 矿产综合利用, 2019, 5(5):121-126.

WANG Y L, LUO S H, JIANG M F, et al. Process conditions for geopolymer from iron tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019, 5(5):121-126.

[3] 杨进忠, 毛益林, 陈晓青, 等. 某尾矿资源化处置与综合利用研究[J]. 矿产综合利用, 2019(6):117-122+156.

YANG J Z, MAO Y L, CHEN X Q, et al. Study on resource disposal and comprehensive utilization of tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):117-122+ 156.

[4] 王圳, 张均, 陈芳, 等. 贵州省磷矿固体废弃物治理现状与 建议[J]. 矿产综合利用, 2019(1):11-15. WANG Z, ZHANG J, CHEN F, et al. Present situation and suggestion of management of phosphate rock solid waste[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):11-15.

[5] Tepanosyan G, Sahakyan L, Belyaeva O, et al. Continuous impact of mining activities on soil heavy metals levels and human health[J]. Science of the Total Environment, 2018, 639:900-909.

[6] 吴玉元, 何东升, 胡洋, 等. 某铜铁矿尾矿工艺矿物学研 究[J]. 矿产综合利用, 2019(2):75-78.

WU Y Y, HE D S, HU Y, et al. Mineralogical study on a copper-iron ore tailings process[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):75-78.

[7] 汪金花, 曹兰杰, 白洋, 等. 铁尾矿粒径和湿度因子对高光 谱特征参量影响[J]. 矿产综合利用, 2019(2):128-133.

WANG J H, CAO L J, BAI Y, et al. Influence of iron tailings' particle size and humidity factor on hyperspectral characteristic parameters[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):128-133.

[8] Cameselle C, Gouveia S. Phytoremediation of mixed contaminated soil enhanced with electric current[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 361:95-102.

[9] Zhai X, Li Z, Huang B, et al. Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and in situ immobilization[J]. Science of the Total Environment, 2018, 635:92-99.

[10] Yan D Y, LO I M. Pyrophosphate coupling with chelantenhanced soil flushing of field contaminated soils for heavy metal extraction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199-200:51-7.

[11] Rosestolato D, Bagatin R, Ferro S. Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular)[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264:16-23.

[12] Dermont G, Bergeron M, Mercier G, et al. Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1):1-31.

[13] 郭军康,李艳萍,李永涛,等.采用草酸和 EDTA 去除农 田土壤中砷和镉污染物[J].环境工程,2019,37(5):70-75.

GUO J K, LI Y P, LI Y T, et al. Treatment of arsenic and

cadmium in contaminated farmland soil with oxalic acid and EDTA[J]. Environmental Engineering, 2019, 37(5):70-75.

[14] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Aanlytical Chemistry, 1979, 51(7):841-851.

[15] 薛清华,黄凤莲,梁芳,等. EDTA/DTPA 与柠檬酸混合 连续淋洗土壤中镉铅及其对土壤肥力的影响[J]. 矿冶工程, 2019, 39(5):74-78.

XUE Q H, HUANG F L, LIANG F, et al. Continuous soil washing with edta/dtpa combined with citric acid for removing cd and pb and its impact on soil fertility[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(5):74-78.

[16] 孙涛, 陆扣萍, 王海龙. 不同淋洗剂和淋洗条件下重金属 污染土壤淋洗修复研究进展[J]. 浙江农林大学学报, 2015, 32(1):140-149.

SUN T, LU K P, WANG H L. Advance in washing technology for remediation of heavy metal contaminated soils: effects of eluants and washing conditions[J]. Journal of Zhejiang A&F University, 2015, 32(1):140-149.

[17] 许超, 夏北城, 林颖. EDTA 和柠檬酸对污染土壤中重金 属的解吸动力学及其形态的影响[J]. 水土保持学报, 2009, 23(4):146-151.

XU C, XIA B C, LIN Y. Kinetics of heavy metals desorption by edta and citric in contaminated soil and their redistribution of fractions[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2009, 23(4):146-151.

[18] 刘仕翔, 胡三荣, 罗泽娇. EDTA 和 CA 复配淋洗剂对重 金属复合污染土壤的淋洗条件研究[J]. 安全与环境工程, 2017, 24(3):77-83.

LIU S X, HU S R, LUO Z J. Study on compounding edta and ca leaching heavy metals contaminated soil[J]. Safety and Environmental Engineering, 2017, 24(3):77-83.

[19] 陈璐, 文方, 程艳, 等. 铅锌尾矿中重金属形态分布与毒 性浸出特征研究[J]. 干旱区资源与环境, 2017, 31(3):89-94.

CHEN L, WEN F, CHENG Y, et al. Characteristics of speciation distribution and toxicity leaching of heavy metals in Pb-Zn tailings[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2017, 31(3):89-94.

Removal of Pb, Zn, Cu, Cr and Ni in Iron Tailings by Leaching

Liu Yuxin, Lu Xingwen, Ning Xunan, Wang Yi, Zhong Ren

(School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangdong Key

Laboratory of Environmental Catalysis and Health Risk Control, Institute of Environmental Health and

Pollution Control, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: In this paper, oxalic acid and EDTA-2Na were used as leaching agents to perform shock leaching tests on Pb, Zn, Cu, Cr and Ni in iron tailings. The effect of different leaching solution concentrations, liquid-solid ratios and shaking times on the removal effect of heavy metals were studied. The changes of heavy metal morphology after leaching were analyzed, and the correlation between leaching content and heavy metal morphology was discussed. The results showed that the removal rates of Pb, Cu, and Cr reached the highest when the oxalic acid concentration was 250, 100, and 200 mmol/L, respectively, and the removal rates were 19.9%, 43.9%, and 4.2%, respectively. The removal effect of Zn and Ni was best when the concentration of EDTA-2Na was 100 and 200 mmol/L, respectively, and the removal rates were 33.2% and 39.4%, respectively. During the oxalic acid leaching process, the removal rates of Cu and Pb gradually increased with the increase of shaking time, and the removal rates of Zn, Ni and Cr tended to be stable after 120 min. EDTA-2Na had little effect on the removal rate of heavy metals with the extension of the shaking time, and it basically stabilized when the shaking time was 60 min. When the liquid-solid ratio was 30:1, the removal effect of heavy metals was relatively good. The morphology of heavy metals after oxalic acid leaching was analyzed, and it was found that the leaching can not only effectively remove the easily migrated forms of heavy metals, but also caused the migration and transformation between heavy metal forms. Correlation analysis found that the correlation coefficients of heavy metal leaching content with exchangeable state and carbonate binding state were 0.930^* and 0.996^{**} , respectively. After leaching, the ratios of the exchangeable state and the carbonate-bound state of heavy metals in the iron tailings decreased, and the proportion of the residue state, the iron-manganese oxide-bound state and the organically bound state increased. This improved the stability of iron tailings in the environment, reduced the risk of iron tailings polluting the environment, and provided new ideas and theoretical basis for the harmless iron tailings. Keywords: Iron tailings; Leaching; Heavy metal; Oxalic acid; EDTA-2Na