

文章编号:1000-4734(2002)01-0039-04

炼锌废渣中重金属 Pb、Zn 的矿物学特征

吴 攀^{1,2} 刘丛强¹ 杨元根¹ 张国平¹

(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, 贵州 贵阳 550002;

2 中国科学院 研究生院, 北京 100864)

摘要:利用 X 射线衍射(XRD)和带能谱的电子显微镜(TEM/SEM)等方法研究土法炼锌固体废物的矿物组成,特别是重金属 Pb 和 Zn 的矿物学赋存特征。结果表明:固体废物是一种高度不均匀的复杂集合体,废渣主要由石英、长石、碳酸盐矿物、铁质和铝质的非晶质玻璃体以及少量风化次生矿物相组成。Pb 在废渣中主要以金属 Pb 形式存在,或呈纳米金属 Pb 颗粒包裹或吸附于其它矿物表面及玻璃质集合体中。废渣中 Zn 的存在形式比 Pb 复杂得多,有硅锌矿、锰硅锌矿、丝锌铅石等矿物存在形式,在其它矿物表面或玻璃质集合体中也能见到少量纳米级金属 Zn。

关键词:矿物组成; Pb 和 Zn; 废渣; 土法炼锌

中图分类号: X142 **文献标识码:** A

作者简介: 吴 攀,男,1973 年生,博士研究生,环境地球化学专业。

长期以来,在贵州、云南和四川交界地区分布有成千上万土法炼锌的窑点,炼锌废渣遍布山谷、河道,对生态环境造成严重的破坏^[1]。有较高含量重金属(如 Pb 和 Zn)的废弃矿渣会因风化作用而释放金属进入土壤,潜在地影响着地下水^[2]。查明土法炼锌固体废物的矿物组成,重金属在其中的赋存情况具有重要意义。

1 样品和实验方法

样品采自土法炼锌窑点相对集中的贵州省赫章县妈姑镇附近,共采集了三个废渣堆剖面,废渣样品包括不同堆放时间和不同堆放深度的矿渣、煤渣及矿渣和煤渣的混合渣三种类型,样长 20 或 30 cm。为了观察和了解矿物晶体的结晶形态,特别是 Pb、Zn 的赋存形式,采集的样品经风干磨细(<200 目)后,部分样品用于 X 射线衍射(XRD)物相分析。同时选择有代表性的部分矿渣样品粉末直接喷碳后,用于带能谱的扫描电镜(SEM)观察。部分样品在无水乙醇中碾磨后,直接装载在支持铜网上,用于带有能谱仪的透射电子显微镜(TEM)下观察。

2 结果与讨论

2.1 废渣的 X 射线衍射特征

由于废渣中有机质及非结晶质的集合体等复杂物相的存在,使得用 XRD 鉴定废渣中的矿物相有一定的困难,全样 XRD 分析很难得到非常满意的结果。尽管如此,在 X 射线谱图上还是能清楚地判断出废渣中的石英、方英石- α 、斜长石、方解石、白云石、针铁矿、石膏、角闪石、莫来石等矿物相(图 1),不同废渣类型中矿物组成的相对含量不同,导致图谱出现细微差异。经过挑选出来的部分样品的 XRD 分析还发现有刚玉、石墨、金属铁及含铁矿物(?)等的存在。

由于矿石和燃煤中的石英在短暂燃烧过程中未发生相变,石英得以保留在废渣中。方英石- α 为低温型方英石,在常温直到 200~270 °C 以下存在,但不稳定,在 147 °C 以下可相变为低温石英^[3],但这是一个缓慢的过程,方英石- α 在废渣堆放的时间尺度内没有全部转变为石英,使得废渣中仍有方英石- α 矿物相的存在。

莫来石是 Al_2O_3 - SiO_2 系统高温低压下唯一稳定的晶相^[4]。然而炼锌工艺中处于高温状态时间不是很长,因此并不是以莫来石的晶相为主。沥

收稿日期:2001-09-23

基金项目:中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-105)

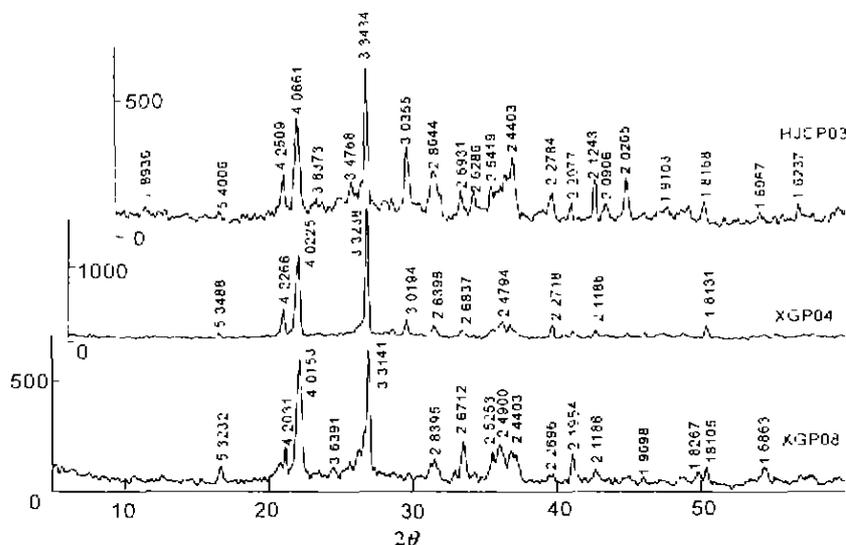


图1 土法炼锌废渣样品XRD图谱

Fig. 1. XRD patterns of the historical Zn smelting wastes.

(HJCP03为矿渣样品, XGP04为煤渣样品; XGP08为矿渣+煤渣层样品)

青质物质在高温低压下分解可以形成石墨^[3]。废渣中的石墨应是冶炼炉中炼锌所用燃煤分解的产物。

尽管在含铁高温熔体中的铁离子有较强的极化能力,易与氧结合形成氧化铁矿物晶出^[4],在炼锌炉中并没有条件使之与充足的氧接触,即便与氧接触也没有足够的时间结晶,使得部分铁以金属铁以及铁、硅、铝等组成的玻璃体形式出现。

针铁矿($\text{FeOOH-}\alpha$)和石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)作为次生矿物相的典型代表,是废渣表生氧化作用下的产物。

2.2 电子显微镜下 Pb、Zn 的矿物学特征

利用带能谱的透射电镜和扫描电镜进一步研究了废渣中的主要组成矿物,印证了X射线衍射分析的分析结果,下面着重研究和讨论 Pb 和 Zn 的赋存特征。

土法炼锌的快速高温-冷凝工艺决定了废渣固体产物。从前面讨论可知,它的矿物组成与燃煤固体产物矿物组成有相似的地方,矿物晶体的形成由不同成分硅酸盐熔体多元系统在非平衡条件下的结晶行为决定^[4],但由于原始矿物组成差异以及温度条件的不同,矿物的晶出仍有较大的差别。

电子显微镜下可见,废渣中 Pb 主要以短柱状的金属 Pb 形式存在(图 2 A)、在堆放时间较长的废渣样品中还见有金属 Pb 表面坑洼不平的溶蚀

现象的(图 2 B),这是长期遭受风化作用的结果。此外, Pb 还呈纳米级金属 Pb 颗粒吸附于其它矿物表面或包裹于玻璃体中。

废渣中 Zn 的存在形式较 Pb 复杂得多,除见有金属 Zn(图 2 C)外,多呈硅锌矿 $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$ (图 2D)、锰硅锌矿 $(\text{Zn, Mn})_2[\text{SiO}_4]$ (图 2E)、纤维状的丝锌铝石 $\text{Zn}_8\text{Al}_4[(\text{OH})_8](\text{SiO}_4)_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (图 3)等矿物形式存在,以及含锌的 Fe、Al 玻璃体形式存在。其它矿物表面或玻璃体中也能见到少量纳米级金属 Zn。

应该说,土法炼锌的特殊生产工艺给重金属在其中分解、转化及晶出提供了条件,而重金属自身所拥有的物理化学特征决定了重金属在其中的矿物学组成和分布。金属 Pb 有比金属 Zn 更低的熔点(分别为 327.5°C 和 419.58°C),金属 Zn 有比金属 Pb 更低的沸点(分别为 907°C 和 1740°C)。土法炼锌工艺利用它们的这种性质差异,实现 Zn 的提炼。在回收 Zn 蒸气过程中,由于二者的密度差异($\rho_{\text{Zn}} = 7.14, \rho_{\text{Pb}} = 11.34$),Zn 蒸气上升, Pb 蒸气却下沉。Pb 在废渣冷却过程中形成金属 Pb 或被其它结晶熔体捕获形成纳米颗粒 Pb,从而导致大量 Pb 金属残留于废渣中。部分 Pb 蒸气与 Zn 蒸气一道上升,甚至逸出收集坩埚,进入大气,从而污染空气。冶炼区大气 Pb 最高含量可超出大气允许值的 40 倍^[5],正说明这一点。

废渣中的 Zn,一方面是部分 Zn 蒸气没有完全回收,致使废渣冷却后金属 Zn 的形成,或被其

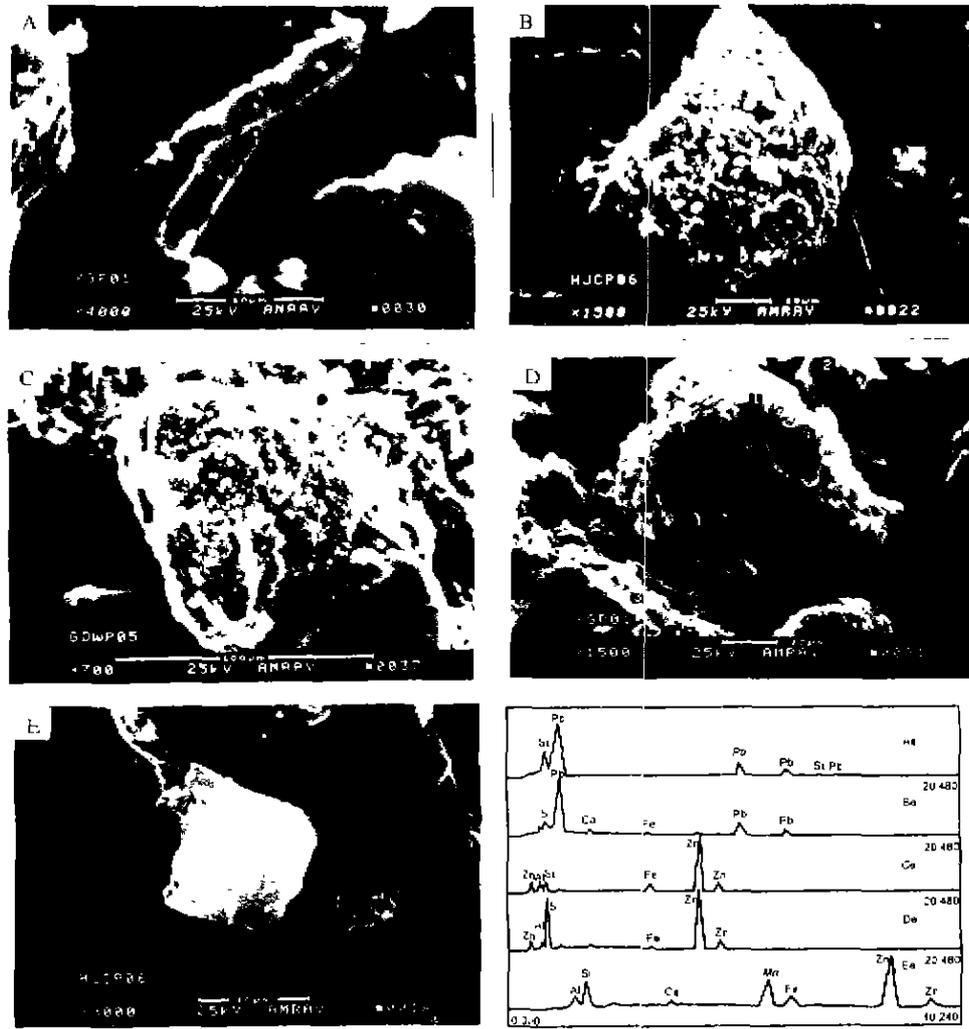


图 2 炼锌废渣中 Pb、Zn 的矿物形态 SEM 及能谱图

Fig. 2. The morphology of crystals and SEM energy spectra of Zn smelting slags.
 A. 短柱状的金屬 Pb 顆粒 B. 表面被溶蚀了的金屬 Pb C. 表面被溶蚀了的金屬 Zn
 D. 硅鈣礦 E. 錳硅鋅礦 Ae, Be, Ce Dc, Ee 是分別对应照片 A, B, D, C, E 的能谱

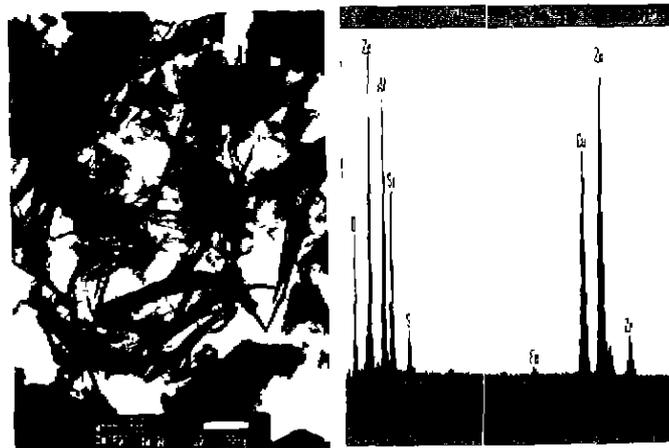


图 3 纤维状的丝锌铝石 TEM 及能谱图

Fig. 3. TEM and energy spectra of zinkite in Zn smelting slags
 (140kV, $\times 40$, 能谱图中 Cu 元素峰为试样安装在铜网上所致, HJCP06)

它结晶熔体捕获,形成少量的纳米级金属 Zn 颗粒残留于废渣外。另一方面是矿物相发生变化,导致新的相对稳定的含 Zn 矿物相的形成。如矿石中闪锌矿的氧化矿物之一的异极矿,与菱锌矿、白铅矿、褐铁矿共生,其稳定温度上限为 250 °C,超过此温度则转化为硅锌矿,即 $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O \rightarrow Zn_2[SiO_4]$ 。纤维状的丝锌铝石则是明显的次生风化产物。

3 结 论

土法炼锌固体废物是一种高度不均匀的复杂

集合体。废渣主要由石英、方英石- α 、斜长石和铁矿物及非晶质组成,其成分相对含量与废渣类型有关,其矿物学特征由土法炼锌的特定工艺条件以及后期的风化作用决定。Pb 在废渣中主要以金属 Pb 形式存在,也有呈纳米级金属 Pb 颗粒包裹或吸附于其它矿物及玻璃体中。Zn 在废渣中的存在形式较 Pb 复杂,除以金属形式存在外,还形成硅锌矿、锰硅锌矿、丝锌铝石等矿物形式。

致谢:感谢中国科学院地球化学研究所龚国洪高工、刘世荣高工及贵州师范大学雷平副教授在实验过程中给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] 彭光寿. 贵州省乡镇企业发展与环境保护预测和对策[J]. 环境科学, 1989, 9(1): 62-67.
- [2] Clare Gee, Michael H. Ramsey, John Maskall, Ian Thornto. Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilization of lead[J]. *J. Geochem. Explor.*, 1998, 58: 249-257.
- [3] 北京大学地质系岩矿教研室. 光性矿物学[M]. 北京:地质出版社, 1979. 67; 429.
- [4] 孙俊民. 燃煤固体产物的矿物组成研究[J]. 矿物学报, 2001, 21(1): 14-18.
- [5] 贵州省环境保护科学研究所. 贵州省赫章县妈姑镇土法炼锌、铅对儿童健康的影响[Z]. 1991.

THE MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF HEAVY METALS(Pb, Zn) IN HISTORICAL Zn SMELTING WASTES

Wu Pan^{1,2} Liu Congqiang¹ Yang Yuangen¹ Zhang Guoping¹

(1. State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864)

Abstract: The mineralogy of historical Zn smelting wastes from three smelting sites in Guizhou Province were examined using X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Slags were found to be highly heterogeneous materials, dominated by quartz, feldspar, carbonatite, iron or/and aluminum vitric compounds and a few secondary mineral phases, and their contents vary with the type of smelting wastes. Complex composition of many phases and substitution of elements suggested that many of the phases were found to be non-stoichiometric compounds. Metal Pb was found to be the main Pb phase in the slags by precipitation or/and adsorption. The species Zn is more complex in the form of occurrence than Pb, and Zn-bearing minerals include willemite, tephrowillemite and zinnsite, and occasionally metal Zn can be found in the slages.

Key words: mineral composition; Pb and Zn; historical Zn smelting wastes