

碱激发-水热法活化某超细钼尾矿制备硅钾土壤调理剂

王静, 王博, 曹劲楠, 肖潇, 赵顿, 陈振亚

中国地质科学院, 北京 100037

中图分类号: TD926.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)06-0088-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.08.023

摘要 针对某超细钼尾矿常规用于制备建材时难度大、综合利用率低的特点, 提出了碱激发-水热法联合制备土壤调理剂的技术途径, 以钼尾矿、生石灰、秸秆为原料, KOH 为激发剂, 在水热条件下制备土壤调理剂。研究了 KOH 质量浓度、尾矿与石灰质量比、秸秆与尾矿质量比、混合干料与碱液质量体积比、水热反应时间、水热反应温度等因素对可溶性 Si 和 K 元素产生量的影响。结果表明, 在 KOH 浓度为 0.5 mol/L、尾矿与石灰质量比为 1 : 0.8、秸秆与尾矿质量比为 1 : 70、混合干料与碱液比为 100 g : 300 mL、水热反应时间为 9 h、水热反应温度为 180 °C 的条件下, 制备的土壤调理剂可溶性 Si、K 含量分别为 8.9%、6.85%, 满足《硅钙钾镁肥》(GB/T 36207—2018) 中 Si 和 K 元素指标要求。在碱激发-水热法的联合作用下, 尾矿中的硅铝酸盐矿物发生解聚和缩聚反应, 激活 Si、K、Al 等元素的反应活性, 所制备的土壤调理剂样品中可溶性 Si、K 元素含量符合国标要求; 生成了网络结构, 具备较强的吸附性能。该研究成果将对我国钼尾矿的减量化、资源化以及农业生产的可持续发展具有重要意义。

关键词 土壤调理剂; 钼尾矿; 碱激发-水热法; 正交实验; 矩阵分析法

我国钼矿资源丰富, 是世界上少数几个拥有大规模钼矿的国家之一, 已发现并探明储量的超大型钼矿床主要分布在东秦岭-大别山钼成矿带以及新疆、内蒙古、吉林等地^[1]。目前国内对钼尾矿资源再利用的研究主要有: 从钼尾矿中回收有价金属和非金属元素 (Mo、W、Zn、Fe、Cu、S 等); 利用钼尾矿生产建筑材料、肥料或土壤改良剂^[2-3]。作为亚洲第二大钼矿、在世界七大钼矿床中位列第五的吉林大黑山钼矿床^[4], 开发利用年代较远, 尾矿堆积量大, 水土流失危害较大^[4], 其尾矿现行利用方向主要以制混凝土板材、砌块和蒸压标砖等建筑材料为主。由于钼尾矿粒度较细, 制备建材的途径很难将尾矿“吃干榨净”, 亟待引进新技术、新工艺将尾矿变废为宝, 促进当地经济绿色发展。

我国农田土壤由于长期受过量施用化学氮肥的影响正在加速酸化^[5], 酸性土壤面积不断扩大, 21 世纪初强酸性土壤 (pH 值 < 5.5) 的面积已由 20 世纪 80 年代的 11.3 万 km² 增加到 15.1 万 km²^[6]。土壤酸化将加速土壤养分的流失, 使土壤肥力下降; 增强土壤中重金属活性, 增大重金属污染危害程度; 加剧植物病害,

影响植物和土壤微生物的多样性。土壤调理剂又称土壤改良剂, 是指加入土壤中用于改善土壤的物理和(或)化学性质, 及(或)其生物活性的物料^[7]。其主要功能包括改良土壤质地与结构、提高土壤保水供水能力、调节酸化土壤/盐碱土的酸碱度、改善土壤的养分供应状况、修复重金属污染土壤等^[8]。为此, 一些研究者开展了尾矿制备土壤调理剂的研究。由于尾矿中天然的硅酸盐矿物存在负荷能力较低、金属络合平衡常数相对较小、对金属离子的选择性较低等不足, 因此一般要经过机械处理、加热、化学活化、复合活化等方法进行改性, 以提高其性能^[9]。

机械处理一般是通过剪切、压缩等机械力作用, 细化尾矿颗粒, 增大比表面积, 提高其活性, 但在尾矿粒度较细的情况下, 机械处理对尾矿活性的提升效果有限^[10]。加热改性方法主要分为高温煅烧和水热法^[11]。高温煅烧法是以钾铝硅酸盐矿物和石灰石(或白云石)为主要原料, 在立窑、隧道窑、回转窑等设备中高温焙烧, 改变矿物结构, 释放可溶性 Si、K 元素^[12-13]。如 MU 等^[14] 利用酸浸之后的铜尾矿在 1150 °C 制备出了硅铁土壤改良剂用于修复多金属污染的土壤; 毛益林

收稿日期: 2024-04-03

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20221829); 中国地质科学院基本科研业务费项目(JKY202212)

作者简介: 王静(1979—), 女, 高级工程师, 主要从事生态修复、环境污染调查、绿色矿山、固废综合利用等研究; E-mail: wangjing01@mail.cags.gov.cn.

等^[15]针对攀西地区铜尾矿,采用 1 200 °C 焙烧制备硅肥的工艺,产出有效硅(以 SiO₂ 计)质量分数 45.38% 的多功能矿物硅肥产品,并可作为无机、有机无机复合肥或其他农业及生态用途。孙希乐等^[16]以铁尾矿、云母、白云石为原料,在 1 100 °C 的条件下制得碱类土壤改良剂,对酸性土壤的改良具有很好效果。广东万方集团完成以白石嶂钼尾矿、白云石为主要原料,经高温煅烧制备土壤调理剂的 500 t 级工业实验,成功用于酸性红壤的调理,提质增产、改良土壤等效果明显^[17]。高温煅烧工艺生产温度高,能耗大,且煅烧过程中易出现烧结温度不均匀、烧结物结块、黏炉壁和漏生料等现象,影响产品质量和生产效率。

水热法是指在一定的温度和压力下,利用水、水溶液或蒸汽作为反应介质进行化学反应的方法。水热反应温度在 100~1 000 °C 之间。其中,适于工业或实验室操作的实验温度在 100~240 °C 之间,属于亚临界反应^[18]。在水热条件下,水既可作为溶剂又可作为矿化剂,同时还可作为压力传递介质;通过参加渗析反应和控制物理化学因素等,实现无机化合物的形成和改性,其优势在于粉末粒度可达纳米级、分散性好、无团聚、晶型好,且有利于环境净化等;其局限性在于设备需要耐高温高压,且只适用于氧化物或少数对水不敏感的硫化物的制备^[19]。

化学活化最常用的方法是利用氢氧化物、碳酸盐、碱金属氧化物等碱激发剂活化以 [SiO₄]⁻、[AlO₄]⁻ 四面体为主要结构的无机聚材料^[19]。在碱激发剂作用下,尾矿中的硅铝酸盐矿物 Si-O 和 Al-O 键断裂,形成 [SiO₄]⁻、[AlO₄]⁻ 单体;随后 [SiO₄]⁻、[AlO₄]⁻ 单体发生脱水聚合反应形成 Si-O-Al 网络结构,Na⁺、K⁺、Ca²⁺ 等阳离子被吸附在分子键的四周,分布在网络结构的空洞中,其优势在于结构强度高^[20],能固化尾矿中的重金属^[21]。但由于尾矿来源多样,成分复杂,需特定的预处理方法提高其在碱性条件下的反应性^[22]。因此,将多

种改性方法结合使用进行复合活化效果更好。如赵淑芳等^[23-24]取唐山石人沟细粒级铁尾矿采用液碱湿法活化工艺制备含硅肥料,并通过盆栽实验证实该硅肥可以促进水萝卜的生长发育。胡峥将广东梅州钼尾矿在 550 °C 高温下与 NaOH 或 KOH 焙烧,提取可溶性的硅和铝,再加入偏铝酸钠、水玻璃陈化,100 °C 下水热晶化,成功制备 Na 型钝化剂和 K 型钝化剂,对 Cd 离子去除率分别达到 99.76% 和 98.64%^[9]。

以往的研究多集中关注尾矿中硅元素的活化,较少关注钾元素的转化。本研究主要采用大黑山钼尾矿为主要原料,利用碱激发及水热法联合工艺,基于正交实验方法制备土壤调理剂,且该调理剂中的 Si、K 元素含量符合国标要求,并得到该尾矿制备土壤调理剂的最佳制备方案,以期为大黑山超细钼尾矿的大宗消纳及我国酸性土壤修复提供有效途径。

1 实验材料和实验方法

1.1 实验材料

本次实验采用大黑山钼尾矿、生石灰、麦秸秆等原料。钼尾矿、生石灰具体化学成分见表 1。钼尾矿主要矿物组成见表 2,重金属含量见表 3,粒度分析结果见表 4,放射性检测结果符合 GB 6566—2010 的指标要求。生石灰粒径为-200 目(74 μm 以下);秸秆粒径为-80 目(178 μm 以下)。该尾矿 SiO₂ 含量为 71.03%,K₂O 含量为 4.77%,含量都较高,属高硅高钾型尾矿;矿物组成以石英(含量 40%)、长石(含量 38%)等矿物为主;重金属含量及放射性均符合国标要求;粒度偏细,适宜制备土壤调理剂。

1.2 实验方法

将尾矿烘干,经 200 目标标准筛分选后,取-74 μm 粒级物料,与生石灰、秸秆按一定比例混合均匀得到

表 1 原辅材料主要化学成分

Table 1 Main chemical constituents of raw and auxiliary materials

样品名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	TFe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃
钼尾矿	71.03	12.74	1.65	0.83	2.27	0.88	4.77	-
生石灰	24.99	8.26	51.42	3.71	-	4.03	-	2.51

表 2 大黑山钼尾矿主要矿物组成

Table 2 Main mineral composition of Daheishan molybdenum tailings

样品名称	石英	钾长石	斜长石	绿泥石	方解石	白云母	雪硅钙石	黄铁矿
钼尾矿	40	22	16	1	1	19	—	1

表 3 大黑山钼尾矿重金属含量

Table 3 Heavy metal content of Daheishan molybdenum tailings

元素	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Hg
钼尾矿	29.0	80.5	124	0.80	23.5	16.7	0.034

表 4 钼尾矿粒度分布

Table 4 Particle size distribution of molybdenum tailings

粒径/ μm	0~45	45~100	100~200	200~300	300~400	400~500	500~600	600~700	700~800	800~900	900~1 000	1 000~1 500
含量/%	4.61	7.80	30.82	23.90	18.94	12.53	7.45	3.51	1.67	0.74	0.31	0.13

混合干料, 再与碱激发剂 KOH 水溶液搅拌均匀, 得到混合料浆。然后将混合料浆放入高压消解罐, 置于装入适量纯净水的蒸压釜中进行水热反应, 反应完成后取出产物, 过滤、烘干后即得到土壤调理剂样品。

1.3 正交实验设计

本次实验考察 KOH 浓度、尾矿与石灰质量比、秸秆与尾矿质量比、混合干料与碱液质量体积比、水热反应时间、水热反应温度六个因素三种水平对可溶性 Si 和 K 元素产生量影响的大小, 采用正交实验得到制备土壤调理剂的最佳配比。

通过查阅参考文献和前期单因素实验确定 KOH 浓度的范围为 0.2~1 mol/L、尾矿与石灰质量比 1~2、秸秆与尾矿质量比 0~0.025、混合干料与碱液质量体积比(1~2)g/3 mL、水热反应时间 3~9 h、水热反应温度 170~190 $^{\circ}\text{C}$ 。本实验选用三水平七因素 $L_{18}(3^7)$ (为了避免人为因素导致的系统误差, 本实验增设空白列)正交实验考察土壤调理剂中 KOH 浓度(A)、尾矿与石灰质量比(B)、秸秆与尾矿质量比(C)、混合干料与碱液质量体积比(D)、水热反应时间(E)、水热反应温度(F)对可溶性 Si 和 K 元素产生量的影响, 正交实验三水平七因素正交表见表 5。根据表 4 正交实验因素水平, 设计 18 组正交实验, 具体设计方案见表 6。

1.4 极差分析法

极差分析法(R 法)可以简单有效、准确地得到较为理想的工艺组合^[25], 在正交实验结果分析中, R 值越大的因素对实验指标的影响也越大^[26]。因此, 因素重要性的主次可以根据 R 值的大小来判断。计算公式^[26]如下:

$$k_{mn} = \frac{1}{n} \times \sum_{j=1}^n P_j \quad (1)$$

$$R_m = \max\{k_{1n}, k_{2n}, k_{3n}, \dots, k_{mn}\} - \{\min k_{1n}, k_{2n}, k_{3n}, \dots, k_{mn}\} \quad (2)$$

设 k_{mn} 为第 m 列因素 n 水平对应的实验指标的平均值, P_j 为指标值。 R_m 为第 m 个因素的极差值。

1.5 矩阵分析法

矩阵分析法作为一种客观的数据处理方法, 常用来处理正交实验多指标的问题, 计算各因素水平对指标值的权重, 得到多指标下的最优因素组合方案。该方法设置三层结构模型, 即指标层、因素层和

水平层^[26]:

指标层矩阵 M :

$$M = \begin{bmatrix} K_{11} & 0 & \dots & 0 \\ K_{12} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ K_{1n} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & K_{21} & \dots & 0 \\ 0 & K_{22} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & K_{2n} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & K_{m1} \\ 0 & 0 & \dots & K_{m2} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & K_{mn} \end{bmatrix} \quad (3)$$

如果实验结果的考察指标是越大越好, 则 $K_{mn}=k_{mn}$; 如果实验结果的考察指标是越小越好, 则 $K_{mn}=1/k_{mn}$ 。

因素层矩阵 T :

$$T = \begin{bmatrix} t_1 & 0 & \dots & 0 \\ t_2 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & t_m \end{bmatrix} \quad (4)$$

式中: $t_m = \frac{1}{\sum_{j=1}^n K_{mj}}$ 。

水平层矩阵 S :

$$S = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \vdots \\ r_m \end{bmatrix} \quad (5)$$

式中: $r_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^m R_i}$ 。

在 p 个指标中第 i 个指标的权矩阵:

$$\omega_i = M_i T_i S_i \quad (6)$$

全矩阵均值:

$$\omega = \frac{\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_p}{p} \quad (7)$$

1.6 检测设备及方法

钼尾矿化学成分利用 X 射线荧光光谱仪(JCYQ-XRF-01)进行检测, 方法为 GB/T 14506.28—2010; 矿物组成利用 X 射线衍射仪(27-YK-2012-003)进行检测, 检测方法为 SY/T 5163—2018; 重金属 Cu、Zn、Cr、

表 5 正交实验因素设计

Table 5 Design of orthogonal experimental factor

水平	因素						G 空白
	A KOH 浓度 (mol·L ⁻¹)	B 尾矿与石 灰之比/(g·g ⁻¹)	C 秸秆与尾 矿之比/(g·g ⁻¹)	D 混合干料与碱液比 (300 g·mL ⁻¹)	E 水热 反应时间/h	F 水热 反应温度/℃	
1	0.2	1/0.5	1/70	200	3	180	1
2	0.5	1/0.8	1/40	150	5	170	2
3	1	1/1	0/1	100	9	190	3

表 6 正交实验方案

Table 6 Orthogonal experimental scheme

实验 序号	组别	A KOH 浓度 (mol·L ⁻¹)	B 尾矿与石 灰之比/(g·g ⁻¹)	C 秸秆与尾 矿之比/(g·g ⁻¹)	D 混合干料与碱液比 (300 g·mL ⁻¹)	E 水热 反应时间/h	F 水热 反应温度/℃	G 空白
1	A1B1C1D1E1F1G1	0.2	1/0.5	1/70	200	3	180	1
2	A1B2C2D2E2F2G2	0.2	1/0.8	1/40	150	5	170	2
3	A1B3C3D3E3F3G3	0.2	1/1	0/1	100	9	190	3
4	A2B1C1D2E2F3G3	0.5	1/0.5	1/70	150	5	190	3
5	A2B2C2D3E3F1G1	0.5	1/0.8	1/40	100	9	180	1
6	A2B3C3D1E1F2G2	0.5	1/1	0/1	200	3	170	2
7	A3B1C2D1E3F2G3	1	1/0.5	1/40	200	9	170	3
8	A3B2C3D2E1F3G1	1	1/0.8	0/1	150	3	190	1
9	A3B3C1D3E2F1G2	1	1/1	1/70	100	5	180	2
10	A1B1C3D3E2F2G1	0.2	1/0.5	0/1	100	5	170	1
11	A1B2C1D1E3F3G2	0.2	1/0.8	1/70	200	9	190	2
12	A1B3C2D2E1F1G3	0.2	1/1	1/40	150	3	180	3
13	A2B1C2D3E1F3G2	0.5	1/0.5	1/40	100	3	190	2
14	A2B2C3D1E2F1G3	0.5	1/0.8	0/1	200	5	180	3
15	A2B3C1D2E3F2G1	0.5	1/1	1/70	150	9	170	1
16	A3B1C3D2E3F1G2	1	1/0.5	0/1	150	9	180	2
17	A3B2C1D3E1F2G3	1	1/0.8	1/70	100	3	170	3
18	A3B3C2D1E2F3G1	1	1/1	1/40	200	5	190	1

Cd 和 Pb 利用电感耦合等离子体质谱仪 (JCYQ-OES-02) 进行检测, 方法为 HJ 803—2016; 重金属 As 和 Hg 采用原子荧光光度计 (JCYQ-AFS-02) 进行检测, 方法为 GB/T 23349—2020。

土壤调理剂样品 Si 含量利用电感耦合等离子体质谱仪 (JCYQ-OES-02) 进行检测, 方法为 NY/T 2272—2012; K₂O 含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (JCYQ-OES-02) 进行检测, 方法为 NY/T 2273—2012; 微观形貌通过扫描电镜 (ZEISS Sigma500) 观测。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

实验结果见表 7。经与《硅钙钾镁肥》(GB/T 36207—2018) 中 Si (以 Si 计) 和 K (以 K₂O 计) 元素指标对比, 满足指标要求的样品共 7 个, 实验号分别是 4、

5、8、9、14、15 和 16。

2.2 实验结果极差分析

正交实验结果按照极差法分析处理 (表 8), 影响可溶性 K 元素的产生量的因素显著性由高到低的顺序是: A>D>F>E>C>B, 即受 KOH 浓度的影响最大, 其次是混合干料与碱液比; 最优实验组合为 A3B2C1D3-E3F1, 即 KOH 浓度为 1 mol/L、尾矿与石灰质量比为 1:0.8、秸秆与尾矿质量比为 1:70、混合干料与碱液比为 100 g:300 mL、水热反应时间为 9 h、水热反应温度为 180 ℃。

影响可溶性 Si 元素的产生量的因素显著性由高到低的顺序是: C>E>D>F>A>B, 即受秸秆与尾矿的比例最大, 其次是水热反应时间; 最优实验组合为 A2B2C1D3E3F3, 即 KOH 浓度为 0.5 mol/L、尾矿与石灰质量比为 1:0.8、秸秆与尾矿质量比为 1:70、混合干料

表 7 土壤调理剂样品硅和钾含量

Table 7 Content of silicon and potassium in soil conditioner samples

/%

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	标准值	
										等级 I	等级 II
K ₂ O	1.39	2.09	1.58	3.17	5.95	3.07	5.9	5.87	6.17	≥3	≥3
Si	4.87	3.99	8.64	6.52	7.95	5.6	5.93	7.78	8.86	≥9	≥6

序号	10	11	12	13	14	15	16	17	18	标准值	
										等级 I	等级 II
K ₂ O	2.72	1.8	2.14	3.85	3.39	4.64	6.8	6.3	1.89	≥3	≥3
Si	5.48	9.61	4.56	5.92	6.75	8.6	6.98	4.89	1.52	≥9	≥6

表 8 极差分析结果

Table 8 Results of range analysis

指标	水平	A KOH浓度/(mol·L ⁻¹)	B 尾矿与石灰之比/(g·g ⁻¹)	C 秸秆与尾矿之比/(g·g ⁻¹)	D 混合干料与碱液比/(300 g·mL ⁻¹)	E 水热反应时间/h	F 水热反应温度/℃	G 空白
K ₂ O	k ₁	3.907	7.943	8.537	5.813	7.540	8.613	7.487
	k ₂	8.023	8.467	6.560	8.237	6.477	8.240	7.927
	k ₃	10.977	6.497	7.810	8.857	8.890	6.053	7.493
	R	7.07	1.97	1.98	3.04	2.41	2.56	0.44
Si	k ₁	12.38	11.90	15.97	11.43	11.21	13.32	12.07
	k ₂	13.78	13.66	8.44	12.81	11.04	11.50	13.65
	k ₃	11.99	12.59	13.74	13.91	15.90	13.33	12.43
	R	1.79	1.76	7.53	2.49	4.86	1.83	1.59

与碱液比为 100 g : 300 mL、水热反应时间为 9 h、水热反应温度为 190 ℃。

2.3 实验结果矩阵分析

正交实验结果按照矩阵法分析处理(表 9), 每个指标及指标均值下的结果总和为 1, 说明每个指标的重要性一致。在此条件下, 各因素各水平下指标均值最大值分别为 A3(0.099 9)、B2(0.033 1)、C1(0.091 1)、D3(0.051 0)、E3(0.070 4)、F1(0.039 4)和 G2(0.016 9)。根据各数值大小可以判断出影响因素重要性顺序为 A>C>E>D>F>B>G, 并且空白的因素影响并不大。因此, 最优的实验组合为 A2B2C1D3E3F1, 即 KOH 浓度为 0.5 mol/L、尾矿与石灰质量比为 1 : 0.8、秸秆与尾矿质量比为 1 : 70、混合干料与碱液比为 100 g : 300 mL、水热反应时间为 9 h、水热反应温度为 180 ℃。在此条件下, 土壤调理剂样品可溶性 Si 元素含量为 8.9%, 可溶性 K 元素含量为 6.85%, 满足《硅钙钾镁肥》(GB/T 36207—2018)中 Si 和 K 元素指标要求。

2.4 土壤调理剂样品的检测分析

2.4.1 矿物组成分析

对 Si、K 元素含量符合国标要求的土壤调理剂样品的主要矿物组成进行了分析(表 10), 结果显示土壤调理剂样品主要矿物组成为石英、白云母、雪硅钙石、

表 9 矩阵分析结果

Table 9 Results of matrix analysis

因素	矩阵分析结果		
	K ₂ O	Si	均值
A1	0.061 9	0.026 6	0.044 3
A2	0.127 2	0.029 6	0.078 4
A3	0.174 0	0.025 8	0.099 9
B1	0.035 1	0.025 1	0.030 1
B2	0.037 4	0.028 8	0.033 1
B3	0.028 7	0.026 5	0.027 6
C1	0.037 8	0.144 3	0.091 1
C2	0.029 1	0.076 2	0.052 7
C3	0.034 6	0.124 2	0.079 4
D1	0.039 7	0.034 1	0.036 9
D2	0.056 2	0.038 2	0.047 2
D3	0.060 4	0.041 5	0.051 0
E1	0.040 8	0.065 4	0.053 1
E2	0.035 0	0.064 4	0.049 7
E3	0.048 1	0.092 8	0.070 4
F1	0.049 4	0.029 3	0.039 4
F2	0.047 3	0.025 3	0.036 3
F3	0.034 7	0.029 3	0.032 0
G1	0.007 4	0.023 0	0.015 2
G2	0.007 8	0.026 0	0.016 9
G3	0.007 4	0.023 7	0.015 5

表 10 土壤调理剂样品主要矿物组成 /%
Table 10 Main mineral compositions of soil conditioner samples

样品名称	石英	钾长石	斜长石	绿泥石	方解石	白云母	雪硅钙石	黄铁矿
4#	27	15	11	3	13	22	8	1
5#	13	10	14	-	17	27	18	1
8#	19	12	7	-	23	20	19	-
9#	14	9	-	6	19	17	34	1
14#	20	24	11	3	16	19	7	-
15#	18	17	-	-	23	18	23	1
16#	35	19	8	-	8	15	15	-
均值	20.9	15.1	7.2	1.7	17.0	19.7	17.7	0.6
最大值	35	24	14	6	23	27	34	1
最小值	13	9	-	-	8	15	7	-

方解石、长石。

由钼尾矿与土壤调理剂样品矿物组成对比(表 2、表 10)分析可知,石英、钾长石、斜长石等原生矿物含量均有大幅下降,绿泥石、方解石等次生矿物含量均有大幅增长,白云母、黄铁矿含量基本无变化,且新生成了雪硅钙石。

雪硅钙石又称托贝莫来石(tobermorite),是一种自然界中存在的、罕见的层状结构的水化硅酸钙矿物,其结构式为 $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$,其钙硅比大致为 0.83^[27-28]。在碱性环境中,钼尾矿中的硅酸盐矿物发生解聚和缩聚反应,形成 Si-O-Al 网络结构,Na⁺、K⁺、Ca²⁺等阳离子被吸附在分子键的四周,分布在网络结构的空洞中,其中,硅酸根离子团与钙的水合离子发生反应,最终结晶生成雪硅钙石,与粉煤灰^[29-30]、沸石^[31]等在碱性环境中发生水热反应的研究结果一致。

2.4.2 微观分析

土壤调理剂样品的微观形貌在扫描电镜 1.85 k 放大倍数下,为带毛刺的空心球体,在 6.11 k 放大倍

数下,空心球体由长约 2~10 μm、宽 100~1 000 nm 的薄片纤维晶体穿插交织而成(图 1)。

受雪硅钙石纤维状结构互相交织形成无规则形状的纳米孔隙的影响,土壤调理剂样品较反应前同体积尾矿的比表面积相比显著增大^[32]。这些孔隙不仅是流体发生化学反应并发生演变的重要场所,还可以为其中的离子、气体和其他固体颗粒提供储存空间^[33]。有研究表明雪硅钙石的离子交换容量约为 0.7 meq/g^[34],比表面积约为 24 m²/g^[35]。较大的比表面积和良好的离子交换容量使得托贝莫来石具有良好的吸附性,尤其是在离子交换和离子选择方面具有优良的性能。在 Al³⁺取代部分 Si⁴⁺的情况下,对 K⁺、Na⁺、Ba²⁺、Cs⁺、Rb⁺、Sr²⁺等碱金属和碱土金属以及 Cd²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Ni²⁺等重金属离子都具有较好的去除能力,同时等量的 Ca²⁺进入溶液中,具有良好的离子交换性能;雪硅钙石对大半径、低水合度的 Cs⁺、Sr²⁺具有极强的选择性吸附能力^[36]。

2.5 制备成本分析

制备 1 t 土壤调理剂,预计消耗-200 目钼尾矿 0.551 t;消耗其他原辅材料 0.532 t,成本约 746 元,其中石灰 260 元,秸秆 26 元,KOH 460 元。按市售土壤调理剂价格 1 200 元/t 计算,不计设备、场地、管理、人工成本等一系列成本投入,简单扣除原材料成本后,预计收入 454 元/t。

3 结论

本研究基于正交实验进行了用钼尾矿制备土壤调理剂的配比设计。通过极差分析,确定可溶性 K 元素的产生受 KOH 浓度、混合干料与碱液比、水热反应温度等因素的影响较大;可溶性 Si 元素的产生受秸秆与尾矿的比例、水热反应时间、混合干料与碱液比等因素的影响较大。

通过矩阵分析确定,钼尾矿制备土壤调理剂的最优实验组合为:KOH 浓度为 0.5 mol/L、尾矿与石灰质

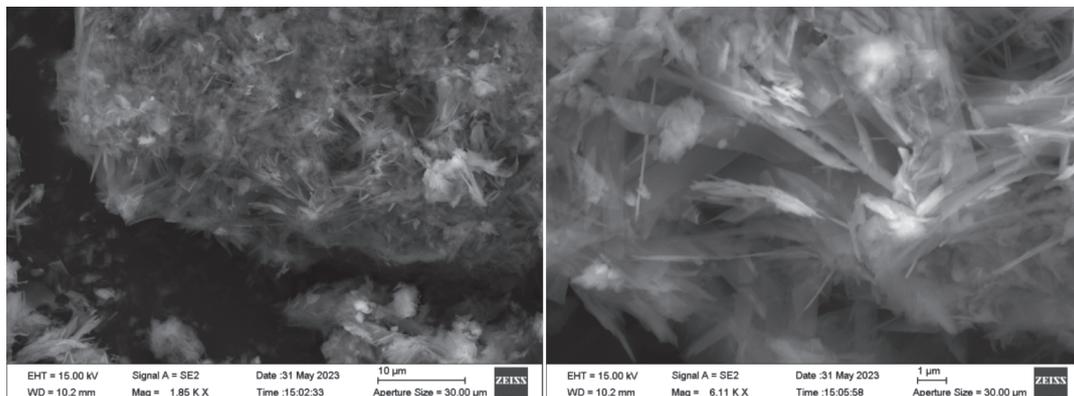


图 1 土壤调理剂样品微观形貌照片(a—放大倍率 1.85 k; b—放大倍率 6.11 k)
Fig. 1 Microscopical photographs of soil conditioner samples: (a) Magnification 1.85 k; (b) Magnification 6.11 k

量比为 1 : 0.8、秸秆与尾矿质量比为 1 : 70、混合干料与碱液比为 100 g : 300 mL、水热反应时间为 9 h、水热反应温度为 180 ℃。在此条件下,土壤调理剂样品可溶性 Si 元素含量为 8.9%,可溶性 K 元素含量为 6.85%,满足《硅钙钾镁肥》(GB/T 36207—2018)中 Si 和 K 元素指标要求。

在碱激发-水热法的联合作用下,尾矿中的硅铝酸盐矿物发生解聚和缩聚反应,激活 Si、K、Al 等元素的反应活性,所制备的土壤调理剂样品可溶性 Si、K 元素含量符合国标要求;生成网络结构,具备较强的吸附性能;成本合理。该研究为酸性受重金属污染土壤的修复及钼尾矿的减量化、资源化提供了新的方向。

参考文献:

- [1] 李文智,付治国,郭锐,等.中国超大型钼矿床[J].矿产与地质,2014,28(1):9-11+24.
LI W Z, FU Z G, GUO R, et al. Super scale molybdenum deposits in china[J]. Mineral Resources and Geology, 2014, 28(1): 9-11+24.
- [2] 胡卜亮,王快社,胡平,等.钼尾矿资源回收综合利用研究进展[J].材料导报,2015,29(19):123-127+134.
HU B L, WANG K S, HU P, et al. Research progress of molybdenum tailings resources recycling and utilization[J]. Materials Review, 2015, 29(19): 123-127+134.
- [3] 胡贵生,章超,钱晨阳,等.钼尾矿资源综合利用最新研究进展概述[J].材料导报,2019,33(z2):233-238.
HU G S, ZHANG C, QIAN C Y, et al. Recent research progress of comprehensive utilization of molybdenum tailings resources[J]. Materials Review, 2019, 33(z2): 233-238.
- [4] 甘润波,甘志宏.吉林大黑山钼矿废弃尾矿坝区域生态恢复探讨[J].吉林水利,2011(7):50-52.
GAN R B, GAN Z H. Discussion on regional ecological restoration of abandoned tailing dam of molybdenum mine in Dahei Mountain, Jilin province[J]. Jilin Water Conservancy, 2011(7): 50-52.
- [5] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. Science, 2010, 327(5968): 1008-1010.
- [6] 徐仁扣,李九玉,周世伟,等.我国农田土壤酸化调控的科学问题与技术措施[J].中国科学院院刊,2018,33(2):160-167.
XU R K, LI J Y, ZHOU S W, et al. Scientific issues and controlling strategies of soil acidification of croplands in China[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2018, 33(2): 160-167.
- [7] 全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会.肥料和土壤调理剂术语:GB/T6274-2016[S].北京:中国标准出版社,2016:3.
National Technical Committee for Standardization of Fertilizers and Soil Conditioners. Fertilizers and soil conditioners terminology: GB/T6274-2016[S]. Beijing: China Standard Press, 2016: 3.
- [8] 孙蓓蓓,王旭.土壤调理剂的研究和应用进展[J].中国土壤与肥料,2013(1):1-7.
SUN J F, WANG X. Advance in research and application of soil conditioner[J]. China Soil and Fertilizer, 2013(1): 1-7.
- [9] 易龙生,夏晋,米宏成,等.尾矿活化方法的研究进展综述[J].矿业科学报,2022,7(5):529-537.
YI L S, XIA J, MI H C, et al. A review on the research progress of tailings activation methods[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2022, 7(5): 529-537.
- [10] 易龙生,温建.钢渣活性激发技术的研究现状和进展[J].硅酸盐通报,2013,32(10):2057-2062.
YI L S, WEN J. Research status and progress on the steel slag activity excitation technology[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(10): 2057-2062.
- [11] 吴秋生,梁世栋,李小燕,等.钾长石高温分解制备硅钙钾镁肥工艺优化研究[J].非金属矿,2019,42(5):24-27.
WU Q S, LIANG S D, LI X Y, et al. Study on preparation technology process optimization of silicon-calcium-potassium-magnesium fertilizer made by decomposition of potassium feldspar[J]. Non-Metallic Mines, 2019, 42(5): 24-27.
- [12] 李小燕,俞为民,朱金波,等.硅钙钾肥生产新工艺[J].磷肥与复肥,2015,30(10):18-20.
LI X Y, YU W M, ZHU J B, et al. A new process for production of Si-Ca-K fertilizer[J]. Phosphorus and Compound Fertilizer, 2015, 30(10): 18-20.
- [13] 韩成.一种从富钾岩石-石灰水热法制取钾肥的方法:ZL 01100474.6[P].2005-06-22.
HAN C. A method of potassium fertilizer extraction from potassium-rich rock-lime hydrothermal method: ZL 01100474. 6[P]. 2005-06-22.
- [14] MU J, HU Z, HUANG L, et al. Preparation of a silicon-iron amendment from acid-extracted copper tailings for remediating multi-metal-contaminated soils[J]. Environmental Pollution, 2020, 257: 113565.
- [15] 毛益林,杨进忠,刘小府.攀西地区某典型铜尾矿资源化技术研究[J].矿产综合利用,2022(6):84-88.
MAO Y L, YANG J Z, LIU X F. Study on resource utilization technology of typical copper tailings from Panxi Region[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(6): 84-88.
- [16] 孙希乐,安卫东,张韬,等.利用铁尾矿和副产品云母粉、白云石制备土壤调理剂试验研究[J].金属矿山,2018(6):192-196.
SUN X L, AN W D, ZHANG T, et al. Experimental study on preparation of soil conditioner from iron tailings and by-products mica powder and dolomite[J]. Metal Mine, 2018(6): 192-196.
- [17] 董盈.钼尾矿综合利用与钼选矿回收率的提高[J].中国铝业,2013,37(5):15-18.
DONG Y. Comprehensive utilization of molybdenum tailings and increase of molybdenum dressing recovery[J]. China Molybdenum Industry, 2013, 37(5): 15-18.
- [18] 李竟先,吴基球,鄢程.纳米颗粒的水热法制备[J].中国陶瓷,2002(5):36-39+3.
LI J X, WU J Q, YAN C. Hydrothermal preparation of nanoparticle[J]. China Ceramics, 2002(5): 36-39+3.
- [19] 李娜.地聚物基泡沫材料的制备及其性能研究[D].济南:济南大学,2015.
LI N. Study on preparation and properties of geopolymer foam materials[D]. Ji'nan: University of Jinan, 2015.
- [20] 饶峰,吴洁,印万忠,缪彦.利用碱激发地质聚合反应固化尾矿研究进展[J].矿产保护与利用,2019,39(4):53-59.
RAO F, WU J, YIN W Z, MIAO Y. Research progress on solidification of tailings by alkali-activated geopolymerization[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4): 53-59.
- [21] GUO B, PAN D, LIU B, et al. Immobilization mechanism of Pb in fly ash-based geopolymer[J]. Construction and Building Materials, 2017, 134: 123-130.
- [22] KIVENTERÄ J, PERUMAL P, YLINIEMI J, et al. Mine tailings as a raw material in alkali activation: A review[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27, 1009-1020.

- [23] 赵淑芳, 王浩明, 高玉倩, 等. 开发含高硅铁尾矿硅肥试验研究初探[J]. 矿产综合利用, 2018(5): 126-130.
ZHAO S F, WANG H M, GAO Y Q, et al. Preliminary study on the development of silicon fertilizer in tailings containing high silicon iron[J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2018(5): 126-130.
- [24] 尹琛, 白丽梅, 李绍英, 等. 铁尾矿综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(6): 41-53.
YIN C, BAI L M, LI S Y, et al. Research progress of comprehensive utilization of iron tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(6): 41-53.
- [25] 梅益, 薛茂远, 唐芳艳, 等. 基于极差分析法与 GA-ELM 的电器连接器壳体注射成型工艺优化[J]. 塑料工业, 2021, 49(1): 75-80.
MEI Y, XUE M Y, TANG F Y, et al. Optimization of injection molding process of electrical connector shell based on range analysis and GA-ELM[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(1): 75-80.
- [26] 赵风文, 胡建华, 曾平平, 等. 基于正交试验的碱基-磷石膏胶结充填体配比优化[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): 1096-1105.
ZHAO F W, HU J H, ZENG P P, et al. Optimization research of base-phosphogypsum cemented backfill ratio based on orthogonal test[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4): 1096-1105.
- [27] 鲍梦燕, 郭晓璐, 施惠生. 水热合成托贝莫来石晶须及其耐高温性能的研究进展[J]. 功能材料, 2017, 48(11): 11075-11080+11085.
BAO M Y, GUO X L, SHI H S. Progress of hydrothermal synthesis of tobermorite whiskers and their high temperature resistance properties[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(11): 11075-11080+11085.
- [28] 罗树琼, 赵明慧, 杨雷, 等. 水热合成托贝莫来石固化重金属研究进展[J]. 新型建筑材料, 2022, 49(2): 9-14+29.
LUO S Q, ZHAO M H, YANG L, et al. A review on solidifying heavy metals through hydrothermal synthesis of tobermorite[J]. New Building Materials, 2022, 49(2): 9-14+29.
- [29] PARADISO P, SANTOS RL, HORTA RB, et al. Formation of nanocrystal linetobermorite in calcium silicate binders with low C/S ratio[J]. Acta Mater, 2018, 152: 7-15.
- [30] LUO F, WEI C, XUE B, WANG S, et al. Dynamic hydrothermal synthesis of Al-substituted 11 Å tobermorite from solid waste fly ash residue-extracted Al_2O_3 [J]. Res Chem Intermed, 2013, 39: 693-705.
- [31] KOMARNENI S, KOMARNENI JS, NEWALKAR B, et al. Microwave-hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite from zeolites[J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37: 1025-1032.
- [32] 翟媛媛, 曾庆栋, HELLMANN ROLAND, 等. 钾长石在碱性条件下的蚀变机制及其蚀变产物托贝莫来石的纳米结构研究[J]. 岩石学报, 2020, 36(9): 2834-2844.
ZHAI Y Y, ZENG Q D, HELLMANN R, et al. Reaction mechanism during hydrothermal alteration of K-feldspar under alkaline conditions and nanostructures of the produced tobermorite[J]. Acta Petrologica Sinica, 2020, 36(9): 2834-2844.
- [33] ANOVITZ ML, COLE RD. Characterization and analysis of porosity and pore structures[J]. Reviews in Mineralogy AN Geochemistry, 2015, 80: 61-164.
- [34] GALVANKOVA L, MASILKO J, SOLNY T, et al. Tobermorite synthesis under hydrothermal conditions[J]. Procedia Engineering, 2016, 151: 100-107.
- [35] 张盼, 马鸿文. 利用钾长石粉体合成雪硅钙石的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(4): 333-338.
ZHANG P, MA H W. The synthesis of tobermorite from potassium feldspar powder: An experimental study[J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2005, 24(4): 333-338.
- [36] 杜海. 合成雪硅钙石吸附 Pb(II)、Cd(II)、Hg(II) 的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2008.
DU H. Study on adsorption of Pb(II), Cd(II), Hg(II) by synthetic tobermorite[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2008.

Preparation of Potassium–Silicon Soil Conditioner from Ultrafine Molybdenum Tailings by Alkali Activation–Hydrothermal Method

WANG Jing, WANG Bo, CAO Jinnan, XIAO Xiao, ZHAO Di, CHEN Zhenya

Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing100037, China

Abstract: In response to the challenges of high difficulty and low comprehensive utilization rate when conventionally using ultrafine molybdenum tailings for the preparation of building materials, a technical approach combining alkali activation and hydrothermal method to prepare soil conditioners has been proposed. Molybdenum tailings are used as the main raw material, with quicklime, KOH, and others as activators to prepare soil conditioners under hydrothermal conditions. The study investigated the impact of factors such as the mass concentration of KOH, the mass ratio of tailings to lime, the mass ratio of straw to tailings, the mass–volume ratio of mixed dry materials to alkaline solution, hydrothermal reaction time, and hydrothermal reaction temperature on the production of soluble Si and K elements. The results showed that under the conditions of KOH concentration of 0.5 mol/L, mass ratio of tailings to lime of 1 : 0.8, mass ratio of straw to tailings of 1 : 70, mass–volume ratio of mixed dry materials to alkaline solution of 100 g : 300 mL, hydrothermal reaction time of 9 hours, and hydrothermal reaction temperature of 180 °C, the prepared soil conditioner had soluble Si and K contents of 8.9% and 6.85%, respectively, meeting the requirements for Si and K elements in "Silicon–Calcium–Potassium–Magnesium Fertilizer" (GB/T 36207—2018). Under the combined action of alkali activation and hydrothermal method, the silicate minerals in the tailings undergo depolymerization and condensation reactions, activating the reactivity of elements such as Si, K, and Al. The prepared soil conditioner samples meet the national standard requirements for soluble Si and K elements; they form a network structure with strong adsorption capacity. This research result will be of great significance for the comprehensive utilization of molybdenum tailings in China, and for the sustainable development of agricultural production.

Keywords: soil conditioner; molybdenum tailings; alkali activation–hydrothermal method; orthogonal experiments; matrix analysis method

引用格式: 王静, 王博, 曹劲楠, 肖潇, 赵頔, 陈振亚. 碱激发–水热法活化某超细钼尾矿制备硅钾土壤调理剂[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(6): 88–96.

WANG Jing, WANG Bo, CAO Jinnan, XIAO Xiao, ZHAO Di, CHEN Zhenya. Preparation of potassium–silicon soil conditioner from ultrafine molybdenum tailings by alkali activation–hydrothermal method[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(6): 88–96.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn