

脱镍硅渣的理化特性及调湿与甲醛吸附性能

郑水林, 吕文强

中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

中图分类号: X758 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)03-0021-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.03.004

摘要 脱镍硅渣是红土镍矿经酸浸法提取镍及其它金属后剩余的固体废弃物。本文研究了国内进口的印尼红土镍矿脱镍硅渣的理化特性及调湿与甲醛吸附性能。结果表明,红土镍矿脱镍硅渣的主要矿物成分为非晶质二氧化硅,化学成分除氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化镁、氧化铁等外,还含有少量的重金属;多孔结构,孔径主要为介孔,平均孔径 7.661 nm,孔体积 0.18 cm³/g,比表面积 84.196 m²/g;具有良好吸/放湿性能和甲醛吸附性能;可以用于开发高性能调湿和空气净化材料。

关键词 脱镍硅渣;理化性能;调湿;甲醛吸附

引言

脱镍硅渣是红土镍矿经酸浸法提取镍及其它金属后剩余的废弃物,在工业上每提炼 1 t 镍要产出 36 t 左右的工业废渣。近些年来,随着我国经济的迅速发展,对镍资源的需求和消耗也逐年攀升,经酸浸分离镍、镁等金属后产生的脱镍硅渣也逐年增加。脱镍硅渣目前处置方式主要以堆存或填埋为主,占用土地资源的同时还对附近的生态环境造成潜在威胁。近十年来,随着国内硫化镍矿资源的日渐减少,红土镍矿进口量的逐年增大,脱镍硅渣的综合利用研究日益受到重视,但目前的利用研究方向主要是制备建筑和道路工程材料及提取有价金属^[1-22]。但是,由于脱镍硅渣中有价金属的含量较低,不能实现其完全利用;建材和道路工程虽然利用率较高,但经济价值较低。为了充分利用这种固体废弃物开发附加值较高的调湿和空气净化材料,为应用于内墙壁材粉、健康与环保板材、室内空气净化颗粒等领域提供科学依据,本文研究了脱镍硅渣的结构与理化特性及吸/放湿和甲醛吸附性能。

1 试验

1.1 原料

试验材料由广西银亿集团提供,该集团的冶炼原矿红土镍矿主要进口于印尼,脱镍硅渣为红土镍矿经过湿法冶炼(酸浸)后的尾渣,粒度为 -0.15 mm,颜色

呈暗灰色,白度为 56%。

1.2 试验方法与仪器

(1)粒度分析。采用丹东百特的 BT-1500 离心沉降式粒度分布仪。

(2)化学成分分析。采用湖南湘潭市仪器仪表有限公司的 DHF83 多元素分析仪分析氧化物含量;参照标准 GB/T 35602—2017,采用美国 Agilent 公司的 7500ce 电感耦合等离子体质谱仪(ICP)分析重金属含量。

(3)矿物组成分析。采用德国 BRUKER 公司的 D8 型多晶 X 射线衍射仪。测试条件为:Cu 靶,管压 40 kV,管流 100 mA,扫描速度 5°/min,扫描范围为 10°~80°。

(4)微观形貌结构分析。采用采用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)。

(5)比表面积、孔径大小及孔体积分析。采用北京市精微高博仪器有限公司生产的 JW-BK 型静态氮吸附仪。

(6)调湿性能试验。依据 ISO 12571—2000 国际标准中规定的干燥器法(即静态吸附法)^[23]。玻璃干燥器置于高低温试验箱内使温度保持恒定,干燥器内的相对湿度由放置于其底部的有过量盐析出的饱和盐水溶液控制,设定不同饱和盐水溶液的相对湿度(RH)为:33%(MgCl₂),75%(NaCl),85%(KCl)和 98%(K₂SO₄)。温度对饱和盐水溶液的相对湿度的影响不

显著^[24]。

①不同相对湿度下样品调湿性能的测定。设定高低温试验箱内的温度为 23 ℃, 试验过程如下: 称量有封盖不吸湿密封称量瓶的质量后记为 M_0 , 称取 1 g (精确至小数第三位) 的粉末试样记为 M_1 , 放置于称量瓶内; 将盛有试样称量瓶在 105 ℃ 烘箱中烘干至质量不再变化 (连续两次称量结果变化不超过 0.001 g 时), 置于干燥瓶中降温至室温, 称量质量为 M_2 ; 放置在由饱和盐溶液控制的湿度为 98%、85%、75% 的恒湿干燥器内; 分别隔 1 h、2 h、3 h、6 h、12 h、24 h、36 h、48 h 称重进行吸湿试验, 48 h 后统一放置在湿度为 33% 的干燥器中隔 1 h、2 h、3 h、6 h、12 h、24 h、36 h、48 h 称量其质量进行放湿试验, 依次记为 m_n ($n = 3, 4, 5 \dots$)。样品含水量 (W) 的计算见公式 (1):

$$W = \frac{m_n - M_2}{M_2 - M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_0 为称量瓶质量, g; M_2 为盛有干态样品的称量瓶质量, g; m_n 为不同时间下盛有样品的称量瓶质量, g。

②不同温度下样品调湿性能的测定。将高低温试验箱内的温度分别设置为 13 ℃、23 ℃、33 ℃ 和 43 ℃, 具体试验过程与不同相对湿度下样品调湿性能的测定过程相同。

③循环调湿性能的测定。将高低温试验箱内的温度设置为 23 ℃, 将盛有样品的称量瓶分别置于盛有饱和硫酸钾溶液 (98% RH) 的干燥器内, 进行 48 h 的吸湿试验, 吸湿 12 h、24 h、36 h 和 48 h 后分别取出称量瓶称取质量, 再将样品转移至盛有饱和氯化镁溶液 (33% RH) 的干燥器内, 进行 24 h 的放湿试验, 放湿 12 h 和 24 h 后分别取出称量瓶称取重量, 如此循环试验 3 次。

(7) 甲醛吸附性能

称取 1 g (精确至小数第三位) 在不同湿度 (干态、33%、75%、98%) 下吸湿饱和和样品粉末均匀分散于平面皿, 将平面皿放置于体积为 0.125 m³ 自制甲醛环境仓 (自制甲醛环境仓示意图见图 1) 中, 加盖使平面皿不与装置内气体接触, 密封环境仓, 打开加热板和风扇, 以加快甲醛溶液和水溶液挥发, 调节环境仓内温度和湿度达到稳定, 通过注射口向加热板上滴加 100 μL 甲醛溶液 (0.016 mg/μL), 3 h 后待装置内甲醛气体浓度达到平衡和稳定, 打开样品盖, 以该时刻作为计时零点, 使用大气采样器采样测定 0.2、10、30、60、90 min 时刻装置内甲醛气体质量浓度。甲醛气体质量浓度的测定采用 GB/T 16129—1995《居住区大气中甲醛卫生检验标准方法—分光光度法》。吸附量 (q) 的计算见公式 (2):

$$q = \frac{(c_1 - c_2) \times V}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中: q 为单位质量矿物吸附甲醛质量, mg/kg; c_1 为环境仓初始甲醛浓度, mg/m³; c_2 为掀开皿盖后的环境仓甲醛浓度, mg/m³; m 为材料质量, g; V 为环境仓体积, m³。

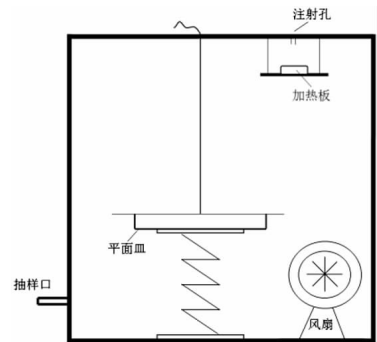


图 1 甲醛吸附性能试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of formaldehyde adsorption performance test device

2 结果与讨论

2.1 脱镍硅渣理化特性

2.1.1 粒度分布

表 1 所示为脱镍硅渣的粒度分布, 结果表明, 脱镍硅渣中 D_{25} 为 5.35 μm, D_{50} 为 10.47 μm, D_{97} 为 53.09 μm。

表 1 脱镍硅渣的粒度分布

Table 1 The granularity distribution of De - nickel silicon slag

Grand total	D_3	D_6	D_{10}	D_{16}	D_{25}	D_{50}	D_{75}	D_{84}	D_{90}	D_{97}
Size / μm	1.51	2.14	2.79	3.76	5.35	10.47	18.34	24.74	31.93	53.09

2.1.2 化学成分

如表 2 所示, 脱镍硅渣的主要化学成分为 SiO₂, 另外还含有少量 Fe₂O₃、Al₂O₃、MgO、CaO、Na₂O 等组分。同时脱镍硅渣在 750 ℃ 下的烧失量为 11.15%。

表 2 脱镍硅渣主要化学成分

/%

Table 2 The main chemical composition of De - nickel silicon slag

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
Content	78.95	0.67	0.92	0.18	0.24	0.06	0.085	0.54	11.15

2.1.3 矿物组成

如图 2 所示, XRD 分析结果表明, 脱镍硅渣的主要矿物成分为无定型二氧化硅、石英、滑石和极少量六方硫镍矿与砷化镉等矿物。

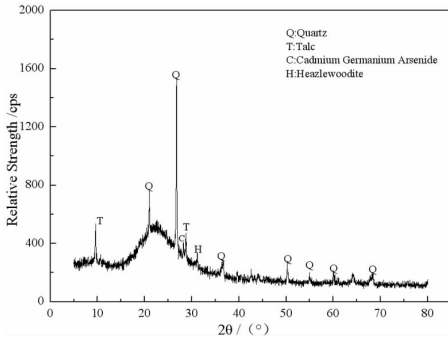


图 2 脱镍硅渣的 XRD 图
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of De-nickel silicon slag

2.1.4 比表面积及孔结构

脱镍硅渣样品的比表面积和孔结构分析结果如图 3 及表 3 所示。可见,红土镍矿脱镍硅渣的吸附-脱附等温线中出现了明显的拐点及回滞环,说明红土镍矿脱镍硅渣的等温线属于 IUPAC 所定义的 IV 型吸附等温线,回滞环类型属于 H₃ 型,是典型的介孔结构材料,且孔道形状呈现平板裂缝状^[25]。

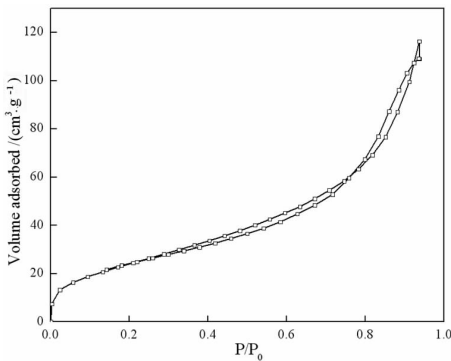


图 3 红土镍矿脱镍硅渣的吸附-脱附等温线
Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of De-nickel silicon slag

表 3 脱镍硅渣的比表面积、孔径和孔体积分析结果

Table 3 Specific surface area, pore diameter and pore volume analysis results of De-nickel silicon slag

Specific surface area /(m ² · g ⁻¹)	Average pore size /nm	Pore volume /(cm ³ · g ⁻¹)
84.196	7.661	0.180

2.1.5 重金属含量

如表 4 所示,脱镍硅渣中不同程度的含有 Pb、Cr、Ba、As、Sb、Cd 等重金属。

表 4 脱镍硅渣重金属含量

Table 4 The heavy metal content of De-nickel silicon slag

Composition	Pb	Cr	Ba	As	Sb	Cd	Hg
Content/(g · t ⁻¹)	58	4 245	8 842	125	91	2	0

2.1.6 微观形貌结构

如图 4 所示,在不同放大倍数下观察,红土镍矿脱镍硅渣形态包含粒状、棒状及片层状,原矿颗粒表面粗糙,遍布均匀大小的凸起,包含不规则孔隙,孔隙较丰富。

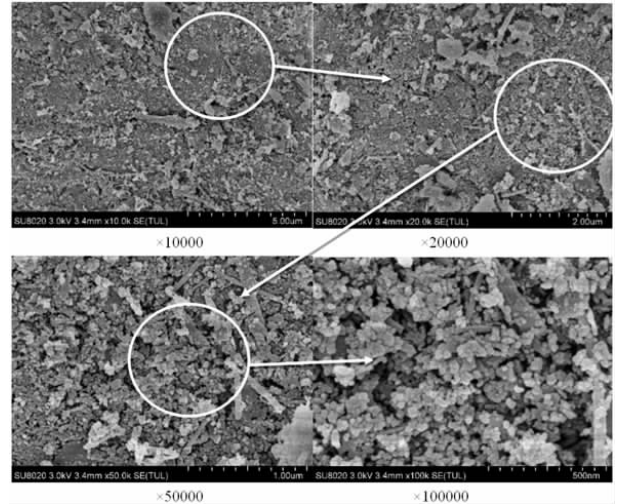


图 4 脱镍硅渣的 SEM 图
Fig. 4 SEM photo of acid-leaching residue of De-nickel silicon slag

2.1.7 调湿性能

根据在不同温湿度环境下脱镍硅渣的平衡含水量试验结果,绘制其等温吸湿曲线如图 5 所示。由图可知,脱镍硅渣样品的等温吸湿曲线的形状是典型的可冷凝蒸汽在孔隙物质中的 S 型曲线,吸附类型为物理吸附;相对湿度越大,脱镍硅渣的平衡含水量越高;但随着温度的变化,各曲线发生了交汇,显示温度对不同湿度下矿物的平衡含水量的影响不同。

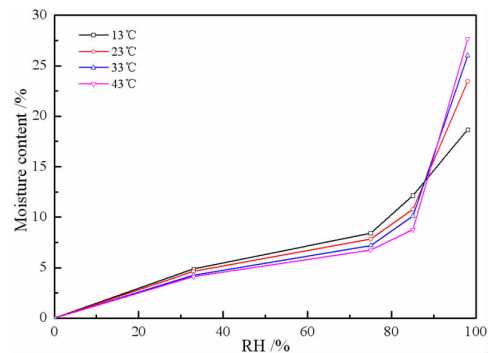


图 5 脱镍硅渣的等温吸湿曲线
Fig. 5 Isothermal moisture absorption curve of De-nickel silicon slag

表 5 所示为脱镍硅渣在不同环境湿度和温度下 48 h 的最大吸/放湿量。试验结果说明脱镍硅渣具有优

良好的吸放湿能力。其吸湿性能和饱和后的放湿性能均随温度的升高而下降,随环境湿度的增大而增大;23℃、98%湿度下最大吸湿量和放湿量分别达到23.46%和18.87%,与目前成熟的硅藻土及其改性调湿材料的调湿性能比较^[26-28],脱镍硅渣调湿能力优势明显,适宜开发高性能调湿材料。

表5 脱镍硅渣的48 h最大吸放湿量

Table 5 48 h maximum moisture absorption and release capacity of De-nickel silicon slag

Humidity control performance Environment humidity or temperature/°C	Maximum moisture absorption / %				Maximum moisture release / %		
	33%	75%	85%	98%	75%	85%	98%
13	4.89	8.42	12.16	18.69	3.64	7.09	13.91
23	4.65	7.84	10.79	23.46	3.22	6.21	18.87
33	4.25	7.19	10.11	26.01	2.94	5.72	21.80
43	4.12	6.75	8.77	27.67	2.71	4.68	23.56

图6所示为脱镍硅渣的循环放湿曲线,可见在23℃条件下三个72 h循环吸放湿周期内,最高含湿率略有下降,下降幅度约为最大含湿率的2%,而放湿过程下降幅度约为4.5%左右,放湿量约为吸湿量的77%,表明脱镍硅渣经过多次循环使用,仍具有较好的调湿性能,具有良好的循环吸放湿性能。

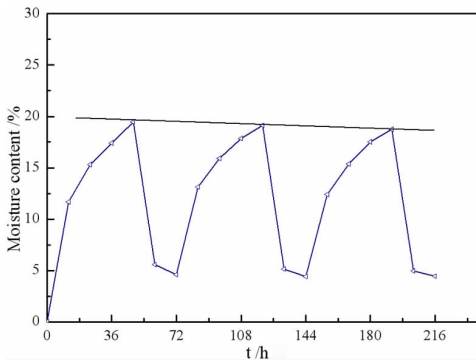


图6 98% RH脱镍硅渣的循环吸放湿曲线
Fig. 6 Cyclic absorption and dehumidification curves of De-nickel silicon slag at 98% RH

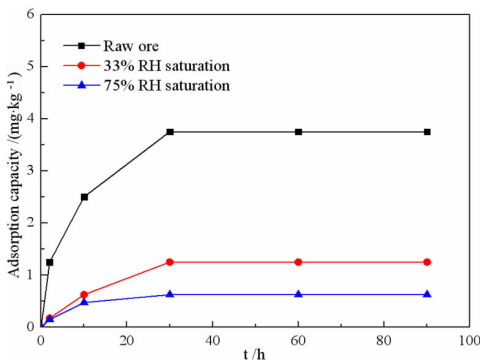


图7 不同湿度下脱镍硅渣的甲醛吸附性能曲线
Fig. 7 Formaldehyde adsorption performance curves of De-nickel silicon slag at different humidity

2.1.8 甲醛吸附性能

图7所示为脱镍硅渣甲醛吸附性能试验结果,可见,干态的脱镍硅渣的甲醛吸附能力优于饱和和吸湿样品,表明脱镍硅渣具有较强的甲醛吸附能力,但是在高湿度环境中,甲醛吸附能力减弱。脱镍硅渣在不同湿度下吸湿平衡后,甲醛吸附性能均较差,且随着吸湿湿度的增大,甲醛吸附性能逐渐降低,98%高湿度吸湿平衡的样品已不具有甲醛吸附能力,表明其调湿性能和甲醛吸附能力存在竞争关系。

3 结论

(1)脱镍硅渣的主要矿物成分为无定型二氧化硅,化学成分除氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化镁、氧化铁等外,还含有微量Pb、Cr、Ba、As、Sb、Cd等重金属;多孔结构,孔径主要为介孔,平均孔径7.661 nm,孔体积0.18 cm³/g,比表面积84.196 m²/g;

(2)脱镍硅渣具有良好的吸/放湿性能和甲醛吸附性能,可以用于开发高性能调湿和空气净化材料。

参考文献:

- [1] 姜荣,郭效东.从红土镍矿酸浸渣中回收铁矿物的试验研究[J].甘肃冶金,2008(4):15-18.
- [2] 李艳军,于海臣,王德全,等.红土镍矿资源现状及加工工艺综述[J].金属矿山,2010(11):5-9.
- [3] 王虹,邓海波,路秀峰.重要有色金属资源——红土镍矿的现状与开发[J].甘肃冶金,2009,31(1):20-24.
- [4] 李国洲,张燕云,马泳波,等.镍冶金渣综合利用现状[J].中国冶金,2017,27(8):1-5.
- [5] 李静.红土镍矿浸渣蒸压制品的制备参数及性能研究[D].南宁:广西大学,2016.
- [6] 王宁,施捍东.有色金属工业冶炼废渣——镍渣的综合利用[J].环境工程,1994(1):16-17.
- [7] 唐天佼.镍渣在混凝土中的应用研究[J].商品混凝土,2014(2):49-50.
- [8] 鲁逢霖,郭玉华,张颖异,等.镍渣直接还原磁选提铁试验[J].钢铁,2014,49(2):19-23.
- [9] 卢雪峰,南雪丽,郭鑫.利用镍渣冶炼回收硅钙合金的研究[J].矿产保护与利用,2009(2):55-58.
- [10] 张超.红土镍矿的选冶提取工艺研究[D].长沙:中南大学,2012.
- [11] 吕文强,狄永浩,李兴东,等.红土镍矿酸浸渣与硅藻土的吸放湿性能比较[J].矿产保护与利用,2018(4):89-92,96.
- [12] 李小明,谢庚,赵俊学,等.镍渣直接还原提铁及同时制备胶凝材料的研究[J].有色金属(冶炼部分),2015(12):51-55.
- [13] 郭学益,公琪琪,石文堂,等.镍红土矿加压浸出渣磁化焙烧-弱磁选铁精矿的研究[J].中南大学学报(自然科学版),2012,43(6):2048-2053.
- [14] 李克庆,冯琳,高木杰.镍渣基矿井充填用胶凝材料的制备[J].北京科技大学学报,2015(1):1-6.
- [15] 史伟莉,袁怀雨,马明生,等.镍渣制备建筑用微晶玻璃的初步研究[J].安全与环境学报,2006,6(1):128-130.
- [16] 周琦,南雪丽,易育强,等.镍渣微晶玻璃制备及铁的回收利用[J].兰州理工大学学报,2010,36(5):14-18.
- [17] 吴阳,吴其胜,顾红霞,等.镍渣替代铁粉制备道路硅酸盐水泥[J].

硅酸盐通报,2018,37(4):1315-1319.

- [18] 王顺祥,吴其胜,诸华军,等.富硅镁镍渣粉磨细度和掺量对硅酸盐水泥水化特性的影响[J].材料科学与工程学报,2018,36(2):229-235.
- [19] 刘甜甜,郭伟,蒋金海.镍渣制备多孔堇青石陶瓷的研究[J].中国陶瓷,2017,53(2):72-76.
- [20] 申莹莹,张燕云,黄仔牛,等.镍渣熔融氧化过程中磁铁矿相生成热力学研究[J].材料与冶金学报,2018,17(3):175-181.
- [21] 张立敏,谷丹.红土镍矿冶炼废渣在公路工程中的应用研究[J].北方交通,2017(12):33-38.
- [22] 孔令军,赵祥麟,刘广龙.红土镍矿冶炼镍铁废渣综合利用研究综述[J].铜业工程,2014(4):42-44.
- [23] European Committee for Standardization, Technical Committee ISO/TC 163. gyrothermal performance of building materials and products - Determination of hygroscopic sorption properties; ISO 12571: 2013[S]. Brussels, Belgium;2013.
- [24] 胡志波.硅藻土及复合材料孔结构和表面特性与调湿性能研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2017.
- [25] 吕文强,郑水林,孙志明,等.红土镍矿酸浸渣硫酸铵焙烧-超声分散-离心分离提纯增白效果与机理[J].矿业科学学报,2019,4(6):564-572.
- [26] YANG H, PENG Z, ZHOU Y, et al. Preparation and performances of a novel intelligent humidity control composite material[J]. Energy and Buildings, 2011, 43(2-3): 386-392.
- [27] 王吉会,任曙凭,韩彩.沸石/聚丙烯酸(钠)复合材料的制备与调湿性能[J].化学工业与工程,2011(1):1-6.
- [28] 曹丽云,黄剑锋.配位插层聚合制备膨润土/聚丙烯酰胺调湿材料(英文)[J].陕西科技大学学报,2004(1):1-5.

Physicochemical Properties and Humidity Control and Formaldehyde Adsorption of De - nickel Silicon Slag

ZHENG Shuilin, LV Wenqiang

School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China

Abstract: De - nickel silicon slag is the solid waste remaining after nickel and other metals are extracted from laterite nickel ore by acid leaching. In this paper, the physicochemical properties, humidity control and formaldehyde adsorption properties of De - nickel silicon slag from laterite nickel ore in Indonesia were studied. The results showed that the main mineral component of the De - nickel silicon slag from laterite nickel ore was amorphous silica. The chemical components contain a small amount of heavy metals in addition to silicon oxide, aluminum oxide, calcium oxide, magnesium oxide, and iron oxide. The pore size was mainly mesopores, the average pore size was 7.661 nm, the pore volume was 0.18 cm³/g, the specific surface area was 84.196 m²/g. It had good absorption/desorption performance and formaldehyde adsorption performance. Therefore, it can be used to develop high - performance humidity control and air purification materials.

Key words: de - nickel silicon slag; physicochemical properties; humidity control; formaldehyde adsorption

引用格式:郑水林,吕文强.脱镍硅渣的理化特性及调湿与甲醛吸附性能[J].矿产保护与利用,2020,40(3):21-25.

Zheng SL and Lv WQ. Physicochemical properties and humidity control and formaldehyde adsorption of de - nickel silicon slag[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(3): 21-25

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E - mail: kcbh@chinajournal.net.cn