

文章编号: 1004-0609(2006)05-0919-05

采用固相还原法利用工业废渣治理铬渣^①

石玉敏¹, 李俊杰², 都兴红¹, 隋智通¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004;

2. 沈阳远大环境工程公司, 沈阳 110161)

摘 要: 采用高温固相还原法, 选用廉价工业废渣——鼓风炉渣 M 作还原剂, 利用 M 渣中残余的 C 将铬渣中主要以 Na_2CrO_4 形式存在的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原成 $\text{Cr}(\text{III})$, 实现对铬渣的解毒处理。研究了温度、反应时间、铬渣质量分数的影响, 确立了实验优化条件, 并对终渣的安全性进行了分析。结果表明: 质量分数为 23% 的铬渣在 1 350 °C 反应 2 h, 终渣中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浸出值仅为 0.063 mg/L, 远低于国标 GB5085.3—1996 规定限值 1.5 mg/L, 该方法简单、以废治废、解毒彻底, 并利用终渣制备了高掺量废渣空心砌块, 强度等级达到《GB 8239—1997 普通混凝土小型空心砌块》MU7.5 要求, 可作建筑物承重墙使用, 满足我国废渣治理大力提倡的无害化、资源化要求, 成为铬渣处理处置的一种新途径。

关键词: 铬渣; 鼓风炉渣; 固相还原; 解毒

中图分类号: X 75

文献标识码: A

Detoxified treatment of chromium slag with industrial waste by solid reduction

SHI Yu-min¹, LI Jun-jie², DU Xing-hong¹, SUI Zhi-tong¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. Shenyang Yuanda Environmental Engineering Company, Shenyang 110161, China)

Abstract: A new solid reduction way to treat and dispose chromium slag with lower cost was proposed. Blast furnace slag, a very cheap industrial waste, was selected as reductant, in which the remained C reduces Na_2CrO_4 in order to detoxify chromium slag in solid reduction. The effects of temperatures, time and proportions of chromium slag on reaction were tested, and consequently the optimum experimental conditions were determined. The safety of final slag was also investigated. The results show that the leached $\text{Cr}(\text{VI})$ concentration is 0.063 mg/L under reduction reaction time of 2 h at 1 350 °C for 23% chromium slag, far below the GB5085.3—1996 limits, 1.5 mg/L. With a simple method, complete detoxification by another industrial waste can be performed. The treated detoxified final slag was prepared into slag-bearing hollow block, and can be used as building materials of main wall, contributing to its satisfaction of MU7.5 of GB 8239—1997, which also meets the need of innoxiousness and utility for hazardous waste of industry, and becomes an efficient approach to chromium slag treatment and disposal technologies.

Key words: chromium slag; blast furnace slag; solid state reduction; detoxification

固体废弃物对环境造成的污染及资源的浪费, 是当今世界环境与资源保护的主要问题之一, 联合

国环境规划署将固体废弃物控制列为全球重大问题。铬渣作为毒性较强的危险废弃物, 是世界首要

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50234040)

收稿日期: 2005-08-03; 修订日期: 2006-02-05

通讯作者: 石玉敏, 博士; 电话: 010-88850188-221; 传真: 010-88857979; E-mail: shiym2005@hotmail.com, shiyumin@gmail.com

重金属污染源之一,被我国列入 47 种危险固体废物之列。而在国民经济中,10% 的商品品种与铬盐产品有关,因此铬盐在国际上又被列为最具有竞争力的 8 种资源性原材料产品之一。但应用我国现有生产技术,每生产 1 t 铬盐要排出 2.5~3.0 t 铬渣^[1],国内历年堆存量已达 300 万 t。铬渣中含有水溶性和酸溶性的六价铬对人、畜及农作物都有极大危害,是国际公认的 3 种致癌金属物之一,多年来对周围环境造成了严重污染,成为国家一项急需治理的环境工程。

国内外治理及综合利用铬渣可分为 3 大类^[2,3]:固化法、还原法和络合法。国外主要采用固化填埋方法^[4~6],但须加入大量水泥、动力消耗大,不适合我国国情。我国铬渣治理方法也已达 20 余种,固相还原法以碳粉、木屑、稻壳、煤矸石、亚铁盐等为还原剂与铬渣进行高温熔融反应,使铬渣中的 Cr(VI) 还原成 Cr(III),最终以玻璃态或尖晶石形态存在,解毒彻底、稳定,是铬渣资源化处理的首选方法^[7,8]。但该方法一般需要高温条件,工业化生产能耗大,成本高,在铬渣治理应用上受到一定限制。近年来,一些研究人员积极探索资源化利用铬渣新途径,选取其他固体废弃物为原料,降低能耗,以废治废,成为固相还原法处理处置铬渣的发展方向^[9~11]。

本研究即采用固相还原法,选用廉价工业废渣——鼓风炉渣 M 中残余的碳作为还原剂,对铬渣中主要以水溶性 Cr(VI) 形式存在的 Na₂CrO₄ 进行高温熔融解毒处理。通过对终渣中水溶性 Cr(VI) 浸出值的测定,研究温度、反应时间、铬渣质量分数对该固相反应的影响,对终渣组成和稳定性也进行了分析。该实验方法简单,以废治废,成本极其低廉,终渣可做空心砌块等建材原料,是铬渣无害化、资源化处理的有效途径。

1 实验

1.1 实验原料和设备

选用沈阳新元化工厂的铬渣为原料,铬渣的主要化学成分见表 1,其中水溶性 Cr(VI) 的质量分数为 0.3%。廉价鼓风炉渣 M 选自新元化工厂附近某厂。主要设备为实验室自制二硅化钼高温炉,PTC-II 智能温度控制仪,TU-1800PC 型紫外光-可见光分光光度计,往复式水平震荡器((110±10) r/min),SSX-550 日本岛津扫描电子显微镜,PW1700 型菲利普 X 射线衍射分析仪。

表 1 铬渣的化学组成

Table 1 Composition of

chromium slag (mass fraction, %)

MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Na ₂ CrO ₄
28~30	26~28	10	6~8	8~10	4.5	0.9

1.2 实验方法

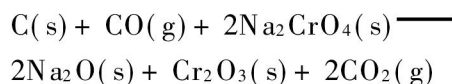
铬渣和鼓风炉渣 M 磨至粒径 1 mm 以下,按一定配比混合均匀,在 1 300~1 450 °C 进行高温反应,终渣自然降温冷却至室温。

将终渣破碎至粒度小于 10 mm 以下,水溶液浸取。浸出液的制备方法按照 GB/T 15555.1—1995《固体废物总汞的测定冷原子吸收分光光度法》中的附录 B 进行,采用 GB/T 15555.4—1995 二苯碳酰二肼分光光度法进行浸出液中 Cr(VI) 浓度的测定。

2 分析与讨论

2.1 温度的影响

铬渣中 Cr(VI) 化合物主要以 Na₂CrO₄ 为主^[12~14],鼓风炉渣 M 对铬渣的解毒机理也即为炉渣中残余的 C 与铬渣中残余的 Na₂CrO₄ 的高温固相还原反应。即



由 Kirchhoff 定律

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta c_p dT \quad (1)$$

而

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2} \quad (2)$$

将式(2)代入式(1),得

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + 1/2 \Delta bT^2 - \Delta c'T^{-1} \quad (3)$$

将相关热力学常数^[15,16]代入式(3),可计算出热力学常数:

$$\Delta a = 71.03 \text{ (J/(K}^2 \cdot \text{mol))}$$

$$\Delta b = 5.62 \times 10^{-2} \text{ (J/(K}^2 \cdot \text{mol))}$$

$$\Delta c = -3.18 \times 10^6 \text{ (J/(K}^2 \cdot \text{mol))}$$

$$\Delta H_0 = -3.43 \times 10^4 \text{ (J/mol)}$$

将上述参数代入式(3),得

$$\Delta H = -3.43 \times 10^4 - 3.18 \times 10^6/T + 71.03T + 2.81 \times 10^{-2}T^2$$

由上式可知在反应温度 1 330~1 450 °C 之间,ΔH 值为 154.42~182.22 kJ/mol,因此 C 对 Na₂CrO₄ 的高温固相还原反应是个吸热反应,升高

温度有利于正向反应进行, 而且温度越高, 反应越容易发生。

实验通过测定终渣中残余的水溶性 Cr(VI) 浸出值, 确定反应进行程度。图 1 所示为质量分数为 17%、23% 和 29% 的铬渣加入到鼓风炉渣 M 中, 在 1 330 ℃到 1 450 ℃不同温度条件下保温 2 h 测得的 Cr(VI) 浸出值结果。由图 1 可知, 随着温度升高, Cr(VI) 浸出值明显降低, 当温度达到 1 450 ℃时, 固相还原反应已十分彻底, 与理论分析相符。

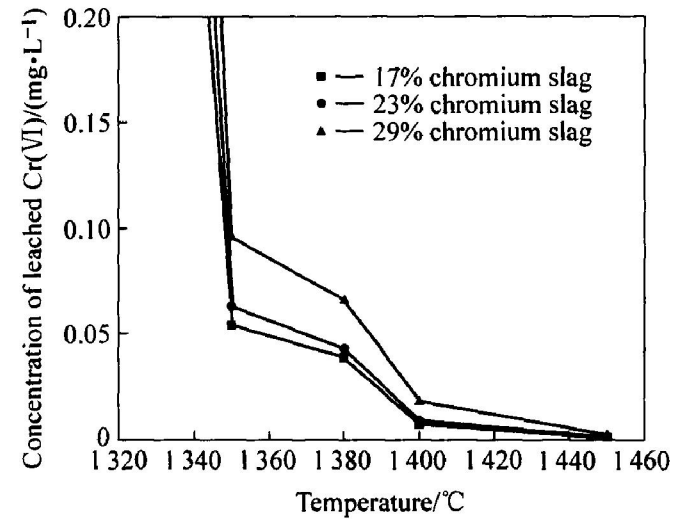


图 1 温度和铬渣质量分数对固相还原反应的影响
Fig. 1 Effects of temperature and content of chromium slag on reduction reaction

2.2 铬渣质量分数的影响

由图 1 可知, 随铬渣质量分数的增加, Cr(VI) 浸出值也随之增大, 但在 1 350 ℃反应时间为 2 h 条件下, 铬渣质量分数达到 23% 时, Cr(VI) 浸出值仅为 0.063 mg/L, 远远低于 GB5085. 3—1996 限定值 1.5 mg/L。综合实验室及工业实验能耗等要求, 优化条件选择反应温度为 1 350 ℃, 铬渣质量分数为 23%。

2.3 反应时间的影响

鼓风炉渣 M 对铬渣中 Cr(VI) 解毒处理, 是两种废渣在熔融状态下 C 与 Na₂CrO₄ 进行高温固—固反应, 固—固反应动力学条件较差, 一般均需要较长时间才能反应完全。

图 2 所示为质量分数为 17%、23% 和 29% 的铬渣与鼓风炉渣 M 在 1 350 ℃高温条件下, 反应时间分别为 0.5、1.0 和 2.0 h 对 Cr(VI) 浸出值的影响。可以看出 Cr(VI) 的浸出值随反应时间增长而减少; 反应时间为 0.5 和 1 h 的 Cr(VI) 的浸出浓度相差不大, 但随时间的延长, 反应 2 h 的 Cr⁶⁺ 的浸

出值明显降低, 固相反应基本完全, 因此反应时间选择为 2 h。

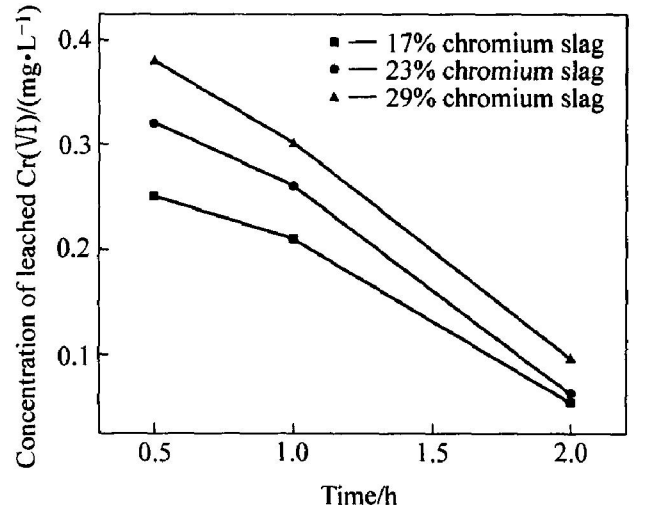
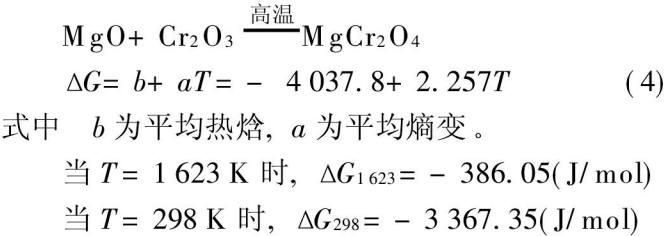


图 2 反应时间对固相还原反应的影响
Fig. 2 Effect of reaction time on reduction reaction for chromium slag

2.4 终渣安全性

将铬渣质量分数分别为 29% 和 33% 的试样, 在 1 350 ℃下与鼓风炉废渣 M 进行还原反应 0.5 h 后, 将终渣破碎至粒度小于 5 mm, 放置环境中 16 周, 测定 Cr(VI) 的浸出值, 确定该高温固相还原反应对铬渣解毒的安全性。由图 3 安全性实验可知随着放置时间的延长, Cr(VI) 的浸出值变化不大, 表明终渣稳定, 几乎没有发生再氧化成 Cr(VI) 现象。

图 4 和 5 所示为铬渣反应前后的 SEM 像, 可以看出反应前铬渣表面粗糙, 结构松散; 反应后终渣呈玻璃体, 结构致密, 铬被包熔在玻璃体内, 因此安全稳定。通过对终渣的 X 射线衍射分析(图 6), 发现有镁铬尖晶石(MgCr₂O₄)生成。这是由于两种废渣中都含有较高含量的 MgO, 铬渣中被 C 还原的 Na₂CrO₄, 反应后生成 Cr₂O₃ 将在高温状态下极易与 MgO 生成结构非常稳定的镁铬尖晶石。根据式(4)计算可知, 无论高温和常温条件下, ΔG 负值均较大, 生成镁铬尖晶石的反应容易发生, 生成物结构稳定, 因此终渣中 Cr(III) 几乎不再发生再氧化现象, 解毒彻底。



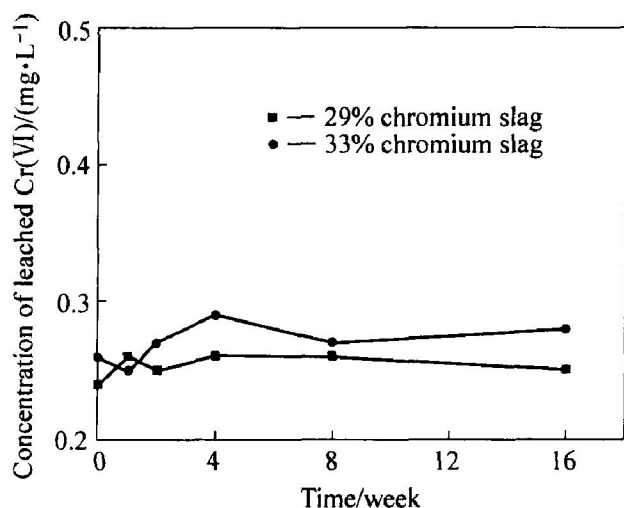


图3 环境放置时间对终渣稳定性的影响

Fig. 3 Effects of time of exposure to air on final slag stability

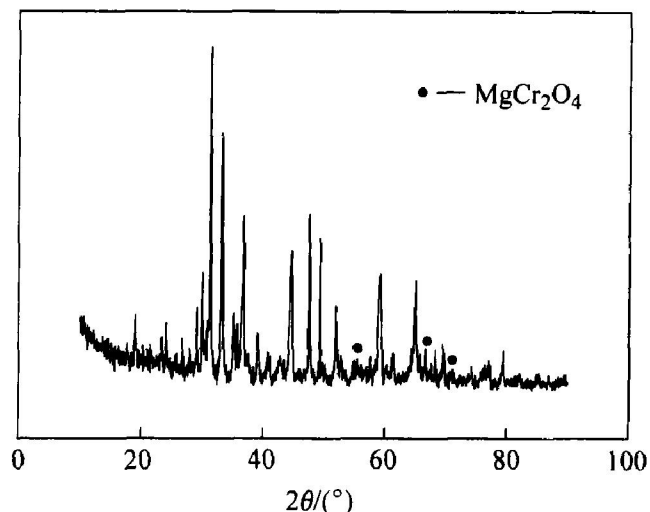


图6 终渣的X射线衍射谱

Fig. 6 XRD pattern of final slag

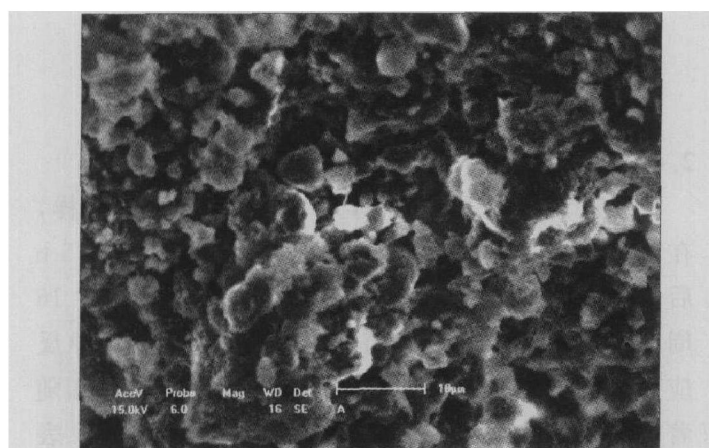


图4 反应前铬渣的SEM像

Fig. 4 SEM micrograph of chromium slag before reduction reaction

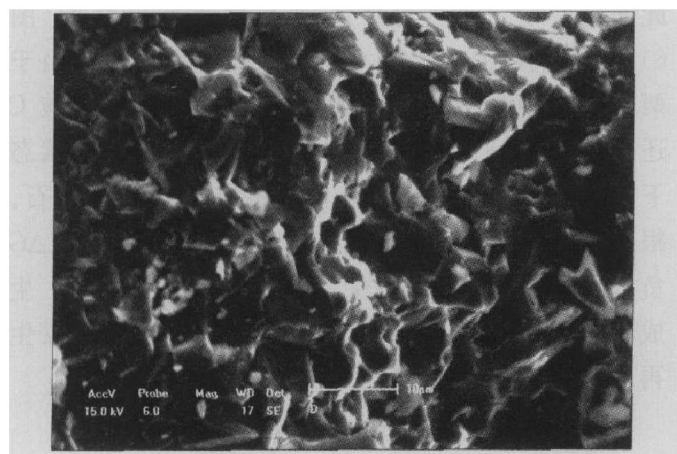


图5 终渣的SEM像

Fig. 5 SEM micrograph of final slag ($\theta = 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0.5\text{ h}$)

2.5 终渣的应用

鼓风炉渣M与铬渣高温固相还原后,不仅对Cr(VI)进行了解毒处理,终渣还可以做作为很多建材的原料得以资源化利用,在生产石膏、微晶玻璃、水泥、空心砌块等方面均可应用。

本课题针对国家禁止使用实心粘土砖,提倡利用工业废渣等生产空心砌块作为墙体材料的要求,将终渣制备为高掺量废渣空心砌块建筑材料。具体工艺为:将终渣、水泥及粉煤灰、电石渣、磷石膏以一定配比混合,加入某种高效活化剂,轮碾、熟化,加水搅拌、成型,制备废渣空心砌块^[17]。经测试该砌块密度为 983 kg/m^3 ;吸水率为21.4%;抗压强度为8.9 MPa。强度等级达到GB 8239—1997《普通混凝土小型空心砌块》MU7.5要求,可用于建筑物的承重墙使用。

3 结论

1) 鼓风炉渣M可将铬渣中Cr(VI)在 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温固相还原,升高温度有利于反应正向进行;炉渣M与质量分数为23%的铬渣反应2 h对Cr(VI)的还原基本完全;Cr(VI)被还原后生成镁铬尖晶石(MgCr_2O_4),结构稳定,长时间放置环境中安全,几乎不再发生再氧化现象。

2) 该法简单,解毒彻底,以废治废,终渣可做高掺量废渣空心砌块等建材原料,是理想的铬渣资源化处理途径。

REFERENCES

- [1] 兰嗣国. 浅谈铬渣解毒技术[J]. 环境科学研究, 1998, 11(3): 53-56.
LAN Si-guo. Detoxification techniques for chromium slag[J]. Research of Environmental Sciences, 1998, 11(3): 53-56.
- [2] 丁翼, 纪柱. 铬化合物生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 272-300.
DING Yi, JI Zhu. Production and Application of Chromium Containing Compounds [M]. Beijing: Chemical Engineering Press, 2003. 272-300.
- [3] 马书文. 铬渣治理与资源化综述[J]. 无机盐工业, 1997(2): 19-22.
MA Shu-wen. Review of chromium slag treatment and its resource utility[J]. Inorganic Salt Industry, 1997, 29(2): 19-22.
- [4] Mollah M Y A, Tsai Y N, Hess T R. An FTIR SEM investigation of solidification stabilization of chromium using Portland Cement type V and type IP[J]. J Hazard Mater, 1992, 30: 173-183.
- [5] Kindness A, Macias A, Glasser F P. Immobilization of chromium in cement matrices[J]. Waste Management, 1994, 14: 3-11.
- [6] Allan M L, Kukacka L E. Blast furnace slag-modified grouts for in situ stabilization of chromium-contaminated soil[J]. Waste Management, 1995, 15(3): 193-202.
- [7] 丁翼. 中国铬盐生产状况与展望[J]. 化工进展, 2004, 23(4): 345-348.
DING Yi. Present status and prospect of chromate production in China[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, 23(4): 345-348.
- [8] 兰嗣国, 张剑霞, 还博文. 熔融还原解毒后铬渣的稳定性研究[J]. 环境工程, 1997, 15(1): 44-51.
LAN Si-guo, ZHANG Jian-xia, HUAN Bo-wen. Researches on detoxified chromium slag stability by reduction in molten condition[J]. Environmental Engineering, 1997, 15(1): 44-51.
- [9] 方荣利, 金成昌. 去除铬渣毒性的研究[J]. 重庆环境科学, 1998, 20(1): 45-48.
FANG Rong-li, JIN Cheng-chang. Study on toxicity removal of chromium residual[J]. Chongqing Environmental Science, 1998, 20(1): 45-48.
- [10] 匡少平, 徐倩. 利用自养煤矸石技术治理铬渣初步研究[J]. 环境工程, 2003, 21(5): 43-45.
KUANG Shao-ping, XU Qian. Study on treating chromium slag using gangue autotrophic technology [J]. Environmental Engineering, 2003, 21(5): 43-45.
- [11] Karl R G, Jan R. Recovery of Chromium from Slag [P]. Germany WO 0079014, 2000.
- [12] 纪柱, 王承武, 赵巧珍. 铬渣的物相组成及鉴定[J]. 无机盐工业, 1981, 13(6): 51-56.
JI Zhu, WANG Cheng-wu, ZHAO Qiao-zhen. Cr^{6+} structure in chromium slag[J]. Inorganic Salt Industry, 1981, 13(6): 51-56.
- [13] 潘金芳, 冯晓西, 张大年. 化工铬渣中铬的存在形态研究[J]. 上海环境科学, 1996, 15(3): 15-17.
PAN Jin-fang, FENG Xiao-xi, ZHANG Da-nian. Study on forms of chromium in chromic slag [J]. Shanghai Environmental Sciences, 1996, 15(3): 15-17.
- [14] 华振明, 高忠爱, 祁梦兰, 等. 固体废物的处理与处置(修订版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
HUA Zhen-ming, GAO Zhong-ai, QI Meng-lan, et al. Treatment and Disposal of Solid Waste (revised edition)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.
- [15] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 457-465.
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Handbook of Inorganic Substance Thermodynamics Parameter [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993. 457-465.
- [16] Chase M W. NIST-JANAF Thermochemical Tables [M]. 4th ed. Maryland: American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998.
- [17] 闫振甲, 何艳君. 工业废渣生产建筑材料实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 168-177.
YAN Zhen-jia, HE Yan-jun. Practical Technologies of Manufacturing Building Materials Used by Industrial Waste [M]. Beijing: Chemical Engineering Press, 2002. 168-177.

(编辑 龙怀中)