doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2015.08.004

铬渣中铬的赋存形态表征和酸浸出特性

王斌远,陈忠林,李金春子,沈吉敏,樊磊涛

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,150090 哈尔滨)

摘　要:为研究铬渣在湿法解毒技术无害化处理过程中重金属污染物铬的浸出特性,对铬渣进行了酸中和能力实验,分析了不同 pH 条件下铬渣中总铬和 6 价铬及其他主要金属元素的溶出特性,并采用 X 射线荧光仪、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜以及热重分析对铬渣中的元素组成和矿物物相组成进行表征.得出硫酸硝酸法和 TCLP 法毒性浸出实验中浸出液中 Cr 主要以 Cr^{6+} 形式存在.铬渣的强碱性且在碱性范围内有较大的缓冲能力以及复杂的物相组成是制约湿法还原铬渣处理效果的两个主要因素,因此,优选工艺 pH 条件来提高铬渣中铬的溶出率是提高湿法还原处理效率的关键,浸出 pH 在 8.0 左右时,能够获得较高的 6 价铬浸出率且处理成本相对较低.

关键词:铬渣;铬赋存形态;酸中和能力;酸处理;毒性浸出

中图分类号:X758　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:0367-6234(2015)08-0017-04

Characterization of chromium-bearing mineral species in the chromite ore processing residue and leaching characteristics

WANG Binyuan, CHEN Zhonglin, LI Jinchunzi, SHEN Jimin, FAN Leitao

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: In order to investigate the leachability of chromium from chromite ore processing residue (COPR) during the detoxification process, the leaching behavior of total chromium, hexavalent chromium and other main metal elements in the COPR samples under different pH were evaluated. The chemical compositions and mineral phases of COPR were analyzed by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), X-ray power diffraction (XRPD), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). The results indicated that Cr^{6+} exist as the major fraction in both leachates of the sulfuric acid/nitric acid extraction and the toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) extraction. Strong alkaline properties of COPR and its large alkaline buffer capacity were the two main factors affected the detoxification process using reduction method. Therefore, the chosen of an optimum pH is the key process to enhance the leachability of hexavalent chromium from COPR. High leachability of hexavalent chromium from COPR can be achieved under pH8.0, with a relatively low operational cost.

Keywords: COPR; chromium-bearing mineral species; ANC; acid treatment; leaching tests

铬渣主要产生于铬盐行业及少数金属铬企业的重铬酸钠生产过程中,其中含有的 Cr^{6+} 易溶出且不稳定,具有强氧化毒性,可以对人体和农作物基体造成损伤,属于危险废物[1].铬盐生产的传统工艺是使用回转窑填充石灰质的焙烧法,按石灰填充量的多少分为有钙焙烧、少钙焙烧和无钙焙烧.我国的铬盐生产企业大多采用有钙焙烧工艺,历史堆存及新产生的铬渣为有钙焙烧铬渣,该工艺每吨产品产渣量为 2.5~3.0 t,铬的转化率低,Cr^{6+} 质量分数较高,约 1.5%~2.5%,处理难度大[2].目前,我国最实用的 6 种铬渣无害化技术为铬渣替代白云石用于烧结炼铁技术[3];铬渣作为矿化剂用于立窑水泥熟料生产技术[4];旋风炉复燃铬渣解毒技术[5];铬渣作为玻璃着色剂技术[6];干法解毒技术[7];湿法解毒技术[8].其中湿法解毒技术工艺主要是利用酸将铬渣调节至酸性,使固溶体中的 Cr^{6+} 释放出来,然后利用还原剂或沉淀剂将其还原为无毒的 Cr^{3+} 或不溶性的沉淀而解毒.该方法不受铬渣类型、处理规模和场地

收稿日期:2014-04-10.
基金项目:城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2014DX02).
作者简介:王斌远(1986—),男,博士研究生;
陈忠林(1967—),男,教授,博士生导师.
通信作者:沈吉敏,sjm1973@sina.com.

的限制,具有很大的灵活性和适用性.但湿法解毒工艺存在着致命性的不足,即解毒后的铬渣出现“泛黄”现象,原因是湿法解毒过程中铬渣中的 Cr^{6+} 不能完全转移到液相而不能被还原剂彻底还原.

本文通过铬渣中铬赋存形态的表征和酸浸出特性的研究,找出湿法解毒过程中铬渣中的 Cr^{6+} 不能完全释放的原因,提出提高湿法解毒工艺处理效果的方法.

1 实 验

1.1 铬渣的表征

铬渣取自锦州某铁合金厂,首先测定其 pH(WTW Inolab pH720),具体操作步骤参考 USEPA METHOD 9045D;用 X 射线荧光光谱仪(荷兰,帕纳克 PW4400)对样品的化学元素组成进行全分析,方法参考 USEPA Method 6200;铬渣中 Cr^{6+} 质量分数,碱消解预处理后用二苯碳酰二肼显色法测定,方法参考 USEPA Method 3060A 和 USEPA Method 7196A;铬渣中总铬(TCr)质量分数,采用微波辅助消解预处理,然后用电感耦合等离子体原子发射光谱法(Perkin Elmer,5300DV ICP-AES)进行测定,具体方法参考 USEPA Method 3051A 和 USEPA Method 6010C;铬渣的物相组成用 X 射线衍射仪(德国,Bruker D8 Advance)进行检测,样品空气干燥后经玛瑙研钵研磨后过 200 目筛,测试条件:Cu Kα(λ = 1.540 6),电压 40 kV,电流 40 mA,采用连续扫描模式,扫描速度 8°/min,步长 0.02°,扫描范围 5°~80°;采用扫描电子显微镜(Quanta 200FEG)观测铬渣的微观形貌,用热重分析仪(德国,NETZSCH STA449C)分析铬渣在 30~1 000 ℃的质量变化及吸放热情况,采用 N_2 作为保护气体,保护气体和吹扫气体流量均为 20 mL/min.

1.2 酸中和能力实验

取 10.00 g 铬渣,分别加入不同量的 HCl,液固比为 10∶1,25 ℃下水平振荡 24 h,然后用 0.45 μm 滤膜过滤,测定滤液的 pH 及 Cr^{6+}、TCr、TFe、TCa、TMg、TAl 的质量浓度.

1.3 毒性浸出方法

毒性浸出方法采用我国通用的硫酸硝酸法和美国毒性特征浸出程序(toxicity characteristic leaching procedure,TCLP).

硫酸硝酸法:取铬渣样品 150.0 g,浸提剂采用硫酸硝酸混酸溶液,pH 为 3.20±0.05,液固比为 10∶1,置于翻转振荡器中,在转速 30 r/min、温度(23±2) ℃下振荡 18 h 后过滤浸出液,测定浸出液的 pH、总铬和 Cr^{6+} 质量浓度.具体操作步骤参照 HJ/T 299—2007.

毒性特征浸出程序方法:取铬渣样品 100.0 g,浸提剂采用醋酸缓冲溶液,pH 为 4.93±0.05,液固比为 20∶1,置于翻转振荡器中,在转速 30 r/min、温度(23±2) ℃下振荡 18 h 后过滤浸出液,测定浸出液的 pH、总铬和 Cr^{6+} 质量浓度.具体操作步骤参照 USEPA Method 1311.

2 结果与讨论

2.1 铬渣中铬的赋存状态表征

表 1 为铬渣中金属元素的组成及质量分数.可以看出,铬渣中 Ca 和 Mg 元素的质量分数较高,分别为 179.05 和 122.19 g/kg,占铬渣质量的 30%左右.此外,铬渣中还含有部分 Fe、Si、Al 和 Na,质量分数分别为 63.26,33.25,31.73 和 27.39 g/kg.TCr 和 Cr^{6+} 质量分数分别为 28.38 和 9.30 g/kg,占铬渣质量的 2.84%和 0.93%,其中 Cr^{6+} 占 TCr 质量的32.8%.

表 1 铬渣中金属元素质量分数 $g \cdot kg^{-1}$

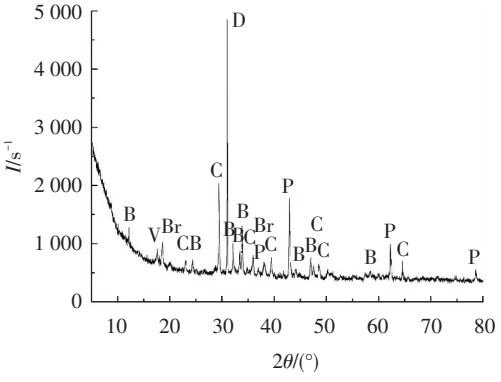
化学元素	Ca	Mg	Fe	Si	Al	Na	Mn	Cr	Cr^{6+}
w	179.05	122.19	63.26	33.25	31.73	27.39	2.03	28.38	9.30

采用粉末 X 射线衍射仪测定铬渣中的物相组成,图 1 为铬渣的 X 射线衍射图.可以看出,铬渣中矿物相主要包括钙铁石、水镁石、方解石、白云石、方镁石和球霰石.在这几种物质中均未发现含有 Cr 的物相,这可能是由于以矿物形态存在的 Cr 的质量分数低于 XRD 的检测限或者 Cr 以无定形状态存在,所以未能检测出.而 Chrysouchoou 等[8]通过 XRD 结合 Rietveld 全谱拟合方法对铬渣中的物相进行了定性和定量分析.铬渣中主要晶体矿物相为钙铁石,约占铬渣质量的 20%~30%,无定形成分占到 30%左右.根据铬酸盐工业中原材料和铬盐生产工艺过程及铬渣的堆存条件,Hillier 等[9]将铬渣中的矿物相分为 3 类:未反应的铬铁矿;铬盐萃取过程中产生的高温相(钙铁石、方镁石、斜硅钙石);铬渣堆存过程中常温风化产生的矿物(水镁石、方解石、霰石、钙矾石、水铝钙石以及水化石榴石).有研究[10-11]认为,铬渣中发现的稳定矿物相中,铬铁矿、钙铁石、水榴石、水滑石可能是铬渣中 Cr 的主要赋存场所.

图 2 为铬渣的扫描电子显微镜照片,可以看出,铬渣没有比较规则的晶体结构,而是由块状、片状固体交织在一起的多孔松散状形态,这也与铬渣复杂的组成形态一致.

铬渣的热重曲线如图 3 所示.铬渣在逐步升温过程中,发生 3 次比较大的质量损失.30~100 ℃主要为铬渣中所含水分的蒸发;200~400 ℃主要为所

含矿物相中结合水的散失；500～900 ℃内可能是铬渣中碳酸盐物相（如方解石、白云石等）受热分解，释放出二氧化碳气体.该温度范围与碳酸钙的分解温度范围相符合，同时，与铬渣酸处理过程中释放出大量气体的现象相吻合.根据铬渣的物相组成，初步判断释放的气体应为二氧化碳.



B—钙铁石；Br—水镁石；C—方解石；D—白云石；P—方镁石；V—球霰石

图 1　铬渣的 X 射线衍射图

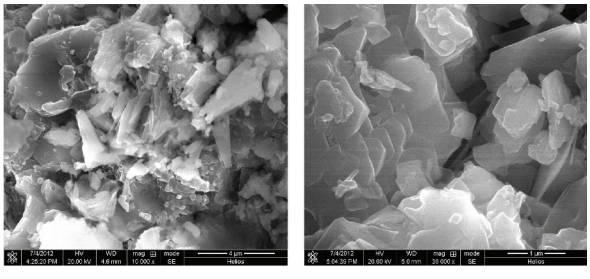


图 2　铬渣的扫描电子显微镜照片

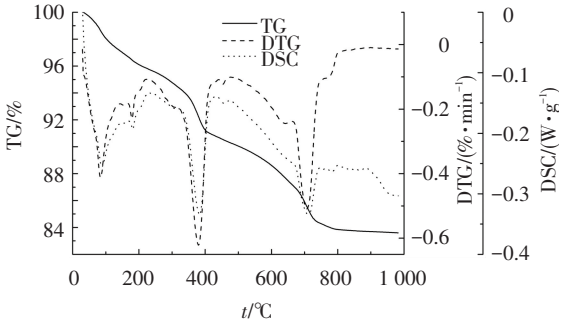


图 3　铬渣的热重曲线

2.2　铬渣酸中和能力及酸浸出特性

铬渣是强碱性物质，平均 pH 为 12.7.图 4 为铬渣的酸中和能力结果.可以看出，铬渣还具有很强的碱性缓冲能力.当采用盐酸将铬渣调节至中性时，1 kg 铬渣需要 14 mol 的 HCl 进行中和，即需要 1.17 L的浓盐酸（12 mol/L）.随着酸投量的增加，经过 24 h 反应，铬渣的平衡 pH 逐渐由碱性变为酸性.在此变化过程中，铬渣中 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 的浸出有如下规律：当平衡 pH 大于 5 时，溶液中铬主要以 Cr^{6+} 的形态溶出，pH 在 7.76～8.63 弱碱性范围内时，Cr^{6+} 的浸出量出现较大值；继续增加酸的投量，pH 逐渐降低，浸出液中总铬和 Cr^{6+} 的质量浓度均有显著增加，但总铬增加的幅度较快，说明铬渣中的 Cr^{3+} 开始溶解.pH 在 5～8 时，浸出液中的 Cr^{6+} 和 TCr 均出现显著降低的现象，这是由于铬渣中 Fe 和 Al 的氧化物、氢氧化物或羟基氧化物的零电荷点的 pH 范围刚好在 5～8，这些物质会对以铬酸根形式（CrO_4^{2-}）存在的 Cr^{6+} 进行吸附[12].这可能对实际湿法还原处理铬渣过程中 pH 位于此范围的处理效果产生影响.图 5 为随 pH 变化浸出液中 Fe、Al、Ca、Mg 的质量浓度变化.可以看出，pH 在 5～8 内只有少量 Al 溶出，这也进一步说明，导致该 pH 范围内随酸投量的增加 Cr 溶出量减少的主要原因可能是 Al 的氧化物、氢氧化物或羟基氧化物的吸附作用.而当 pH 小于 5 时，浸出液中 Al 和 Fe 质量浓度随着酸量的增加而迅速升高，同时，Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 也被迅速释放出来，说明赋存铬的矿物相被溶解.在测定的整个 pH 范围内，碱性的铬渣随着酸投量的增加 pH 逐渐降低，浸出液中 Ca 和 Mg 的质量浓度随着酸投量的增加而迅速升高，这表明铬渣的强碱性主要是铬渣中含有 Ca 和 Mg 的矿物相水解而消耗 H^+ 造成的.

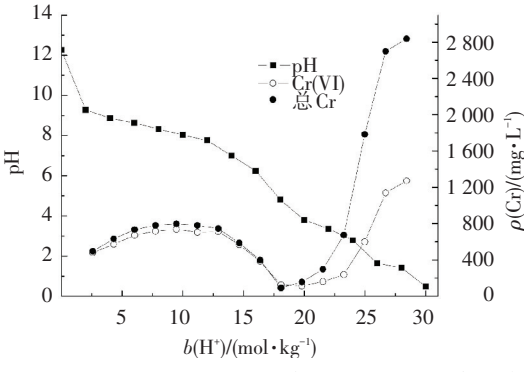


图 4　酸投量对酸中和实验中平衡 pH 及铬质量浓度的影响

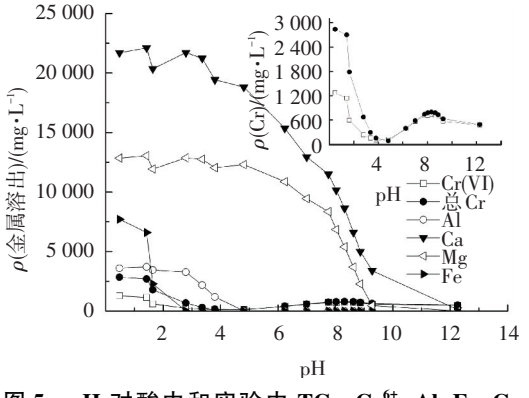


图 5　pH 对酸中和实验中 TCr、Cr^{6+}、Al、Fe、Ca、Mg 质量浓度的影响

2.3　铬渣毒性浸出特性

表 2 为硫酸硝酸法和 TCLP 法浸出结果.可以看出，硫酸硝酸法浸出 Cr^{6+} 平均质量浓度为 434.80 mg/L，TCr 平均质量浓度为 501.67 mg/L，浸出液 pH 为 12.2；TCLP 法浸出 Cr^{6+} 平均质量浓度为

338.08 mg/L,TCr 平均质量浓度为 387.33 mg/L,浸出液 pH 为 9.5.根据 GB 5085.3—2007 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别,固体废物经硫酸硝酸法浸出后,浸出液中 Cr^{6+} 和 TCr 质量浓度分别高于 5 和 15 mg/L时,就定义为危险废物.本实验铬渣的硫酸硝酸法浸出液中 Cr^{6+} 和 TCr 质量浓度远远超过标准值,属于危险废物.

对比两种浸出实验结果可知,硫酸硝酸法浸出液中 Cr^{6+} 和 TCr 质量浓度高于 TCLP 浸出液中,而 Cr^{6+} 和 TCr 浸出率却低于 TCLP 法.这主要是由两种方法的液固比和浸提剂的种类不同造成的.TCLP 法以醋酸作为浸提剂,而醋酸具有一定的缓冲能力,在浸出过程中能保持相对低一些的 pH.通过酸中和实验得到的规律显示,当浸出液 pH 大于 8 时,Cr 溶出量会随着 pH 的降低而增加,因此,TCLP 法中 Cr 浸出量略高于硫酸硝酸法.从两种浸出液中 Cr 的形态看均以 Cr^{6+} 为主.

表 2 硫酸硝酸法和 TCLP 法浸出结果

No.	实验方法	pH	$\rho(Cr^{6+})$/(mg·L^{-1})	Cr^{6+}浸出率/%	ρ(TCr)/(mg·L^{-1})	TCr 浸出率/%
1	硫酸硝酸法	12.2	452.71	48.68	514.50	18.13
2	硫酸硝酸法	12.2	436.59	46.95	505.50	17.81
3	硫酸硝酸法	12.1	415.10	44.63	485.00	17.09
平均值		12.2	434.80	46.75	501.67	17.68
1	TCLP	9.5	325.09	69.91	379.50	26.74
2	TCLP	9.5	346.59	74.54	393.25	27.71
3	TCLP	9.5	342.56	73.67	389.25	27.43
平均值		9.5	338.08	72.71	387.33	27.30

注:浸出率即浸出的铬或 6 价铬的质量占铬渣中总铬和 6 价铬质量的百分比.

3 结 论

1)铬渣为强碱性且具有较大的碱性缓冲能力,碱性可能来自铬渣中较高的 Ca 和 Mg 矿物相的水解过程;铬渣中矿物相主要包括钙铁石、水镁石、方解石、白云石、方镁石和球霰石.

2)随着 HCl 投量的增加,Cr 溶出量呈现先上升后下降,再上升的趋势;pH 在 8 左右 Cr 溶出量出现较大值,pH 在中性及偏酸性范围时出现最低值;pH 小于 5 时,铬渣中的 Cr 才开始从包裹其的矿物或无定形材料中释放出来.

3)硫酸硝酸法浸出液中 Cr^{6+} 和 TCr 质量浓度远远超过 GB 5085.3—2007 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别中规定的标准值,表明铬渣属于危险废物.TCLP 浸出液中 Cr^{6+} 和 TCr 浸出率高于硫酸硝酸法,并且两种浸出液中 Cr 的形态均以 Cr^{6+} 为主.

4)湿法解毒过程中铬渣中的 Cr^{6+} 不能完全释放的原因主要是铬渣具有强碱性,并且在碱性范围内具有很大的缓冲能力,不能很好地满足还原反应所需要的酸性环境.其次是铬渣中的 Cr^{6+} 被一些矿物相包裹,这些矿物在强碱性条件下不能溶解,导致 6 价铬不能从固相中转移到液相而不能完全被还原.

参考文献

[1] 匡少平. 铬渣的无害化处理与资源化利用[M]. 北京:化学工业出版社, 2006: 1, 6-7.

[2] 王彩虹. 浅谈铬铁矿有钙焙烧和无钙焙烧的不同[J]. 河套学院学报,2013, 10(2): 96-100.

[3] 谷孝保, 罗建中, 陈敏. 铬渣应用于烧结炼铁工艺的研究及实践[J]. 环境工程, 2004, 22(4): 71-72.

[4] 付永胜, 欧阳峰. 铬渣作水泥矿化剂的技术条件研究[J]. 西南交通大学学报, 2002, 37(1): 26-28.

[5] 钟崇林. 大型旋风炉附烧铬渣及飞灰重熔解毒工业化实践[J]. 河南化工, 2011(13): 40-42.

[6] 江玲龙, 李瑞雯, 毛月强,等. 铬渣处理技术与综合利用现状研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(6): 480-483.

[7] 张莹莹, 孙亚平, 齐占元, 等. 关于铬渣无害化处置方法的思考[J]. 环境科技, 2013, 26(5): 37-40.

[8] CHRYSOCHOOU M, DERMATAS D. Application of the Rietveld method to assess chromium (VI) speciation in chromite ore processing residue [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(2): 370-377.

[9] HILLIER S, ROE M J, GEELHOED J S, et al. Role of quantitative mineralogical analysis in the investigation of sites contaminated by chromite ore processing residue[J]. Science of the Total Environment, 2003, 308(1): 195-210.

[10] HILLIER S, LUMSDON D G, BRYDSON R, et al. Hydrogarnet: a host phase for Cr(VI) in chromite ore processing residue (COPR) and other high pH wastes[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(6): 1921-1927.

[11] 周广柱, 周静, 刘意章, 等. 铬渣矿物学性质及其湿法解毒意义[J]. 无机盐工业, 2013, 45(4): 5-8, 53.

[12] TINJUM J M, BENSON C H, EDIL T B. Mobilization of Cr(VI) from chromite ore processing residue through acid treatment [J]. Science of the Total Environment, 2008, 391(1): 13-25.

(编辑 刘 彤)