

三、结 论

1. 固体浓度对吸附分配系数的影响是由于固液平衡体系中可溶性有机碳和悬浮微粒的存在。

2. 在实验工作的基础上,提出了 K'_{oc} 计算公式,并计算了 11 种有机物的 K'_{oc} 值,所得 K'_{oc} 值基本上与固体浓度无关,为一常数。上述定量关系较好地解释了固体浓度的改变引起吸附分配系数变化这种现象。

3. 随着温度的升高, pH 值增大,离子强度减小,吸附分配系数将减小。

参 考 文 献

[1] Karickhoff, S. G. et al., *Water Res.*, 13(2),

241(1979).

[2] Bowman, B. T. et al., *Environ. Qual.*, 14(3), 265(1985).

[3] Voice, T.C. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 17(5), 513 (1983).

[4] Horzempa, L.M. et al., *Environ. Qual.*, 12(3), 373 (1983).

[5] C'connor, D.J. et al., *Water Res.*, 14(12), 1517(1980).

[6] MacIntyre, W. G. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 18(4), 295(1984).

[7] Felsot, A. J. *Agric. Food Chem.*, 27(3), 557 (1979).

[8] Khan, A. et al., *Soil Sci.* 128 (2), 297(1979).

[9] Gachwend, P. M. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 19(1), 90(1985).

[10] 赵元慧,环境科学丛刊,11(2),41(1990).

[11] 吴敦虎,环境科学,7(6),14(1986).

(收稿日期: 1990年 10 月 22 日)

用铬浸渣烧硅酸盐水泥解毒的可行性探讨*

席 耀 忠

(中国建筑材料科学研究院水泥所)

摘要 本文测定了经高温窑炉烧成的铬渣水泥的 Cr^{6+} 去除率,并从水泥混凝土实际使用情况出发,设计了毒性鉴别方法,分析了整块和破碎的铬渣水泥水溶性 Cr^{6+} 的溶出量,观察了大气日晒条件下已还原铬的稳定性。结果表明,经水泥窑煅烧,铬渣水泥的 Cr^{6+} 去除率达 90% 以上;当水泥中总 Cr_2O_3 小于 1% 时,铬渣水泥石溶出的 Cr^{6+} 浓度不会超过污水排放标准;当总 Cr_2O_3 小于 0.4% 时,水泥石表面的 Cr^{6+} 溶出量不会超过饮用水标准。铬渣水泥中已被还原的铬在大气、日晒的长期作用下是稳定的。

关键词 铬渣解毒;铬渣水泥;铬固化处理。

铬盐厂排放的铬渣含水溶性 Cr^{6+} 0.1—0.3%, 酸溶性 Cr^{6+} 0.2—0.8%, 为有毒渣。处理铬渣目前已有几种可行的方法,但成本较高或者处理量小。以少量铬渣加入水泥生料制硅酸盐水泥将是一种大量处理铬渣的廉价方法。60 年代以来,国内开展了用铬渣制水泥的研究。笔者系统深入地研究了通过煅烧水泥还原固化处理铬渣的方法。已有专文报道了铬渣水泥的工艺特征^[1]和解毒机理^[2]。本文重点讨论解毒的可行性和彻底性。

一、试 验

1. 水泥熟料烧成过程

本试验烧成了两组铬渣硅酸盐水泥熟料: ①由磨细石灰石、粘土、铁粉、煤和不同量天津同生化工厂铬渣配料,在 $\phi 500 \times 500$ 球磨机混合 10min, 将混匀的生料装入钢模在 25t 压力下压成 $\phi 120 \times 14mm$ 的波形饼,

* 汪峻峰同志参加了工作。

表 1 含铬硅酸盐水泥熟料烧成温度及化学成分

样品	烧成温度 (°C)	f _{CaO}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	总铬 (Cr ₂ O ₃ 计)	SO ₃	CaF ₂
61	1350	0	19.84	5.01	7.00	64.51	2.58	0.26	0	0
62	1350	0.94	19.05	5.09	6.76	62.46	4.99	0.64	0	0
63	1420	0.71	19.03	5.32	4.05	61.28	7.99	1.12	0	0
l ₂	约1400	0.54	18.41	6.31	5.06	58.77	5.41	0.36	1.68	0.60
l ₃	—	1.49	22.66	9.35	3.77	58.33	3.43	0.34	1.32	0.31
l ₆	—	1.90	19.85	5.21	5.01	61.94	3.69	0.22	0.80	0.64

烘干后在 12 吨硅钼棒炉中烧成熟料。烧成熟料加 5% 二水石膏磨成铬渣水泥 (各表中 61、62 和 63 样品); ② 采用广东江门水泥厂全黑生料 (由石灰石、粘土、铁粉、磷渣、萤石、石膏和煤粉配成) 加不同量江门化工厂铬渣, 混匀后在 $\varnothing 800\text{mm}$ 成球盘中制成 $\varnothing 4-5\text{mm}$ 料球。料球在 $\varnothing 0.4 \times 2\text{m}$ 试验立窑烧成熟料 l₂、l₃ 和 l₆。l₂ 和 l₆ 熟料出窑后在空气中自然冷却, l₃ 料在窑中还原气氛条件下冷却。同样, 铬渣水泥由熟料加 5% 石膏磨成。

2. 水泥熟料的烧成温度和化学成分

表 1 列出各种熟料的烧成温度及化学成分。

3. 水溶性 Cr⁶⁺ 的分析

本研究应用三种方法分析水溶性 Cr⁶⁺。

(1) GB 5086-85 法 将水泥硬化体 (水泥石) 破碎通过孔径为 5mm 的圆孔筛 (61、62 和 63 样品通过 3mm 圆孔筛), 称 100g 经 105°C 烘干的试样加水 1L 在 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 振荡 8h,

放置 16h, 用二苯碳酰二肼比色法测定滤液中的 Cr⁶⁺。这种方法与日本环境厅规范 22 相似, 不同点在于该规范要求粒度为 0.5—5 mm。

(2) 沸煮法 将试样在玛瑙研钵中磨细通过孔径为 0.08mm 的方孔筛 (190 目), 称取样品 0.5g, 置于烧杯中用 500ml 蒸馏水分二次沸煮浸取。第一次用 250ml 水沸煮 20 min, 第二次用 250ml 煮 10 min。滤液合并稀释至 500ml 供比色分析。此法可以测出样品中 95% 以上的水溶性 Cr⁶⁺。

(3) 常温浸取 参照铬盐污染物监测分析方法, 将样品磨细通过 140 目。称取适量样品加水 10 倍, 在室温振荡 1h, 过滤后对滤液进行比色分析。

二、高温煅烧后铬渣水泥熟料的 Cr⁶⁺ 去除率

铬浸渣中含水硬性矿物硅酸二钙和铁铝酸钙, 可以直接用来磨制无熟料水泥或者砌

表 2 不同窑炉烧成熟料的 Cr⁶⁺ 去除率

样品	生料中铬渣掺量 (%)	煅烧设备	生料中 Cr ⁶⁺ ((干基)%)	熟料中 Cr ⁶⁺ (%)	去除率 (%)	分析方法
61	5	硅碳棒炉	0.11	0.04	64	沸煮法
62	12.5	硅碳棒炉	0.24	0.13	46	沸煮法
63	22	硅碳棒炉	0.39	0.21	46	沸煮法
绿水泥	铬灰 2	回转窑	0.33	0.03	91	室温浸取
l ₃	4.8	立窑	0.019	3.4×10^{-3}	99.8	室温浸取
l ₆	3	立窑	0.011	6.3×10^{-4}	94	室温浸取

注: 去除率 = $\frac{\text{生料 Cr}^{6+} - \text{熟料 Cr}^{6+}}{\text{生料 Cr}^{6+}}$

筑砂浆。由于水泥和铬渣是机械混合, Cr^{6+} 的固化率只有 10% 左右。这类建筑材料遇水溶出的 Cr^{6+} 超标, 不安全。

将一定量铬渣(3—22%)加入水泥生料, 通过 1400℃ 左右的高温烧成后, 大部分 Cr^{6+} 被还原, 少量固溶于水泥矿物之中。表 2 为在不同类型的窑炉中烧成熟料的 Cr^{6+} 去除率。试验室电炉 50% 左右, 回转窑可达 90%, 立窑的还原气氛浓, 只要在隔绝空气的条件下冷却, 去除率可达 99.8%。由于极少量 Cr^{6+} 处于固溶状态难于被还原, 还原率不可能达到 100%。

三、铬渣水泥石表面 Cr^{6+} 的溶出

铬渣水泥混凝土在使用过程中污染环境

的途径是: 建筑物表面雨淋, 水池、游泳池表面的 Cr^{6+} 溶出。为此, 将铬渣水泥成型为 $2 \times 2 \times 2\text{cm}$ 净浆试体, 水灰比为 0.28。试体带模在湿箱养护 1 天, 拆模, 将 10 块试体放入 500ml 广口瓶中, 加 400ml 水, 每平方厘米试体表面接触 1.7ml 水。到龄期从瓶中取浸出液用比色法测 Cr^{6+} 浓度。 Cr^{6+} 溶出浓度和水泥单位表面接触的水量有关。为了说明问题, 将到期测得的浸出液浓度换算成用铬渣水泥做成的 $50 \times 20 \times 36\text{cm}$ 标准水槽盛满水后(每平方厘米表面接触 7ml 水)内表面可能溶出的 Cr^{6+} 浓度。水池、游泳池单位面积占有的水量更大, 更安全。我国污水 Cr^{6+} 最大允许量为 0.5mg/L, 饮用水 Cr^{6+} 不超过 0.05mg/L。从表 3 的测定结果看, 加

表 3 铬渣水泥石表面 Cr^{6+} 溶出浓度* (mg/L)

样品 \ 期龄(d)	3	28	60	90	180	450
61	0.026	0.021	0.021	0.022	0.017	0.021
62	0.064	0.041	0.037	0.041	0.039	0.050
63	0.085	0.049	0.043	0.052	0.048	0.060
I_2	0.017	0.023	—	—	—	—

* 每平方厘米水泥表面接触 7ml 水条件下的溶出浓度

22% 天津渣(总 Cr_2O_3 1.12%) 的铬渣水泥表面溶出的 Cr^{6+} 大大低于污水排放标准; 掺 5% 铬渣(总 $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 0.4\%$) 烧成的铬渣水泥表面溶出浓度低于饮用水 Cr^{6+} 的允许浓度。

四、破碎铬渣水泥石颗粒的 Cr^{6+} 溶出

建筑物在使用过程中有可能因天灾倒塌或人工拆除, 混凝土碎成块状, 但不可能都碎成小于 5mm 的颗粒。笔者认为, 借用有色金属工业固体废物中 Cr^{6+} 污染控制标准和毒性试验方法比较合适。将前述铬渣水泥和水泥标准砂混合加水搅拌(灰砂比 1:2.5, 水灰比 0.44), 成型为 $4 \times 4 \times 16\text{cm}$ 长条试块,

表 4 按 GB 5086—85 测定的铬渣水泥石 Cr^{6+} 浸出浓度 (mg/L)

样品 \ 期龄(d)	61	62	63	I_2
3	0.43	0.73	1.40	0.09
28	0.35	0.94	1.32	0.05
3d 固化率(%)	99.995	99.996	99.996	—

在水中养护至预定龄期, 测定力学强度后按 GB 5086—85 方法测定 Cr^{6+} 浸出量。结果列于表 4。根据 GB 5085—85, 浸出液中 Cr^{6+} 浓度小于 1.5mg/L 时, 可判断铬渣水泥无毒。由表 4 的数据可知, 即使掺渣最多的水泥 63 号(加渣 22%, Cr_2O_3 含量 1.12%) 的

Cr^{6+} 浸出浓度仍未超标, 但已接近控制值 1.5 mg/L 。因此, 铬渣水泥中的 Cr_2O_3 总量不宜超过 1%。根据 3d 浸出浓度算出的 Cr^{6+} 固化率均在 99.99% 以上。

五、大气日晒条件下被还原铬的稳定性

通过水泥烧成, 铬渣水泥中的 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} 。水泥在长期接触大气和日晒条件下, Cr^{6+} 是否回升?

将 $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}$ 铬渣水泥净浆试块放在楼顶, 盖以薄玻璃板, 防止直接雨淋。到期试样磨细通过 0.08 mm 孔筛, 用沸煮法测定水溶性 Cr^{6+} 含量。所有的测定结果均用 950°C 烧失量换算成干料的百分含量。从表 5 水化水泥试样 61、62 和 63 在日晒条件下 Cr^{6+} 的变化情况来看, 在 90 d 之前 Cr^{6+} 含量

有微小的回升, 90d 之后稳定。另外还将未水化水泥 I_3 和江门还原渣磨细通过 140 目筛, 装入带盖的培养皿放在楼顶, 进行日晒风化试验。江门还原渣是经自己设计加工的 $\varnothing 230 \times 760 \text{ mm}$ 带中心风管的小型立窑还原的江门化工厂铬渣。这两个样品委托天津化工研究院和有色冶金设计研究总院分析。从表 5 知, 经 360d 露天放置加 480d 室内放置的 I_3 水泥 Cr^{6+} 回升 0.29 mg/kg , 江门还原渣回升 4 mg/kg 。这里要说明一点, 常温浸取法对于取样和浸取温度未作严格规定, 测定值允许有 10% 的相对误差, 江门还原渣的两次测定是由两个不同单位所做, 其差值在允许范围内。上述结果与西宁皮革化工厂关于干法还原铬渣稳定性的试验结果相一致。铬渣水泥在水化初期 Cr^{6+} 有微量回升, 但从长远来看是稳定的。

表 5 大气日晒条件下铬渣水泥 Cr^{6+} 含量变化(%)

样品 期龄 (d)	61水泥石	62水泥石	63水泥石①	I_3 水泥	江门还原渣
未水化水泥	0.04	0.13	0.21	4.0×10^{-3} ②	5.0×10^{-3} ②
3	0.06	0.15	0.26	—	—
28	0.05	0.13	0.23	—	—
90	0.06	0.17	0.26	—	—
180	0.06	0.17	0.26	—	—
360d 日晒, 480d 室内存放	—	—	—	6.9×10^{-3} ③	5.4×10^{-3} ③

① 61、62、63 各龄期样品用沸煮法测 Cr^{6+} , 测定值已用 950°C 烧失量换算成干基; ②天津化工研究院化验室用常温浸取法测; ③北京有色冶金设计研究总院中心化验室常温浸取法测

Cr^{6+} 微量回升的原因: ①微量未还原的 Cr^{6+} 固溶于水泥矿物中, 水泥加水后, 这些矿物逐渐解体水化, Cr^{6+} 逐渐溶出。这解释了试样 61、62 和 63 从加水至 90d 期间 Cr^{6+} 的微量回升; ②在铬渣水泥中可能存在未被彻底还原而呈 Cr^{4+} 和 Cr^{5+} 的铬。这些中间价态的铬在大气日晒条件下易被氧化成 Cr^{6+} 。

六、讨论与小结

由前可知, 以铬浸渣作为一种原料烧制

硅酸盐水泥而使 Cr^{6+} 还原固化的方法是可行的。我国水泥年产量 2 亿多吨, 居世界第一, 水泥厂星罗棋布, 铬盐厂附近的水泥厂可用适量铬渣, 有利于铬渣处理。

对于用水泥处理铬渣的方法, 苏联、日本学者大多支持, 而西欧、美国的专家大多持异议。大家知道, 常量铬化物是剧毒的, 但微量铬对人体有益。如人体缺铬易引起动脉硬化和近视眼。因此必须深入开展铬对人体有害和有益两方面的作用机理的研究, 兴利除弊。

消除人们对铬的盲目无忌或者过分恐惧的不良倾向,这样才可能顺利和正确地使用本文提出的铬渣解毒方法。本研究小结如下:

1. 以铬渣作为水泥生料的一种组分,通过高温煅烧使铬渣解毒是一种廉价可行的方法。经过水泥煅烧, Cr^{6+} 的去除率达 90% 以上,其中立窑的还原气氛对 Cr^{6+} 的还原最为有利。铬渣水泥中残留的微量 Cr^{6+} 在水泥水化后被固封在水泥石中,只有接触水的表面才有可能溶出极微量的 Cr^{6+} 。当水泥中的总 Cr_2O_3 量小于 1% 时,溶出的 Cr^{6+} 浓度不会超过污水 Cr^{6+} 限量;当总 Cr_2O_3 小于 0.4% 时,溶出 Cr^{6+} 不会超过饮用水限制量。从铬渣水泥石颗粒浸出数据计算, Cr^{6+} 的固化率在 99.99% 以上。

2. 铬渣水泥在长期大气日晒条件下,开始 Cr^{6+} 有微量回升,从长期情况看,已被还原成的三价铬是稳定的。

3. 未经高温还原处理的铬浸渣不能用来作建筑材料。

参 考 文 献

- [1] 席耀忠,硅酸盐通报,8(4),12(1989).
- [2] Xi Yaozhong, Solidification Mechanism of Chrome in Portland Cement, 2nd International Symposium on Cement and Concrete, V.1, p. 244, Printing House of Nanjing Institute of Chemical Technology, Beijing, 1989.

(收稿日期: 1990 年 8 月 6 日)

美国的行动导致一项关于气候变化的决议打了折扣

1990 年 10 月,在瑞士日内瓦,美国阻挠对稳定和减少温室气体排放的目标取得一致意见,并成功地使一项打了折扣的决议获得通过,虽然它号召各国采取行动对付全球变暖,但没有提出具体计划。美国官员称欧洲所提出的目标是政治性的,很难实行。参加该国际会议的美国代表团团长国家海洋与大气管理局局长约翰·瑞斯说,华盛顿拒绝制订目标,因为“它不相信这些目标”

但是,英国首相玛格丽特·撒切尔在会上说,“全球变暖的危险虽然还看不见,但的确实足得使我们采取变革措施和作出牺牲”。她还说:“我们共同来阻止或限制世界环境恶化的能力,也许是我们作为世界大家庭能做多少事情的最伟大的尝试了”。另外,法国部长米歇尔·罗卡尔警告代表们说,他们面临着一场“和时间的竞赛……以挽救我们的星球”。

当时,在会议上提出的几项新的研究报告表明,稳定(或甚至稍许减少)二氧化碳排放量所需的费用,是微不足道的。尽管这些研究中有几项是美国

政府委托做出的,但美国国家海洋与大气管理局说这些清单可能是残缺的,而且可能会被弄得使会议最后声明不理这些研究报告。

纽约布鲁克黑文研究室的一项研究得出结论说,可以不花任何代价就能冻结目前的二氧化碳排放量。2000 年和 2020 年之间,防止 1,000 公斤碳进入大气的费用将是 4 美元。华盛顿的 ICF 说,通过改用天然气,建造节能的电气装置和汽车,用乙醇做燃料,或采取其它提高效率的办法,到 2000 年二氧化碳的排放量能够减少 5%,而能源费用则可减少 400 亿美元。

此外,瑞典科学家托马斯·约翰森得出相似的结论。即便改用能效更高的系统需要花费用,但美国如果能首先把车辆的二氧化碳排放减少 17%,那么到 2000 年它就能节约 720 亿美元。会议的最后声明称:“与会者认识到提高能效,是当前许多国家减少与能源有关的温室气体排放的最经济的办法。”

宋春霖译自 ECOLOGY USA, p.225,
June, 19, 1990.

on Natural Sediments; Effect of Solid Concentration on Adsorption Partition Coefficients.

Zhao Yuanhui (Dept. of Environmental Science, Nanjing University), Lang Peizhen (Dept. of Environmental Science, Northeast Normal University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 23—27

Adsorption behavior of organic pollutants in Shonghua River was studied. The solid effect can be attributed to transfer of dissolved solid phase to liquid phase during the course of adsorption partitioning. Based on the results of our experiments, a mathematical model was developed for calculating adsorption partition coefficients (K). Thus, the K values for eleven compounds at different solid concentrations were obtained.

Key Words: adsorption, solid concentration, adsorption partition coefficient.

An Experimental Study on Treatment of Chromic Slag with the Way of Burning for Making Portland Cement. Xi Yaozhong (Research Institute of Cement, Chinese Academy of Building Materials, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 27—31

Chrome slag discharged from dichromate plants contains 0.1—0.3% water-soluble Cr^{6+} and 0.2—0.8% acid-soluble Cr^{6+} , which is a nasty pollutant. This paper presents a new method for treatment of chrome slag containing Cr^{6+} by means of adding a small amount of it to raw meal for making Portland cement. In the experiments, Cr^{6+} removal rate of chrome-slag cement burned in a laboratory furnace or a small shaft kiln were obtained, the dissolved amounts of water-soluble Cr^{6+} from hardened cement cubes or from those mortar were analyzed, and the stability of reduced chrome in cement under weathering was observed. The results demonstrate that the removal rate of Cr^{6+} by burning is over 90%. If total Cr_2O_3 in cement is below 1%, the dissolved Cr^{6+} concentration from the cement will not exceed 0.5 mg/L for sewage. If total Cr_2O_3 is below 0.4%, the Cr^{6+} concentration will not exceed 0.05 mg/L for drinking water. The reduced chrome in hardened cement is stable under a long-term weathering, so the method is feasible for treating chrome slag.

Key Words: chrome slag, cement, treatment.

Removal of Cr(VI) from Wastewater with Fe-modified Corn Gluten. Liu Manying, Zhang Deqing, Kang Weijun (Hebei Medical College): *Chin. J. Environ. Sci.* 12(5), 1991, pp. 32—34

This paper introduces a new method for the removal of Cr(VI) from wastewater by using Fe-modified corn gluten. The experimental results show that the rate of removal can reach 99.9% at pH 2—10 and flow rate of 5—28 ml/min. and the saturated capacity was determined to be 27 mg/g (measured by Cr(VI)). The results of

enlarged test of true wastewater are satisfactory. The adsorbed Cr(VI) can be eluted by $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.3M) and then the material can be reused. In view of the properties of the material, the method has the prospect of becoming a cheap and effective one for the treatment of Cr(VI)-containing wastewater.

Key Words: corn gluten, chromium, wastewater treatment.

Laboratory Study on Transverse Mixing Coefficient of Rivers. Mu Jinbo, Hou Kefu (Department of Environmental Science & Engineering, East China Institute of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 34—37

The formulary structure about transverse mixing coefficient of rivers has been studied at the laboratory model of straight rectangular open channel. In the model, a lot of trace experiments were performed so that 63 groups of data were obtained. On the basis of the experiments, the relation for transverse mixing coefficient was offered and analyzed. The empirical formulation and some conclusions induced by the model will provide reference for ascertainment of the transverse mixing coefficient in natural streams.

Key Words: transverse mixing coefficient, empirical formulation, rectangular straight channel, stream.

A Research on the Natural Resource Catalysts Used in Diesel Engine Emission Purification. Xu Kaili, Wang Bingquan (Northeast University of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 38—41

Several types of natural resource catalysts were prepared by using two kinds of minerals containing both of rare-earth and transition metal element or the transition metal element only. Selection and activity assessment was carried out on a diesel engine platform. Experimental results show that ZC-1 catalyst and ZC-4 catalyst have good characteristics of temperature, space velocity, thermostability and resistance to carbon concentration, and ZC-1 is better. ZC-1 contains oxides of rare-earth metal and transition metal, and ZC-4 contains oxides of transition metal and co-catalyst. Primary investigation on the life time of ZC-1 catalyst showed that, for 700 hours, there was no activity decrease observed.

Key Words: engine emission, catalytic purification, nature resource catalyst.

Study on the Production of Activated Carbon from Straw Pulp and Paper Black Liquor. Yang Runchang, Zhou Shutian (Dept. of Chemical Engineering, Xiangtan University): *Chin. J.*