

利用铬渣烧制彩釉玻化砖试验研究*

王永增 杨国武 赵 敏** 郝凤勇 秦丽娟 王宏力***

(唐山隆格稀土陶瓷开发公司, 唐山 063000) (唐山市陶瓷研究所, 唐山 063020)

摘要 在基料中加入 20% 的铬渣和一定量的熔剂, 控制成型压力、烧制各工序的参数及条件, 在电炉、倒焰窑、隧道窑和辊底窑中烧样测试。选择不同熔剂的 2 种配方, 烧成的彩釉玻化砖其 Cr(VI) 浸出量低于 5 mg/kg, 理化性能完全符合国家标准 GB11947-89 要求。对六价铬在烧制中的解毒机理也进行了探讨。

关键词 铬渣, 玻化砖, 六价铬。

铬渣是生产金属铬和铬盐产品的主要废渣, 因其含有水溶性六价铬而具有毒性。目前, 我国铬盐生产因技术和设备水平不高而使铬回收率低, 废渣量大。多年来各地积存铬渣约有 200 万 t, 而且绝大多数为露天堆存, 造成严重的环境污染。虽然国内报道了许多治理铬渣的方法, 但由于成本较高或处理量小或解毒不彻底等原因, 至今难以推广使用。为此, 笔者等提出了利用铬渣烧制彩釉玻化砖的研究。此方法为铬渣的治理创出了一条新途径。

1 实验方法

1.1 原料

铬渣: 天津同生化工厂提供, 粒度为 60、100 和 120 目。陶瓷原料: 页岩、叶腊石、石英、长石、紫木节、章村土、大同土、红粘土和熔剂类料。将上述陶瓷原料按一定比例配制好, 用一般陶瓷生产方法制成粉料(基料)。其化学成分见表 1。

1.2 工艺流程

将铬渣与基料按一定比例充分混合, 喷入雾化水, 混匀, 陈腐后造粒, 用压机成型, 干燥后素烧, 然后上釉再干燥, 最后入窑烧成。工艺流程如图 1 所示。

1.3 工艺参数

混磨后粉料粒度: 万孔筛余 0.5%; 造粒后

表 1 铬渣及 2 种基料的化学成分(%)

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	灼 减	合 计
铬渣	10.43	7.92	10.35	0.43	33.39	20.95	0.08	1.48	4.37	10.55	99.95
基料甲	52.56	19.28	7.02	0.85	4.75	2.45	3.93	1.37		7.49	99.70
基料乙	66.16	18.95	0.27	0.36	1.80	2.85	0.78	0.15		8.00	99.62

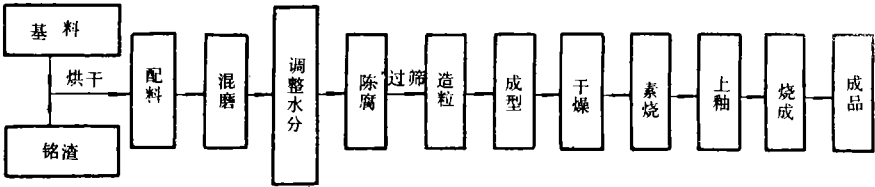


图 1 利用铬渣烧制彩釉玻化砖工艺流程

粉料粒度: 20 目; 造粒后粉料含水量: 6%—8%; 入窑前坯体含水量: <2%; 素烧温度 750—780℃。

1.4 测试方法

* 国家“八五”重点科技攻关专题
** 中国原子能科学研究院
*** 中国辐射防护研究院
收稿日期: 1994-12-20

(1) 水溶性 Cr(VI) 的测定 参照《工业固体废物有害特性试验与监测方法》^[1], 将样品研磨至 100 目(粒度), 称取适量, 加 10 倍蒸馏水, 在室温下振荡 1 h, 放置 24 h 后过滤, 用二苯碳酰二肼光度法测定滤液中 Cr(VI) 含量。

(2) 理化性能测定 吸水率、抗折强度、热稳定性、岩相组成、晶相及玻璃相含量等理化性能由轻工业部陶瓷质量监督检测中心唐山站按有关标准测定。

(3) 解毒倍数的计算

铬渣的解毒倍数 t 由下式计算:

$$t = \frac{Q}{\delta}$$

式中, t ——解毒倍数; δ ——烧成后试块中水溶性 Cr(VI) 含量(mg/kg); Q ——烧成前试块中水溶性 Cr(VI) 含量(mg/kg)。

2 实验结果与讨论

2.1 配方的初选

2 种基料配入不同比例的铬渣及熔剂, 按工艺流程进行烧制, 并测试 Cr(VI) 的浸出值, 计算解毒倍数, 结果见表 2。

由表 2 看出: ① 当铬渣含量一定时, 解毒倍数随烧成温度增高而增高; ② 当烧成温度一定时解毒倍数随铬渣含量增加而降低; ③ 当铬渣含量和烧成温度一定时, 解毒倍数随铬渣的

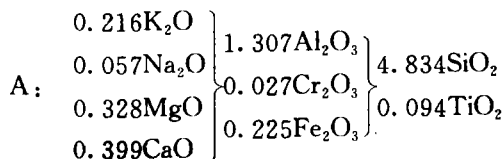
表 2 配方的初选试验

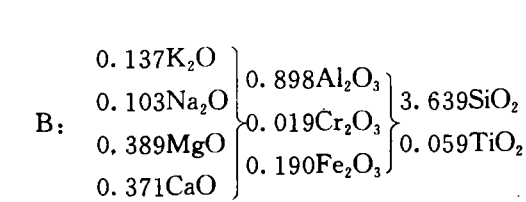
基料	铬渣粒度 (目)	铬渣含量 (%)	坯体中 Cr(VI) 含量 (mg/kg)	烧成温度 (C)	保温时间 (min)	试块中 Cr(VI) 含 量(mg/kg)	解毒倍数
甲	60	15	1313	1150	15	3.1	924
	120	15	1313	1150	15	2.5	525
	60	20	1750	1150	15	33.3	52.6
	120	20	1750	1160	15	10.7	164
	60	25	2188	1150	15	27.8	78.7
	120	25	2188	1170	15	6.3	347
甲+10%熔剂	100	20	1750	1080	20	2.0	875
		20	1750	1100	20	0.8	2180
		20	1750	1120	20	0.5	3500
		20	1750	1130	20	0.5	3500
乙	60	20	1750	1190	20	2.0	875
	120	20	1750	1200	20	2.0	875
	60	25	2188	1190	15	7.6	288
	120	25	2188	1190	15	5.3	413
乙+10%熔剂	100	20	1750	1150	20	0.6	2917
		20	1750	1160	20	0.4	4375
		20	1750	1170	20	0.3	5833
		20	1750	1180	20	0.2	8750

粒度增加而增加; ④ 坯料中加入熔剂后可降低烧成温度, 提高解毒倍数。因为加入熔剂后, 一方面在烧成过程中提早出现液相, 促使烧结, 另一方面在烧成后, 生成一定量的玻璃相, 起到固化铬的作用; ⑤ 乙基料+10%熔剂比甲基料+10%熔剂的烧成温度高, 解毒倍数亦高, 但是从解毒效果和节省能源方面考虑, 选用后者较适宜。

根据表 2 试验结果选用甲基料加入 20% 铬渣和 2 种不同溶剂配成 A 和 B 2 种配方进行含铬渣玻化砖试验研究。

2.2 A 和 B 2 种配方的坯式





2.3 烧成温度和保温时间的选择

表 3 和表 4 分别给出了在不同烧成温度下保温 15 min 时和在 1140℃ 下不同保温时间对解毒倍数的影响。

表 3、表 4 表明：对 A 和 B 2 种配方

表 3 烧成温度(℃)对解毒倍数的影响¹⁾

参 数	配方 A					配方 B			
	1110	1120	1130	1140	1150	1110	1130	1140	1150
试块中 Cr(VI) 含量(mg/kg)	0.25	0.13	0.15	0.04	<0.01	0.21	0.04	0.04	0.03
解毒倍数(10 ⁴)	0.7	1.3	1.2	4.4	17	0.8	4.4	4.4	5.8

1) 坯体中 Cr(VI) 含量 1750 mg/kg, 表中数据均为 6 个平行样品的算术平均值

表 4 保温时间(min)对解毒倍数的影响¹⁾

参 数	配方 A				配方 B			
	10	15	20	30	10	15	20	30
试块中 Cr(VI) 含量(mg/kg)	0.07	0.04	0.01	0.02	0.05	0.04	0.02	0.05
解毒倍数(10 ⁴)	2.5	4.4	17	8.7	3.5	4.4	8.7	3.5

1) 坯体中 Cr(VI) 含量 1750 mg/kg

在 1110—1150℃ 烧成温度下, 保温 15 min, 烧成的玻化砖其 Cr(VI) 含量大大低于国家标准容许值 5 mg/kg。

2.4 试块的理化性能测试

对烧制成的试块, 按标准的理化性能测试方法进行了测试, 结果如下:

(1) 水溶性 Cr(VI) 浸出量为 0.7—2.6 mg/

kg; (2) 吸水率为 0.7%—4.0%; (3) 抗折强度为 25.63 MPa; (4) 烧成线收缩率为 6%—10%; (5) 耐急冷热性 将试块加热到 150℃ 后立即放入到 20℃ 水中, 循环 3 次不裂。

2.5 试块对酸碱的稳定性测试

表 5 表明, 试块在酸和碱溶液浸泡下 Cr(VI) 变化很小, 对酸、碱是稳定的。

表 5 试块在不同介质中 Cr(VI) 浸出值¹⁾(mg/kg)

介 质	100℃ 沸水	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	NaOH
浸泡时间	1h	2d	2d	2d	2d
配方 A	<0.68				0.68
配方 B	<0.68				0.86

1) 表中酸、碱溶液浓度均为 1.0 mol/L, 由中国科学院地质研究所测定

2.6 试块的晶相分析及显微结构

图 2(a)、(b) 给出了试块断口显微结构照片。由照片中可以看出: ① 样品的显微结构相当严密, 气相多为闭口, 晶相与玻璃相占绝大部分; ② 铬渣微粒和各晶相被玻璃相紧紧包裹, 多相固熔体和莫来石已形成; ③ 这种微晶结构使样品的抗折、抗压强度增强, 吸水率降低, 耐酸碱度提高, 特别是为残余的 Cr(VI) 提

供了稳定环境。

2.7 试块制备中 Cr(VI) 污染的测定

制备试块时往粉料中仅加入 7% 的水, 使粉料成“潮干土”, 压制成型过程中无水流失, 故无废水。为观察试块在干燥过程中是否因水分蒸发带出 Cr(VI) 污染大气环境, 进行了下述测试: 取混合均匀的含铬粉料, 加入适量水拌匀, 取一部分放入已知重量的蒸馏瓶中称重, 另一

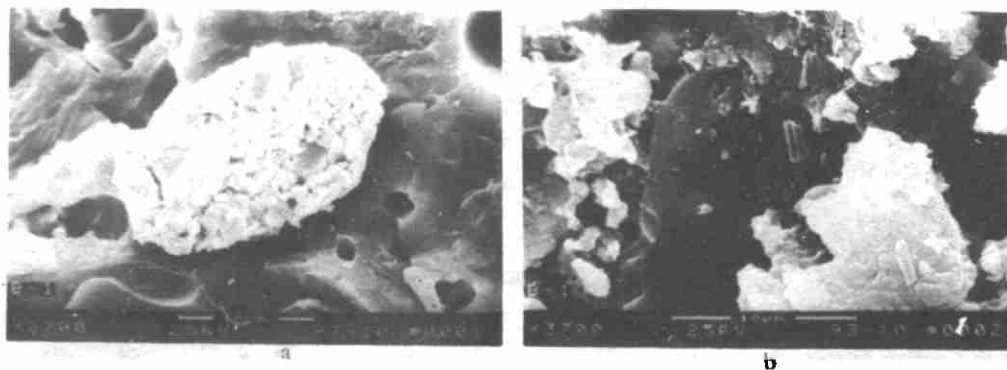


图 2 试块断面显微结构照片(左 a 右 b)

部分压制成块,放入另一个已知重量的蒸馏瓶中称重,然后置于“土壤水分减压蒸馏装置”中,在 110°C 下蒸馏 2 h 后,取下蒸馏瓶称重。计算蒸馏样品前后重量,得出失水量。再称蒸出水的重量,算出水的回收率。将蒸馏出来的水全部转入比色管中,按水中 Cr(VI) 测定方法,测出 Cr(VI) 含量,结果见表 6。

表 6 坯料中水分蒸发时带出的 Cr(VI) 值

配方	样品形状	水的回收率 (%)	水中 Cr(VI) 量 ($\mu\text{g/g}$)
A	粉料	99.4	0.03
	压块	99.7	0
B	粉料	99.8	0.05
	压块	78.6	0

表 6 表明:坯体在干燥过程中其蒸发水分不会带出 Cr(VI) 。粉料干燥时由蒸发水分带出的 Cr(VI) 量也很少。不会造成大气环境污染。

3 应用前景

本试验烧制的玻化砖外形美观,装饰方法多,产品质量好,售价低,竞争力强,销售前景广阔。在生产工艺上采用干粉磨,喷入雾化水,不会产生污水。建厂可根据资金决定建厂规模,最好建在铬盐厂附近,以减少运输铬渣时造成的二次污染。

4 存在问题

(1) 由于铬渣组成中 CaO 和 MgO 含量高,玻璃相含量较高,再加上 Fe_2O_3 呈色作用,使烧成温度范围较窄,只有 10°C 左右。采用辊底窑烧成可以解决这一问题。

(2) 由于玻化砖中总铬含量低,在烧结过程中 Cr(VI) 的矿物转化过程没能定量检测出来。所以铬渣玻化砖的解毒机理问题尚需进一步定量研究。

5 结论

(1) 按给定的配方配制含 20% 铬渣的粉料,经干磨、喷入雾化水造粒、压机成型,辊底窑烧成,控制好各工序参数和条件,可烧制出各项指标符合国家标准彩釉玻化砖制品,生产工艺可行。原料来源广泛,市场销路好,经济效益显著。

(2) 采用干料混磨法混料,由于粒径小,混料均匀,反应完全,玻化量大,解毒效果好。

(3) 采用半干压成型工艺,整个生产过程不会出现污水。砖坯干燥时蒸发水不会带出 Cr(VI) ,没有二次污染,环境效益好。

致谢 参加此项工作的还有周骏骥,刘新国,坯料水分蒸发试验由中国原子能研究院贾国刚协助完成,在此表示谢意。

参 考 文 献

- 1 中国冶金渣开发利用协会等. 工业固体废物有害特性试验与监测方法(试行). 北京: 中国环境科学出版社, 1986: 11

management and decision-making.

Key words: river basin management, model, QUAL2EU, non-point sources pollution, river water quality, reservoir.

Study on the Thermal Effects of Cooling Water from Power Plants on Young Mullet (*Liza haematochlia* Temminck and Schlegel). Ru Shaoguo (Marine Life College, Qingdao Ocean University, Qingdao 266003), Hou Wenli et al. (Dept. of Environ. Sciences, Northeast Normal University, Changchun 130024); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(5), 1995, pp. 30–32

The title study was carried out by measuring various critical temperatures for young mullet. The results show that under the condition of a natural water temperature of 25°C, young mullet had its avoidance temperature, TL₅₀, UILT, MWAT, CTM and short-term exposure maximum temperature of 34°C, 36.7°C, 38.75°C, 30.52°C, 40.82°C and 35.32°C, respectively. The areas where young mullet was sensitive to a thermal effect were mapped, and a temperature-time equation $\log t(\text{min}) = 17.9422 + 0.4202 T(^{\circ}\text{C})$ and a safe temperature equation $T(^{\circ}\text{C}) = (\log 1440 - a)/b - 2$ were established. A high temperature shock of $\Delta T = 15^{\circ}\text{C}$ for 2 minutes led to a mortality of 25%, that of $\Delta T = 14^{\circ}\text{C}$ for 5 minutes led to a mortality of 15% and the maximum tolerable ΔT was less than 15°C.

Key words: cooling water from power plant, young mullet, thermal effect.

Comparative Study on Ecological Suitability of Cities Within a Region. Yang Yongtai (Foshan City's EPA, Foshan 528000); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(5), 1995, pp. 33–37

The principles and specific indicators for urban ecological suitability were described. Based on the natures of urban ecosystems, the factors composition analysis and fuzzy maximum tree method were suggested to estimate the homogeneity and heterogeneity of the ecological suitabilities among cities within a region. By exemplifying the group of cities in the Pearl River Delta, the scores of compositional factors and the fuzzy sub-tree sets for the ecological suitabilities of cities were calculated. The results show that the method gave reasonable conclusions and was more practical.

Key words: urban ecological suitability, composition factor, fuzzy maximum tree, comparative study.

Development of a Multifunctional Swell and Permeability Apparatus and Its Application to

the Permeability Test of Compacted Bentonite. Zhou Kanghan, Li Guoding and Yu Ke (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(5), 1995, pp. 38–40

A multifunctional swell and permeability apparatus has been developed and can be used for many different purposes, for example, the tests of soil for solidifiability, permeability and swellability. It was found that it is particularly useful in the study on a highly compacted and less permeable bentonite of $\rho > 1.5 \text{ g/cm}^3$. With this apparatus, a sample of a permeability in the range of 10^{-12} – 10^{-6} cm/s was precisely measured under the condition of a hydraulic gradient in the range of $(2-4) \times 10^3$. It is also useful to study those highly compacted, less permeable and swellable clays.

Key words: permeability apparatus, permeability, compacted bentonite.

Experimental Studies on Firing a Glazed Colored Glass-Brick from Chromic Slag. Wang Yongzeng et al. (Tangshan Longge Ceramic and Rere Farth Development Corp. Tangshan 063000); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(5), 1995, pp. 41–44

Firing a glazed colored glass-brick from chromic slag was carried out as a high-level research on processing chromic slag harmlessly in ceramic industry. The experiment results show that the leaching amount of hexavalent chromium was lower than the national standard, with its physical and chemical properties conforming to the relative national standard requirements under the conditions of adding 20% chromic slag and a certain amount of fluxing agent into the base material, and controlling the shaping pressure, technological parameters and condition in the firing processes.

Key words: chromic slag, glazed colored glass-brick, hexavalent chromium.

Study on the Treatment of Gentamycin and Aureomycin Wastewaters and the Measures for Pollution Control. Zhou Ping and Qian Yi (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084), Su Chengyi (Chinese Research Academy of Environ. Sciences, Beijing 100012); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(5), 1995, pp. 45–47

A gentamycin wastewater, an aureomycin wastewater and a mixture of both wastewaters were subjected to an anaerobic treatment, an aerobic treatment or a combination of both treat-