

页岩-煤矸石烧红砖法治理铬渣除毒效果研究

杨 光 程 川 陈万志 向勇书

(重庆大学资源综合利用工程研究中心, 重庆 630044)

摘要 以页岩、煤矸石为主原料烧制的铬渣砖, 在铬渣掺量达20%, 煤矸石掺量10% 时, 铬渣砖整砖检测表明, 解毒彻底, 除毒效果稳定; 表面(1mm)层检测表明, 水溶性 Cr^{6+} 浸出浓度为 $1.16\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 经长达5a 大气、日晒条件下的跟踪检测, 仍能达到 GB5086-85标准. 其除毒效果主要受着窑温、体系酸碱性、含煤量及助剂的影响.

关键词 铬渣, 制砖, 红砖法, 页岩, 煤矸石.

以粘土、铬渣、添加剂为原料的红砖法治理铬渣技术, 具有投资小、处理量大的特点^[1, 2]. 但由于隧道窑具有弱氧化气氛, 不利于砖体表面六价铬还原, 其解决方法导致砖成本增加; 同时原料粘土取自耕地, 推广受到限制. 本研究以重庆地区富产的页岩、煤矸石为主原料, 开展了重点针对铬渣砖表面除毒效果的烧红砖法治理铬渣研究, 并使用铬渣砖在室外修筑试验墙进行

了长达5a 的观察、检测, 直接证实了砖中已被还原的铬在大气、日晒的长期作用下的稳定性.

1 试验方法

1.1 工艺流程及配料比

图1为铬渣砖生产工艺流程, 由于使用铬渣对红砖配料、烧成制度作相应调整、控制, 并要求挤出废水回用, 铬渣料场作防晒、防渗漏处理.

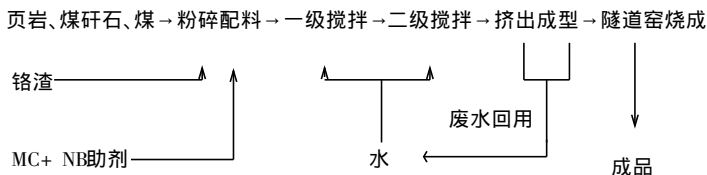


图1 铬渣砖生产工艺流程

表1中 MC、NB 为我校研制开发的除毒助剂, 铬渣取自重庆东风化工厂, 总铬量(以 Cr_2O_3 计) 3% - 4%, 水溶性 Cr^{6+} 浓度 $600 - 850\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 砖坯内燃发热量为 $5900 - 6700\text{kJ/块}$, 属超内燃砖. 湿坯重约 3.3kg/块 , 含水量小于18%. 当铬渣掺量为20% 时, 加上煤矸石量工业废渣总掺量达到30% .

表1 铬渣砖粉料配料比/ %

原 料	页岩	煤矸石	铬渣	助剂 MC+ NB	煤
加入量	54- 74	8- 10	10- 20	0- 4	8- 12

1.2 水溶性 Cr^{6+} 检测的制样方法

取样砖表层 1mm 粉末(采用砂轮磨取), 研

磨混匀, 过100目圆孔筛, 作为一个样品, 用5匹样砖按相同方法制取5个样品, 所测数据取算术平均值.

整砖取3个断面, 砂轮磨取粉末, 研磨混合, 过100目圆孔筛后, 作为测定整砖 Cr^{6+} 含量的一个样品. 同一匹样砖先制整砖 Cr^{6+} 测定的样品, 后制表面 Cr^{6+} 测定的样品.

水溶性 Cr^{6+} 测定依据 GB5086-85标准.

2 除毒效果与铬渣砖的建材性能

表2数据表明, 铬渣砖表层与内部除毒效果

不一致,表层 Cr^{6+} 含量远远大于内部 Cr^{6+} 含量.主要原因:一是可溶性 Cr^{6+} 盐在隧道窑升温过程中随水分向表面迁移;二是窑体内还原气氛不足.由于砖的使用是表面接触环境,因此整砖粉碎混合测定的 Cr^{6+} 含量,不能全面反映红砖法治理铬渣的除毒效果.

表2 铬渣水溶性 Cr^{6+} 浸出浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

铬渣掺量/%	10	15	20
整 砖	< 0.005	< 0.005	< 0.005
表 面	0.90	1.13	1.16

根据 GB5085-85,浸出液中 Cr^{6+} 浓度小于 1.5mg/L 时,可判断铬渣砖除毒合格.表2表明,即使铬渣掺量达到20%,铬渣砖表面除毒效果仍然达到较好水平,而整砖检测数据太小处于系统误差数量级内.

红砖法生产的铬渣砖断面呈灰黑色,表层0-10mm 内呈紫褐色,物相分析表明,紫褐色来自于含铁化合物,如铁酸钙等.从砖体表面色泽的差异,也可说明铬渣砖难以达到表里一致的除毒条件.由于铬渣砖外观与人们习惯色泽不同,这可能是一个与产品销售相关的弱点,有待进一步研究.

根据 GB5101-85普通烧结砖的规定,对铬渣砖进行检验的结果见表3.结果表明,铬渣砖的铬渣掺量达20%的前提下,各项性能均能达到普通烧结砖的国家标准,砖的等级被判为 MU15(即150[#]).蒸压试验表明,由于游离 MgO 的消失,铬渣砖具有较好的安定性.

表3 铬渣砖建材性能测试数据¹⁾

蒸压 试验	抗压强度/ MPa		抗折强度/ MPa		泛霜
	平均值	最小值	平均值	最小值	
蒸压前	19.08	14.96	3.54	2.31	轻微
蒸压后	15.48	11.69	4.32	3.97	

1) 吸水率为23.4%(一等),石灰爆裂一等

3 影响除毒效果的主要技术因素

从小试和批量工艺试验可知,红砖法的除毒效果依赖很多因素,主要有窑温、酸碱性、含煤量和助剂.

3.1 窑温

窑温首先影响六价铬被还原的程度和速度.其次被还原的三价铬在窑温较高而液相量较多时,外表可以裹上足够量的高温熔体,既有利于矿化反应的进行,又能在冷却后受到玻璃体的保护,因而窑温也是获得除毒稳定性的重要因素之一.

与烧结普通砖一样,窑温也影响着砖的各项建材性能指标.

烧制铬渣砖在温度偏低时可能导致除毒不彻底、矿化反应不完全、得不到强度及安定性达标的建材砖;而偏高时因体系中过量的铁熔剂会导致砖坯的严重蠕变.而因烧制铬渣砖将比烧制普通砖有更高的工艺要求,如更窄的烧成温度范围.

3.2 酸碱性

因酸性介质中六价铬是较强的氧化剂而易被还原,因此,配料时应保证酸性氧化物(如 SiO_2 、 Al_2O_3 等)量数倍于碱性氧化物(CaO 、 MgO)量,经高温反应后降低砖料的碱度,使六价铬失去稳定存在的条件,从而较易被还原剂还原.

由于窑温限制,砖料中晶质 SiO_2 的反应能力有限,因而限制了碱性铬渣的配入量,有时需要依靠助剂来促进晶质 SiO_2 的反应.这是用页岩、煤矸石治理铬渣的技术关键之一.

就非晶质酸性氧化物含量而言,粘土大于页岩,页岩大于煤矸石,但煤矸石中的碳有利于生成还原气氛,并具有一定的发热量,显然具有一定的节能意义^[3].因此页岩与煤矸石2种材料的搭配使用,具有技术经济的合理性.

3.3 含煤量

在内燃制砖的隧道窑内,砖坯中的煤提供了将坯烧制成砖的全部热量,同时还作为六价铬的还原剂.由试验可知,煤量越高则六价铬还原越彻底,但燃烧产生的大量气体会增加气孔率,使砖坯不致密,对力学性能不利.所以,单纯提高内热体煤量不如增加一些外热煤,从窑顶观察孔加入,在高温区可以形成较多的还原气体,提高砖表面的除毒效果.

3.4 除毒助剂

以内热体为主的隧道窑制红砖法,为节约用煤,充分燃烧,炉气属弱氧化性,砖坯内部属还原性.以弥补砖体表面还原气氛的不足,采用NB除毒助剂具有显著的消除砖表面六价铬的效果(见表4).

表4 NB 助剂除毒试验结果

NB/ %		0	0.4	0.75	1.0
水溶性 Cr ⁶⁺ / mg • L ⁻¹	整砖	2.04	1.50	1.31	1.01
	表面	29.1	5.01	2.30	1.44

当非晶质酸性氧化物数量不足,窑温不高时,可采用MC除毒助烧助剂提高晶质酸性氧化物反应活性.表5表明,MC通过降低所需烧结温度,增强了烧成程度,从而改变体系酸性,达到铬渣砖除毒与增强(助烧结)效果.

由于使用助剂将增加成本.从技术经济全面考虑,首先可采用调整烧成工艺来达到目的,其次再考虑使用少量助剂.因MC助剂对样砖内部除毒效果显著,而NB助剂对样砖表面除毒效果显著,所以应考虑复配使用以发挥更大的作用.

表5 MC 助剂除毒助烧试验结果

MC/ %		0	1.2	3.0
水溶性 Cr ⁶⁺ / mg • L ⁻¹	整砖	2.04	< 0.005	< 0.005
	表面	29.1	5.76	3.01
抗压强度/ MPa		11.12	12.57	16.41

4 除毒效果的稳定性

4.1 物相分析

通过物相分析,可以从理论上判定铬渣砖在高温还原条件下产生的新生物相的稳定性^[4],由于铬渣砖成分复杂,定量分析较困难.本研究分别对铬渣及铬渣砖试样进行了X射线衍射定性物相分析.从试验结果比较可知,原铬渣中各种形式的六价铬化合物、游离氧化镁及硅酸钙、铁铝酸盐等水凝物质已不复存在.所有的六价铬均已被还原成三价铬,而且结合成稳定矿相,硅钙铝等结合为长石.此外出现了由MC和NB助剂与铬形成的微量新矿相,并且是稳定的.

4.2 自然条件下铬渣砖的稳定性

置80块铬渣砖于室内,350块砖砌成一排露天砖墙,墙下以适当的容器接存淋洗砖墙后的雨水,经最初1a中的3次检查,以及对砌筑砂浆

检测,均未检测出有Cr⁶⁺转移发生.而对室内、室外存放的铬渣砖进行了长达5a的跟踪检测(1991-04—1996-07),除整砖水溶性Cr⁶⁺浸出浓度仍处于极小的范围外,表面Cr⁶⁺几乎在水平上小幅振荡,处于达标范围.部分检测结果见表6,从表6可见,为保证铬渣砖在长期自然条件下的稳定性,铬渣掺量不宜超过20%.

表6 室内外存放铬渣砖水溶性Cr⁶⁺浸出浓度/ mg • L⁻¹

存放时间/a		0	1	3	5
室内	整砖	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.01
	表面	1.16	1.23	1.2	1.37
室外	整砖	< 0.005	< 0.005	0.01	0.01
	表面	1.16	1.18	1.32	1.43

5 经济核算

以铬渣掺量20%,外加MC与NB掺量4%计,同时考虑补充煤、废水回用等措施导致的成本上升,但不考虑铬渣运费及使用铬渣节约页岩开采费,每使用(处理)1t铬渣,约生产2000匹铬渣砖,新增制砖成本不足40元,即每匹砖新增成本0.02元.如铬渣掺量降低,制砖成本将进一步降低,同时环境风险可大大减小.

6 结语

本研究根据砖的使用特征及红砖法的技术局限,采用了砖体表面1mm层水溶性Cr⁶⁺含量作为评价其除毒效果的主要技术指标,并结合本地资源优势,把铬渣的解毒与应用结合起来,是对以耕土(粘土)为主材料烧红砖治理铬渣方法的扩展和完善.

该法采用以内燃热为主,外加适量助剂,使铬渣砖整砖检测除毒效果良好.表层1mm检测除毒效果,经长达5a大气日晒条件下的跟踪分析,Cr⁶⁺仍处达标范围.

参 考 文 献

- 1 丁翼.铬渣治理工作回顾及经验教训.化工环保,1994,14(4):210-215
- 2 唐秋承.选择铬渣治理方法的探讨.无机盐工业,1988,(3):19-22
- 3 史常立等.关于铬渣掺合煤矸石制砖无害化研究.西南民族学院学报,1990,16(2):91-94
- 4 纪柱.铬渣的物相组成及其对铬渣解毒和综合利用的影响.无机盐工业,1981,(6):51-56

no more than 180 . The removal of COD by the treatment is over twenty percents more than Fenton's, while, H_2O_2 : COD (weight ratio) less than one point two at the condition of phenol influent content more than 14000mg/L of COD. The existence of synergistic effect for COD removal in H_2SO_4 + Fenton system under the condition of added pressure and heating (0.1–0.6MPa, 104–165) was verified. It was carried out that five kinds of dye and pesticide wastewater was treated using the method.

Key words: wet oxidation, Fenton reagent, catalytic oxidation, organic wastewater, wastewater treatment.

Study on the Detoxication Effect of Chromate Sludge by Red Brick Method with Shale Rock-Clunch. Yang Guang et al. (Research Center of Resources Comprehensive Utilization Eng., Chongqing University 630044): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 75–77

The chromate sludge brick was made using shale rock, chromate sludge and clunch as main materials. When directions for producing materials are 20% of chromate sludge and 10% of clunch. The determination of whole brick powder showed that detoxication of Cr () is thorough and stable; and determination of brick surface layer powder showed that the leaching concentration of water soluble Cr () is 1.16mg/L. through five years following trail of tests under the free air and sun conditions Cr () concentration can still achieve the standard of GB5086-85. The detoxication effect is mainly influenced by kiln temperature, acid-alkali property of the system, coal content and auxiliary.

Key words: chromate sludge, brick manufacture, red brick method, shale rock, clunch, detoxication.

Spectrophotometric Method for the Simultaneous Determination of Phenols and Aromatic Amines in Sewage with Extraction-Reextraction. Li Meirong, Yuan Cunguang et al. (Dept. of Chem. Eng., University of Petroleum, Shandong, 257062): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 78–80

This paper deals with a method of simultaneous determination of phenols and aromatic amines which extracted by ether, then reextracted by 10% NaOH and 10% HCl respectively. The sensitivity is improved highly, and many kinds of interferences is removed efficiently. Phenols of 0.03–6.0 mg/L and aromatic amines of 0.008–0.5mg/L can be determined.

Key words: phenols, aromatic amines, extrac-

tion-reextraction, double-wavelength, spectrophotometry, ether.

The Application of Artificial Neural Network in Chinese Environmental Forecast. Wang Ying and Sang Dayong (Dept. of Aeronautical Management Engineering, The Air Force Institute of Engineering, Xian 710038), Sun Linyan (School of Management, Xian Jiaotong University, Xian 710049): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 81–83

According to suitability of models for environment forecast, a multiple layer perceptron environment forecast model was built using artificial neural network as a new forecast method, with which the environment indices of 2000 were forecasted based on environmental data and economic data in 12 years (1981–1992). Future strategies were also analyzed on the basis of forecasted data.

Key words: environment forecast, artificial neural network, multiple layer perceptron environment forecast model.

Data Acquisition for Inventory Analysis in LCA. Xi Deli, Peng Xiaoyan (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 84–87

The LCA inventory analysis is an important stage in LCA after its scope and goal are defined. According to the real situation in China, a set of methods of data acquisition for life cycle inventory analysis were developed in this paper. It also gave concrete procedures for obtaining the social data of products through pollution coefficients of industrial departments and for gathering and checking data from enterprises by using production mass scheme respectively.

Key words: life cycle assessment, inventory analysis, data acquisition.

Viewpoint on the Air Resources. Ning Datong, Yuan Jun et al. (Institute of Environ. Sci., Beijing Normal University, Beijing 100875), *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 88–90 It is proved that air resource is one of the most valuable natural resources by means of analyzing and expounding. From the standpoint of atmospheric environmental carrying capacity for pollutants, the ambient air quality is divided into two parts of "quidditative" and "heterogeneous", and its method of assessment is approached. On the basis of analyzing the air resource's value, a preliminary solution in measuring its value is also given in this paper. Furthermore, the effective ways for air resources protection are studied.

Key words: air resources, value, quality assessment, atmospheric environmental carrying capacity for pollutants.