

铬矿渣的除毒和利用

——粘土青砖法

李鹏举
古胜良
郑康成

(中山大学)

铬盐是国防、冶金、电镀、制革、颜料等许多工业部门的重要原料，在国民经济中占有十分重要的位置。随着工农业的发展，对铬盐的需要也越来越多。但铬盐生产过程中所排出的大量废渣，因残留着少量有毒的铬(VI)而严重地污染了环境、危害人民的身体健康。

为了解决铬矿废渣的毒害，普遍采用廉价的硫酸亚铁作还原剂，将有毒的水溶性铬(VI)还原为铬(III)；还有把铬矿渣与硫化亚铁、硫磺等还原剂混合，使铬(VI)被还原成铬(III)后被螯合剂络合而防止其向外流出的办法；^[1]亦有将铬渣与焦炭或活性炭在低氧气氛中焙烧等方法^[2、3]但这些方法的除毒效果均不太彻底，且除毒后的矿渣也不再利用。我国前几年的研究倾向于除毒与利用相结合的方法，如：采用蒸养法制铬钡渣砖^[4]，人造铸石^[5]和钙镁磷肥^[6]

等都取得了一定的成绩，但因结果不甚理想而限制了这些方法的推广。

经过几年的反复实验，我们探索出了用粘土与铬矿渣烧制青砖的新方法。这个方法的突出优点是除毒效果非常彻底（残留铬(VI)不大于0.14ppm）、而且效果稳定，五年后抽样复测，铬(VI)残留量仍在0.14ppm以下，抗压强度仍在100标号以上。此外本法吃渣量大，工艺技术简单，对设备要求不高，土法或机械化生产均可，因此不难推广。长沙、杭州、青海等铬盐厂曾以土法作中试，也都取得良好结果。

一、基本原理

从工艺上看，烧制青砖与烧制红砖的工序基本相同，所差异的是：红砖系在950°~1100°C高温的氧化气氛下烧结后自然冷却而成。而青砖则是在烧结后，还必须经过一个还原阶段，以土法生产时，其还原阶段分以下两个步骤：

封窑：当砖坯烧后立即加足燃料并密封窑口，因供氧不足而产生大量的还原性物质（如CO、H₂、C等），将三氧化二铁还原成氧化亚铁，并在砖表面附上一层碳膜。^[7]

饮窑：在封窑后，持续不断地在窑底灌水，并在窑顶以水养护，水由外部渗入窑内后所产生大量的水蒸气与炽热的碳相作用，即生成具有还原性的水煤气，从而加强了窑内的还原气氛。而且产生的气体在窑内形成正压，使外界空气不能进入窑内，也起到保持窑内还原气氛的作用。此外饮窑还可使窑温较快地下降，它可使已被还原成的氧化亚铁和碳膜不致再被氧化。

在三氧化二铁被还原的同时，也将铬矿渣中的铬(VI)还原成三氧化二铬，在高温条件下生成的三氧化二铬比较稳定，它既不溶于水也不溶于酸，这就较彻底的清除了铬

动态法定测定蜂窝煤炉排放系数的结果

表 4

排放系数 分析项目 克/公斤煤	上燃蜂窝煤炉			下燃蜂窝煤炉		
	6次测定 平均值	标准偏差	相对标准偏差 %	6次测定 平均值	标准偏差	相对标准偏差 %
CO	18.12	±2.81	±15.4	49.56	±6.79	±13.7
CO ₂	1306.2*	±95.1	±7.3	1278.1	±115.4	±9.0
NO _x	0.426	±0.045	±10.5	0.437*	±0.065	±14.9
SO ₂	7.027	±0.807	±11.5	6.770	±1.549	±22.9
HC	0.515*	±0.176	±34.2	1.791*	±0.678	±37.9
3,4苯并芘	0.42 × 10 ⁻⁶	±0.12 × 10 ⁻⁶	±29.5	322 × 10 ⁻⁶	±94.1 × 10 ⁻⁶	±29.2
颗粒物	0.593*	±0.097	±16.4	7.132	±3.328	±46.7
烟度, %	10	—	—	20	—	—

* 5 测定平均值

用动态与静态两种方法测定上燃与下燃蜂窝煤情况下, CO与HC排放系数相接近。

用动态和静态测定NO_x排放系数的结果都在0.4~0.6克/公斤煤之间。

SO₂动态测定结果比静态测定结果高。这是由于静态测试室墙壁、地面有吸附吸收, 以及测试室少量漏气所造成的。

3. 上燃、下燃蜂窝煤炉燃烧排污过程的考察

从动态方法测定的上燃和下燃实验中, 分别各取一次测定结果, 列在图1和图2中。

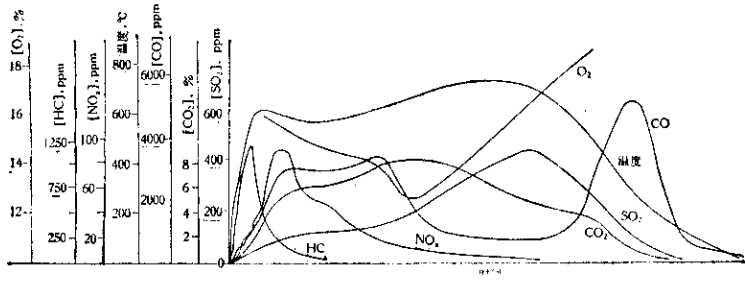


图 1 上燃蜂窝煤炉燃烧和排污过程

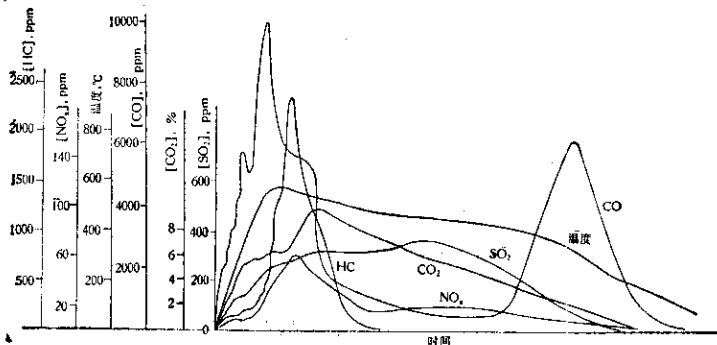


图 2 下燃蜂窝煤炉燃烧和排污过程

时间才能表现出来，因此影响砖体强度长期效果的主要是方镁石晶体，为此对青砖作了岩相分析和压蒸试验。其结果如下：

(1) 岩相分析结果

铬矿渣青砖的岩相分析 (体积百分数) 表 4

编 号	1 号	2 号	3 号
项 目			
新生晶相 (莫来石、硅灰石、及辉石类晶体)	20.6%	22.2%	20.2%
残余晶相 (石英、斜长石及云母等晶体)	13.1%	13.0%	17.6%
气 相	4.1%	2.0%	2.4%
玻璃相	62.2%	62.8%	59.8%
备 注	砖体较疏松，且有定向裂纹，可能是成型时水份过多或制作不合理形成。铬矿渣成粒状不透明体，未发现方镁石晶体，整个砖体颗粒不均匀，可能是混料不均匀所致。	砖体较密致，颗粒度较小，混料均匀，故反应完全，气空率低，新生晶相较多。	砖体不密致，但比1号好，残余晶相较多，甚至为大颗粒状，整个砖体的颗粒不够均匀，可能是混料不均匀所致。

由分析结果可知未发现砖体中有方镁石存在。

(2) 压蒸试验：为验证砖体中确实没有方镁石存在，保证青砖的强度长期不变，特作压蒸试验。即在同一块青砖上切出二小块 ($4 \times 4 \times 4$ 厘米³)，留一小块作对比，不作压蒸处理。另一小块则放在水中浸泡48小时后，放于压蒸釜中，以水蒸气为介质在8个大气压下压蒸12个小时，取出和对比的

小砖块在相同的条件下作抗压强度的测试。现将两次测定的结果列入下表中。

铬矿渣青砖压蒸试验前后的抗压强度 表 5

编 号	强 度 (公斤/厘米 ²)	
	第 一 次	第 二 次
对 比 砖 块	153	152
压 蒸 后	146	173

以上数据表明，压蒸试验前后抗压强度基本一致。

4. 抗冻试验：为确定青砖法应用的地区范围，测定青砖的抗冻性能是必要的。即取八块青砖在摄氏零下15度下，冰冻3小时后，取出再放进温水浸泡3小时。如此反复15次。最后无失重，表面无变化。试验结果表明即使在严寒地区，制得的铬矿渣青砖也可照常使用。

四、青砖稳定性能的考查

用76年制成的青砖作成小型建筑，五年来未发现异常变化。对这批青砖抽样考查，结果见表6。

五年后对铬矿渣青砖的抽查结果 表 6

抗压强度 (公斤/厘米 ²)	抗折强度 (公斤/厘米 ²)	水溶性盐 (%)	水溶性 Cr (Ⅵ) (ppm)	水溶性总铬 (ppm)
平均值：113.4 最小值：85.0	平均值：45.5 最小值：37.4	0.17	<0.05	0.05

以上结果充分说明青砖法的除毒是彻底而稳定的，青砖的机械性能是持久的。

五、影响青砖质量的因素

影响除毒效果的因素是封窑和饮窑，影响强度的因素主要是铬矿渣的含量及粉碎程度，混合的均匀程度和韧性，烧制温度等。

(1) 除毒效果：完全决定于烧窑后的

封窑和饮窑工序，良好的还原气氛是除毒彻底的关键。为此，在封窑前必须加足燃料并立即封窑，足够的燃料继续燃烧可消耗掉窑内的残留的氧气，从而创造良好的还原气氛。加之饮窑工序中不断产生的CO和H₂即可保证除毒的彻底性。

(2) 铬矿渣的含量对青砖机械强度的影响：青砖的机械强度随铬矿渣百分含量的增加而降低。现固定铬矿渣的粒度为16目，以不同的含渣量制成砖坯，在110℃的温度下烧制3小时，测试结果见图1

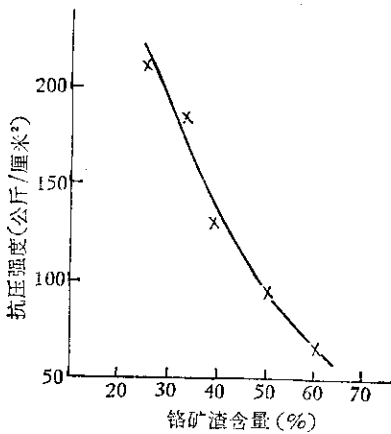


图1 铬矿渣含量对抗压强度的影响

(3) 粒度对抗压强度的影响：铬矿渣的百分含量不变，抗压强度随着铬矿渣粉碎程度的增加而增加。现固定渣的含量为40%，粒度不同，其余同(2)，测得结果见图2。

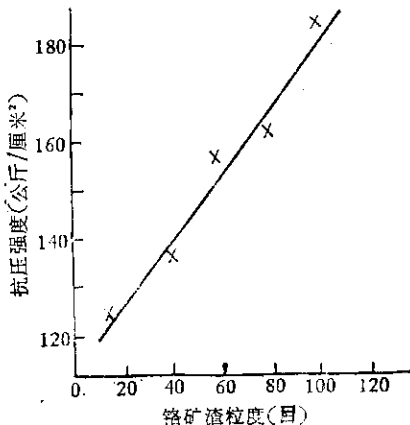


图2 铬矿渣粒度对抗压强度的影响

(4) 烧制温度对抗压强度的影响：抗压强度随烧制温度的升高而增加。以含渣量为40%，粉碎程度为80目，不同的烧制温度时测试结果见图3

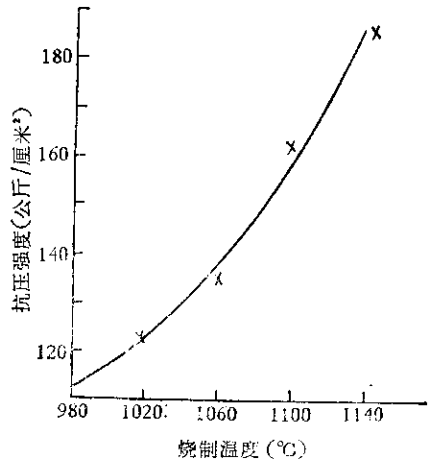


图3 烧制温度对抗压强度的影响

(5) 坭混合的均匀程度和韧性对抗压强度的影响：虽无定量数据，但抗压强度随坭的均匀强度和韧性的增加而增加。

综合以上各点，为确保能生产出一级砖（即100标号）。又能吃掉大量铬矿渣，应选择以下条件：

配比：铬矿渣：粘土 = 4：6

铬渣粒度：40目以上。

烧制最高温度：1100℃±20℃。

坭尽量混合均匀。

六、小 结

(1) 分析和复测的结果表明：用粘土——铬矿渣青砖法消除水溶性铬(VI)的毒害，效果彻底而稳定，无二次污染。

(2) 抗压、抗折、抗冻等主要技术指标均符合国家建材的现行标准。砖的机械强度可保持长期不变。

(3) 本法吃渣量大、工艺简单易掌握，对设备要求不高，用土法、机械化生产均可。

(下转第63页)

(上接第58页)

(4) 此法存在的主要缺点是：需消耗大量粘土、生产周期长，若用土法生产则花费劳动力较多。这需要寻找代用原料实现生产机械化和改革生产工艺流程去解决。

参 考 文 献

- [1] 化学与工业, 28 (10), 128 (1975)。
- [2] 安达信一, 特许公报, 昭50—25915 (1975)。
- [3] 安达信一, 特许公报, 昭50—25916 (1975)。
- [4] 青岛红星化工厂, 山东化工, 3.14 (1972)。
- [5] 沈阳新城化工厂, 辽宁化工, 4.27 (1974)。
- [6] 天津赤卫化工厂, 天津化工, 3.4 (1973)。
- [7] 南京工学院、华南工学院, 陶瓷工学, 176, 中国工业出版社, 1961。