

酸雨淋溶对铬渣中 Cr^{6+} 释放的影响

张 晟¹ 彭 莉² 王定勇² 胡 勇¹ 张 芹¹

(1 重庆市环境科学研究院, 重庆, 400020 2 西南大学资源与环境学院, 重庆, 400716)

摘 要 采用人工柱对 3 个不同年代的铬渣进行为期 5 年不同 pH 值 (4.0、5.0、6.0) 下的模拟酸雨淋溶实验, 结果表明: 淋溶前铬渣具有很强的腐蚀性, pH 值达到 12 以上, 总铬和 Cr^{6+} 分别占铬渣的 4.68%—4.86% 和 1.19%—1.73%; Cr^{6+} 溶出浓度在淋溶初期大, 随着淋溶时间的增加, 溶出浓度急剧下降, 淋溶接近第二年雨量时, 溶出浓度减小且趋于稳定. 5 年模拟酸雨淋溶后, Cr^{6+} 累积溶出范围在 2138—4490 mg 浸出液浓度稳定范围 50—127 mg · L⁻¹, 仍然远高于排放标准. 铬渣淋溶后, 残渣态和结晶铁锰氧化物结合态铬含量保持不变, 水溶态、酸溶态和稳定铁锰氧化物结合态铬有不同程度减小.

关键词 酸雨, 淋溶, 铬渣, 铬.

铬渣是生产铬盐产品过程中产生的废渣, 铬渣及其淋溶液是重大的污染隐患, 铬对环境污染的问题愈来愈受到人们的重视.

本文通过模拟不同 pH 值的酸雨对不同年代的铬渣进行淋溶实验, 以探讨铬渣中 Cr^{6+} 的浸出机理和迁移规律, 了解其对水环境的危害.

1 实验部分

1.1 实验方法

铬渣取自重庆市某化工厂的铬渣堆放场. 针对历年堆放的铬渣对环境和水体污染状况的不同, 选取了三种不同年代的铬渣, A 为近年的新渣 (Cr^{6+} 质量分数为 1.37%, 总铬的质量分数为 4.68%, pH 为 12.4); B 为上世纪 80 年代的老渣 (Cr^{6+} 质量分数为 1.19%, 总铬的质量分数为 4.86%, pH 为 12.3); C 为上世纪 60 年代的老渣 (Cr^{6+} 质量分数为 1.73%, 总铬的质量分数为 4.81%, pH 为 12.8).

将不同年代的铬渣分别装入内径 10 cm, 高 60 cm 的圆形塑料管中, 铬渣高 40 cm, 每柱铬渣重 2 kg. 上铺一层石英砂以防渣粒溅出, 淋溶管底铺一层石英砂, 再用尼龙布将管底封紧. 将渣柱置于支架上, 上部设淋溶装置, 下部用塑料瓶收集淋滤液供分析, 测定淋滤液中的铬含量, 并测定淋溶前、后铬渣中铬的不同形态, 分析酸雨淋溶对铬渣中铬形态变化的影响.

一般把 pH 值小于 5.6 的降水称为酸雨, 本试验设计 3 个 pH 水平分别为 4.0、5.0、6.0 的雨水. 根据重庆市多年降雨组分 (K^+ 0.585, Na^+ 0.402, Ca^{2+} 2.00, Mg^{2+} 0.744, NH_4^+ 1.46, NO_3^- 1.30, SO_4^{2-} 13.2, F^- 0.133 mg · L⁻¹) 配置模拟雨水, 用 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 值.

重庆市近几年的平均降雨量为 1208.3 mm, 考虑到设计方便, 以 1200 mm 计算, 为扣除实际降雨地表径流的影响, 确定模拟试验降雨量为年平均降雨量的 70%. 并参照重庆市多年月平均降水分布情况, 计算每月模拟酸雨的体积 (表 1). 降水淋洗铬渣的设计速率为 100 m · h⁻¹, 按每月降水一次性加入, 待前一次淋干后开始下一次淋洗, 模拟酸雨经铬渣后由装置底部渗出, 收集铬渣淋滤液, 测定淋滤液中 Cr^{6+} 的含量. 共模拟 5 年.

表 1 模拟试验降雨量分配

Table 1 Distribution of precipitation in one year

降雨量	1—3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
雨量 /mm	45	45	120	120	220	220	220	120	45	45
体积 /m ³	250	250	660	660	1200	1200	1200	660	250	250

1.2 分析方法

浸出液中 Cr^{6+} 和总铬按照 GB5085.3-1996中的 GB/T 15555.4-1995和 GB/T15555.5-1996方法测定; 铬渣的水溶态、酸溶态、稳定态、结晶态和残留态等五种形态的提取分析, 参考潘金芳的序列提取法^[1].

2 结果与讨论

2.1 铬渣成分

铬渣的主要化学成分一般为 Al_2O_3 (6%—9%), MgO (20%—29%), SiO_2 (7%—12%), CaO (28%—35%), Fe_2O_3 (9%—13%), 主要矿物有方镁石 (MgO)、硅酸钙 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、布氏石 ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)以及残余铬铁矿等^[2]. 由于三种年代铬渣的 pH 值均为 12以上, 表明铬渣均具有较强的腐蚀性. 总铬占 A, B, C年代铬渣的质量比例分别为 4.68%, 4.86%和 4.81%, 并且三个年代铬渣的铬含量并不是简单的随堆放时间的增长而变少. 理论上堆放的时间愈长, 铬渣中铬流失的愈多, 但 A年代的铬渣含铬量明显比 B和 C年代的要少, 所测铬渣中总铬的浓度为 $B > C > A$, 这可能有以下两个原因: 铬渣堆放的时间愈长, 随酸雨淋溶而流失的铬愈多 ($B > C$); 另外, 化工厂铬渣生产工艺的改进, 同质量铬渣中铬的含量相对原生产线减少 ($A < C$). 不同年代铬渣中 Cr^{6+} 占总铬的比例分别为 29.3%, 24.5%和 36.0%.

铬渣的形态组成见表 2 根据铬本身所具有的化学特性, 将铬渣中的铬分为五种形态: 水溶态、酸溶态、稳定铁锰氧化物结合态、结晶铁锰氧化物结合态和残渣态. 在自然环境条件下溶出并造成危害的主要是水溶态铬和酸溶态铬, 这部分铬占不同年代铬渣总铬的 29.0%, 24.6%和 35.8%. 尽管稳定态铬及结晶态铬在长期日晒雨淋条件下亦有可能从晶格中释放出来, 但速度极缓慢, 量也较小, 分别占铬渣中总铬的 29.4%, 38.8%和 31.4%. 而残渣态铬主要以矿物形态存在, 极为稳定, 在普通自然条件下不可能溶解渗透出来, 分别占铬渣中总铬的 41.5%, 36.5%和 32.8%. 铬渣解毒的重点是最大限度地降低铬渣中水溶态铬和酸溶态铬的含量, 以消减污染负荷.

表 2 铬渣的形态组成

Table 2 Composition forms of chromium slag

淋溶残渣	水溶态 %	酸溶态 %	稳定态 %	结晶态 %	残渣态 %	总铬 %
A	0.516	0.845	0.214	1.160	1.943	4.678
B	0.782	0.414	0.460	1.427	1.775	4.858
C	1.275	0.448	0.487	1.026	1.577	4.813

2.2 酸雨淋溶对 Cr^{6+} 释放的影响

图 1比较了不同年代的铬渣, 经不同 pH 值的酸雨淋溶后, 随淋溶时间的增加淋滤液中 Cr^{6+} 浓度的变化. 在为期 5年的模拟酸雨降雨期间, 铬渣中 Cr^{6+} 的溶出浓度表现出相似的变化趋势, 铬的溶出浓度在淋溶初期非常大, 随着淋溶时间的增加, 溶出浓度急剧下降, 当淋溶接近第二年的雨量时, 溶出浓度逐渐减小且变化趋于平缓. 这一现象不符合一般物质溶出时浓度以负指数衰减的规律. 这是因为淋溶初期, 溶解度大的水溶态铬酸钠大量溶出, 而酸溶性 Cr^{6+} 也有部分溶出, 溶出液中 Cr^{6+} 浓度高, pH 值也高. 随后, 逐渐转为以水溶态铬酸钙溶出为主, 由于受溶解度的限制, 铬酸钙逐步溶出, 溶出液中 Cr^{6+} 浓度变化小^[3]. 因此, 溶出液中 Cr^{6+} 含量逐渐减少, 并趋于平缓. 淋溶液稳定浓度范围在 $50-127\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 都远远超过废水综合污染物排放标准 ($0.5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$). 另外, 铬渣采用露天堆放, 淋溶液的排放必然对水环境产生严重影响. 随着淋溶时间的延长, 排放的铬量也愈大.

铬渣中的铬酸盐主要是铬酸钠、铬酸钙、铬酸铁和铬铝酸钙四种, 其中铬酸钠溶解度 (87.3)最大, 铬酸钙次之 (16.3)^[4]. 铬铝酸钙 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCrO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 是一种复盐, 水溶性与铬酸钙相似. 铬酸铁易溶于酸而不溶于水. 因此, 铬渣淋溶时, 溶出液中铬主要来自铬酸钠和铬酸钙的溶解. 另外, 铬渣的粒径大小不同, 在淋溶过程中淋滤的速度较快, 其它形态的铬向水溶态转化由于受到淋滤速度的影响, 转化的量和速率也不同. 所以铬的淋溶初期过程主要受到水溶态 Cr^{6+} 的影

响。Cr⁶⁺受酸雨淋溶的影响主要表现为 pH 4.0 > pH 5.0 > pH 6.0 表明铬渣中铬的淋溶浓度随酸雨 pH 值的减小而增大, 随着酸雨 pH 值的降低加剧了铬渣对环境的影响。

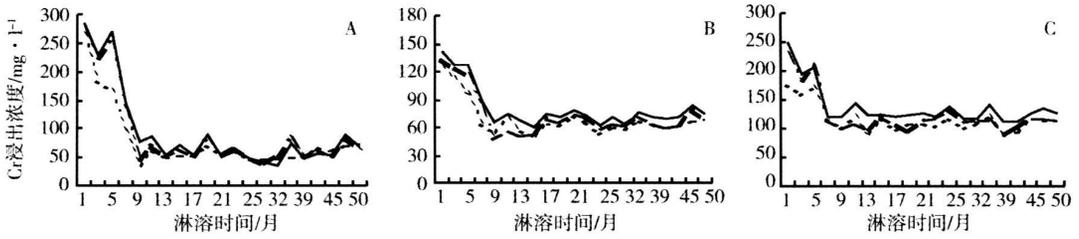


图1 铬渣淋溶浓度变化
 ——pH=4.0 ---pH=5.0pH=6.0
 Fig. 1 Change of chromium leaching from chromium slag

根据淋溶浓度和体积计算铬渣的累积淋溶量见表 3 在相同的 pH 条件下, Cr⁶⁺ 累积淋溶量为 C > A > B; 对同一样品, 三种 pH 处理条件下不同月份的淋溶量虽然有增减, 但 Cr⁶⁺ 的累积淋溶量也表现为 pH 4.0 > pH 5.0 > pH 6.0 淋溶后, 不同年代的铬渣经过 5 年的模拟淋溶后, Cr⁶⁺ 累积淋溶量占铬渣的比例范围在 0.1069% - 0.2245%, 约占原铬渣 Cr⁶⁺ 的 8.9% - 13%, 也表明铬渣中铬的溶出是长期过程。

表 3 铬渣中 Cr⁶⁺ 累积淋溶量
 Table 3 The total amount of Cr⁶⁺ leaching from chromium slag

pH	A			B			C		
	4.0	5.0	6.0	4.0	5.0	6.0	4.0	5.0	6.0
累积 Cr ⁶⁺ 淋溶量 /mg	2779	2527	2347	2502	2310	2138	4490	3855	3603
累积 Cr ⁶⁺ 淋溶量占铬渣的比例 /%	0.1390	0.1264	0.1174	0.1251	0.1155	0.1069	0.2245	0.1928	0.1802

在为期 5 年的模拟酸雨淋溶后, 铬渣中水溶态铬、酸溶态铬的含量都有大幅度下降, 稳定态铬也有一定幅度的下降, 而结晶态和残渣态铬基本无变化. 对各种形态铬的稳定性而言, 水溶态铬最不稳定, 通过离子交换可以很容易从铬渣中释放出来; 酸溶态铬相对比较稳定, 在一定的酸性环境中才会被淋溶出来. 所谓的稳定态, 实际上并不稳定, 因为铬渣中铬的溶出过程本来是一个动态平衡的过程, 当水溶态和酸溶态的六价铬被大量淋溶出来以后, 稳定态的三价铬便向六价铬转化, 从而达到平衡状态. 结晶态铬和残渣态铬基本无变化, 相对而言比较稳定, 对环境的危害也比较小. 结晶铁锰氧化物结合态很稳定, 一般的环境条件变化不会溶解而释放铬, 由于还原性较强, 当有柠檬酸一类的强结合剂存在时, 才会溶解释放. 至于残渣态, 则极为稳定, 非自然环境条件的变化所能引起迁移的^[5]. 不同形态的铬占铬渣中总铬的比例见图 2 由于水溶态铬和酸溶态铬的流失, 淋溶前后铬渣中不同形态的铬占总铬的比例均有不同程度的改变, 其中残渣态和结晶态铬有不同程度的增加, 稳定态、酸溶态和水溶态铬比例减小.

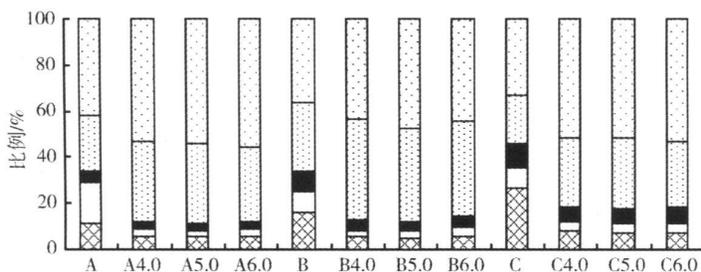


图2 淋溶前后铬渣的组成形态
 □ 残渣态 □ 结晶态 ■ 稳定态 □ 酸溶态 □ 水溶态
 Fig. 2 Composition forms of chromium slag before and after leaching

3 结论

由于受生产工艺以及堆放时间的影响, 三个年代铬渣中的铬含量并不是简单的随堆放时间的增长而变少. 在为期 5 年的模拟酸雨降雨期间, 铬渣中铬的溶出量都表现出相似的变化趋势, 铬的溶出量在淋溶初期非常大, 随着淋溶时间的增加, 溶出量急剧下降, 当淋溶接近第二年的雨量时, 溶出量逐渐减小且变化趋于平缓. 5 年模拟酸雨降雨后, 水溶态铬、酸溶态铬和稳定态铬有一定幅度的下降, 而结晶态和残渣态几乎没有变化. 经过 5 年酸雨淋溶后, 浸出液浓度仍然远高于排放标准, 依然会对水环境产生严重影响.

参 考 文 献

- [1] 潘金芳, 化工铬渣中铬的存在形态研究 [J] . 上海环境科学, 1996, 15 (3) : 15—17
- [2] 黎小华, 含铬废渣的综合利用 [J] . 重庆环境科学, 1995, 17 (2) : 48—51
- [3] 孙志良, 朱耀华, 张大年, 铬渣中 Cr^{6+} 的溶出特性研究 [J] . 上海环境科学, 1992, 11 (3) : 13—16
- [4] 纪柱, 铬渣的物相组成及鉴定 [J] . 无机盐工业, 1981, 13 (6) : 5
- [5] 吴敦敖, 鲁文毓, 铬在沉积物中存在的形态研究 [J] . 上海环境科学, 1990, 9 (2) : 13—17

EFFECT OF SMULATED ACID RAIN ON CHROM IUM LEACHING FROM CHROM IUM SLAG

ZHANG Sheng¹ PENG Li² WANG Ding-yong² HU Yong¹ ZHANG Qin¹

(1 Chongqing Academic of Environmental Science Chongqing 400020 China

2 College of Resources and Environment Southwest Agriculture University, Chongqing 400716, China)

ABSTRACT

The diverse years of chromium slag were collected to study the release process of Cr and change of chromium forms under the condition of the simulated acid rain (adjusted to pH 4.0, 5.0 and 6.0) with column models. The total amount of simulated acid rain was as much as the rainfall of five years. It indicated that causticity was serious in all chromium slag sample and pH exceed 12. Rates of total chromium and Cr^{6+} in chromium slag ranged from 4.68%—4.86% and 1.19%—1.73% respectively. Concentration of Cr^{6+} increased sharply in leaching incipient. With the time of leaching increased, concentration of Cr^{6+} decreased. Leaching concentration trend was steady about one year. After five years leaching, the total amount of chromium leaching ranged from 2138—4490mg. Concentration of steady leaching Cr^{6+} ranged from 50—127 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and overtop the limited output standard. Concentration of residual and crystalline form changed little and concentration of water soluble, acid-soluble and stable form decreased in chromium slag.

Keywords acid rain, leaching, chromium slag, chromium.