

碱矿渣水泥基铬渣固化体 浸出毒性的安全性研究

16
60-63,67

张 华 蒲心诚
(重庆建筑大学材料科学与工程系 400045)

~~758~~
x7.16.05

摘 要 对碱矿渣水泥基铬渣固化体浸出毒性的安全性进行了研究,结果表明,即使固化体在破坏的情况下,其浸出毒性仍在安全剂量范围内。固化体的早期表面浸出率为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 数量级,后期表面浸出率仅为 10^{-6} 数量级,与玻璃固化体的浸出率相当。可见固化体的长期抗表面浸出能力是很强的,完全可以用作建筑材料。

关键词 碱矿渣水泥基铬渣固化体; 浸出毒性; 安全性评定

中图法分类号 TU9

铬渣是生产金属铬和铬盐所排放的废渣,因铬渣中含有1%左右的六价态铬而对人畜有害。以往研究多集中在把有毒的六价铬还原为无毒的三价铬的处理上,并取得了一定的成果,例如铬渣代替石灰石炼铁、铬渣代替蛇纹石生产钙镁磷(钾)肥等^[1]。但是这种处理方法处理掉的铬渣同大量堆积的铬渣相比较,则显得微不足道。用水泥固化铬渣在国内外也早有研究,由于普通水泥混凝土其渗出率高、耐久性差、增容比大、强度较低等原因无法大规模应用。碱矿渣水泥(AASC)是一种以炼铁的副产品——水淬高炉矿渣为主要原料生产的新型胶凝材料,与普通硅酸盐水泥(OPC)相比具有许多优点^[2]:1)AASC硬化浆体的孔隙率低,且其孔径的尺寸较小,有利于降低水溶性六价铬离子的扩散浸出率。2)AASC的早期强度高,且具有很高的后期强度,有利于将有毒的铬离子长期固封在水泥石中。3)AASC的水化产物主要是低碱度的水化硅酸钙和沸石类矿物,它们对金属离子具有较强的吸附能力,有利于铬离子的吸附和固溶。4)AASC的水化产物溶解度低,约为普通水泥水化产物的1/15-1/25,有利于固化体在不利环境下的长期稳定性。5)AASC的耐久性、抗冻融循环以及抗硫酸盐侵蚀都强于普通水泥,使用寿命亦在500~1000年左右,这就为固化体的资源化处理提供了可能,同时也减小了有害废物二次污染的可能性。碱矿渣水泥现已成功地应用于对放射性废物的固化,其固化效果可与玻璃固化和陶瓷固化相媲美^[3,4]。但用碱矿渣水泥混凝土对铬渣进行固化处理的研究还未见报道。

笔者在对铬渣进行一系列处理之后,成功地配制出了28天抗压强度达到58.3MPa的碱矿渣水泥基铬渣固化体。在力学性能方面,这种固化体完全可以作为建筑材料加以利用,但在使用过程中是否会对环境造成二次污染,尚需进一步的评定。本文主要是对碱矿渣水泥基铬渣固化体的浸出毒性进行安全性评定。

1 原料和实验方法

1.1 原料

1.1.1 矿渣:取自重庆钢铁公司炼铁厂,其主要化学成分见表1。

收稿日期:1999-01-04

张 华,男,1974年生,研究生

表1 水淬高炉矿渣的主要化学成分

成分	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO	其它
含量(%)	30.60	39.70	13.24	1.62	4.20	4.30	0.60	5.74

1.1.2 碱组分: 硅酸钠为工业产品, 主要性能指标见表2; NaOH是纯度为96%的工业原料。

表2 硅酸钠的主要性能指标

NaOH(%)	SiO ₂ (%)	模数	比重(g/cm ³)	含水率(%)
12.89	31.65	2.534	1.51	47.9

1.1.3 铬渣: 取自重庆东风化工厂, 其主要化学成分见表3。

表3 铬渣的主要化学成分

成分	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	总Cr	六价Cr	H ₂ O
含量(%)	28.2	20.3	6.6	10.6	6.4	5.6	0.98	15.3

1.2 实验方法

1) 混凝土颗粒的浸出毒性试验: 根据国标 GB5805-85《有色冶金工业固体废物污染控制标准》及 GB5805-86《有色冶金工业固体废物浸出毒性试验方法标准》, 将混凝土破型打碎通过5mm筛后, 取小于5mm的颗粒, 按固液比为1:10浸泡在水中, 使用 ZQ-731 定时变速搅拌机, 以转速为100rpm连续搅动8h, 静置16h, 采用二苯碳酰二肼分光光度计法测定六价铬离子的浸出浓度。

2) 固化体表面浸出率试验: 参照国标 GB7023-86《放射性废物固化体长期浸出试验》, 模拟混凝土中砂浆的比例, 制成4cm×4cm×4cm试件, 养护至28天龄期后, 将其浸泡在水中, 试件表面积与浸出剂体积比为1:10, 分别测试周期为3、7、28天的浸出浓度, 按浸出率计算公式计算出固化体不同浸出周期的表面浸出率。浸出率的计算公式为:

$$R_n^i = \frac{a_n^i / A_i}{F / M \cdot t_n}$$

式中: R_n^i ——第 n 浸出周期第 i 组分的浸出率, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$;

a_n^i ——在第 n 浸出周期中浸出的第 i 组分的质量, g;

A_i ——在浸出试验样品中第 i 组分的初始质量, g;

F ——样品与浸出剂接触的几何表面积, cm^2 ;

M ——固化体样品的质量, g;

t_n ——第 n 浸出周期的持续天数, d;

2 结果与讨论

2.1 固化体颗粒的浸出毒性

以往用水泥固化各种废物, 目的只是进行安全土地填埋或深海抛弃, 只要在装卸和运输过程中不破坏即可。而要使固化体能够作为一种建筑材料来使用时, 就必须考虑到固化体在使用中由于拆迁、改建、自然灾害等破坏的情况。因此, 把固化体破碎至5mm以下, 根据国标 GB5805-85《有色冶金工业固体废物污染控制标准》及 GB5805-86《有色冶金工业固体废物浸出毒性试验方法标准》的方法和标准进行测试。测试的结果如表4所示。

从表4可以看出, AASC固化体的渗出浓度小于1.5mg/l的工业固体废物

表4 AASC固化体和OPC固化体颗粒抗渗性能比较

颗粒种类	六价铬的浸出浓度(mg/l)				平均浸出浓度(mg/l)
	8.320	4.320	4.450	9.701	
OPC固化体	8.320	4.320	4.450	9.701	6.701
AASC固化体	0.510	0.735	0.540	0.492	0.569
纯铬渣	69.2	67.0	71.3	64.9	68.1

国家排放标准中规定的最小六价铬排放浓度, 也就是说, 即使固化体在使用过程中遭到破坏, 破碎

至粒度小于 5 mm 的碎块,其六价铬的浸出量仍是在安全范围之内。实际上,固化体因各种原因破坏后,只有极少量在 5 mm 粒径以下,所以实际情况更安全。OPC 固化体的渗出浓度为 6.701 mg/l,远大于 1.5 mg/l 的工业固体废物国家排放标准,比 AASC 固化体的浸出浓度大一个数量级,同时 AASC 固化体颗粒的渗出浓度远小于纯铬渣的浸出浓度,是纯铬渣的 1/120,可见碱矿渣水泥基固化体固化铬渣的效果是非常好的,具有普通水泥基材料无法比拟的优越性,完全可以用作建筑材料来使用。

2.4 固化体表面浸出率

AASC 固化体建筑材料在使用过程中,六价铬离子的浸出主要是固化体与环境中的水接触,因固化体与环境水中的六价铬离子存在浓度差,并伴随有固-液界面反应(吸附-解吸附、化合-分解或溶解等过程),六价铬离子迁移扩散到环境水中,从而造成对环境的污染。目前,国内外尚无评定有毒废物固化体作为建筑材料使用过程中表面浸出率安全性的相关标准。对此,参照国标 GB7023-86《放射性废物固化体长期浸出试验》试验,测定了 AASC 固化体浸出率随时间的发展趋势,并以此来评定固化体表面浸出行为的安全性。试验结果见表 5。

表 5 固化体表面浸出率试验结果

方案	0-3 d		3-7 d		7-28 d		备注
	浸出浓度 (mg/l)	浸出率 (g/cm ² ·d)	浸出浓度 (mg/l)	浸出率 (g/cm ² ·d)	浸出浓度 (mg/l)	浸出率 (g/cm ² ·d)	
A	1.448	2.14×10^{-3}	0.208	0.23×10^{-3}	0.0095	2.00×10^{-6}	激发剂: $M=0.8$ $Y=1.15$
	1.432	2.11×10^{-3}	0.218	0.24×10^{-3}	0.0096	2.02×10^{-6}	铬渣加入量: 22.6%
	1.488	2.19×10^{-3}	0.203	0.22×10^{-3}	0.0116	2.44×10^{-6}	养护方式: 标准
	1.448	2.14×10^{-3}	0.208	0.23×10^{-3}	0.0117	2.46×10^{-6}	溶矿比: 0.51
B	1.988	2.93×10^{-3}	0.203	0.22×10^{-3}	0.0114	2.40×10^{-6}	激发剂: $M=1.0$ $Y=1.16$
	1.868	2.76×10^{-3}	0.208	0.23×10^{-3}	0.0118	2.49×10^{-6}	铬渣加入量: 22.6%
	1.468	2.16×10^{-3}	0.173	0.19×10^{-3}	0.0082	1.73×10^{-6}	养护方式: 标准
	1.785	2.63×10^{-3}	0.182	0.20×10^{-3}	0.0096	2.02×10^{-6}	溶矿比: 0.51
C	0.572	0.84×10^{-3}	0.085	9.43×10^{-5}	0.0048	1.01×10^{-6}	激发剂: $M=0.8$ $Y=1.15$
	0.556	0.82×10^{-3}	0.088	9.73×10^{-5}	0.0036	0.76×10^{-6}	铬渣加入量: 22.6%
	0.580	0.86×10^{-3}	0.092	10.1×10^{-5}	0.0034	0.72×10^{-6}	养护方式: 包裹养护
	0.580	0.86×10^{-3}	0.089	9.84×10^{-5}	0.0040	0.84×10^{-6}	溶矿比: 0.51
D	0.481	0.87×10^{-3}	0.076	10.3×10^{-5}	0.0027	0.69×10^{-6}	激发剂: $M=0.8$ $Y=1.15$
	0.480	0.86×10^{-3}	0.080	10.8×10^{-5}	0.0033	0.85×10^{-6}	铬渣加入量: 18.5%
	0.402	0.72×10^{-3}	0.069	0.93×10^{-5}	0.0029	0.75×10^{-6}	养护方式: 标准
	0.401	0.72×10^{-3}	0.077	10.4×10^{-5}	0.0030	0.77×10^{-6}	溶矿比: 0.45

把上表中不同浸出周期、不同固化体的平均浸出率用图 1 表示。

从表 5 和图 1 可以看出, AASC 固化体在浸泡早期(0~3 d), 浸出率达到了 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 数量级, 铬离子浸出量占总浸出量的 85% 以上, 3~7 d 的浸出量占铬离子总浸出量的 14% 以上, 即前 7 d 铬离子的浸出量占总浸出量的 99% 以上, 可见绝大部分铬离子

都是在浸泡早期浸出来的, 这是因为固化体表面的机械固封作用弱, 在水分子的作用下, 表层的六价铬逐渐扩散出来, 造成 AASC 固化体在浸泡早期(0~7 d), 浸出率较高。在浸泡后期, 由于碱矿渣水泥的良好密实性, 水分极其缓慢地向更深处渗透, 当水分子渗透到一定深度后, 水分无法渗入到固化体的更深处, 浸出率急剧减少, 达到 10^{-6} 数量级, 与玻璃固化体的浸出率相当, 浸出率的下

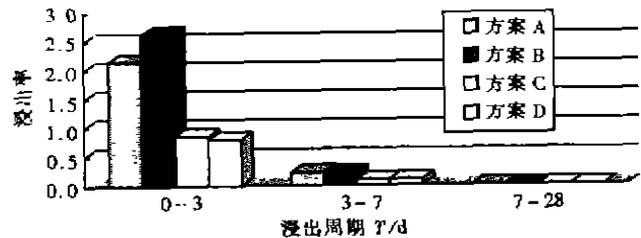


图 1 不同浸出周期、不同固化体的浸出率比较柱形图

降趋势如图 2 所示。可见, 固化体的表面渗出除浸出早期较高外, 其长期抗表面浸出能力是很强的。

从表 5 和图 1 还可以看出, 固化基材的配比、养护方式、铬渣掺量等因素都对浸出率产生很大的影响。其中, 固化基材的配比越优化, 固化体的强度越高, 浸出率越低; 包裹养护固化体的浸出率比标准养护低一个数量级, 这是因为采取薄膜包裹养护后, 既防止 AASC 固化体中的水分蒸发到空气中, 造成碱缩现象, 同时也防止环境中的水凝结到固化体表面, 使表层中的碱扩散到凝结水中, 造成碱浓度降低, 表层硬化不充分, 固化效果差, 浸出率升高; 铬渣的掺量降低, 六价铬离子的浸出率降低, 因为铬离子的总量在减少。掌握以上影响浸出率的因素后, 就可以采取一些针对性的措施, 进一步降低固化体的表面浸出率, 如提高固化体的强度、减少铬渣掺量、表面涂覆、聚合物浸渍等多种方法, 均能达到降低固化体早期表面浸出率的目的。同时针对不同的使用场合, 可以灵活地控制以上因素, 如用其来修筑复合式路面下层时, 可增加铬渣掺量, 降低固化体强度, 以降低成本, 节约资源, 最大限度地使用掉铬渣。而在修筑一些水工工程时, 可以适当增加固化体的强度, 减少铬渣掺量, 以降低表面浸出率, 减少二次污染的可能性。

目前, 尚没有方法能够使固化体绝对不浸出, 况且也没有这种必要, 因为大自然具有很强的自我调节和净化能力, 少量的有毒六价铬离子浸出后, 可以和自然界中的还原性物质如硫化物、单宁酸等反应, 生成无毒的三价铬, 最终参与到自然界的良性循环中。同时, 铬也是人体所必需的微量元素之一^[6], 碱矿渣水泥固化体所浸出的微量水溶性铬是不会对人的健康和生态平衡造成危害的。而人们最熟悉的硅酸盐水泥中也含有六价铬, 含量一般波动在 1~30 mg/kg, 一般不超过 20 mg/kg^[7], 所以大可不必谈铬色变, 无论从经济利益, 还是从环保意义上来考虑, 利用碱矿渣水泥来固化铬渣且使其固化体作为建筑材料都是安全可行的。

3 结 论

- 1) 碱矿渣水泥基铬渣固化体即使在破坏的情况下, 其六价铬浸出量仍在安全范围内。
- 2) 碱矿渣水泥基铬渣固化体的早期浸出率为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 数量级, 而后期浸出率急剧下降, 达到 10^{-6} 数量级, 表现出较好的抗浸出性能。
- 3) 碱矿渣水泥基铬渣固化体的浸出毒性是安全的, 可以作为建筑材料加以应用。

参 考 文 献

- 1 姜性义主编 固体废物处理与利用. 北京: 冶金工业出版社, 1996
- 2 芦令超, 等. 模拟高放射性废物碱矿渣水泥基固化体的性能研究. 硅酸盐学报, 1997, 25(4): 139
- 3 沈晓冬, 等. 高放废液碱矿渣水泥固化体中矿渣反应程度研究. 硅酸盐通报, 1996, (2): 4
- 4 芦令超, 等. 水泥固化高放射性废物的研究进展. 硅酸盐通报, 1996(4): 39
- 5 吴礼贤, 等. 碱矿渣 (JK) 混凝土的微观结构研究. 四川建材, 1989, (3): 17
- 6 《中国大百科全书—环境科学卷》, 1989. 5: 119
- 7 郭随华译. 波特兰水泥中的六价铬. 国外建材科技, 1997, 18(1): 31

(下转第 67 页)

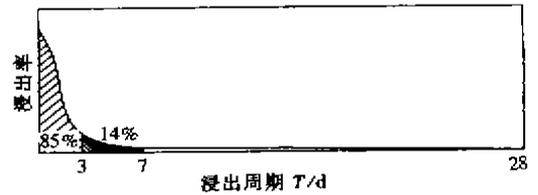


图 2 AASC 固化体浸出率的下降趋势图

参 考 文 献

- 1 李士学, 蔡永源, 等. 胶粘剂制备及应用. 天津: 天津科学技术出版社
- 2 陈长明, 刘 程. 化学建筑材料手册. 江西: 科学技术出版社. 北京: 科学技术出版社
- 3 米光作. 合成树脂与塑料. 北京: 化学工业出版社

Investigation on Repair Technology of Cracked Waterpipe

Yang Fuzhong Chen Mingfeng

(Dept. of Materials Science and Engineering, Chongqing Jianzhu University, 400045)

Li Jianzhen

(Liang Tuo Water Work, Chongqing, 400021)

Abstract This thesis introduces a repair technology in which a new developed adhesive was used to safely and quickly repair cracked waterpipes. To compare this new technology with traditional one, the results indicate that the new technology is an advanced one.

Key Words cracking of waterpipe; adhesive, quick repair; acrylic ester

.....
(上接第 63 页)

The Security Evaluation of Leaching Toxicity of Alkali - Activated Slag Cement Based Chromium Waste Consolidated Body

Zhang Hua Pu Xincheng

(Dept. of Materials Science and Engineering, Chongqing Jianzhu University, 400045)

Abstract This paper deals with alkali - activated slag cement to be used to solidify chromium slag and the security of waste consolidated body. Experimental results show that even if AASC - based waste consolidated body was damaged, the leaching toxicity is still in a safety range. In the early time of leaching, the leaching rate of chromium(VI) of waste consolidated body is a little high, up to $10^{-3} \sim 10^{-4}$, in the later time of leaching, its rate greatly declined, down to 10^{-6} , similar to leaching rate of glass - based waste consolidated body. It can be seen that the resistance of the AASC - based waste consolidated body to leaching is high, which can be used as building material.

Key Words Alkali - activated slag cement based chromium waste consolidated body; leaching toxicity; security evaluation