

## Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系处理铬渣的热力学分析

刘伟, 李斌, 周秋生, 齐天贵, 彭志宏, 刘桂华, 李小斌

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

**摘要:** 采用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系处理铬渣, 分析该体系的反应热力学, 并通过实验研究不同浸出剂对铬渣中 Cr( ) 浸出的影响。研究表明: 在 75 , 当 6.6 < pH < 10.8 且 c(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) > 1.55 × 10<sup>-6</sup> mol/L 时, 体系处于碳酸钙的稳定区, 铬酸钙、石榴石、水铝钙石及钙铁石可被分解而释放出其中的 Cr( ), 而水滑石难以被分解; 在温度为 80 , 碳酸钠质量浓度为 120 g/L, 液固比为 15, CO<sub>2</sub> 体积分数为 5%, 时间为 24 h 的条件下处理铬渣, 得到的渣经湿磨后再用此体系二次浸出, 最终渣中 Cr( ) 的质量分数降至 0.13%, Cr( ) 的浸出率达到 85%; 毒性实验浸出液中 Cr( ) 和总 Cr 质量浓度分别为 1.21 mg/L 和 1.51 mg/L, 均远低于 HJ/T 301—2007 中规定的限值, 符合一般工业固体废物填埋的标准; 含 Cr( ) 的主要物相钙铁石、水铝钙石的质量分数明显降低且没有铬酸钙生成, 这与热力学分析结果基本一致。

**关键词:** 铬渣; Cr( ); 浸出; 热力学

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2011)05-1209-06

## Thermodynamic analysis of chromite ore processing residue treatment in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system

LIU Wei, LI Bin, ZHOU Qiu-sheng, QI Tian-gui, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua, LI Xiao-bin

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** A new system of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O was employed to leach Cr( ) in the chromite ore processing residue (COPR). The thermodynamic analysis was carried out and the effect of various leaching reagents on Cr( ) leaching was studied. The results show that the system is in the stability region of CaCO<sub>3</sub> at 75 with pH in 6.6–10.8 and the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> concentration above 1.55 × 10<sup>-6</sup> mol/L, and thus CaCrO<sub>4</sub>, hydrogarnet, hydrocalumite and brownmillerite may be decomposed, resulting in the release of Cr( ), while hydrocalcite can hardly be decomposed. The content of Cr( ) in COPR treated by Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O leaching followed by wet-grinding and then leaching, and the leaching efficiency of Cr( ) in COPR can reach 0.13% and 85% respectively under the optimal conditions of 80 , liquid-solid ratio of 15, CO<sub>2</sub> concentration in the mixture of CO<sub>2</sub> and air of 5%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mass concentration of 120 g/L and leaching time of 24 h. The Cr( ) and total Cr mass concentrations in the leachate of toxicity characteristic leaching procedure of the COPR treated under the above optimal conditions are 1.21 mg/L and 1.51 mg/L respectively, far below the regulatory limit and meeting the landfill standard for common industrial solid waste in HJ/T 301—2007. The contents of brownmillerite and hydrocalumite regarded as the main Cr( )-bearing phases reduce obviously and there are no apparent diffraction peaks of CaCrO<sub>4</sub>, approximately in agreement with the thermodynamic calculation.

**Key words:** chromite ore processing residue (COPR); Cr( ); leaching; thermodynamics

铬渣(COPR)是铬铁矿经高温焙烧、用水浸取铬酸钠后得到的废渣。传统有钙焙烧工艺产生的铬渣含有 0.5%~2.0%(质量分数)的 Cr( ), 被列为危险废物<sup>[1]</sup>。目前, 铬渣处理仍然以堆存为主, 而铬渣堆存有 2 个

收稿日期: 2010-06-10; 修回日期: 2010-08-28

基金项目: 湖南省科技重大专项项目(2009FJ1009)

通信作者: 周秋生(1972-), 男, 湖南涟源人, 博士, 副教授, 从事碱法冶金的研究; 电话: 0731-88830453; E-mail: qszhou@csu.edu.cn

方面的问题：一是铬渣中 Cr( )随雨水源源不断地浸出；二是铬渣的体积膨胀无法控制<sup>[2]</sup>。因此，对铬渣进行解毒与综合利用势在必行。将铬渣中的 Cr( )转移至液相，主要有水化法<sup>[3]</sup>、酸溶法<sup>[4]</sup>和碱溶法<sup>[4]</sup>。水化法是用水作浸出剂，利用铁铝酸钙等的水化特性，将铬渣中的水溶性和少部分酸溶性 Cr( )转移到溶液中。由于 Cr( )浸出不彻底，Geelhoed 等<sup>[5]</sup>否定了用此法来解毒铬渣。而酸溶法是用硫酸等强酸破坏铬渣中含 Cr( )物质的结构，从而将渣中 Cr( )转移到液相中。由于铬渣具有很强的 pH 缓冲能力，将其 pH 由 12.0 调至 7.5 所需酸量较大，导致其解毒成本较高<sup>[5]</sup>。考虑到铬渣中含有大量的碱性物质，以碱性体系处理铬渣应该更加合理。景学森等<sup>[6]</sup>对铬渣中 Cr( )在不同盐溶液中的浸出效果进行了比较，发现 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的浸出效果最好，Cr( )浸出率可达 77%；陈振林等<sup>[7]</sup>用 CO<sub>2</sub> 处理铬渣，在常温常压于水中处理 3 h，渣中 Cr( )的浸出率也可达 65%。目前，单独用 CO<sub>2</sub> 或 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 处理铬渣均无法实现铬渣解毒，且其解毒机理不清楚。为此，本文作者对采用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系处理铬渣进行热力学计算和分析，并在此基础上进行实验研究，以便寻找一种强化铬渣中含 Cr( )的钙镁复杂化合物分解的方法，开发铬渣解毒新技术。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验所用铬渣取自某铬渣堆场，其主要化学成分(质量分数)见表 1。将铬渣在 50 ℃ 时烘干 12 h，然后，磨细至过 75 μm 筛作为实验原料。所用碳酸钠为化学纯，二氧化碳为工业纯。

表 1 铬渣的主要化学组成

Table 1 Chemical composition of COPR %

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
9.23	7.03	8.20	26.83	24.98
K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cr( )	Cr( )	
0.055	0.39	1.16	3.22	

注：Cr( )和 Cr( )的质量分数均以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 计。

### 1.2 实验步骤

将一定量铬渣置于直径 × 长度为 35 mm × 315 mm 的玻璃管中，按液固比为 15 加入设定浓度的碳酸钠溶液(浓度以 Na<sub>2</sub>O 计)，混合均匀后在恒温水浴槽中保温一段时间，达到预定温度后，从溶液底部通入二氧化碳与空气的混合气体(CO<sub>2</sub> 体积分数为 5%)并开始

反应计时。在反应过程中气体流量维持在 0.1 m<sup>3</sup>/h 左右，以保证反应物料的搅拌效果不受影响。反应结束后，进行固液分离并测定滤液的 pH，将处理后的铬渣充分洗涤后烘干、称质量，最后分析渣中 Cr( )的含量并计算铬渣中 Cr( )的浸出率。

### 1.3 分析方法

渣中 Cr( )的含量依据 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准：浸出毒性鉴别》中《附录 T：固体废物—六价铬分析的样品前处理—碱消解法》和 GB/T 15555.4—1995《固体废物：六价铬的测定—二苯碳酰二肼分光光度法》进行测定；溶液的 pH 用酸度计(PHS-25C Precision)测定；渣的物相组成采用 X 射线衍射仪(D/MAX-RA)进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热力学计算与分析

#### 2.1.1 铬渣中 Cr( )的存在形式

铬渣的物相组成极其复杂，国内外学者综合运用 XRD(X 线衍射)，FT-IR(红外)，SEM-EDX(扫描电镜-能谱)和 XRF(X 线荧光)对铬渣中 Cr( )的存在形式进行了研究<sup>[8-11]</sup>，主要结果见表 2。物相中四水铬酸钠呈水溶性，铬酸钙呈微溶性，而其他几种物质都是呈难溶性。

#### 2.1.2 热力学参数及计算

由表 2 可知：钙钒石中 Cr( )的含量极少。故在此未对其进行热力学分析，而主要对石榴石、水铝钙石、水滑石及钙铁石在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中的反应行为进行热力学分析。

体系中相关离子及部分化合物的热力学参数可直接从文献[12-13]查得，如表 3 所示。而 Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub> 的热力学参数根据文献[13]求得：298 K 时的吉布斯自由能  $G_{298}^{\ominus}$  为 -5.172 70 MJ/mol，348 K 时的吉布斯自由能  $G_{348}^{\ominus}$  为 -5.195 41 MJ/mol；CaCrO<sub>4</sub> 的热力学参数根据文献[14-15]求得： $G_{298}^{\ominus}$  为 -1.403 96 MJ/mol， $G_{348}^{\ominus}$  为 -1.412 20 MJ/mol；Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>16</sub>·4H<sub>2</sub>O 的热力学参数根据文献[16]及表 3 求得： $\Delta_f G_{298}^{\ominus}$  为 -8.454 55 MJ/mol， $\Delta_f G_{348}^{\ominus}$  为 -8.289 02 MJ/mol。

铬渣处理过程中可能发生的化学反应见表 4。根据公式  $\Delta_r G_T^{\ominus} = \sum G_{T\text{生成物}}^{\ominus} - \sum G_{T\text{反应物}}^{\ominus}$  或  $\Delta_r G_T^{\ominus} = \sum \Delta_f G_{T\text{生成物}}^{\ominus} - \sum \Delta_f G_{T\text{反应物}}^{\ominus}$  计算各化学反应在 298 K 和 348 K 时的标准吉布斯自由能变化  $\Delta_r G_T^{\ominus}$ ，计算所用热力学参数为表 3 和上述根据文献计算所得热力学参数。然后，由等温方程式  $\Delta_r G_T^{\ominus} = -RT \ln K_T^{\ominus}$  得出各

化学反应的标准平衡常数  $K_T^\ominus$ , 进而求出反应在温度  $T$  下达到平衡时  $\ln c(\text{CO}_3^{2-})$  与  $\ln c(\text{OH}^-)$  的关系式。推导浓度时均以溶液中离子浓度代替活度进行计算, 并且设溶液中  $c(\text{Al}(\text{OH})_4^-)=0.1 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{CrO}_4^{2-})=0.01 \text{ mol/L}$ 。最后, 根据不同温度下溶液中  $c(\text{H}^+)$  与  $c(\text{OH}^-)$  之间的关系, 得到各化学反应达到平衡时的  $\lg c(\text{CO}_3^{2-})$ -pH 关系式, 计算结果见表 4。

2.1.3 热力学平衡图的绘制及其分析

由于在酸性条件下  $\text{CO}_3^{2-}$  会转变为  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , 研究  $\text{CO}_3^{2-}$  对含 Cr( ) 物质的分解作用没有意义, 因此, 只讨论体系在弱酸性到碱性条件下 ( $6 < \text{pH} < 14$ ) 铬渣中各物质的反应行为, 并且在此条件下  $\text{CrO}_4^{2-}$  转变为  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的程度很弱, 可以忽略  $\text{CrO}_4^{2-}$  浓度变化对热力学计算的影响。在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  处理体系中, 由于  $\text{CO}_3^{2-}$  参与分解反应并生成  $\text{OH}^-$ , 导致  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度下降和碱度上升。但是, 通入的  $\text{CO}_2$  气体通过溶解反应  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2\text{CO}_3$  及中和反应  $2\text{OH}^-+\text{H}_2\text{CO}_3=\text{CO}_3^{2-}+2\text{H}_2\text{O}$ , 可以维持  $\text{CO}_3^{2-}$  的浓度稳定并调节体系

的 pH。为了便于分析, 在此没有考虑  $\text{CO}_2$  气体分压对各物质分解的影响。

由表 4 中  $\lg c(\text{CO}_3^{2-})$ -pH 关系式(1)~(5)绘制出 25 时石榴石在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系中的热力学平衡图, 同样可绘制出 75 时的热力学平衡图, 将两图叠加得到图 1。依此方法, 可由表 4 中关系式绘制水铝钙石、水滑石和钙铁石在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系中的热力学平衡图, 分别如图 2~4 所示。

由图 1 可知: 在 75 下且  $6.6 < \text{pH} < 10.8$  时, 体系中存在石榴石的稳定区且不会有  $\text{CaCrO}_4$  生成; 当体系的 pH 满足此条件并且  $c(\text{CO}_3^{2-}) > 3.16 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  时, 石榴石将被分解而转变为  $\text{CaCO}_3$  且稳定存在。另外, 从图 1 中不同温度下平衡线的走向可以看出: 降低温度后  $\text{CaCO}_3$  的稳定区有所扩大, 说明降低温度有利于石榴石的分解。图 2 中各平衡线的走向与图 1 中的相似, 在 75 且  $6.6 < \text{pH} < 12.2$ ,  $c(\text{CO}_3^{2-}) > 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时, 体系处于  $\text{CaCO}_3$  的稳定区, 水铝钙石可被分解而转变为  $\text{CaCO}_3$  且稳定存在。但从图 3

表 2 铬渣中 Cr( ) 的存在形式

Table 2 Existing forms of Cr( ) in COPR

物相	Cr( ) 的相对含量 <sup>[9]</sup>	Cr( ) 的存在形式和特点
四水铬酸钠( $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	多	—
铬酸钙( $\text{CaCrO}_4$ )	少	—
石榴石( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ )	中等	$\text{OH}^-$ 被 $\text{CrO}_4^{2-}$ 取代 <sup>[8]</sup>
钙铁石( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ )	中等	包裹其他含有 $\text{CrO}_4^{2-}$ 的物质 <sup>[9]</sup>
水滑石( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	中等	$\text{CrO}_4^{2-}$ 存在于双羟基层状结构中, 具有可交换性 <sup>[10]</sup>
水铝钙石( $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	中等	
钙矾石( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ )	微量	$\text{SO}_4^{2-}$ 被 $\text{CrO}_4^{2-}$ 取代 <sup>[11]</sup>

表 3 体系中相关物质的热力学参数

Table 3 Thermodynamic data of related substances in system

物质 <sup>[12]</sup>	$G_{298}^\ominus / (\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$G_{348}^\ominus / (\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	物质 <sup>[13]</sup>	$\Delta_f G_{298}^\ominus / (\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_{348}^\ominus / (\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CO}_3^{2-}$	-0.672 90	-0.670 03	$\text{CO}_3^{2-}$	-0.527 82	-0.500 31
$\text{OH}^-$	-0.233 12	-0.232 72	$\text{OH}^-$	-0.157 24	-0.144 14
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	-1.531 93	-1.537 91	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	-1.305 32	-1.273 29
$\text{CrO}_4^{2-}$	-0.908 59	-0.911 87	$\text{H}_2\text{O}$	-0.237 18	-0.229 28
$\text{H}_2\text{O}$	-0.306 68	-0.310 42	$\text{MgCO}_3$	-1.029 72	-1.016 05
$\text{CaCO}_3$	-1.233 53	-1.238 31	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-0.833 64	-0.818 70
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-1.011 07	-1.015 60	$\text{Al}(\text{OH})_3$	-1.154 02	-1.131 24
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-0.850 32	-0.855 12			
$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	-5.625 11	-5.645 70			
$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-8.503 55	-8.542 08			

表 4 铬渣在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中可能发生的化学反应及 lg c(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)-pH 关系式(25 时)

Table 4 Possible chemical reactions of COPR in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system and lg c(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)-pH relationships

序号	化学反应式	lg c(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )-pH 关系式
(1)	CaCrO <sub>4</sub> +CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> =CaCO <sub>3</sub> +CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	lg c(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )=-13.32
(2)	Ca(OH) <sub>2</sub> +CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> =CaCO <sub>3</sub> +2OH <sup>-</sup>	lg c(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )=2pH-30.77
(3)	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> +3CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> =3CaCO <sub>3</sub> +2Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> +4OH <sup>-</sup>	lg c(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )=1.33pH-22.43
(4)	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> +2OH <sup>-</sup> =3Ca(OH) <sub>2</sub> +2Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	pH=12.50
(5)	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> +3CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> =3CaCrO <sub>4</sub> +2Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> +4OH <sup>-</sup>	pH=6.84
(6)	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>14</sub> ·6H <sub>2</sub> O+4CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> =4CaCO <sub>3</sub> +2Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> +6OH <sup>-</sup> +6H <sub>2</sub> O	lg c(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )=1.5pH-23.32
(7)	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>14</sub> ·6H <sub>2</sub> O+2OH <sup>-</sup> =4Ca(OH) <sub>2</sub> +2Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> +6H <sub>2</sub> O	pH=14.89
(8)	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>14</sub> ·6H <sub>2</sub> O+4CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> =4CaCrO <sub>4</sub> +2Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> +6OH <sup>-</sup> +6H <sub>2</sub> O	pH=6.67
(9)	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>16</sub> ·4H <sub>2</sub> O+5CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> =6MgCO <sub>3</sub> +2Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> +8OH <sup>-</sup> +4H <sub>2</sub> O	lg c(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )=1.6pH-19.37
(10)	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>16</sub> ·4H <sub>2</sub> O+4OH <sup>-</sup> =6Mg(OH) <sub>2</sub> +2Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> +CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> +4H <sub>2</sub> O	lg c(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )=4pH-53.04
(11)	Mg(OH) <sub>2</sub> +CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> =MgCO <sub>3</sub> +2OH <sup>-</sup>	lg c(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )=2pH-24.98
(12)	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> +4CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> +7H <sub>2</sub> O=4CaCO <sub>3</sub> +2Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +6OH <sup>-</sup>	lg c(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )=1.5pH-31.83
(13)	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> +4CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +7H <sub>2</sub> O=4CaCrO <sub>4</sub> +2Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +6OH <sup>-</sup>	pH=12.35

注：c 为浓度，mol/L。

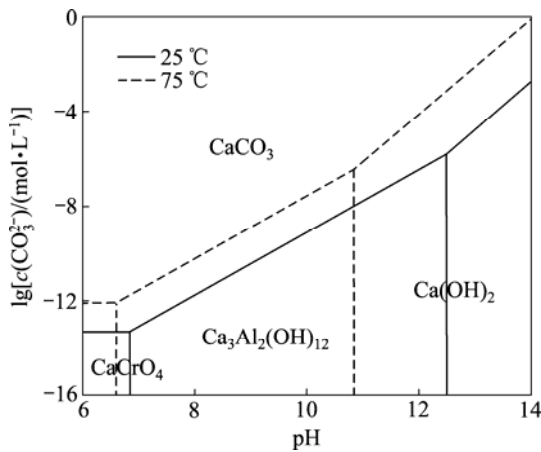


图 1 石榴石在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中的热力学平衡图  
Fig.1 Thermodynamic equilibrium diagram of hydrogarnet in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system

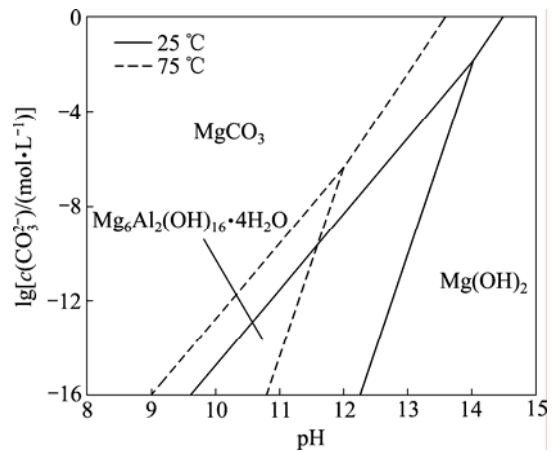


图 3 水滑石在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中的热力学平衡图  
Fig.3 Thermodynamic equilibrium diagram of hydrotalcite in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system

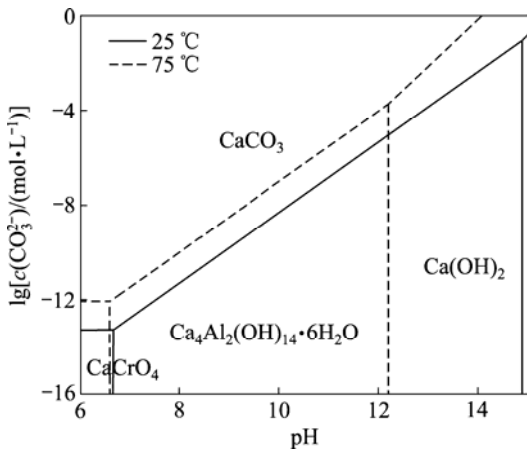


图 2 水铝钙石在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中的热力学平衡图  
Fig.2 Thermodynamic equilibrium diagram of hydrocalumite in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system

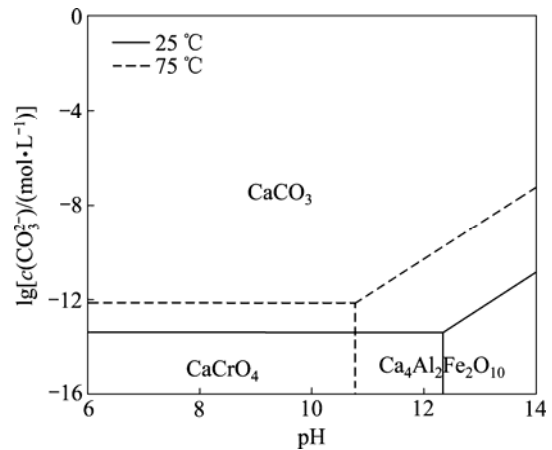


图 4 钙铁石在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中的热力学平衡图  
Fig.4 Thermodynamic equilibrium diagram of brownmillerite in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system

可以看出:在 75 ℃ 时,将水滑石分解而转变为 MgCO<sub>3</sub> 所需 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的浓度很高,需要满足  $c(\text{CO}_3^{2-}) > 6.3 \text{ mol/L}$ ,这实际上说明 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 不能分解水滑石。然而,当体系中 pH > 12 时,水滑石可以被 OH<sup>-</sup> 分解而转变为 Mg(OH)<sub>2</sub> 稳定存在,且升高温度有利于水滑石的分解。从钙铁石的热力学平衡图(图 4)可知:75 ℃ 时钙铁石的稳定区很小,仅在 pH > 10.8 时稳定;当体系满足 pH < 10.8 并且  $c(\text{CO}_3^{2-}) > 8.13 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$  时,钙铁石将被分解而转变为 CaCO<sub>3</sub>,且其分解趋势很大。

上述分析表明:采用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系处理铬渣以强化其中含 Cr(Ⅵ) 的钙镁化合物的分解在热力学上是可行的。在 75 ℃, 6.6 < pH < 10.8, 且  $c(\text{CO}_3^{2-}) > 1.55 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  时,铬酸钙、水铝石、水铝钙石及钙铁石可被分解而转变为 CaCO<sub>3</sub>,但水滑石难以被分解。

### 2.2 铬渣处理实验结果

为考察不同 pH 及 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度的浸出剂处理铬渣的效果,分别用 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 及 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 4 种不同浸出剂处理铬渣。实验条件如下:反应温度为 80 ℃,碳酸钠质量浓度为 120 g/L(以 Na<sub>2</sub>O 计),反应时间为 6 h,液固比为 15。实验结果如图 5 所示。

测得铬渣用浸出剂 A~D 处理后的溶液 pH 分别为 11.18, 8.15, 12.20 和 9.74。从图 5 可以看出:用 A~D 这 4 种浸出剂处理铬渣,处理后渣中 Cr(Ⅵ) 的含量依次降低;H<sub>2</sub>O 的处理效果最差,处理后渣中 Cr(Ⅵ) 的质量分数由原铬渣中的 1.16%(见表 1)降至 0.78%;Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 的处理效果最好,处理后渣中 Cr(Ⅵ) 的含量降至 0.17%。对 H<sub>2</sub>O 处理渣、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 处理渣及原铬渣进行 XRD 分析,结果如图 6 所示。

从图 6(a)可以看出:原铬渣中存在水铝石、水铝钙石、水滑石及钙铁石这 4 种含 Cr(Ⅵ) 的物质。铬渣用水处理后这些物质的衍射峰没有明显变化(见图 6(b))。这说明当反应体系中不存在 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 时,这些物质不发生反应或者反应速度很慢<sup>[17]</sup>。然而,图 6(c)中物质的衍射峰与图 6(b)中的相比有明显变化,这表明在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中铬渣中各物质发生了显著的化学反应;CaCO<sub>3</sub> 的衍射峰明显增强,钙铁石和 Ca(OH)<sub>2</sub> 的衍射峰明显减弱,水铝钙石的衍射峰彻底消失,且未见 CaCrO<sub>4</sub> 生成,这与热力学分析结果一致。另外, Mg(OH)<sub>2</sub> 的衍射峰明显减弱,水滑石的衍射峰略微增强,这与体系处于水滑石的稳定区(见图 3)从而 Mg(OH)<sub>2</sub> 转变为水滑石相符合。然而,水铝石的衍射峰无明显变化,其原因可能是其被原铬渣中的钙铁石等包裹<sup>[9]</sup>,或者被新生成的 CaCO<sub>3</sub> 包裹,从而阻碍反应进行。

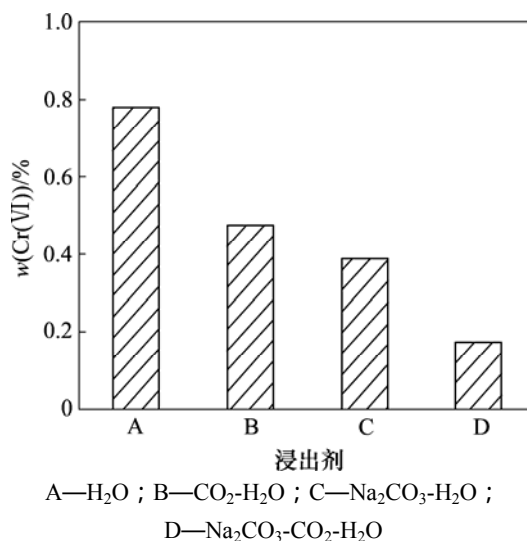
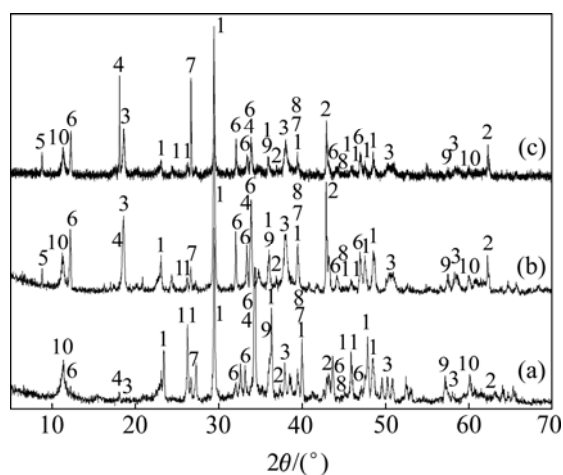


图 5 浸出剂对处理后渣中 Cr(Ⅵ) 含量的影响  
 Fig.5 Effects of leaching reagents on mass fraction of Cr(Ⅵ) in treated COPR



(a) 原铬渣; (b) H<sub>2</sub>O 处理渣; (c) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 处理渣  
 1—CaCO<sub>3</sub>(方解石); 2—MgO; 3—Mg(OH)<sub>2</sub>; 4—Ca(OH)<sub>2</sub>;  
 5—Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>14</sub>·6H<sub>2</sub>O; 6—Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub>; 7—SiO<sub>2</sub>;  
 8—Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>; 9—(Mg,Fe)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;  
 10—Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>16</sub>·4H<sub>2</sub>O; 11—CaCO<sub>3</sub>(文石)

图 6 原铬渣和经不同浸出剂处理后渣的 XRD 图  
 Fig.6 XRD patterns of untreated COPR and COPR treated with different leaching reagents

在其他实验条件一定的情况下,将铬渣在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中处理 24 h 以使反应进行得更加彻底。为了消除反应生成的沉淀对铬渣中 Cr(Ⅵ) 形成包裹所造成的影响,将处理后的铬渣用水湿磨,然后,用此体系进行二次处理,测得二次处理铬渣中 Cr(Ⅵ) 的含量降至 0.13%,铬渣中 Cr(Ⅵ) 的浸出率达到 85%。采用 HJ/T 299—2007 《固体废物浸出毒性浸出方法:硫酸硝酸法》对处理后的铬渣进行毒性实验,

毒性浸出液中  $\text{Cr}(\text{VI})$  和总  $\text{Cr}$  质量浓度分别为 1.21 mg/L 和 1.51 mg/L, 均远低于 HJ/T 301—2007《铬渣污染治理环境保护技术规范》中规定的限值。因此, 可将处理后的铬渣送入一般工业固体废物填埋场进行填埋。

### 3 结论

(1) 在 75 °C,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系满足  $6.6 < \text{pH} < 10.8$  并且  $c(\text{CO}_3^{2-}) > 1.55 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  时, 铬渣中含  $\text{Cr}(\text{VI})$  的物质铬酸钙、石榴石、水铝钙石及钙铁石将被分解而转变为  $\text{CaCO}_3$ , 且降低温度有利于这些物质的分解; 水滑石难以被  $\text{CO}_3^{2-}$  分解, 但在 75 °C 且当体系中  $\text{pH} > 12$  时可被  $\text{OH}^-$  分解为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

(2) 在温度为 80 °C, 液固比为 15,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  质量浓度为 120 g/L,  $\text{CO}_2$  体积分数为 5% 的条件下, 采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系处理铬渣 24 h, 再对处理后的铬渣进行湿磨处理并且二次浸出, 最终处理铬渣中  $\text{Cr}(\text{VI})$  的质量分数降至 0.13%, 其毒性浸出液中  $\text{Cr}(\text{VI})$  和总  $\text{Cr}$  的质量浓度分别为 1.21 mg/L 和 1.51 mg/L, 符合一般工业固体废物填埋的标准。

#### 参考文献:

- [1] 丁翼. 铬化合物生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 272.  
DING Yi. Chromium compounds production and applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 272.
- [2] Dermatas D, Chrysochoou M, Moon D H, et al. Ettringite induced heave in chromite ore processing residue (COPR) upon ferrous sulfate treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(18): 5786–5792.
- [3] 黄双双, 黄源伟. 42 万 t 铬渣综合治理的研究及其环评要点[J]. 企业技术开发, 2008, 27(2): 9–12.  
HUANG Shuang-shuang, HUANG Yuan-wei. Study on the comprehensive treatment of 420 000 t chromic residue and the outline of environmental impact review[J]. Technological Development of Enterprise, 2008, 27(2): 9–12.
- [4] 景学森, 蔡木林, 杨亚提. 铬渣处理处置技术研究进展[J]. 环境技术, 2006, 24(3): 33–36.  
JING Xue-sen, CAI Mu-lin, YANG Ya-ti. Current development on technologies of chromite ore processing residue treatment and disposal[J]. Environmental Technology, 2006, 24(3): 33–36.
- [5] Geelhoed J S, Meeussen J C L, Hillier S, et al. Identification and geochemical modeling of processes controlling leaching of  $\text{Cr}(\text{VI})$  and other major elements from chromite ore processing residue[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(22): 3927–3942.
- [6] 景学森, 杨亚提, 蔡木林. 铬渣中  $\text{Cr}(\text{VI})$  在盐溶液中的浸出机理[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2007, 35(8): 151–154.  
JING Xue-sen, YANG Ya-ti, CAI Mu-lin. Study on leaching mechanism of hexavalent chromium leaching from chromium residue in salt solutions[J]. Journal of Northwest Agriculture & Forestry University: Science and Technology, 2007, 35(8): 151–154.
- [7] 陈振林, 黄志强. 二氧化碳常温浸提法回收铬渣中铬的研究[J]. 无机盐工业, 2006, 38(8): 42–44.  
CHEN Zhen-lin, HUANG Zhi-qiang. Study on the recovery of  $\text{Cr}(\text{VI})$  from chrome residue by extracting with carbon dioxide at normal temperature[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2006, 38(8): 42–44.
- [8] Hillier S, Lumsdon D G, Brydson R, et al. Hydrogarnet: A host phase for  $\text{Cr}(\text{VI})$  in chromite ore processing residue (COPR) and other high pH wastes[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(6): 1921–1927.
- [9] Hillier S, Roe M J, Geelhoed J S, et al. Role of quantitative mineralogical analysis in the investigation of sites contaminated by chromite ore processing residue[J]. Science of the Total Environment, 2003, 308(1/3): 195–210.
- [10] Chrysochoou M, Dermatas D. Application of the rietveld method to assess chromium( VI) speciation in chromite ore processing residue[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(2): 370–377.
- [11] Palmer C D. Precipitates in a  $\text{Cr}(\text{VI})$ -contaminated concrete[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(19): 4185–4192.
- [12] 杨显万, 和蔼平, 袁宝州. 高温水溶液热力学数据计算手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 20–352.  
YANG Xian-wan, HE Ai-ping, YUAN Bao-zhou. The handbook of high temperature aqueous solution thermodynamic data[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 20–352.
- [13] 李永芳. 氧化铝生产热力学数据库的研究与开发[D]. 长沙: 中南大学冶金科学与工程学院, 2001: 15–40.  
LI Yong-fang. Research on thermodynamic data for alumina production[D]. Changsha: Central South University. School of Metallurgical Science and Engineering, 2001: 15–40.
- [14] Lee Y M, Nassaralla C L. Heat capacities of calcium chromate and calcium chromite[J]. Thermochimica Acta, 2001, 371(1/2): 1–5.
- [15] WANG Tian-gui, LI Zuo-hu. Some thermodynamic properties of calcium chromate[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2004, 49(5): 1300–1302.
- [16] Allada R K, Navrotsky A, Berbeco H T, et al. Thermochemistry and aqueous solubilities of hydroxalcalite-like solids[J]. Science, 2002, 296(26): 721–723.
- [17] 盛灿文, 柴立元, 王云燕, 等. 铬渣中六价铬水浸动力学研究[J]. 安全与环境工程, 2006, 13(3): 40–44.  
SHENG Can-wen, CHAI Li-yuan, WANG Yun-yan, et al. Study on leaching kinetics of  $\text{Cr}(\text{VI})$  from chromium-containing slag[J]. Safety and Environmental Engineering, 2006, 13(3): 40–44.

(编辑 陈灿华)