



用钢渣除去废水中的 Cr (III) 和 Cr (VI) 试验

朱李俊, 王文君, 金强

(上海中冶环境工程科技有限公司, 上海 200942)

摘要: 含铬废水的处理一直是工业废水处理领域的难题, 本研究利用宝钢生产的三种钢渣作为处理剂, 对酸性废水中的三价铬和六价铬开展脱险研究。结果表明, 三种钢渣对三价铬的去除率达 99% 以上, 对六价铬的去除率在 45% 以上, 且铁水渣具有优异的效果。沉淀和吸附作用是钢渣脱险三价铬的主要机理, 还原、沉淀和吸附是钢渣脱险六价铬的主要机理。

关键词: 钢渣; 沉淀; 铬废水; 吸附; 还原

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.05.021

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 05-0098-04

近年来, 随着电镀、制革、化工和冶金等工业的快速发展, 对铬的需求量越来越大, 然而生产过程中产生的大量含铬的废水却造成处理难的问题^[1], 大量的含铬废水未经处理排放到环境中, 对大气、水体、土壤造成严重的污染。含铬废水中主要存在着 Cr(III) 和 Cr(VI), 特别是剧毒性的 Cr(VI), 对生态环境和人体健康造成很高的风险, 具有很强的致癌作用^[2]。

目前处理含铬废水的主要方法为化学处理法、离子交换法、吸附法、电解法和沉淀法等^[3-4], 其中电解法由于耗能大, 处理效率不高等原因, 推广应用困难^[5-6]。沉淀法主要首先采用 FeSO_4 和 Na_2SO_3 等药剂还原 Cr(VI), 后添加碱性物质进行沉淀去除, 它的缺点是溶液 pH 值需要调节, 药剂成本高^[7-8]。吸附法主要是采用膨润土和活性炭等材料, 它们的开采和制备成本高, 且难以有效进行固液分离^[9-10]。针对这些问题, 开发低成本、操作简单、高效、易分离的含铬废水处理技术迫在眉睫。本研究以宝钢三种典型的钢渣作为研究对

象, 寻找一种更高效、简单的处理途径, 以试现冶金废弃物的再利用。

1 试验材料与方法

1.1 含铬废水的制备

三价铬标准液制备: 称取分析纯十二水合硫酸铬钾 $9.6133 \pm 0.0001 \text{ g}$ 溶于 1000 mL 容量瓶中, 利用醋酸缓冲溶液 (pH 值 $=2.64 \pm 0.05$) 作为溶剂, 模拟一般酸性含铬废水, 该配制溶液含三价铬 100 mg/L 。

六价铬标准液制备: 称取于 110°C 干燥 2 h 后的重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 优级纯) $0.2829 \pm 0.0001 \text{ g}$, 利用醋酸缓冲溶液 (pH 值 $=2.64 \pm 0.05$) 作为溶剂, 移入 1000 mL 容量瓶中, 模拟一般酸性含铬废水, 此溶液 1 mL 含 0.10 mg 六价铬, 即 100 mg/L 。

1.2 钢渣的制作选取与化学性质

本研究选用的钢渣品种为宝钢转炉渣、滚筒渣与铁水渣, 粒径为 $0 \sim 10 \text{ mm}$, 经过球磨机研磨后筛分为 8 个不同的粒级, 各钢渣浸出毒性见表 1, 化学成分与组成见表 2。

表 1 钢渣的重金属浸出浓度 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$

Table 1 Leaching concentration of steel slags

| 钢渣种类 | CN | Cr^{6+} | As | Cd | Cr (总) | Cu | Pb | Ni | Zn | Hg |
|---------|-------|------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 转炉渣 (Z) | < 0.5 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.01 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.02 |
| 滚筒渣 (D) | < 0.5 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.01 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.02 |
| 铁水渣 (T) | < 0.5 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.01 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.02 |

收稿日期: 2018-05-24; 改回日期: 2018-07-06

作者简介: 朱李俊 (1987-), 男, 工程师, 研究方向为环境科学与环境工程。

表2 钢渣的主要化学成分/%

Table 2 Main chemical composition of steel slags

| 试样名称 | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | FeO | MFe | S | f.CaO | P |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|
| 转炉渣 (Z) | 8.86 | 11.65 | 1.92 | 41.34 | 9.56 | 14.24 | 5.66 | 0.04 | 10.48 | 0.56 |
| 滚筒渣 (D) | 8.62 | 15.05 | 1.48 | 40.81 | 7.59 | 17.78 | 1.48 | 0.06 | 3.74 | 0.72 |
| 铁水渣 (T) | 14.50 | 5.04 | 9.20 | 41.73 | 3.98 | 13.20 | 26.82 | 0.63 | 4.48 | 0.29 |

f.CaO 为游离氧化钙

三种钢渣的化学成分测试结果见表3, 结果表明, 钢渣的化学成分以硅酸盐、基本氧化物、单质铁、游离氧化钙等物质为主。铁水渣的单质铁和硅酸盐含量明显较高, 转炉渣与滚筒渣的氧化铁含量高。铁水渣和滚筒渣的游离氧化钙含量相近, 转炉渣偏高。三种钢渣的其他化学成分相差不大。

1.3 三价铬与六价铬吸附与解吸试验

吸附: 取上述制备的三价铬与六价铬标准溶液 100 mL 于 250 mL 锥形瓶中, 分别加入 1.00 g 三种类型 8 个粒径区间的钢渣, 设三组平行样, 并置于摇床 (25 r/min) 在室温下 (25℃) 为了保证充分完成吸附, 震荡吸附 18 h, 离心过滤后, 用 ICP-MS(Agilent 7500) 测定滤液中铬离子的浓度。

解吸: 加入 pH 值为 0.5 的稀硝酸 4 滴于吸附完成后的锥形瓶中, 并置于摇床 (25 r/min) 在室温下 (25℃) 震荡吸附 18 h, 离心过滤后, 用 ICP-MS(Agilent 7500) 测定滤液中铬离子的浓度。

1.4 数据处理

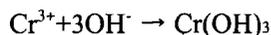
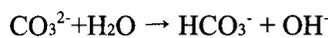
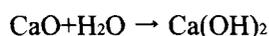
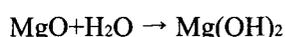
采用 Excel 2003 软件处理所获得的化学分析数据。

2 结果与分析

2.1 不同粒径不同类型的钢渣对三价铬离子的吸附与解吸

钢渣的主要成分为碳酸钙、氢氧化钙、硅酸三钙、硅酸二钙以及铁酸钙, 同时还含有氧化钙及氧化镁等基本氧化物, 这些物质在溶液中能够水解生成大量的 C-S-H 凝胶、氢氧化钙及氢氧根离子^[11], 氢氧根离子一方面可以快速中和溶液中的氢离子, 提高溶液体系的 pH 值, 另一方面与溶液中的三价铬离子生产氢氧化铬沉淀物。而 C-S-H 凝胶具有极大的表面积, 能够吸附三价铬^[12]。另

外氧化铁和氧化亚铁也可以与三价铬生成铁铬氧化物的沉淀^[13], 在这些物质的共同作用下, 三价铬离子得到去除。其主要反应机理如下:



从图1可知, 不同粒径下的三种钢渣对三价铬离子均有较好的去除作用。原始浓度为 100 mg/L 的三价铬经处理后溶液中铬离子浓度低于 0.4 mg/L, 这证明了三种钢渣中的物质水解后提供的碱环境以及 C-S-H 凝胶、二价铁与三价铁离子能够吸附和沉淀三价铬离子。

而解吸效果略好于吸附的作用, 可能是强酸性溶液加入到钢渣与三价铬的混合液中去的时候, 强酸提供的氢离子能够与钢渣表层中的部分氧化物、碳酸盐、硅酸盐进行反应, 使得钢渣里层的物质充分暴露出来, 并可发生水解等一系列反应, 提供更多的凝胶和氢氧根离子等物质, 并且钢渣的孔隙率和细度也将进一步增大, 从而提高钢渣的表面积, 增强钢渣吸附和沉淀三价铬的效果。从钢渣种类和细度对三价铬的去除效果来看, 不同类型不同粒径的钢渣对去除率的影响不大, 这可能是由于 +4.00 mm 的钢渣释放出的碱环境、铁离子、C-S-H 凝胶足够吸附和沉淀溶液中的三价铬离子。

从线性关系来看, 转炉渣、铁水渣的解吸效果与粒径关系很小, 可认为粒径对其无影响。而三种渣的吸附数据相关性表明, 吸附效果和粒径大小存在一定的相关性。

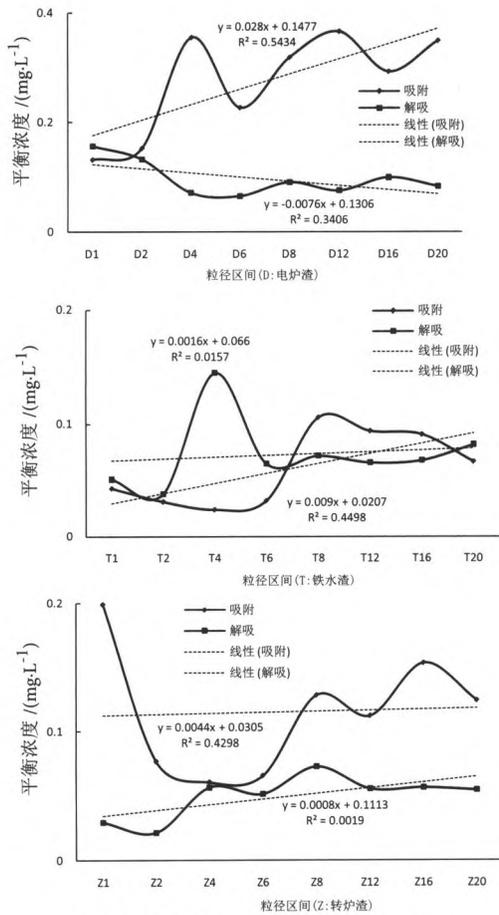


图 1 钢渣对三价铬的吸附与解吸

Fig. 1 Adsorption and desorption of trivalent chromium by steel slag

2.2 不同粒径不同类型的钢渣对六价铬离子的吸附与解吸

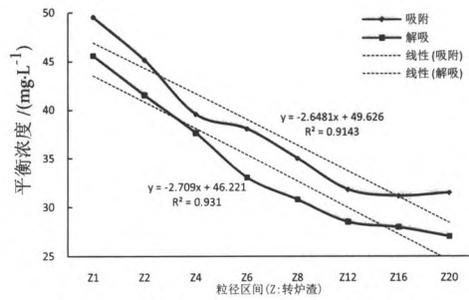
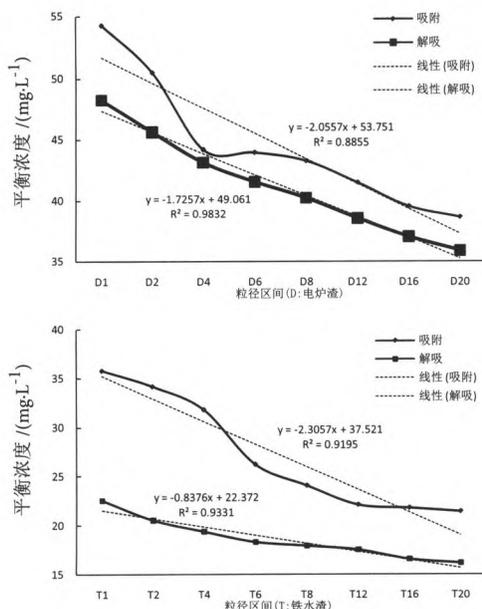
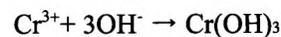
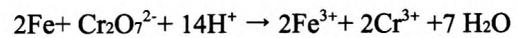
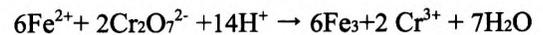
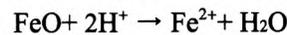


图 2 钢渣对六价铬的吸附与解吸

Fig. 2 Adsorption and desorption of hexavalent chromium by steel slag

从图 2 可知，三种不同类型的钢渣对六价铬的吸附与解吸效果均与其粒径大小存在密切的相关性，粒径越小，六价铬去除效率越高。同时三种钢渣对六价铬的吸附与解吸效果有明显的区别。铁水渣的效果明显好于滚筒渣和转炉渣，0.074 ~ 0.10 mm 的铁水渣对六价铬去除率可达到 80% 以上。转炉渣和滚筒渣的处理效果相差不多，基本在 45% ~ 70% 之间。这主要是因为六价铬的去除主要依靠还原类物质，如硫酸亚铁等的还原作用，将六价铬还原为三价铬，后经沉淀和吸附等作用得到去除^[14]，吸附类物质如硅酸钙对六价铬的吸附去除作用只占较小比例^[15]。钢渣中含有一定量的氧化亚铁及单质铁，特别是铁水渣中的亚铁及单质铁含量很高，这些物质能够首先在酸性条件下与六价铬进行氧化还原反应，将六价铬还原为三价铬，最后钢渣中的碳酸盐、硅酸盐物质及氧化物水解产生的氢氧根离子与三价铬反应生成沉淀物，同时钢渣表面也能少量吸附三价铬，其主要反应机理如下：



不同类型的钢渣，颗粒越细对六价铬的去除效果越好。因为钢渣在磨细的过程中能够显著增大其表面积，使得硅酸盐、氧化物、氧化亚铁和单质铁等暴露的更加充分，能够与溶液中的六价铬充分反应，提高对六价铬的去除效率。

从吸附与解吸的效果对比来看，不同粒径下不同类型钢渣的解吸结果比吸附结果好，原因与

上述钢渣去除三价铬的机理基本相同，孔隙率的增加与物质溶解的充分释放，能够提高其效率。

3 结论

(1) 不同粒径下的滚筒渣、转炉渣、铁水渣对三价铬和六价铬均具有较好的去除效果，对三价铬的去除率在99%以上，且在酸性物质的解吸作用下也较稳定；铁水渣中含有大量的单质铁与氧化亚铁，对六价铬的去除效果可达80%，且粒径越细，去除效果越好；

(2) 钢渣对三价铬的去除作用机理主要是水解生成的氢氧化物与三价铬生成沉淀物，并且C-S-H凝胶可发挥吸附作用；对六价铬的去除机理主要是亚铁类物质及单质铁首先还原六价铬，后经沉淀和吸附作用去除；

(3) 以钢渣代替硫酸亚铁等物质去除废水中的三价铬和六价铬具有可行性，可作为酸性含铬废水的预处理药剂，试现冶金废渣的综合利用。

参考文献：

- [1] 张条兰,刁润丽,方秀苇. 电镀废水治理的研究进展[J]. 广东化工, 2015, 42(3):87-88
- [2] 刘俊劭, 胡家朋, 颜志权, 等. 表面改性活性炭对Cr(VI)的吸附性能研究[J]. 工业水处理, 2012, 32(7):32-35.
- [3] Chao L, Wan J H, Sun H H, et al. Investigation on the activation of coal gangue by a new compound method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1): 517
- [4] Chen S, Yue Q, Gao B, et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified com stalk: A fixed-bed column study[J]. Bioresource

Technology, 2012, 113:114-120

[5] Bajpai S, Gupta S K, Dey A, et al. Application of central composite design approach for removal of chromium (VI) from aqueous solution using weakly anionic resin: Modeling, optimization, and study of interactive variables[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 227:436-444

[6] Gao H, Wang Y, Zheng L. Removing Cr(VI) from aqueous solutions using a functional ionic liquid-based cross-linked polymer[J]. Journal of Environmental Management, 2014, 137:81-85.

[7] 郭燕妮, 方增坤, 胡杰华, 等. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2011, 31(12):9-13.

[8] 段睿, 王立和, 杨翠英, 等. 常温中和铁氧体法处理高浓度含铜废水的研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(5):53-56

[9] Kalidhasan S, Kumar A, Rajesh V, et al. Enhanced adsorption of hexavalent chromium arising out of an admirable interaction between a synthetic polymer and an ionic liquid[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 222:454-463

[10] Yu W, Zhang L, Wang H, et al. Adsorption of Cr(VI) using synthetic poly(m-penylenediamine)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 260:789-795.

[11] 陈日高, 王阵地, 王玲. 钢渣-矿渣-水泥复合胶凝材料的水化性能和微观形貌[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(5):25-29.

[12] Wang Q, Yang J W, Yan P Y. Cementations properties of super-fine steel slag[J]. Power Technology, 2013(245):35-39.

[13] 石林, 段睿, 杨翠英. 常温还原铁氧体法处理含铬废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(8):3883-3888

[14] 王斌远, 陈忠林, 樊磊涛, 等. pH值对Fe(II)还原处理含铬废水的影响及动力学研究[J]. 黑龙江自然科学学报, 2014, 31(3): 356-360.

[15] 秦泽敏, 董黎明, 张艳萍, 等. 硅酸钙粒径分析及吸附去除水中六价铬的研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(11):2828-2833.

Removal of Cr(III) and Cr(VI) in Wastewater by Steel Slag

Zhu Lijun, Wang Wenjun, Jin Qiang

(China Construction Ready Mixed Concrete Co., Ltd., Wuhan, Hubei, China)

Abstract: Treatment of chromium wastewater has been a thorny issue in the field of industrial wastewater treatment. In this study three types of steel slags Baosteel produced have been used as the agents of acidic trivalent chromium and hexavalent chromium wastewater. The results showed that three types of steel slag can removal more than 99% trivalent chromium and 45% hexavalent chromium in wastewater. And molten iron slag has an excellent effect. Sedimentation and adsorption are the main mechanism of removal of trivalent chromium by steel slag. Reduction, precipitation and adsorption are the main mechanism of removal for hexavalent chromium by steel slag.

Keywords: Steel slag; Precipitation; Chromium waste water; Adsorption; Reduction