

# 铬渣矿物学性质及其湿法解毒意义\*

周广柱<sup>1,2</sup>, 周 静<sup>2</sup>, 刘意章<sup>1,3</sup>, 刘凯凯<sup>2</sup>

(1.中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州贵阳 550002;

2.山东科技大学化学与环境工程学院; 3.中国科学院大学)

**摘 要:** 铬渣是铬盐生产中产生的一种危险工业固体废物, 对环境造成了严重危害。湿法解毒是铬渣处理和处置的一种有效方法, 但大规模应用依然存在困难。近年来, 铬渣的矿物相研究取得了较大进展。总结了铬元素性质和铬渣产生过程, 介绍了铬渣矿物相研究成果, 总结了铬渣的性质, 并探讨了其在湿法解毒中的潜在意义, 分析了湿法解毒所存在的困难, 提出了相应对策。

**关键词:** 铬渣; 矿物组成; 湿法解毒; 铬污染

**中图分类号:** TQ136.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2013)04-0005-04

## Mineralogical properties and significance of hydro-based detoxication of chromite ore processing residue

Zhou Guangzhu<sup>1,2</sup>, Zhou Jing<sup>2</sup>, Liu Yizhang<sup>1,3</sup>, Liu Kaikai<sup>2</sup>

(1.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2.School of Chemistry and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology; 3.University of Chinese Academy of Sciences)

**Abstract:** Chromite ore processing residue (COPR) is a hazardous solid waste which has brought heavy pollution to the environment. Hydro-based detoxication is an efficient method for COPR disposal and treatment, but there are also many difficulties for large-scale applications. In recent years, great progress has been made in the research for mineralogical phase of COPR. Properties of chromium and the production course of COPR were summarized and research achievements on mineralogical phase were introduced. Furthermore, the mineral characteristics of COPR have been reviewed and their potential meaning in the hydro-based detoxication was also discussed. Problems existed in hydro-based COPR detoxication were analyzed and corresponding solving methods were put forward.

**Key words:** chromite ore processing residue; mineral composition; hydro-based detoxication; chromium pollution

铬是重要的战略物资之一, 虽然在化学工业上的用量相对较少, 但产生的废水、废渣、飘尘等废物造成了环境污染, 尤其是铬渣造成的危害受世界各国重视<sup>[1-2]</sup>。铬渣是铬盐(约有 10% 的社会商品与铬盐产品有关)生产浸滤工序产生的含 Cr(VI)废渣, 是中国严格监管的工业固体危险废物<sup>[3]</sup>。中国从 1958 年开始生产铬盐, 目前年生产能力为 32.9 万 t, 占全球总产量的 21%, 每年排出铬渣约 45 万 t, 历年累积堆存量已超过 400 万 t。中国实施了“到 2013 年底淘汰高钙焙烧工艺、限制有钙焙烧工艺”的强制性政策, 这将大大消减新铬渣的产量, 但历史遗留铬渣仍然是很大的环境隐患。

## 1 铬元素基本性质

铬(Cr)在元素周期表中位于第四周期第 VIB

族, 属过渡金属元素, 在地壳中平均质量分数为 0.01%<sup>[4]</sup>, 是中国《重金属污染综合防治“十二五”规划》中 5 种重点防治的重金属污染物(Pb、Cd、Cr、Hg、As)之一。铬在自然界通常有两种稳定的价态, 即 Cr(III)和 Cr(VI)。Cr(VI)对动、植物和人体有毒性, 其强氧化性可引起对机体的腐蚀与破坏, 是一种致癌物质。Cr(III)在适量浓度范围内是一种人体必需的微量元素, 但过量 Cr(III)也有毒性<sup>[5]</sup>。一般认为 Cr(III)的毒性远低于 Cr(VI), 所以通常所谓解毒过程即将易溶、易迁移、高毒性的 Cr(VI)还原为难溶且不易迁移的毒性较小的 Cr(III)的过程。

Cr(VI)在水溶液中的主要形态为  $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , 在 pH>6.5 时以  $\text{CrO}_4^{2-}$  为主, 在 pH<6.5 时以  $\text{HCrO}_4^-$  为主, 在强酸性条件并存在高浓度 Cr(VI)时, 可形成  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ <sup>[6]</sup>。在天然水环境中, Cr(III)常以

\* 基金项目: 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(BS2009HZ023); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(kzcx2-yw-135); 山东省高等学校优秀青年教师国内访问学者项目。

$\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 等离子形式存在<sup>[7]</sup>, pH<4 时以  $\text{Cr}^{3+}$  为主, 在 pH>11.5 时以  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  为主;  $\text{Cr}(\text{III})$  以无定形  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀态存在, 溶解性较小 ( $K_{sp}=6.7\times 10^{-31}$ ), 是铬在土壤和沉积物中最稳定的存在形式; 当存在  $\text{Fe}^{3+}$  时, 则形成溶解度很小的  $(\text{FeCr})(\text{OH})_3$  固溶体, 这使得含铁物质成为一种对水、土壤以及铬渣  $\text{Cr}(\text{VI})$  很有效的解毒剂<sup>[2]</sup>。

## 2 铬渣的产生及其性质

### 2.1 铬渣的产生过程

铬渣, 即铬盐生产中排弃的废渣, 简称 COPR<sup>[8]</sup>。铬渣生产的原材料之一铬铁矿的化学成分为  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , 属等轴晶系的氧化物矿物, 具尖晶石型结构。由铬铁矿生产重铬酸钠(俗称红矾钠)的过程主要包括两个工序: 铬酸钠的制备; 铬酸钠转变为重铬酸钠。国内大多数生产厂家都采用过高钙焙烧工艺, 基本原理是以白云石、石灰石、铬渣为辅料, 将铬铁矿、纯碱在高温下氧化煅烧, 熟料经浸制得到铬酸钠碱性液, 同时得到滤渣即铬渣, 滤液再用硫酸在强酸性条件下将铬酸钠转变为重铬酸钠<sup>[3]</sup>。铬渣通常呈碱性 (pH=11~12)<sup>[9]</sup>, 考虑浸取成本, 通常浸出液质量分数低于 1% 即不再继续浸取, 故铬渣中仍含有大量游离  $\text{Cr}(\text{VI})$ 。

### 2.2 铬渣的化学组成与矿物组成

铬渣中主要化学组成为  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等<sup>[3, 10-11]</sup>, 因工艺和原料不同而有差异; 因堆存时间较长, 有的铬渣堆场还有生活垃圾或其他工业垃圾混入。铬渣中铬含量变化较大(见表 1), 与原料、工艺、铬渣堆存时间、采样层位等均有关系。随粒径增大铬渣中  $\text{Cr}(\text{VI})$  的含量有增大的趋势<sup>[12]</sup>, 原因在于原料在转窑高温作用下部分熔融并经翻滚形成颗粒较大的含铬盐团粒, 而在浸提流程并未再次将物料破碎, 浸提过程并未有效提取大颗粒中的  $\text{Cr}(\text{VI})$ 。

表 1 铬渣中铬含量

样品来源	Cr(总)含量/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Cr(VI)含量/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
Jersey City, New Jersey, USA <sup>[13]</sup>	27 100	5 200
Hudson Country, New Jersey, USA <sup>[14]</sup>	20 300~27 950	4 000~6 000
S.E.Glasgow, UK <sup>[15]</sup>	39 000	3 120~7 934
济南, 中国 <sup>[11]</sup>	62 000	4 726(WLC)
济南, 中国 <sup>[16]</sup>	43 200	15 900
包头, 中国 <sup>[17]</sup>	32 100	7 800
河南, 中国 <sup>[10]</sup>	381 222	10 700(可溶的)

铬渣可采用 X 射线粉晶衍射 (XRPD)、X 射线 (XAS)、X 射线荧光 (XRF) 或微区 X 射线荧光

( $\mu\text{XRF}$ )、能量色散 X 射线 (EDX)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、电子背景散射 (BSE) 等表征手段, 研究矿物相的种类、相对含量及关注元素的含量。铬渣矿物中包括了被其他物质包裹、未完全反应的物料铬矿石<sup>[12]</sup>, 转窑高温条件下形成的钙铁石、方镁石、斜硅钙石等, 还有在浸提和堆存风化条件下形成的方解石、文石、氢氧化镁石、钙矾石、水铝钙石、石榴石等。S. Hillier 等<sup>[18]</sup>采集了苏格兰格拉斯哥的铬渣样品并利用 XRPD、SEM、EDX、FT-IR 等表征方法分析了样品的矿物组成和微观形貌, 发现铬渣中含有钙铁石、铬铁矿、方镁石、石榴石等矿物和无定形物质, 其中无定形物、石榴石、钙铁石、方镁石相对含量较高(见表 2)。Cr(III) 主要以铬铁矿形式存在, 约占总铬的 60%~70%, 钙铁石也是 Cr(III) 的储存库, 约占总铬的 15%; 余下约占总铬 20%~25% 的是以 Cr(VI) 形式存在, 主要存在于石榴石、水铝钙石中, 钙矾石也是 Cr(VI) 的储存库, 但其存量较前二者少, 仅占总铬的 1%~3%。S. Hillier 等<sup>[19]</sup>通过实验证明, 苏格兰格拉斯哥地区和北美的铬渣中石榴石是 Cr(VI) 的主要储存库, 部分铬渣样品中高达 50% 的 Cr(VI) 负载在石榴石中。M. Chrysochoou 等<sup>[8]</sup>采用 XRF、XAS、XRD 联合分析方法研究了新泽西 SA7 区铬渣样品, 证明钙铝铬氧化物水合物 [ $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CrO}_4)\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ] 负载总 Cr(VI) 的 60%, 石榴石、水滑石可以通过离子置换的方式容留 Cr(VI)。 $\mu\text{XRD}$  研究发现有铬酸钙 ( $\text{CaCrO}_4$ ) 存在, 但通常情况下铬渣中该物质的含量因低于 XRD 检出限而不予表述。

表 2 铬渣矿物组成<sup>[18]</sup>

中文名称	化学式	质量分数/%
铬铁矿	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$	5.0~6.6
钙铁石	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	13.3~16.4
方镁石	$\text{MgO}$	3.9~9.2
斜硅钙石	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	<1.0
方解石	$\text{CaCO}_3$	2.1~6.2
文石	$\text{CaCO}_3$	0.7~1.2
氢氧化镁石	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	3.4~8.4
钙矾石	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$	0.6~2.5
水铝钙石	$\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4.3~5.8
石榴石	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20.5~27.5
石英	$\text{SiO}_2$	0.30~0.70
无定形物	含 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 等的玻璃态物质	29.4~34.0

铬渣湿法解毒主要目标是将渣中  $\text{Cr}(\text{VI})$  溶出回用或还原; 不能溶出的部分则解毒转化为一般废物进行处置。因此, 基于铬渣的矿物相的性质、组成和含量设计相应的解毒方法, 是解决铬渣解毒和处置过程所存难题的突破点。铬渣中发现的稳定矿物

相中,铬铁矿、钙铁石、石榴石、方镁石、水铝钙石、无定形物质等是铬渣中铬元素的主要储存库。事实上,铬渣中Cr(VI)还以铬酸钠、铬酸钙等物质形式存在。负载Cr(VI)的矿物中,铬酸钠虽然仅占2%~3%,但其溶解性较强,是铬渣造成急性铬污染的主要原因;铬酸钙约占1%,溶解性相对较小;其他矿物相尽管含量较高,但因其难溶,铬释放能力相对较弱。湿法解毒后铬渣会“返黄”,主要是由于铬酸钙等溶解度不高的铬负载体及被包裹的Cr(VI)缓慢释放造成,而不是源于Cr(III)的氧化<sup>[3]</sup>。因此,铬渣处理与处置过程中,宜最大限度地浸出Cr(VI)。

### 3 铬渣湿法解毒

铬渣的解毒方法分为干法解毒和湿法解毒。干法解毒是在高温还原性气氛下焙烧,将Cr(VI)还原成Cr(III),并存在玻璃体内达到解毒的目的,然后利用解毒渣制作玻璃着色剂等。干法解毒能够利用铬盐厂原有设备回转窑,规模大,还可将干法解毒当作铬渣综合利用的预处理方法;但干法解毒投资成本高,能耗大,解毒后易出现“返黄”问题。湿法解毒是将铬渣磨细浸解,酸溶性和水溶性的Cr(VI)在还原剂的作用下被还原成Cr(III)。中国早在20世纪60年代就开始了铬渣综合治理的研究工作,已形成的湿法解毒方法包括硫化钠湿法解毒、硫酸亚铁湿法解毒、浸提交换法、碳酸-碳酸盐体系浸提法、无钙铬渣湿法解毒、微生物解毒技术等,通常包括浸出、解毒、浸出液和残渣的后处理等几个过程<sup>[20-21]</sup>。

#### 3.1 浸出

铬渣中的铬以两种价态、多种物相形态存在,决定了铬渣中的铬无法完全浸出。秦利玲等<sup>[22]</sup>通过实验验证了这一点。但在适当条件下铬渣中六价铬的浸出过程可以被强化。比如,在遇水或酸性物质的条件下,铬渣中的各种矿物会发生溶解或水解过程<sup>[3]</sup>,其中石榴石、钙矾石虽然是负载六价铬的主要矿物,但因难溶而铬释放速度很慢。因此,在设计铬渣湿法解毒方法的时候,采用可溶性碳酸盐进行碱解就成为相对较好的强化浸出过程的方法。

以铬酸钙为例,将铬酸钙转化为更难溶的碳酸钙和易溶的铬酸钠,从而提高六价铬的溶出能力,如硫化钠解毒法、碳酸-碳酸盐体系浸提法均涉及碱解过程。这种方法的溶解沉淀平衡见式(1):



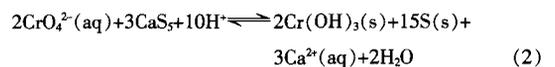
该体系常温下自发进行,平衡常数为:

$$K = K_{\text{sp}}(\text{CaCrO}_4) / K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 0.021 \text{ 1} / (3.36 \times 10^{-9}) = 6.28 \times 10^{(23)}$$

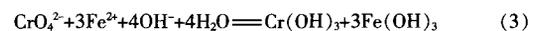
升高温度有利于增大CaCrO<sub>4</sub>溶解度和溶解速率<sup>[24]</sup>。体系在中性至碱性条件下利于碳酸根离子的稳定存在,增加碳酸根的浓度有利于该平衡向生成碳酸钙沉淀的方向进行,从而强化铬酸钙中六价铬的溶出。由于CO<sub>2</sub>是来源较广副产物,也被用于强化铬酸钙中六价铬的浸出(如溶解浸提交换法)。

#### 3.2 解毒

将Cr(VI)转变为Cr(III)的过程通常被称作解毒过程,可作为还原剂的物质有很多,如硫化钠、多硫化钙、焦亚硫酸钠、硫酸亚铁、有机质等。最常采用的物质主要是硫化物和硫酸亚铁。以多硫化钙为例,铬酸盐与硫化物反应[式(2)],生成难溶的氢氧化铬沉淀,从而达到解毒的目的。多硫化钙较廉价,但铬渣本身酸中和能力就很强,该反应过程耗用大量酸,无疑增加了其处理成本,此法仍需要进一步改进。



铬渣及其水浸出液通常呈碱性。在碱性介质中,CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cr(OH)<sub>3</sub>(s)电对的标准电极电势(-0.13 V)与Fe(OH)<sub>3</sub>(s)/Fe(OH)<sub>2</sub>(s)电对的标准电极电势(-0.56 V)相差较大<sup>[25]</sup>,即使在碱性条件下亚铁盐仍可将Cr(VI)还原。由于离子半径相近(Cr为0.125 nm, Fe为0.124 nm),铬离子很容易取代铁离子,故以硫酸亚铁为还原剂,在弱酸性及碱性条件下(pH=5~10),亚铁离子均可将Cr(VI)还原,形成难溶氢氧化铬沉淀(K<sub>sp</sub>=6.7×10<sup>-31</sup>)或铬铁固溶体<sup>[6]</sup>,并大大降低水中残余六价铬的浓度,可低于美国饮用水水质标准(0.1 mg/L),该反应如式(3)和式(4)所示:

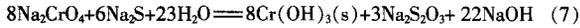
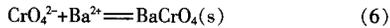
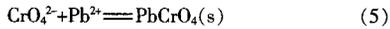


由于铬渣中六价铬含量较高,稳定化处理时硫酸亚铁加入量较大,生成的渣量也很大,不但加大了处理费用,而且也不利于具体操作。

#### 3.3 浸出液的处理和利用

无论利用碱浸提、水浸提还是酸浸提,浸出液中六价铬的含量都很高,通常以CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>形式存在,但浸出液中同时存在其他矿物相水化形成的镁、钙、铁、铝等阳离子和其他杂质阴离子以及胶态物质。针对这些现象或问题,形成了多种不同的浸出液处理和利用方式。如,有的方法利用铬酸铅或铬酸钡的溶解度很小的原理<sup>[23,25]</sup>,回收利用六价铬以制备铬黄[式(5)和式(6)]。基于Cr(OH)<sub>3</sub>溶解度极低而利用硫

化钠将游离六价铬还原并沉淀分离 [式(7)]。



在实际操作过程中,因浸出液中存在的大量杂质离子和胶态物质,使得沉淀过程非常困难;而铬化合物的分离纯化则显著提高了处理成本,因而限制了上述回用方法的大规模应用。因此,基于氢氧化铬( $K_{\text{sp}}=6.7 \times 10^{-31}$ )或铬铁固溶体溶解度极低的原理,加入硫酸亚铁进行还原沉淀,成为一种不得已被采用的处理方式。

## 4 讨论

传统湿法解毒处理方法主要基于浸出后以化学还原及分离回用的思路,将 Cr(VI) 分离或转化为 Cr(III), 以达到解毒目的。但即使所投加的还原剂量大大超过理论化学计量, 解毒残渣中仍会残留一定量 Cr(VI)。除了还原剂分布不均导致局部反应不完全外, 因负载 Cr(VI) 矿物被其他物质所包裹导致传质阻力较大, 还原剂不能与负载在铬渣矿物相中的 Cr(VI) 充分接触, 短时间内难以浸出。因此, 破坏这种结构、减小传质阻力将是铬渣解毒的一个关键。自然条件下, 铬渣中部分矿物相具有水化能力而且水化后具有膨胀特性。在水和二氧化碳作用下, 原铬渣含有的烧结块在空气中或在水溶液中缓慢地变为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、碱式碳酸镁、方镁石、硅酸钙和铁铝酸钙均逐渐消化, 以硅酸钙消化最快, 铁铝酸钙次之, 方镁石最慢。方镁石消化时伴随体积增大 50%<sup>[26]</sup>; 水化过程所伴随的体积膨胀过程可以形成应力破坏作用, 从而导致包裹体的破裂, 使内部 Cr(VI) 渐渐地暴露出来。基于这一机理强化膨胀破裂过程, 有望成为解决传质问题的一种有效方法。

即便如此, 在工业规模处理铬渣的情况下, Cr(VI) 仍然不可能完全溶出, 对残渣进行解毒和固化处理, 阻止其进一步释放是一种有效的补充措施。因此, 铬渣湿法解毒采取这样一种策略是有效的, 即最大限度强化铬酸钠、铬酸钙、铬铝酸钙、碱式铬酸铁所负载的 Cr(VI) 浸出过程; 浸出液中 Cr(VI) 进行回收利用以减少还原剂的用量和渣的产量; 浸出后的残渣中难溶、难释放的 Cr(VI) 可进行解毒和固化处理使其成为一般废物而被处置。

## 5 展望

铬渣的基本性质决定于铬渣化学组成和矿物组

成, 湿法解毒所存在的问题由此也可以得以解释。分析了铬元素的性质并从铬渣矿物组成角度总结和分析了铬渣的性质, 讨论了铬渣湿法解毒处理与处置所存在的问题, 并基于此提出了一些解决问题的思路。然而, 铬渣作为中国严格监管的危险工业固体废物, 已经对人类生存环境形成了严重威胁, 大量历史遗留铬渣仍然是很大的环境隐患。铬渣及堆场污染综合治理工作中存在的问题不止于此, 相关研究工作任重而道远, 期待更多的环境工作者更深入地投入到相关研究和实践中。

致谢: 本文得到环境地球化学国家重点实验室肖唐付研究员的指导和帮助, 在此表示衷心感谢。

### 参考文献:

- [1] Burke T, Fagliano J, Goldoft M, et al. Chromite ore processing residue in Hudson County, New Jersey [J]. *Environ. Health Perspect.*, 1991, 92: 131-137.
- [2] Dermatas D, Bonaparte R, Chrysochoou M, et al. Chromite ore processing residue (COPR): Hazardous contaminated soil or solid waste [J]. *Contaminated Sediments: Evaluation and Remediation Techniques*, 2006, 1482: 145-154.
- [3] 纪柱. 铬渣治理工程实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [4] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1964, 28 (8): 1273-1285.
- [5] Shanker A K, Venkateswarlu B. Chromium: environmental pollution, health effects and mode of action [M] // Jerome O N. *Encyclopedia of Environmental Health*. Burlington: Elsevier, 2011: 650-659.
- [6] Rai D, Eary L E, Zachara J M. Environmental chemistry of chromium [J]. *Science of the Total Environment*, 1989, 86 (1/2): 15-23.
- [7] Unceta N, Seby F, Malherbe J, et al. Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, 397 (3): 1097-1111.
- [8] Chrysochoou M, Fakra S C, Marcus M A, et al. Microstructural analyses of Cr(VI) speciation in chromite ore processing residue (COPR) [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43 (14): 5461-5466.
- [9] Whittleston R A, Stewart D I, Mortimer R J, et al. Chromate reduction in Fe(II)-containing soil affected by hyperalkaline leachate from chromite ore processing residue [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2011, 194: 15-23.
- [10] Wang Tianguai, He Menglin, Pan Qian. A new method for the treatment of chromite ore processing residues [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 149 (2): 440-444.
- [11] Zhang D, He S, Dai L, et al. Impact of pyrolysis process on the chromium behavior of COPR [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 172 (2/3): 1597-1601.
- [12] Tinjum J M, Benson C H, Edil T B. Mobilization of Cr(VI) from chromite ore processing residue through acid treatment [J]. *Sci. Total Environ.*, 2008, 391 (1): 13-25. (下转第 53 页)

pH 应高于金属离子完全水解形成难溶氢氧化物要求的pH。符合这种条件的金属离子有  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$ 。当用石灰石矿粉处理这两种酸性废水时, 会极大地节约处理成本。

#### 参考文献:

- [1] 崔志激, 何为庆. 工业废水处理[M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [2] 康立娟, 申凤善. 分析化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- [3] Morin K A, Hutt N M. Relocation of net-acid-generating waste to improve post-mining water chemistry[J]. *Waste Management*, 2001, 21(2): 185-190.
- [4] 晋笑伟. 高浓度铝离子酸碱废液的分析与处理[J]. 有色金属设计, 2006, 33(4): 65-67.
- [5] 周刚. 铝基 PS 版生产废液的处理[J]. 有色金属加工, 2008, 37(5): 54-56.
- [6] 晋日亚, 胡双启, 顾秋敏. 铝工业废水处理及其资源化技术研究[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(4): 519-522.
- [7] 罗溪梅, 童雄. 工业酸性废水的处理及应用[J]. 矿冶, 2009, 18(4): 87-91.
- [8] 徐洪斌, 马骁威, 刘小利. 石灰乳中和/曝气沉淀工艺处理钛白粉酸性废水[J]. 中国给水排水, 2009, 25(20): 55-57.
- [9] 曾睿, 刘新斌. 酸性含铝废水处理工程实例[J]. 中国给水排水, 2009, 25(6): 64-65.
- [10] 边德军, 任庆凯, 田曦, 等. 有色金属冶炼含砷铁酸性废水处理工艺设计方案[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(5): 151-153.
- [11] 王帆. 矿山酸性废水治理试验研究[J]. 现代矿业, 2010(8): 121-122.
- [12] 庄明龙. 硫化沉淀—石灰中和工艺处理矿山酸性废水[J]. 化工环保, 2011, 31(1): 53-56.
- [13] 杨晓松, 邵立南. 有色金属矿山酸性废水处理技术发展趋势[J]. 有色金属, 2011, 63(1): 114-117.
- [14] 胡文, 康提, 陈守应, 等. 石灰中和沉淀法处理煤矿酸性废水的工程应用[J]. 环保科技, 2011, 17(4): 46-48.
- [15] 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册(第一分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [13] Wazne M, Jagupilla S C, Moon D H, et al. Assessment of calcium polysulfide for the remediation of hexavalent chromium in chromite ore processing residue (COPR)[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 143(3): 620-628.
- [14] Moon D H, Wazne M, Dermatas D, et al. Long-term treatment issues with chromite ore processing residue (COPR):  $\text{Cr}^{6+}$  reduction and heave[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 143(3): 629-635.
- [15] Graham M C, Farmer J G, Anderson P, et al. Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue[J]. *Sci. Total Environ.*, 2006, 364(1/2/3): 32-44.
- [16] Du Jingjing, Lu Jinsuo, Wu Qiong, et al. Reduction and immobilization of chromate in chromite ore processing residue with nanoscale zero-valent iron[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2012, 215/216: 152-158.
- [17] 景学森. 铬渣中铬(VI)浸出特性及酸溶湿法解毒工艺研究[D]. 陕西: 西北农林科技大学, 2007.
- [18] 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]. *Sci. Total Environ.*, 2003, 308(1/2/3): 195-210.
- [19] Hillier S, Lumsdon D G, Brydson R, et al. Hydrogarnet: a host phase for  $\text{Cr(VI)}$  in chromite ore processing residue (COPR) and other high pH wastes[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(6): 1921-1927.
- [20] Moon D H, Wazne M, Jagupilla S C, et al. Particle size and pH effects on remediation of chromite ore processing residue using calcium polysulfide ( $\text{CaS}_2$ )[J]. *Sci. Total Environ.*, 2008, 399(1/2/3): 2-10.
- [21] 肖凯. 铬渣的矿物属性框架及其化学处理方法[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [22] 秦利玲, 李强, 王天贵. 铬渣中六价铬浸出方法对比实验研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(2): 51-52.
- [23] Stephen H, Stephen T. Solubilities of inorganic and organic compounds[M]. New York: Macmillan, 1963.
- [24] 王天贵, 李佐虎. 铬酸钙溶解动力学研究及溶解度测定[J]. 化学工程, 2005(6): 48-50.
- [25] Lide D R. Handbook of chemistry and physics[M]. Cambridge: CRC Press, 1998.
- [26] 潘金芳, 冯晓西, 张大年. 化工铬渣中铬的存在形态研究[J]. 上海环境科学, 1996(3): 15-17.

收稿日期: 2012-10-17

作者简介: 周广柱(1974—), 副教授, 博士后, 主要从事环境地球化学和环境污染防治研究, 已发表论文 50 余篇。

联系方式: zhousdust@163.com

(上接第 8 页)