

硫酸和硫酸铝对钡渣的无害化影响

陈雁冰, 龙召凤, 李仕玉, 曾庆果, 王海峰, 王家伟

(贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 钡渣在《国家危险废物名录》的编号为 HW47, 目前仍以堆放为主, 对环境造成了极大污染。针对此问题, 研究了硫酸和硫酸铝对钡渣的无害化处理, 考查了过量系数、水量和反应时间等因素对钡渣无害化效果的影响。研究表明: 对 100 g 钡渣而言, 当硫酸铝过量系数为 1.5, 水量为 25 mL, 反应时间为 1.5 h 时, 无害化后钡渣浸出毒性测定的 Ba^{2+} 浓度为 93.75 mg/L, Ba^{2+} 去除率为 88.97%; 当硫酸铝过量系数为 2.0, 水量为 25 mL, 反应时间为 2 h 时, 无害化后钡渣浸出毒性测定的 Ba^{2+} 浓度为 92.30 mg/L, Ba^{2+} 去除率为 89.14%, 均能达到 GB 5085.3-2007 对钡离子的毒性鉴别标准限值。相同条件下, 硫酸铝的处理效果比硫酸的好, 无害化剂的 pH 值越低, 钡渣的无害化效果越差。

关键词: 钡渣; 硫酸; 硫酸铝; 无害化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.007

中图分类号: TD989;X753 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 05-0037-05

我国钡工业生产基本上采用碳化还原法生产工艺, 首先将重晶石与无烟煤按比例破碎混合后, 在 1200℃ 高温还原焙烧制得硫化钡, 用热水浸取制得硫化钡溶液^[1], 然后再添加不同的酸, 制备获得各种钡盐, 如添加硫酸即可制得硫酸钡, 通二氧化碳即可获得碳酸钡, 加硝酸即可获得硝酸钡, 浸出后所剩余的残渣是一种危险废弃物, 钡渣中主要含酸溶性钡和水溶性钡, 特别是黑钡渣中的钡离子含量较高, 钡离子浸出后对环境污染大, 对土壤直接产生毒害作用^[2], 在《国家危险废物名录》的编号为 HW47。贵州是全国乃至世界最主要的钡盐生产基地, 有碳酸钡年生产能力 50~70 万 t, 年排放钡渣 120 万 t 左右, 占贵州省危险废物总量的 30%^[3]。因此, 对钡渣无害化的处理已迫在眉睫。

目前国内对钡渣处理的研究主要有以下几个方面: 利用其碱性来处理煤矿的酸化废水^[4]、用于建材的水泥添加剂^[5]、制备免烧砖方面^[6], 也有部分研究将钡渣与胶凝材料和山砂混合后经过振压成型和养护, 制备混凝土实心砖^[7-8], 还有研究对

钡渣采用硫酸法去除, 降低钡渣中游离的钡离子含量, 减少对环境的危害。从上述文献看, 钡渣进入建材后是否会带来二次污染, 仍是一个问题^[9], 且钡渣的转运过程属于违法行为, 因此在钡渣综合利用之前将其中的钡离子无害化是必须首要考虑的。前期以贵州某钡生产企业的钡渣为研究对象, 团队初步探索了各种硫酸盐如硫酸钠^[10]、硫酸镁、硫酸、硫酸铁和硫酸亚铁等含硫酸根的物质对其中钡进行无害化, 其效果不尽相同。本文拟开展硫酸铝和硫酸对钡渣中钡离子无害化效果的影响研究, 为后续研究提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料取自贵州铜仁某钡盐厂, 取样钡渣含水约为 27%。实验时将其磨细, 使其粒径 -0.18 mm 95%。钡渣化学成分分析见表 1, 主要化学成分为硫酸钡、碳酸钡和二氧化硅, 其含量分别为 23.95%、37.93% 和 25.12%, 由于生产的特

收稿日期: 2020-09-04

基金项目: 国家自然科学基金 (51764006、51864012); 贵州省计划项目 (黔科合平台人才 [2017]5788 号, 黔科合基础 [2019]1411); 贵州省大学生创新创业训练计划项目 (2018520044)

作者简介: 陈雁冰 (1995-), 女, 学生。

通信作者: 王家伟 (1980-), 男, 博士, 教授, 从事冶金工程的新工艺及固废综合处理。

殊性,生产过程没有搅拌,因此在渣中存在未反应完全的 BaS,其含量为 1.32%,致使钡渣中存在可溶钡。物相分析见图 1, XRD 结果表征了钡渣中主要物相为 BaCO₃、BaSO₄、SiO₂ 和 BaAl₂-Si₂O₈ 等,其中 BaCO₃ 来源于回转窑反应过程中、熟料浸取前放置时与 CO₂ 反应导致, BaSO₄ 来源于未反应分解的重晶石,其中的硅以硅铝酸钡和二氧化硅的形态存在,来源于脉石成分。

表 1 钡渣的主要化学成分/%
Table 1 Main chemical components of barium slag

BaSO ₄	BaCO ₃	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	BaS	CaO	Na ₂ O
23.95	37.93	25.12	2.71	5.83	1.32	0.44	0.34

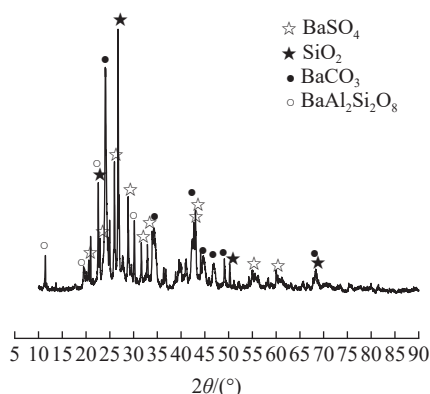


图 1 钡渣的 XRD 分析
Fig.1 XRD analysis of barium slag

对所取钡渣试样进行电镜扫描结果见图 2, 进行能谱分析结果见表 2。由图 2 可见, 钡渣呈块状和微米级的颗粒状, 由表 2 可知, 钡元素含量高

表 3 常温常压下几种钡盐的溶解度

Table 3 Solubility of several barium salts at room temperature and pressure

名称	碳酸钡	硅酸钡	铬酸钡	草酸钡	硫酸钡	亚铁氰化钡
溶解度/(g·100 cm ⁻³)	1.409×10 ⁻³	2.586×10 ⁻⁹	2.775×10 ⁻⁴	3×10 ⁻³	2.448×10 ⁻⁴	9.732×10 ⁻³

从药剂成本和环境保护的角度考虑,硫酸盐与钡渣中的 Ba²⁺反应生成硫酸钡沉淀,从而实现 Ba²⁺的固化,解决钡渣的无害化,是比较合理的。因此论文就硫酸铝和硫酸两种在水溶液中离解出硫酸根的物质作为无害化添加剂,考查其对钡渣无害化处理的效果。

1.3 实验条件及过程

以 100 g 钡渣为实验对象进行单因素探究,获得钡离子无害化效果较佳的条件。考虑到工业化应用,实验在室温下进行,拟考查反应时间(1 h、1.5 h、2 h、2.5 h、3 h)、添加剂过量系数

达 86.81%,其他含有少量碳和硅。

将钡渣试样通过硝酸-硫酸水平震荡法进行毒性鉴定,所测得 Ba²⁺浓度为 850 mg/L,存在形态为硫化钡,严重超过 GB 5085.3 危险废物鉴别标准限值(100 mg/L),对环境存在巨大危害。

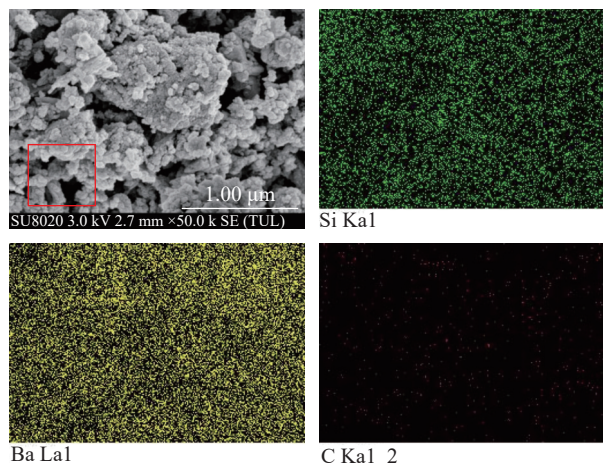


图 2 钡渣 SEM 及面扫描照片

Fig.2 SEM and surface scanning photos of barium slag

表 2 钡渣能谱分析成分/%

Table 2 Surface scanning results of barium slag

C	Si	Ba	合计
0.44	2.75	86.81	100.00

无害化添加剂硫酸铝为分析纯试剂,硫酸取自贵州某冶金企业。

1.2 实验原理

根据维基百科溶解度数据^[1],可知几种钡盐的溶解度见表 3。

(以 SO₄²⁻与 Ba²⁺的理论反应量的 1 倍、1.25 倍、1.5 倍、1.75 倍、2 倍)、水量(15 mL、20 mL、25 mL、30 mL、35 mL)。实验过程如下:

(1) 称量钡渣 100 g 装入已装有 20 颗玻璃珠的圆柱形塑料筒中。

(2) 称取相应无害化剂和一定量自来水于 50 mL 烧杯中进行溶解,直至药剂溶解完全。

(3) 将溶解后的无害化剂分别装入五个塑料瓶中,并把瓶盖盖好,在瓶盖中央开 1 个针眼大小的小孔,避免气体膨胀。

(4) 然后将塑料筒放在三辊四筒智能棒磨机

上进行滚动搅拌。

(5) 待反应时间完毕后，将钡渣取出后根据(HJ/T 299-2007)进行钡离子的毒性浸出鉴别。

(6) 最后用硫酸钡重量法分析其中的 Ba^{2+} 含量，计算钡离子的去除率、判断钡渣的无害化效果。

1.4 钡渣无害化效果评价

钡渣处理的无害化效果通过钡离子的去除率进行表征，去除率计算公式见式(1)。去除率越高，则无害化效果越好，反之亦然。

$$w = \frac{b}{a} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

w ——钡离子的去除效率，%；

a ——为原始钡渣进行钡离子浸出毒性测定的钡离子含量，850 mg/L；

b ——无害化后的钡渣进行钡离子浸出毒性测定的钡离子含量。

2 结果与讨论

2.1 添加剂过量系数对无害化效果的影响

当反应时间为 2 h、水的加入量 25 mL 的条件下，以硫酸和硫酸铝作为无害化药剂，研究过量系数分别为 1、1.25、1.5、1.75、2 时钡渣的无害化效果，其结果见图 3，钡离子的去除率见图 4。

从图 3、4 可以看出，当硫酸和硫酸铝作为无害化剂时，随着过量系数增加，无害化后钡离子的浸出毒性均逐渐降低，钡离子的去除率逐渐增加，当过量系数从 1.0 到 1.5 时，钡离子浓度急剧下降，钡的去除率增加幅度大。当硫酸作为无害化剂时，过量系数为 2.0 时，处理后钡渣的毒性浸出 Ba^{2+} 为 92.30 mg/L，当硫酸铝作为无害化剂时，过量系数为 1.5 时，处理后钡渣的毒性浸出 Ba^{2+} 为 85.48 mg/L，满足 GB 5085.3 危险废物鉴别标准限值 (100 mg/L)。从上述结果还可看出，在相同硫酸根的情况下，硫酸铝比硫酸的处理效果好，且耗量低，这可能源于二者的 pH 值区别，硫酸铝溶液的 pH 值为 3~4，硫酸的 pH 值低于 1，而钡渣的 pH 值为 11~12，属于强碱性渣，当硫酸与钡渣接触时，二者发生快速中和反应，渣中的碳酸钡也可能与硫酸发生反应，从而增加硫酸耗量。

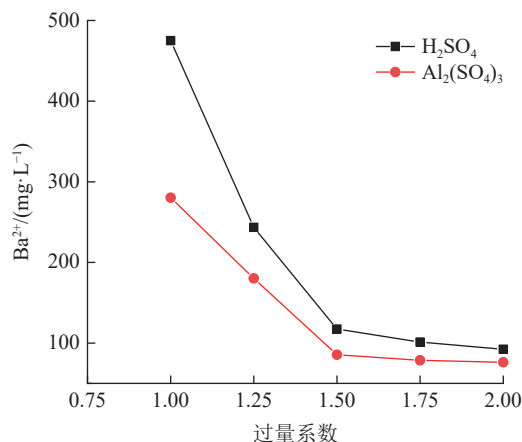


图3 过量系数对无害化效果的影响

Fig.3 Effect of excess coefficient on harmless effect

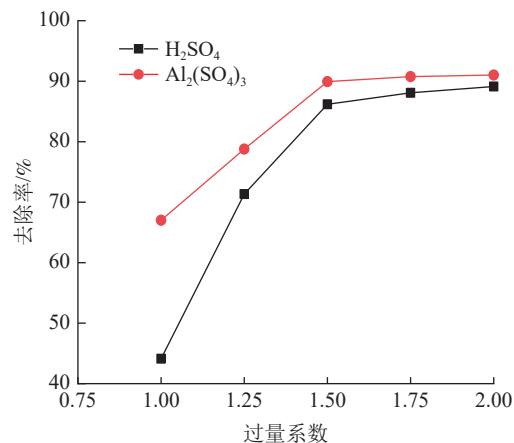


图4 过量系数对 Ba^{2+} 去除率的影响

Fig.4 Effect of excess coefficient on Ba^{2+} removal rate

2.2 水量对渣无害化的影响

控制反应时间为 2 h、硫酸和硫酸铝无害化剂的过量系数均为 1.5，水量分别为 15 mL、20 mL、25 mL、30 mL 和 35 mL 时，研究其对钡渣的无害化效果影响，钡离子浓度及去除率见图 5、6。

由图 5、6 可以看出，随着水量增加，两种无害化剂对钡渣的处理效果均逐渐变好，水量达到一定量后，处理效果变化趋缓。当水量大于 25 mL 后硫酸铝处理后的渣浸出毒性达标，当水量大于 30 mL 后硫酸处理后的渣浸出毒性达标。这是由于水量增加后，无害化剂与钡渣的接触机会增加，反应效果变好。从图 5、6 中同样可看出，相同水量情况下，硫酸的处理效果没有硫酸铝的好，这与上述讨论基本一致，pH 值的不同是原因之一，同时，硫酸铝含 18 个结晶水，溶解后其硫

酸根浓度相对而言较稀些, 因此其与钡渣的反应速度较均匀, 硫酸根的贫化现象弱得多, 因此硫酸铝的无害化效果更好。

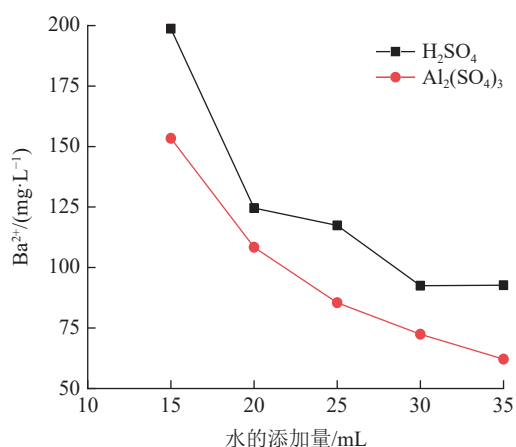


图5 水量对无害化效果的影响

Fig.5 Effect of water quantity on harmless effect

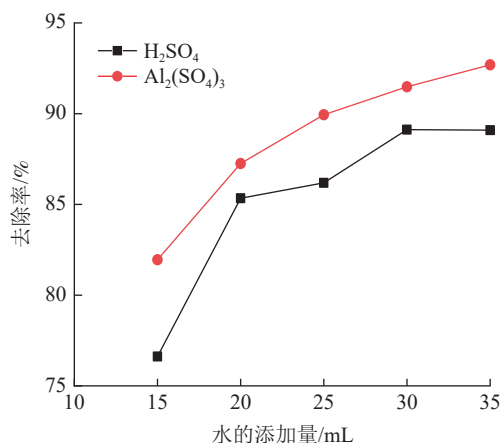


图6 水量对 Ba²⁺去除率的影响

Fig.6 Effect of water quantity on Ba²⁺ removal rate

2.3 反应时间对钡渣无害化的影响

当水量为 25 mL、添加剂过量系数为 1.5, 反应时间分别为 1 h、1.5 h、2 h、2.5 h 和 3 h 时, 硫酸和硫酸铝对钡渣的无害化效果影响见图 7、8。

由图 7、8 得出, 随着反应时间的增加, 硫酸和硫酸铝对钡渣的无害化效果均逐渐增加, 2 h 前处理效果明显, 2 h 后基本处于平衡。当反应时间为 1.5 h 硫酸铝处理后的钡渣浸出毒性鉴别 Ba²⁺为 93.75 mg/L, 当反应时间为 2.5 h 时硫酸处理后的钡渣浸出毒性鉴别 Ba²⁺为 94.56 mg/L。二者均可达到排放标准, 但硫酸的处理效果稍差些, 处理 3 h 后, 硫酸铝处理的钡渣浸出毒性 Ba²⁺为 78.24 mg/L, 而硫酸处理的为 94.32 mg/L, 原因同上。

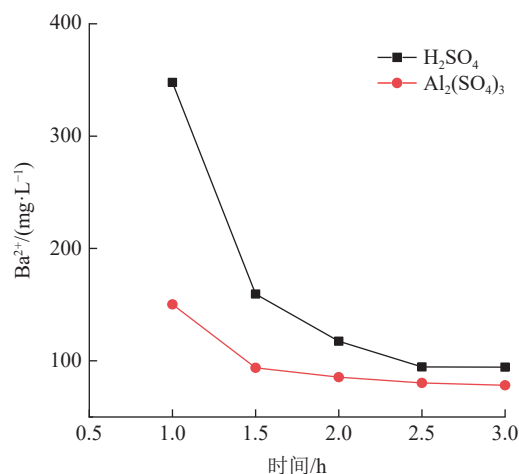


图7 反应时间对无害化效果的影响

Fig.7 Effect of reaction time on harmless effect

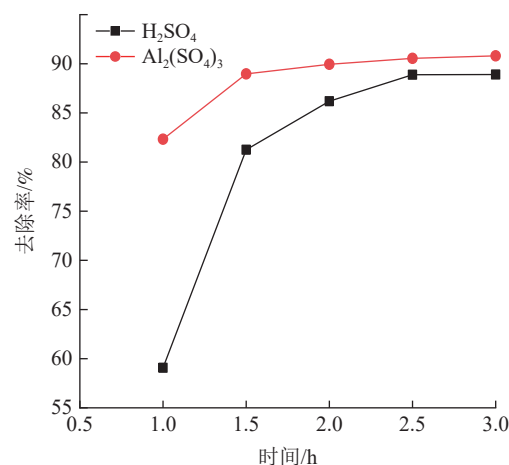


图8 反应时间对 Ba²⁺去除率的影响

Fig.8 Effect of reaction time on Ba²⁺ removal rate

3 结 论

(1) 就两种无害化剂而言, 随着添加剂过量系数、水量和反应时间的增加, 无害化后钡离子的浸出毒性逐渐降低, 钡离子的去除率逐渐增加。

(2) 对 100 g 钡渣而言, 当硫酸铝过量系数为 1.5, 水量为 25 mL, 反应时间为 1.5 h 时, 无害化后钡渣浸出毒性测定的钡离子浓度为 93.75 mg/L, Ba²⁺去除率为 88.97%; 当硫酸铝过量系数为 2.0, 水为 25 mL, 反应时间为 2 h 时, 无害化后钡渣的浸出毒性测定的钡离子浓度为 92.30 mg/L, Ba²⁺去除率为 89.14%, 均能达到了 GB 5085.3-2007 对钡离子的毒性鉴别标准限值。

(3) 相同条件下, 硫酸的处理效果不如硫酸铝的处理效果, 这可能与二者 pH 值有很大关系,

后续将针对此问题开展研究。

参考文献：

- [1] 温占玺. 利用含钡废渣制取氯化钡和硫酸钡[J]. 化工之友, 2001(4):38-39.
WEN Z X. Using barium-containing waste residue to produce barium chloride and barium sulfate[J]. Friend of Chemical Industry, 2001(4):38-39.
- [2] 刘攀. 钡渣理化性质分析表征及其资源化利用[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015.
LIU P. Analysis and characterization of the physical and chemical properties of barium slag and its resource utilization [D]. Guiyang: Guizhou University, 2015.
- [3] 甘四洋, 陈彦翠, 贾韶辉, 等. 工业固体废弃物钡渣的资源化综合利用研究[J]. 建材发展导向, 2015, 13(4):36-38.
GAN S Y, CHEN Y C, JIA S H, et al. Research on the comprehensive utilization of industrial solid waste barium slag[J]. Development Orientation of Building Materials, 2015, 13(4):36-38.
- [4] 丁建础, 姚珺. 利用钡渣处理煤矿酸性废水的试验研究[J]. 矿业安全与环保, 2005(3):15-16+21.
DING J C, YAO J. Experimental study on the treatment of coal mine acid wastewater by barium slag[J]. Mining Safety and Environmental Protection, 2005(3):15-16+21.
- [5] 潘悝. 水泥生产中的钡渣利用[J]. 山东工业技术, 2018, 273(19):51.
- PAN K. Utilization of barium slag in cement production[J]. Shandong Industrial Technology, 2018, 273(19):51.
- [6] 刘立柱, 贾韶辉, 王勇, 等. 钡渣在建材产品中的应用及其

重金属固化效果研究[J]. 砖瓦, 2017(5):25-27.

LIU L Z, JIA S H, WANG Y, et al. Application of barium slag in building materials and its heavy metal solidification effect[J]. Brick and Tile, 2017(5):25-27.

[7] 潘成昭, 吴雪柳. 钡渣在水泥混凝土面层中的应用研究[J]. 山西建筑, 2017(20):147-149.

PAN C Z, WU X L. Research on the application of barium slag in cement concrete surface course[J]. Shanxi Architecture, 2017(20):147-149.

[8] 张杨, 李远勋, 刘少友, 等. 烧结温度对钡渣陶瓷砖结构和力学性能的影响[J]. 非金属矿, 2017, 40(4):40-43.

ZHANG Y, LI Y X, LIU S Y, et al. Influence of sintering temperature on the structure and mechanical properties of barium slag ceramic tiles[J]. Non-metallic Minerals, 2017, 40(4):40-43.

[9] 荆小兵. 钡盐生产废渣处理技术研究[J]. 盐业与化工, 2013, 42(12):28-29.

JING X B. Research on waste residue treatment technology of barium salt production[J]. Salt Industry and Chemical Industry, 2013, 42(12):28-29.

[10] 王海峰, 陈雁冰, 龙召凤, 等. 硫酸钠对钡渣的无害化效果研究[J]. 广州化工, 2020, 48(4):27-29+32.

WANG H F, CHEN Y B, LONG Z F, et al. Research on the harmless effect of sodium sulfate on barium slag[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(4):27-29+32.

[11] 维基百科溶解度表, <https://wenku.baidu.com/view/0e2d431f10a6f524ccb85cb.html>.

Wikipedia solubility table, <https://wenku.baidu.com/view/0e2d431f10a6f524ccb85cb.html>.

Harmless Effect of Sulfuric Acid and Aluminum Sulfate on Barium Slag

Chen Yanbing, Long Zhaofeng, Li Shiyu, Zeng Qingguo, Wang Haifeng, Wang Jiawei
(College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang, Guizhou, China)

Abstract: Barium slag is numbered HW47 in the national hazardous waste list. At present, it is still mainly stacked, causing great environmental pollution. Aiming at this problem, the harmlessness of barium slag by sulfuric acid and aluminum sulfate was studied. The effects of excess coefficient, water amount and reaction time on the harmless effect of barium slag were investigated. The results show that, for 100 g barium slag, when the excess coefficient of aluminum sulfate was 1.5, the water volume was 25 ml, and the reaction time was 1.5 h, the concentration of Ba^{2+} was 93.75 mg/L and the removal rate of Ba^{2+} was 88.97%. When the excess coefficient of sulfuric acid was 2.0, the water volume was 25 mL, and the reaction time was 2 h, the concentration of Ba^{2+} was 92.30 mg/L and the removal rate of Ba^{2+} was 89.14%. Both of them could reach the limit of the toxicity identification standard for barium ion in GB 5085.3-2007. Under the same conditions, the treatment effect of aluminum sulfate was better than that of sulfuric acid, and the lower pH value of harmless agent was, the worse the harmless effect of barium slag was.

Keywords: Barium slag; Sulfuric acid; Aluminum sulfate; Harmless