

熟料中水溶性铬 (VI) 形成机理及除铬试验研究

尤文军 马少华 乔长坤

陕西北元集团水泥有限公司 陕西 神木 710055

摘要: 水溶性铬 (VI) 目前已作为水泥产品的一项重要质量指标进行管控, 为更高效的控制水泥水溶性铬 (VI), 通过对水泥中水溶性铬 (VI) 的来源进溯源, 发现水泥中的水溶性铬 (VI) 主要由熟料带入, 因此对熟料中水溶性铬 (VI) 的形成机理进行探索, 并设计了相关试验进行研究, 寻找降低熟料中水溶性铬 (VI) 的有效途径。

关键词: 水泥熟料; 水溶性铬 (VI); 反应机理; 除铬试验

引言

铬是一种银白色的金属, 一般以氧化态的形式存在, 三价铬和六价铬是其在自然界中常见的存在形式。三价铬对人体无害, 而六价铬是有毒的, 易通过食物, 饮水, 皮肤接触等方式积聚在肝、肾和内分泌腺中。可严重损伤人体的皮肤、呼吸道、消化道和粘膜, 严重者可引起溃疡, 已被国际癌症研究机构确认是一种致癌物质。为保障人民生命健康安全, 国家发布了《水泥中水溶性铬 (VI) 的限量及测定方法》(GB31893-2015) 并于2016年10月1日起正式实施, 该标准对水泥中水溶性铬 (VI) 的含量做出限制。目前行业内各企业对水溶性铬

(VI) 含量进行了严格的管控, 从近年来全国水泥水溶性铬 (VI) 检测分析报告可知, 水泥中水溶性铬 (VI) 含量呈逐年降低趋势, 但相比欧洲国家控制指标, 仍有不小的差距。因此有必要对水溶性铬 (VI) 的形成机理进行探索, 研究除铬途径^[1]。

1 水泥中水溶性铬 (VI) 的来源

水泥配料主要有熟料和各类混合材以及脱硫石膏, 目前相关研究资料表明水泥中水溶性铬 (VI) 主要来自熟料。通过对某水泥企业6个月的出窑熟料水溶性铬 (VI) 和出磨水泥水溶性铬 (VI) 持续跟踪, 充分说明水泥中水溶性铬 (VI) 主要由熟料带入。

表1 水溶性铬 (VI) 统计表

	4月	5月	6月	7月	8月	9月
熟料中水溶性铬 (VI) ppm	14.9	16.3	12.9	17.7	16.5	18.5
水泥中水溶性铬 (VI) ppm	12.3	13.5	11.2	14.1	13.1	15.2
备注	熟料配比78%, 熟料带入的水溶性铬 (VI) 占水泥水溶性铬 (VI) 比例超过95%。					

2 熟料中总铬来源

控制熟料中水溶性铬 (VI) 含量, 首先对熟料中总铬的来源进行研究, 目前行业内普遍认为熟料的总铬由三部分组成, 第一部分是由生料配料的各类原料带入, 第二部分由生料制备过程带入, 第三部分由熟料煅烧过

程中的耐火材料带入。通过对某企业熟料、生料及原材料总铬采用荧光分析仪UQ无标样分析系统检测, 从表二数据可知熟料总铬主要由生料配料原材料带入, 其他两个方面可忽略不计^[2]。

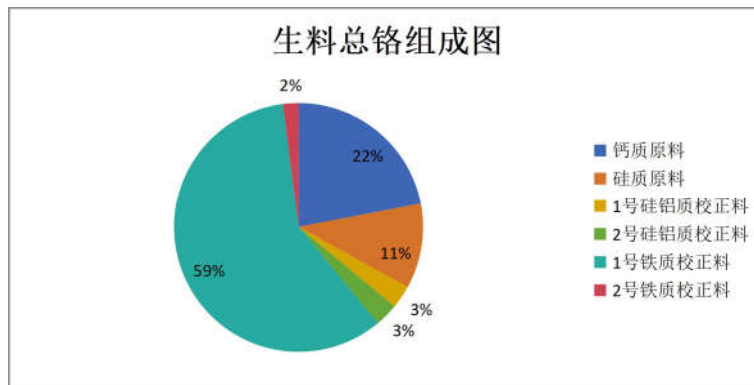


图1 生料总铬组成图

表2 总铬统计表

	钙质原料	硅质校正料	1号铝质校正料	2号铝质校正料	1号铁质校正料	2号铁质校正料
总铬含量ppm	61	345	75	81	1800	244
配比%	71.68%	6.46%	5.00%	8.27%	6.59%	2.00%
备注	依据各类原材料配比及总铬含量，经测算生料理论总铬含量为200ppm；经检测生料中的总铬含量约为190ppm，与理论测算值基本匹配。熟料总铬约为245ppm，按照1.28料耗系数测算，与理论测算值基本匹配。					

3 熟料中水溶性铬（VI）的转化机理

料中总铬与各原材料中总铬相匹配，说明生料在煅烧过程中部分铬价态发生了转化，导致熟料中水溶性铬（VI）含量升高。

3.1 熟料中水溶性铬（VI）影响因素

通过表三可知，熟料中水溶性铬（VI）含量与各原材料中水溶性铬（VI）含量不匹配，但通过表二可知熟

表3 各原料及熟料水溶性铬（VI）含量统计表

	钙质原料	硅质校正料	1号铝质校正料	2号铝质校正料	1号铁质校正料	1号铁质校正料
水溶性铬（VI）含量ppm	0	0	0.6	0	0.2	0
配比%	71.68%	6.46%	5.00%	8.27%	6.59%	2.00%

3.2 影响熟料中水溶性铬（VI）形成机理研究

正料的基础上，试验采用总铬较低的2号铁质校正料单独配料，通过试验，熟料总铬由240ppm降低至150ppm，熟料水溶性铬（VI）含量由大于20ppm降低至12ppm，说明控制原材料总铬含量的确是降低熟料水溶性铬（VI）含量的有效途径^[1]。

3.2.1 控制总铬降低熟料中水溶性铬（VI）试验

由于窑内煅烧过程化学反应非常复杂，因此铬价态转化受多重因素影响。但普遍认为通过降低原材料总铬可有效控制煅烧过中的水溶性铬（VI）转化量。如表四所示，某水泥企业在原来采用1号铁质校正料+2号铁质校

表4 控制熟料总铬降低熟料水溶性铬（VI）试验统计表

	钙质原料	硅质校正料	1号铝质校正料	2号铝质校正料	1号铁质校正料	1号铁质校正料
水溶性铬（VI）含量ppm	61	345	75	81	1800	244
配比一%	71.68%	6.46%	5.00%	8.27%	6.59%	2.00%
配比二%	71.68%	6.46%	5.00%	8.27%	0	8.59%
备注：	配比一采用1号铁质校正料+2号铁质校正料混合配料，配比二采用2号铁质校正料单独配料。					

3.2.2 控制生料碱含量降低熟料中水溶性铬（VI）

了实践验证。

试验

某水泥企业2020年根据市场需求生产了一批低碱熟料（碱含量 ≤ 0.4%），如表五所示。经检验发现在熟料总铬未发生明显下降的情况下，熟料中的水溶性铬（VI）却大幅降低，唯一变化的是熟料的碱含量由试验前0.8%降低至0.4%，充分证明熟料碱含量对水溶性铬（VI）的形成有重要影响，通过控制生料中的碱含量来阻止水溶性铬（VI）的转化途径是可行的。

赵宏波^[1]等收集了大量熟料中微量元素数据后采用minitab软件进行相关性分析后证明，熟料中的碱含量与水溶性铬（VI）的形成密切相关，尤其是K₂O与水溶性铬（VI）存在强线性相关。经分析主要原因可能是熟料煅烧过程中K₂O的存在促进了三价铬化合物向六价的稳态物质重铬酸钾的转化。那么是否可通过控制生料中的碱含量来阻止氧化钾转化为重铬酸钾方法来控制水溶性铬（VI）的含量。某企业生产低碱熟料时对上述理论进行

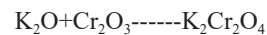


表5 低碱熟料统计数据

	批次1	批次2	批次3	批次4	批次5	批次6
水溶性铬（VI）含量ppm	3.2	2.5	1.6	3.3	2.4	4.1

4 结语

4.2 降低熟料中水溶性铬（VI）可以通过采用低铬原材料替代高铬原材料来降低生料总铬含量的方法或控制生料碱含量两个途径来实现。

4.1 熟料中总铬主要由原材料带入，研磨及煅烧过程带入的铬占比非常小，可忽略不计。

4.3 试验验证通过阻止煅烧过程重铬酸钾的生产可以有效控制熟料中水溶性铬(VI)含量,可以沿着这一思路探索新的熟料除铬方法。

参考文献

[1]赵宏波,刘铁军,韩晓军.水泥生产中六价铬的来源与控制研究,中国水泥2021年第二期,96-98

[2]廖岳华,周立祥.极端酸性环境下形成的施威特曼石(schwertmannite)及其环境学意义[J].岩石矿物学杂志.2007,(2).DOI:10.3969/j.issn.1000-6524.2007.02.010.

[3]周顺桂,周立祥,陈福星.施氏矿物Schwertmannite的微生物法合成、鉴定及其对重金属的吸附性能[J].光谱学与光谱分析.2007,(2).367-370.