

## 专题15: 非金属矿与再生资源绿色综合利用

## 重晶石生产过程中所排钡渣的无害化处理

郭腾飞<sup>1,2</sup>, 顾汉念<sup>1,2\*</sup>, 代杨<sup>1,2</sup>, 马时成<sup>3</sup>, 王宁<sup>1</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 贵州师范大学 地理与环境科学学院, 贵阳 550001

在重晶石生产过程中, 重晶石与煤粉高温煅烧发生反应形成硫化钡, 经浸取后制得含钡溶液, 同时产生的碱性含钡固体废渣即为钡渣。钡渣中具有可溶性钡离子, 一般将其归为危险固体废弃物。我国是钡渣的排放大国, 每年钡渣的排放量约为 100 万吨, 大量排放的钡渣主要采用堆存处理。钡渣长期堆放, 不仅占用大量土地, 同时会存在一定的环境风险。目前工业上主要采用硫酸钠和硫酸亚铁对钡渣进行无害化处理, 缺点是成本太高, 企业主动对钡渣进行无害化处理积极性不高。而钡渣的无害化处理又是其排放、堆存、综合利用的前提。因此, 研究钡渣低成本无害化处理的工艺技术, 具有重要意义。

本文以贵州镇宁(BS-ZN)和玉屏(BS-YP)两个钡化工企业排放的钡渣样品为研究对象, 在查明钡渣物相组成、主微量化学组成的基础上, 考察了钡渣的水溶性特征、毒性浸出特征, 并提出采用磷石膏的中和固化作用, 实现了钡渣的无害化处理(Gu et al., 2018)。

具体实验结论如下:

(1)BS-ZN 和 BS-YP 中 BaO 含量高达 40%以上, 其中 BS-YP 的 CaO 为 9.57%, 而 BS-ZN 的 CaO 仅为 0.37%, 这可能与重晶石原矿有关。BS-YP 中 SiO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 15.55%和 4.64%, BS-ZN 中 SiO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 36.49%和 2.89%。除此之外, 其他成分如 K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、MgO 含量都小于 1%。从 XRD 分析的物相来看, 两种钡渣的主要物相组成包括硫酸钡、碳酸钡、石英等, BS-YP 中的钙以石膏的形式存在。

(2)基于 100g:1L 的固液比, 两种钡渣的水溶性 Ba<sup>2+</sup>与毒性浸出实验的得到 Ba<sup>2+</sup>浓度相近。毒性浸出实验结果表明, 两种钡渣中 Ba<sup>2+</sup>的溶出浓度分别达到 1325 和 1285mg/L, 超过国家标准对危险固废浸出毒性限制(Ba<100 mg/L)的 12~13 倍以上。此外, 钡渣的 pH 一般在 11~12.5, 也接近国家标准对危险固废腐蚀性的限制(pH<12.5)。因此, 两个企业的钡渣均属于危险固废, 其排放、运输、堆存和综合利用受到更为严格的管控。

(3)将磷石膏(PG)、钡渣(BS)按照不同的比例(BS:PG=10:1~10:20)混合均匀, 并将混合渣按固液比 1g:10mL 进行水溶性和毒性浸出实验, 分离后测定浸出液 pH 及溶出元素浓度。结果表明, 经磷石膏处理的混合渣中钡离子的溶出浓度急剧下降, 在比例为 10:1(BS:PG)时, BS-YP 中 Ba<sup>2+</sup>的溶出浓度已从 1285mg/L 降为 1.44mg/L, BS-ZN 中 Ba<sup>2+</sup>的溶出浓度从 1325mg 降为<0.01mg/L。混合处理后, 两种钡渣的 pH 均有所降低, BS-ZN 的 pH 值变化趋势更为明显, 降低了 2 个单位左右。与此同时, 混合渣中的 P 溶出浓度(<0.5 mg/L), 明显低于磷石膏本身的磷溶浓度(368mg/L)。分析认为磷石膏中的硫和磷(磷酸根), 可以沉淀固化可溶性的钡, 既实现钡浸出毒性的无害化、腐蚀性(pH)的降低, 又固化了磷石膏中的可溶性磷。因此, 利用磷石膏实现对钡渣的无害化处理是可行的。

磷石膏和钡渣都是贵州地区排放量大的工业固体废弃物, 磷石膏的来源广泛、成本低, 本文所述技术可为钡渣的无害化处理提供重要参考。

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 41402039), 贵州省科学技术基金(批准号: [2016]1155)

第一作者: 郭腾飞(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 环境工程

\*通讯作者: 顾汉念. E-mail: guhannian@vip.gyig.ac.cn