doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.09.019

镍铁渣在混凝土综合利用中的环境风险研究

鞠丽萍[1],陈彦虎[2],祝怡斌[1],陈谦[1]

(1. 矿冶科技集团有限公司,北京 100160;2. 永青科技股份有限公司,浙江 温州 325058)

摘要:从浸出机制和迁移扩散角度出发,研究了镍铁渣的产酸潜势、浸出毒性和其混凝土产品的浸出毒性。结果表明,镍铁渣产酸潜势为不产酸,本身不是一个酸性排放源;腐蚀性、浸出毒性小于国家标准限值。镍铁渣混凝土产品在酸性和碱性环境下,只有砷少量浸出,但未超过《地下水质量标准》。因此,镍铁渣可以直接入场作为混凝土掺和料进行综合应用,环境风险较小。

关键词:镍铁渣;混凝土;产酸潜势;浸出毒性

中图分类号:X758　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2020)09-0106-04

Environmental Risk Study on Utilization of Ferro-Nickel Slag in Concrete

JU Li-ping[1], CHEN Yan-hu[2], ZHU Yi-bin[1], CHEN Qian[1]

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China; 2. Yongqing Technology Co., Ltd., Wenzhou 325058, Zhejiang, China)

Abstract: From perspective of leaching mechanism and migration diffusion, acid generation potential, extraction toxicity of ferro-nickel slag and extraction toxicity (ET) of concrete products were studied. The results show that acid generation potential of ferro-nickel slag is non acid, which is not an acid emission source. Corrosion and ET are less than the limited value of national standard. In acid and alkaline environment, arsenic is leached from ferro-nickel slag concrete products, amount of which is less than standard for groundwater quality. The environmental risk of ferro-nickel slag is small, which can be directly used as one admixtures in concrete.

Key words: ferro-nickel slag; concrete; acid generation potential; extraction toxicity

红土矿冶炼镍铁是我国近年来的新兴产业,年产生量超3 000万t,镍铁产能居全球首位。镍铁冶炼过程中会排出大量镍铁渣,产渣量为原料量的80%～90%。因此,镍铁渣也是继铁渣、钢渣、赤泥之后第四大冶炼工业废渣[1]。镍铁渣的综合利用方向一般包括四个方面,混凝土、水泥混合料、无机矿物纤维和新型墙体材料[2]。其中,镍铁渣作为掺合料制备混凝土,消纳量大、变废为宝、可缓解建筑原材料短缺的现状。

贺炜等[3]采用室内和原位试验,证明镍铁渣作为掺和料用作路基填料,可以改善路用性能指标。陈哲等[4]研究表明,电炉镍铁渣在混凝土中大量使用,从性能上是可行的。但镍铁渣中含有有害物质特别是重金属,其作为混凝土材料,有害物质可能在使用过程中经空气传播或雨水淋滤,产生环境风险。镍铁渣能否直接入场作为混凝土掺和料、是否需要预处理,是目前有待研究的问题。

固体废物的风险评估,一般有两种角度,即浸出机制和迁移扩散[5]。浸出机制是固体废物使用前的研究,也可以称为可行性环境风险评估。迁移扩散,

收稿日期:2020-03-05

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1801701)

作者简介:鞠丽萍(1986-),女,重庆涪陵人,硕士,高级工程师

是针对固体废物的产品，模拟或监测其在实际应用时，通过雨水淋滤或其他途径对环境可能造成的危害。孔令军等[6]对镍铁渣环境安全性能进行研究，包括镍铁渣的腐蚀性、浸出毒性、水溶解稳定性等方面，但该研究样本容量小，且未从产品角度考虑安全性能。本研究主要对镍铁渣作为混凝土掺和料综合利用的环境风险进行评估，增加了原料产酸潜势和产品重金属环境风险研究，且加大样本容量。从前期的浸出机制和模拟产品的迁移扩散两个角度考察了镍铁渣在混凝土应用中环境风险。

1　研究对象

以广东某企业矿热电炉冶炼镍铁产生的镍铁渣为研究对象。该企业采用“RKEF”工艺生产镍铁合金原料，主要生产工艺流程为：原料(红土镍矿)－干燥－配料－回转窑焙烧－矿热炉冶炼。

2　镍铁渣的化学成分

镍铁渣的主要成分是 SiO_2、MgO、FeO 和 Al_2O_3，次要成分是 CaO、MnO 和 NiO 等。检测结果(%)：SiO_2 47.48、MgO 20.42、FeO 7.76、Al_2O_3 5.92、CaO 0.70、MnO 0.50、NiO 0.057。同时，对镍铁渣 5 种Ⅰ类重金属及其有效态含量进行检测，结果表明，Cr、Pb、As、Cd、Hg 含量分别为 1.06%、<0.005%、<0.005%、<0.005%、<0.001%，有效态只有铬少量检出，含量为 9.89×10^{-6}，Pb、As、Cd、Hg 这 4 类重金属均未检出有效态含量。

3　试验方法

3.1　产酸潜势

固体废物重金属的释放与酸性水紧密相关，酸性水往往意味着有重金属释放。对镍铁渣进行产酸潜能预测，从源头上控制酸性废水及其伴生的重金属污染。预测方法有静态预测和动态预测，其中，静态预测是低成本评估固体废物产酸潜力的方法。

固体废物是否产酸，产酸潜势如何，一般采用试验方法进行评估。以镍铁渣场不同区域表层镍铁渣混合样为对象，从 pH、最大产酸潜能 MPA、样品酸中和能力 ANC、净产酸量测试 NAG 等方面对镍铁渣潜在污染进行评估[7]。

3.1.1　pH 测定方法

试样研磨至－75 μm，在固液比为 1∶2 条件下，加去离子水充分搅匀，静置超过 12 h(过夜)，测试样品的 pH，记为 $pH_{1:2}$。

3.1.2　最大产酸潜能 MPA

最大产酸潜能(kg/t，以 H_2SO_4 计)计算公式：

$$MPA = TS \times 30.6$$

式中，TS 为样品中总硫百分含量。

3.1.3　样品酸中和能力 ANC

1)0.5 g 样品中加入 1 或 2 滴 1∶3 HCl 进行起泡等级测试。按照表 1[7]确定样品反应范围的量进行试验。

2)2 g 样品(－75 μm)放入 250 mL 锥形瓶中，参照表 1 移取已知体积的 HCl，加入 20 mL 蒸馏水。水浴锅加热至 80～90 ℃，加热 1～2 h 或直到反应完成。

3)冷却至室温，加蒸馏水到 125 mL，测 pH。

4)加 NaOH 至 pH=5，加 2 滴 30%H_2O_2，继续滴加 NaOH 至 pH=7.0，记录所加 NaOH 体积。

5)计算 ANC(kg/t，以 H_2SO_4 计)

$$ANC = (49 \times Y \times M_{HCl} / WT)$$

式中，Y 为样品实际消耗 HCl 体积(mL)；M_{HCl} 为 HCl 摩尔浓度(mol/L)；WT 为样品质量(g)。

表 1　起泡等级与 ANC 测试条件

Table 1　Fizz rating and test conditions used in ANC determination

反应强度	吱吱声频率	HCl 浓度/(mol·L⁻¹)	HCl 体积/mL	NaOH 浓度/(mol·L⁻¹)
无反应	0	0.5	4	0.1
轻微	1	0.5	8	0.1
中等	2	0.5	20	0.5
强反应	3	0.5	40	0.5
极强反应	4	1.0	40	0.5
	5*	1.0	60	0.5

注：* 表示用于含有极高 ANC(如石灰石)的样品(>400 kg/t，以 H_2SO_4 计)

3.1.4　净产酸潜能 NAPP

净产酸潜能(kg/t，以 H_2SO_4 计)计算公式：

$$NAPP = MPA - ANC$$

3.1.5　净产酸量测试 NAG(以 pH 计)

2.5 g 样品放入 500 mL 锥形瓶中，加入 250 mL (15%)H_2O_2，静置过夜；加热到冒泡结束，冷却后加蒸馏水到 250 mL，测 pH，记为 NAG_{pH}。

3.2　镍铁渣重金属浸出

浸出/提取是固体废物重金属毒性特征评估最常用的方法。常用的方法有水平振荡法、翻转法、硫酸硝酸法、醋酸缓冲溶液法、TCLP(美国)、SPLP(美国)、ASTM D3987-2006(美国)、EN 12457:2002(第 1-4 部分)(英国)、NEN7371(荷兰)、DD CEN/

TS 14429(英国)等[8]。对于镍铁渣,本文选取《固体废物 腐蚀性测定 玻璃电极法》(GB/T 15555.12—1995)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 229—2007)。

3.3　产品重金属浸出

镍铁渣作为混凝土掺和料,与当地常见建筑材料混合生成砌砖块。将混凝土产品清洗、磨碎至直径小于10 mm,模拟接触自然环境中的酸性、碱性环境,参照HJ/T 229—2007制备浸提液(盐酸,pH=5;氢氧化钠,pH=10)并测定重金属浓度。浸出试验条件:液固比20∶1、浸出时间(18±2)h、温度(23±2)℃。

4　试验结果

4.1　产酸潜势

选取镍铁渣场固体废物的混合样品,做了3组平行试验,结果见表2。从表2可以看出,$pH_{1:2}$表明了镍铁渣当前状态,即初始暴露时的状况为弱碱性状态。

镍铁渣产酸潜势试验结果均符合NAPP<0,$NAG_{pH}\geq 4.5$,产酸潜势为不产酸。说明镍铁渣虽然含有硫,但样品有足够中和含硫矿物产酸(理论最大值)的能力,因此镍铁渣不是一个酸性排放源,释放重金属的可能性较小。

表2　镍铁渣产酸潜势试验结果

Table 2　Results of acid generation potential of ferro-nickel slag

编号	$pH_{1:2}$	全硫/%	MPA/($kg\cdot t^{-1}$)	ANC/($kg\cdot t^{-1}$)	NAPP/($kg\cdot t^{-1}$)	NAG_{pH}
1	8.98	0.024	0.73	32.10	−31.36	6.62
2	8.82	0.025	0.77	37.73	−36.97	6.67
3	8.94	0.048	1.47	37.98	−36.51	6.51

4.2　重金属浸出

按照取样规范,选取镍铁渣场固体废物,做了100组平行试验。结果如表3所示。

腐蚀性试验。pH范围为7.79～8.84,没有超过《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》GB 5085.1—2007规定的标准限值,也未超过《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)最高允许排放浓度。可以认为,镍铁渣在受到酸性降水、地表水或地下水的浸沥时,其浸出液不会对周围的土壤造成腐蚀危害。

重金属试验。硫酸硝酸法检测结果显示,各有害物质浓度均未超过《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)规定的标准限值。水平振荡法结果显示,各有害物质浓度均未超过《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)最高允许排放浓度。可以认为,镍铁渣在受到酸性降水、地表水或地下水的浸沥时,其浸出液不会对周围的土壤造成浸出毒性危害。

表3　镍铁渣浸出液毒性试验结果

Table 3　Extraction toxicity test results of ferro-nickel slag

检测项目		单位	检测结果浓度范围	
			硫酸硝酸法	水平振荡法
pH		无量纲	/	7.79～8.84
铬(六价)		mg/L	<0.004～0.127	<0.004～0.127
无机氟化物(不包括氟化钙)		mg/L	0.055 2～9.93	0.055 2～9.93
氰化物(以CN-计)		mg/L	<0.02	<0.02
铜(以总铜计)		mg/L	$<1\times10^{-3}$～0.011	$<1\times10^{-3}$～0.019
锌(以总锌计)		mg/L	$<6\times10^{-3}$～2.05	$<6\times10^{-3}$～0.062
镉(以总镉计)		mg/L	$<2\times10^{-4}$～5.4×10^{-3}	$<2\times10^{-4}$
铅(以总铅计)		mg/L	$<1\times10^{-3}$～0.015	$<1\times10^{-3}$～3×10^{-3}
总铬		mg/L	<0.01～0.72	<0.01～0.22
汞(以总汞计)		mg/L	$<2\times10^{-4}$	$<2\times10^{-4}$
铍(以总铍计)		mg/L	$<5\times10^{-3}$	$<5\times10^{-3}$
钡(以总钡计)		mg/L	4×10^{-3}～2.8	4×10^{-3}～2.1
镍(以总镍计)		mg/L	<0.01～3.00	<0.01～0.02
总银		mg/L	$<2\times10^{-4}$	$<2\times10^{-4}$
砷(以总砷计)		mg/L	$<1\times10^{-4}$～5×10^{-4}	$<1\times10^{-4}$～2.7×10^{-3}
硒(以总硒计)		mg/L	$<2\times10^{-4}$～0.024 4	$<2\times10^{-4}$～0.021 1
烷基汞	甲基汞	ng/L	<10	<10
	乙基汞	ng/L	<20	<20

4.3　产品重金属浸出

镍铁渣作为混合材料掺合料,与当地常见建筑材料石粉混合作为骨料,制作混凝土砖块。镍铁渣的掺杂配比分别为90%、80%、70%、60%,相应石

粉配比分别为 10%、20%、30%和 40%,样品编号分别记为 1、2、3、4。重金属浸出毒性结果见表 4,可以看出,酸性、碱性浸泡环境下,总铬、六价铬、锌、钡、镍均未检出。砷有少量检出,但均未超过《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)Ⅲ类砷(0.01 mg/L)限值。

表 4　混凝土产品浸出液毒性试验结果

Table 4　Extraction toxicity of concrete products　/(mg·L^{-1})

样品		铬(六价)	锌(以总锌计)	镍(以总镍计)	砷(以总砷计)×10^{-4}	总铬	钡(以总钡计)
酸性	1	<0.004	<6×10^{-3}	<0.01	2	<0.08	<1.7
	2				15		
	3				7		
	4				6		
碱性	1	<0.004	<6×10^{-3}	<0.01	31	<0.08	<1.7
	2				56		
	3				27		
	4				22		

5　结论与建议

1)镍铁渣产酸潜势为不产酸,不是一个酸性排放源。腐蚀性、浸出毒性小于国家标准限值,表明其在自然环境中化学性质稳定,所含重金属进入周围环境的可能性小。

2)镍铁渣混凝土产品在酸性和碱性环境下,只有砷少量浸出,但未超过《地下水质量标准》。初步判断镍铁渣可以直接入场作为混凝土掺和料进行综合应用,环境风险较小。

3)对于混凝土整体材料,采用浸出试验方法,虽然可以模拟经雨水淋溶下的污染物释放规律,但是实际应用时,还应进一步考虑太阳光照射、车轮荷载等的影响,可能会加快污染物的迁移释放。

4)实验室浸提的方法可以快速模拟污染物释放特征,手段便捷。但后续还应进行镍铁渣实际利用场景的数据监测积累,为其在混凝土综合利用中的环境风险评估提供进一步的数据支持。

参考文献

[1]　吴春丽,谢红波,陈哲,等.镍铁渣资源化综合利用现状研究[J].广东建材,2019,35(6):77-79.
WU C L, XIE H B, CHEN Z, et al. Research on comprehensive utilization of ferro-nickel slag [J]. Guangdong Building Materials,2019,35(6):77-79.

[2]　陆海飞,田伟光,徐佳林,等.红土镍矿冶炼镍铁废渣综合利用的研究进展[J].材料导报,2018,32(增刊 2):444-448.
LU H F, TIAN W G, XU J L. Research progress on comprehensive utilization of ferro-nickel slag [J]. Materials Reports,2018,32(S2):444-448.

[3]　贺炜,刘剑锋,尹平保,等.工业镍铁渣的路用特性及原位试验研究[J].岩土工程学报,2019,41(10):1-9.
HE W, LIU J F, YIN P B, et al. Properties of industrial ferro-nickel slag for road and field experimental study[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering. 2019, 41(10):1-9.

[4]　陈哲,谢红波,吴春丽,等.电炉镍铁渣机制砂性能及其在混凝土中的大掺量应用研究[J].广东建材,2019,35(4):3-6.
CHEN Z, XIE H B, WU C L, et al. Study on the properties of ferro-nickel slag sand and its application in concrete[J]. Guangdong Building Materials, 2019, 35(4):3-6.

[5]　韩玉立,王琼,韩烈保.德兴铜矿不同年份废石产酸规律研究[J].环境科学学报,2015,35(3):805-811.
HAN Y L, WANG Q, HAN L B. Acid production rules of waste rocks in different years from Dexing copper mine[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(3): 805-811.

[6]　孔令军,赵祥麟,刘广龙.红土镍矿冶炼镍铁废渣环境安全性能研究[J].铜业工程,2014(1):61-64.
KONG L J, ZHAO X L, LIU G L. Research on environment safety of the laterite nickel ore smelting ferro-nickel slag [J]. Copper Engineering, 2014 (1): 61-64.

[7]　HERRINGTON P, KVATCH I. Assessing the environmental effects of new and recycled materials in road construction proposed guidelines[R]. Wellington: Land Transport New Zealand Research Report, 2006.

[8]　张晶,孙英杰,杨玉飞,等.固体废物沥青路面利用的环境风险评估[J].环境工程学报,2017,7(6):746-753.
ZHANG J, SUN Y J, YANG Y F, et al. Progress on environmental risk assessment on solid wastes utilized in asphalt pavement [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2017, 7(6):746-753.