

铬渣的无害化处理和综合利用

石磊, 赵由才, 牛冬杰

(同济大学环境工程与科学学院 污染控制与
资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 铬渣产量大、毒性剧烈, 是严重污染生态环境和危害人类健康的危险废物。介绍了铬渣各种无害化处理方法的解毒机理、工艺过程和应用实践, 阐述了对铬渣进行综合利用的途径, 并就铬渣的防治前景提出了建议。

关键词: 铬渣; 无害化; 综合利用

1 前言

在金属铬和铬盐产品的生产过程中, 会产生大量铬渣。鉴于原料品位不一、粉碎程度殊异、生产设备和工艺的不尽相同, 铬渣的产生量也有

波动。通常, 每生产 1 t 金属铬会排放约 10 t 铬渣, 每生产 1 t 铬盐排放 3~5 t 铬渣。我国年排放铬渣约 20 万 t, 迄今堆存的铬渣已超过 300 万 t^[1]。铬渣的化学成分见表 1^[2]。

表 1 铬渣的典型化学成分

	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	S	P	H ₂ O	Fe ₂ O ₃	烧成
老渣/%	4.66	5.74	10.17	30.02	22.33	0.042	2.18	0.008	0.08	14	9.44	19.28
新渣/%	3.44	4.58	9.57	31.11	21.79	0.26	0.74	0.021	0.051	22	8.13	19.65

由表 1 可知, 铬渣既是有害废渣, 又是可利用的二次资源。一方面, 铬渣中可溶性的 Cr⁶⁺ 毒性剧烈, 不仅危害生态环境, 影响动植物生长, 而且可通过消化道和皮肤进入人体, 分布在肝和肾中, 或经呼吸道积存于肺部, 长期接触 Cr⁶⁺ 在 100 μg/m³ 以上的环境, 可引起皮炎、铬疮、支气管炎、肺炎、肺气肿等疾病。国内外因铬渣中 Cr⁶⁺ 的强氧化性、致突变性和致癌性所引发的公害事故时有发生; 另一方面, 由于我国铬资源缺乏, 综合利用铬渣中各种形态的铬十分必要; 而其中含量丰富的 CaO、MgO、Fe₂O₃ 等成分, 在工业生产中能代替石灰石、白云石等原料使用, 可达到节约资源、降低能耗的目的。

国外对铬渣治理的总趋势是将 Cr⁶⁺ 解毒处理后堆存或填埋。我国自 20 世纪 60 年代开始, 先后就铬渣制砖、生产钙镁磷肥、干(湿)法还原解毒、作玻璃着色剂、还原铬渣制彩色水泥以及利用铬渣制矿渣棉制品及铸石制品等方法进行了试验研究, 取得了不同程度的进展。鉴于不断增加的铬渣及其严重危害, 其无害化处理和综合利用技术的开发已迫在眉睫。

2 铬渣的无害化处理

铬渣的物相组成复杂, 无害化治理难度大。目前治理铬渣的方法基本分三类: 高温还原法(干法)、湿法还原法(湿法)和固化法, 三者的比较见表 2^[3~5]。

表 2 铬渣无害化处理的三种方法比较

方法	原理	应用实践	特点
干法	将粒度小于 4 mm 的铬渣与煤粒按 100:15 的比例进行混合, 在高温下进行还原培烧, 使 Cr ⁶⁺ 还原成不溶性的 Cr ₂ O ₃ 。	烧制玻璃着色剂、钙镁磷肥助熔剂、炼铁辅料、铸石和水泥等。	可得到有价值的产品; 但处理成本高, 吃渣量小, 铬渣解毒不彻底。

* 作者简介: 石磊(1977-), 男, 江苏徐州人, 同济大学环境工程与科学学院在读博士生。

续表 2

方法	原理	应用实践	特点
湿法	将粒度小于 120 目的铬渣酸解或碱解后,向混合溶液中加入 Na_2S 、 FeSO_4 等还原剂,将 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} 或 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。	与呈还原性的造纸废液、味精废水等联合应用,可达到以废治废的目的。	处理后 $\text{Cr}^{6+} \leq 2 \times 10^{-6}$,但处理费用高,不宜处理大宗铬渣。
固化法	将铬渣粉碎后加入一定量的 FeSO_4 、无机酸和水泥,加水搅拌、凝固,使铬渣被封闭在水泥里,不易再次溶出。	以水泥固化为主要,也有少量沥青、石灰、粉煤灰和化学药剂的固化应用。	该法须加入相当量的固化剂,经济效益差。

2.1 铬渣的还原解毒处理 常用,它们的基本原理都是把毒性大的 Cr^{6+} 还在铬渣的还原解毒处理中,干法和湿法最为 原为毒性甚小的 Cr^{3+} ,具体工艺见表 3^[6,7]。

表 3 铬渣的还原解毒工艺

解毒工艺分类	还原剂	方法简介
湿法	酸性溶液还原 亚硫酸钠、硫酸亚铁等	该工艺耗酸量大,适用于有废酸排放的企业。方法为:将碱性铬渣调至酸性,然后加入 Na_2SO_3 、 FeSO_4 等还原剂,在液固两相状态将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} (机理如下: $\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$)。
	碱性溶液还原 硫化钠、硫化氢、氢氧化钠等	直接在碱性铬渣中加入硫化钠、硫化氢等进行 Cr^{6+} 的还原反应,形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀后,过滤回收铬污泥。硫化钠解毒机理如下: $8\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{Na}_2\text{S} + 23\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 22\text{NaOH}$
	纯碱溶液还原 碳酸钠、硫化钠	用碳酸钠溶液处理湿磨后的铬渣,使其中酸溶性铬酸钙与铬铝酸钙转化为水溶性铬酸钠而被浸出,回收铬酸钠产品。余渣再用硫化钠溶液处理,使剩余的 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ,加入硫酸中和,并用硫酸亚铁固定过量的 S。
	络合还原 木质素磺酸盐及硫酸亚铁	用造纸废液中的木质素磺酸盐及硫酸亚铁作还原剂,使铬渣中的 Cr^{6+} 起还原及络合反应,生成铁络木质磺酸盐,解毒后 Cr^{6+} 含量低于 1.8 mg/kg 。该法不但减少了铬渣对环境的危害,还消除了造纸废液对环境的污染。
	水蒸汽转化 废水中具有还原性的有机物	用制糖或味精废水作还原剂,与铬渣混合调成浆状,放入受压密封的电加热容器内,通过电加热,使容器内浆料产生 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上过热蒸汽,促使渣中的 Cr^{6+} 的还原反应顺利进行。该法还消除了制糖和味精废水的污染。
干法	碳还原 碳粉、无烟煤粉等	将铬渣和碳粉、无烟煤粉等按一定比例(约 100:15)混合在还原气氛中加热至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,持续一段时间直至将 Cr^{6+} 转化为无毒的 Cr^{3+} 。
	烧结矿 硅质助熔剂、辅助性还原剂	将铁精矿和铬渣混合作原料生成烧结矿,在烧结过程中对铬渣进行解毒。这种方法生产 10 t 烧结矿要加入 80% 的铁精矿,而且处理废渣量少,所以成本较高,不能从根本上解决铬渣的处理问题。
	密封焙烧 煤炭、稻壳或其它有机物	将铬渣与适量煤炭或锯末、稻壳混合,在 $540 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧,以过程产生的 CO 和 H_2 为还原剂,并在密封条件下水淬,投加过量的硫酸亚铁与硫酸混合,以巩固还原效果,解毒渣中的 Cr^{6+} 降至极低,可堆存或利用。

2.2 铬渣的固化/稳定化处理

铬渣的固化/稳定化处理是将铬渣粉碎后加入一定量的无机酸或硫酸亚铁,使其中的 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} ,再加入相当量的水泥,加水搅拌,凝固,随着水泥的水化与凝结硬化过程,铬化合物会形成稳定的晶体结构或化学键,且被封闭在

固体基材中,不易再溶出,从而达到稳定化和无害化的目的。

在铬渣的固化处理中,韩怀芬等^[8,9]采用高炉矿渣和粉煤灰加入到水泥基材中对铬渣进行固化/稳定化处理,试验表明:加入超细高炉渣

后,由于矿渣的还原性,固化体的强度和铬渣的浸出毒性已大大提高,铬渣的加入量最高可达40%,固化体的抗压强度可达30 MPa以上,可用于建材。

黄玉柱等^[10]的研究表明:硫酸亚铁经预还原后所得到的铬渣固化体的浸出毒性比没有预还原处理的固化体浸出毒性要降低60%以上;同时硫酸亚铁的加料方式对处理效果影响很大,适宜的加料方式是硫酸亚铁先配成水溶液后与铬渣进行搅拌,这可以增大还原反应进行的程度;硫酸亚铁的加入量应以理论计算值的1.25倍为宜。

3 铬渣的综合利用

铬渣具有硬度大、熔点高的性质,所以,人们常利用铬渣制成铸石、砖等建筑材料,或用作某些产品的替代原料,并使 Cr^{6+} 转变成 Cr^{3+} 或金属铬,达到解毒和资源化综合利用的双重目的。目前,比较成熟的综合利用铬渣的方法有:

3.1 作建筑材料

(1) 生产辉绿岩铸石

辉绿岩铸石是优良的耐酸碱、耐磨材料。广泛用于矿山、冶金、电力、化工等工业部门,生产铸石时需用铬铁矿作为晶核剂。由于铬渣中含有残存的铬,是生产铸石的良好晶核剂,铬渣中还有一定数量的硅、钙、铝、镁、铁等,这些都是铸石所需要的元素。

(2) 生产铬渣棉

矿渣棉是优良的保温、轻体建筑材料。用铬渣制成的渣棉的质量和性能与矿渣棉基本相同,由于是在1400℃的高温下还原解毒,因此解毒彻底。浸液毒性试验结果表明,矿渣棉水溶性 Cr^{6+} 含量为0.15 mg/kg,大大低于有关固体废物污染控制标准。

(3) 制砖

将铬渣同粘土、煤混合烧制红砖或青砖技术简单、投资及生产费用低、用渣量大。研究表明,由于原料中大量粘土在高温下呈酸性,加之砖坯中煤及其气化后CO的作用,有利于 Cr^{6+} 分解为 Cr^{3+} ,使成品砖所含 Cr^{6+} 明显下降,特别是制青砖的烧窑工序形成的CO,不仅将红褐色氧化铁还原为青灰色的 Fe_3O_4 ,而且进一步将残余 Cr^{6+} 解毒,效果更好;铬渣掺量较少时,对成品砖的抗压、抗折强度无明显影响。如广州铬盐厂以铬渣

40%(粉碎至100目)、粘土60%制成的青砖,经化验分析, Cr^{3+} 约0.5%~3%,砖的抗压强度140 kg/cm³以上,抗折强度60 kg/cm³以上。

若将铬渣与陶瓷原料制得的基料按比例充分混合,喷入雾化水,混匀、造粒,用压机成型,干燥后素烧,然后上釉再干燥,最后入窑将烧制得彩釉玻化砖。此种砖外形美观,装饰方法多,市场销路好;而且由于采用干料混磨法,使得粒径均匀,反应完全,玻化量大,解毒效果好,无二次污染。

(4) 制水泥

铬渣的主要矿物组成为硅酸二钙、铁铝酸钙和方镁石(三者含量达70%),与水泥熟料矿物组成相似。铬渣用于水泥有三种方式:①铬渣干法解毒后作为混合材,同水泥熟料、石膏磨混制得水泥,铬渣用量约为成品水泥的10%;②铬渣作为水泥原料之一烧制水泥熟料,铬渣用量约占水泥熟料的5%~10%;③铬渣代替氟化钙作为矿化剂烧制水泥熟料,铬渣用量占水泥熟料的2%。三种方式的铬渣用量主要取决于原料石灰石的含镁量。

方荣利等^[11]以粉煤灰(或煤矸石)、石灰石、铬渣、矿渣等为原料,在950~1100℃下煅烧,可生产一种化学组成、矿物组成区别于普通硅酸盐水泥,但水泥28天强度可超过325#水泥标号的新型低温水泥。

3.2 用作玻璃制品的着色剂

玻璃是一种由熔融体经冷却而呈无规则排列的非晶态固体。在玻璃熔制过程中引入含铬化合物时,该玻璃可吸收某些波长的光,呈现与透过部分波长的光相应的颜色。玻璃料在高温熔融时, Cr^{6+} 不稳定,转化为 Cr^{3+} ,而使玻璃呈现绿色。以前,做绿色玻璃着色剂的主要为铬铁矿、红矾钠、三氧化二铬等。20世纪60年代中期起,沈阳、天津及青岛等地开始用铬渣代替铬矿及其它铬系产品作绿色玻璃着色剂。

该法要求铬渣粒度为0.2 mm左右,含水量应低于10%。由于各厂所用原料的化学组成不尽相同,铬渣的加入量也有差异。根据部分厂家的经验,铬渣做玻璃着色剂的加入量为3%~5%。铬渣代替其它铬系原料做绿色着色剂的优点可概括为:① Cr^{6+} 解毒彻底,无二次污染,稳定性好,资源化程度高。但在粉碎、运输、装卸过程

中应注意劳动保护;②用铬渣代替铬矿粉所得的玻璃色彩鲜艳,质量有所提高;③铬渣是经高温氧化燃烧的活性物质,内含一定量的熔剂,能降低玻璃料的熔融温度,缩短熔化时间,节约能源;④铬渣价廉易得,除其中铬离子可使玻璃着色外,其中的 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等也是玻璃的有用成分。因此用铬渣可相应减少某些原料加入量,从而有效地降低了玻璃制品的生产成本。

3.3 代替石灰用于炼铁

炼铁需用石灰石、白云石作熔剂。铬渣中含约 50%~60%的 MgO 和 CaO ,此外尚含 10%~20%的 Fe_2O_3 ,这些都是炼铁所需的成分。少量铬渣代替消石灰同铁矿粉、煤粉混合在烧结炉中烧结后,送高炉冶炼,炉内高温和 CO 强还原气氛将渣中 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 甚至金属铬,金属铬熔入铁水,其它成分熔入熔渣,后者水淬后可作水泥混合材。少量铬渣对烧结矿质量、高炉生产无影响,炼铁成本略有下降。

3.4 代替蛇纹石生产钙镁磷肥

用铬渣代替蛇纹石作助熔剂生产钙镁磷肥,肥料质量符合钙镁磷肥三级标准,经田间试验,肥效与用蛇纹石制造的钙镁磷肥相同。由于利用铬渣中的钙、镁节约了蛇纹石,使钙镁磷肥成本降低 10%以上,每吨钙镁磷肥可处理铬渣约 400 kg。在生产中因以煤或焦炭为燃料和还原剂,所以可把铬渣中的 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} ,达到无害化的目的。

3.5 制防锈颜料

铬渣经物理方法加工制成钙铁粉,具有良好的防锈性能,其质量稳定,已应用于酚醛、醇醛和环氧等防锈涂料的防锈颜料,该产品经过检验系无毒产品,已在两家企业生产。工艺要点是采用适当措施加速颗粒沉降速度,缩短生产周期,注意选用防潮性能良好的包装材料。该法铬渣用量大,每生产 1 t 钙铁粉可消耗铬渣 1.2~1.3 t。

3.6 制备其它铬系产品

铬渣经过还原、分离、浸取、蒸发、酸化等工艺,可制成 $Na_2Cr_2O_7$ 、 Na_2S 等产品;铬渣与废盐酸混合,加入解毒剂、添加剂,可制成铬黄、石膏和氧化镁等。

张忠诚等^[12]对铬渣在 95 °C 下用水浸取溶解得到可溶性铬盐,然后用 15% $NaOH$ 溶液调 pH 值至 13,再用 H_2O_2 将 Cr^{3+} 氧化为 Cr^{6+} ,加入

$PbAc_2$ 溶液,沉淀生成 $PbCrO_4$,经过滤干燥后即得到产品铬酸铅。试验中原料的最佳配比为铬渣: H_2O_2 (30%): $PbAc_2$ = 7:3:3.2,1 kg 铬渣可以制得 0.457 kg 铬酸铅。

4 结论和建议

(1)铬盐工业是重要的基础原料工业,涉及到国民经济 10% 以上的产品,在国民经济中占有重要的地位。铬渣的毒性大,排放量大,堆放占地面积大,严重污染了周围环境,影响人体健康;但铬渣除铬外,还含有 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 等有用成分,对其综合利用很有必要。

(2)铬渣的治理应基于“减量化、无害化、资源化”的考虑。在铬盐生产中,首先应积极采用清洁生产工艺,变末端消极治理为最大限度地消减产渣量;铬渣产生后,需采取适宜的技术进行无害化处理,将其中的 Cr^{6+} 尽可能地还原为毒性甚小的 Cr^{3+} ,或是固化在水泥、粉煤灰、炉渣等基材中,使之不再溶出;最后,对经无害化处理的铬渣应因地制宜,综合利用,使之成为新的资源,

(3)国内外的实践表明:铬渣利用潜力很大,能开发的技术和产品很多,现有的无害化和综合利用水平仍需提高,作用范围还要扩大,特别是适用于中小型铬盐企业的铬渣综合利用技术仍待开发,以彻底解决这一环境危害。

参考文献:

- [1]梁爱琴,匡少平,白卯娟.铬渣治理与综合利用[J].中国资源综合利用,2003(1):15~18.
- [2]纪柱,铬渣的危害及无害化处理综述[J].无机盐工业.200335(3):1~4.
- [3]汪翰,刘大银,刘先利.铬渣与粉煤灰混合填埋固定六价铬的研究[J].地质勘探安全,2001(1):35~39.
- [4]蒋建国,王伟.神渣和铬渣的药剂稳定化研究[J].环境科学研究,1998,11(1):30~33
- [5]郑礼胜,王士龙,李建霞.铬渣的稳定化研究[J].现代化工,1999,19(3):31~33.
- [6]兰嗣国,狄一安,王家贞.解毒铬渣安全性研究[J].环境科学研究,1998,11(1):53~56.
- [7]兰嗣国,殷惠民,狄一安.浅谈铬渣解毒技术[J].环境科学研究,1998,11(3):53~56.
- [8]韩怀芬,黄玉柱,金漫彤.铬渣的固化/稳定化研究[J].环境污染与防治,2002,24(4):100~101.
- [9]韩怀芬,黄玉柱,金漫彤.亚铁盐预还原技术在铬渣

- 固化/稳定化中的应用[J].上海环境科学,2002,21(8):466~468.
- [10]黄玉柱,韩怀芬,熊丽荣.水泥对铬渣无害化处理及其固化体浸出毒性的研究[J].浙江工业大学学报,2002,30(4):366~369.
- [11]方荣利,金成昌.去除铬渣毒性的研究[J].重庆环境科学,1998,20(1):45~49.
- [12]张忠诚,王信东.利用铬渣制备铬酸铅的研究[J].山东工业大学学报,2001,31(6):554~557
- (收稿日期:2004-09-06)

Toxicity removal and comprehensive utilization of chromium residue

SHI Lei, ZHAO You - cai, NIU Dong - jie

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Chromium residue is one of the most hazardous residues that has a large output annually, among the residue, chromium(VI) is virulent for it can cause sustaining contamination to ecological environment and human being health. In this paper, many toxicity removal methods' detoxication mechanisms, technological processes and applications are introduced, all kinds of comprehensive utilization patterns for chromium residue are illustrated, and some advices are proposed for chromium residue's prevention and treatment in the future.

Keywords: chromium residue; toxicity removal; comprehensive utilization



近日,国家发改委、商务部、环保总局、海关总署和国家质检总局联合调研组,对镇海再生资源加工园区进行调研。调研组对园区应用科技手段确保监管予以充分肯定,并高度评价园区高标准建设、规范化管理的工作成效,认为该园区已成为全国同行业的一个样板。

宁波镇海金属加工园区是全国唯一一家通过海关验收、国家环保总局认证的再生资源加工“圈区管理”的试点园区。据宁波海关统计,该加工园区自2003年6月运营至念累计进口废旧金属30.5万t,进口金额9000万美元,已向海关缴纳税款1.37亿元,再生资源加工产业表现出强大的活力与生命力。作为再生资源加工园区,镇海金属加工园区进口的主要商品是废旧金属。

为避免“洋垃圾”进口,支持镇海金属加工园区废旧金属加工这一能耗少、污染小的新兴产业的可持续发展,该关下属的镇海海关以严格把关与促进发展的“双赢”为原则,对园区进口的散装废物实行“专用车队、专用通道、专用堆场”的三

专管理模式,有效地防止了进口废物未经加工直接运出园区倒卖。

此外,海关专门在园区设立监管点,采取“前港后场”的物流模式,对废旧货物集中管理。集装箱废物在北仑港进口后,由园区监管车队直接从北仑港区提至园区海关监管场地验放,海关通过园区海关智能化监管系统,实行远程视频监控及验放操作,既保证监管到,又替企业节省了大量的通关时间。

镇海海关与园区管委会签署合作备忘录,要求园区管委会严格按海关要求,遵守海关监管规定,完善监控设施配备,加强对园区内企业管理;加强与各有关管理部门互相配合,严厉打击倒卖环保批文的不法行为,始终保持对进口废物的严格监管态势。

目前,园区已投资4亿多元建成一期、二期,运作至今已引进外资589万美元、内资2500万元,现有39家企业在园区内注册,年加工生产能力已达125万t。园区的建设已经逐步走上了高起点、高标准发展循环经济之路,在保护生态环境,减少污染排放的同时,开辟了一条利用废旧金属的新路。

(叶 广)