

综述与专论

铬渣处理技术及资源化利用研究进展

丁凝, 谢兆倩, 孙峰

(赣州市环境科学研究所, 江西 赣州 341000)

摘要:随着含铬材料的大量使用, 在生产和使用过程中产生了大量的废渣。其中六价铬对人体及环境有很大的毒害作用, 因此必须要对其进行资源化处理。本文基于此, 详细综述了国内外铬渣处理技术及综合利用进展, 药剂稳定化技术处理铬渣将成为铬渣稳定化的一个新的发展方向, 无论从环境还是经济角度考虑, 都有深远的现实意义。

关键词:铬渣; 六价铬; 综合利用; 稳定化

中图分类号: X78

文献标识码: B

文章编号: 1006-8759(2014)05-0005-04

RESEARCH PROGRESS OF CHROMIUM SLAG PROCESSING AND RECYCLING TECHNOLOGY

DING Ning, XIE Zhao-qian, SUN Feng

(Environmental Science Research Institute of Ganzhou City, Jiangxi Ganzhou 341000, China)

Abstract: With the extensive use of chromium-containing materials, its production and process produce a lot of waste. Hexavalent Chromium on humans and the environment are very toxic effects, it is necessary to turn waste into treasure. Based on this, chromium slag processing and comprehensive utilization technology progress at home and abroad are described in detail. Pharmaceutical treatment of chromium slag stabilization technology will become a new direction of development. Both from environment or economic, it has far-reaching practical significance.

Key words: Chromium slag; Hexavalent chromium; Comprehensive utilization; Stabilization

前言

在铬广泛应用于工业化生产的过程中, 铬渣的排放量也越来越多, 主要产生于铬铁、金属铬以及铬盐等生产过程中。其中六价铬的毒性极强, 且六价铬化合物具有强氧化性, 可以通过皮肤和消化道进入体内, 分布在肾和肝中, 或经呼吸道积存于肺部, 可引起支气管炎、肺炎、皮炎等, 其中含有的铬酸钙还具有极强的致癌和致突变特性。目前, 利用铬铁矿生产铬盐, 每生产 1 t 重铬酸钠就可以产生 2.0~2.5 t 的铬渣, 我国铬渣年排放量约

60 万 t, 中国积存量已超过 600 万 t。

国内钢铁企业、不锈钢冶炼加工企业、金属抛光厂等也排放了大量的铬渣, 含铬量在 3%~10% 之间, 铬渣堆放不仅污染环境而且造成有价资源的严重流失。大量的铬渣如果不采取措施进行安全处置, 将对当地的地下水、地表水及土壤造成严重的污染, 直接威胁人体健康^[1-2]。随着经济的发展, 我国对铬及铬盐等相关的化工原料需求量日益增大, 这势必会在生产过程中产生更多的废渣, 若能回收废渣中的铬, 用来生产重铬酸钠等产品, 既能促进经济的增长, 又能解决环境污染问题, 对于污染的治理及铬渣的综合利用具有重要的现实意义, 因此无论从环保角度还是经济角度出发, 都有

必要加强对含铬废料的回收利用。

1 铬渣的特征

从外形上看,铬渣是黄灰色颗粒性固体粉末,干燥后为黄白色。露天堆放的铬渣含水份约 10%,堆积比重为 1.1~1.3 t/m³。铬渣中的铝、镁、钙、硅的氧化物都是灰白色或白色,因渣中夹杂有红棕色的氧化铁和少量的游离碳,把渣染成了灰褐色。铬渣的碱度比较高,新排出的铬渣 pH 值约为 11~12。铬渣的表面长期以来无植物和菌类生长,主要原因就在于铬渣的碱度过高,另外一个原因是其中六价铬的存在。潘金芳^[3]的研究中,将铬渣中的六价铬分为酸溶态、水溶态、结晶态、稳定态、残余态五种形态。其中,前两种形态中的六价铬对周围环境和人类的危害较大,后三种形态相对来说较稳定。铬渣堆放时间过长,在雨水以及 CO₂ 的长期作用下,酸溶态铬会慢慢转变为水溶态铬。酸溶态铬和水溶态铬在浸出特性、治理难度和危害性上大有区别,因为铬渣的物相组成(见表 1)及 Cr⁶⁺在铬渣中的存在形式(见表 2)各不相同。

表 1 铬渣的物相组成

物相	化学式	质量分数/%
硅酸二钙	Ca ₂ SiO ₃	~25
方镁石	MgO	~20
铁铝酸钙	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	~25
亚铬酸钙	CaCrO	5~10
铬尖晶石	(Mg, Fe)·Cr ₂ O ₄	5~10
铬酸钙	CaCrO ₄	~1
四水铬酸钠	Na ₂ CrO ₄ ·4H ₂ O	2~3
铬铝酸钙	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Cr ₂ O ₃ ·12H ₂ O	1~3
碱式铬酸铁	Fe(OH)CrO ₄	0.5
碳酸钙	CaCO ₃	2~3
水合铝酸钙	3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O	~1

表 2 铬渣中 Cr⁶⁺的存在形式

物相	Cr ⁶⁺		水溶性
	以 Cr 计占干渣/%	相对量/%	
铬酸钙	0.43	23	稍溶
硅酸二钙-铬酸钙固溶体	0.33	18	难溶
铁铝酸钙-铬酸钙固溶体	0.09	5	难溶
四水铬酸钠	0.76	41	易溶
铬铝酸钙、碱式铬酸铁、 化学吸附的 Cr(VI)	0.23	13	微溶
合计	1.84	100	

2 铬渣处理方法

2.1 无害化处理技术

2.1.1 微生物法

微生物法是指在适当条件下通过驯化、筛选、诱变、基因重组等技术得到可还原 Cr⁶⁺的微生物,利用微生物自身的生长代谢活动将 Cr⁶⁺还原成 Cr³⁺。Chai 等^[4]发现一种 Pannonibacter phragmitetussp 土著菌,对土壤中 Cr⁶⁺有显著的去除效果,不仅能去除结合态、交换态的 Cr⁶⁺,而且能去除水溶态 Cr⁶⁺,被广泛应用于修复受铬污染的土壤。Quan 等^[5]发现了一种特殊的耐铬酸盐的菌群,可以有效地加速 Cr⁶⁺的淋溶并加以去除, Cr⁶⁺去除率(η)的动力学方程为 $\eta=0.0615e^{0.1573t}$ 。戴昊波等^[6]采用酸浸-生物法处理铬渣,还原解毒效果良好。微生物法治理铬渣具有解毒彻底、无二次污染、经济高效等优点,但该方法存在的最大问题是细菌成活率较低,且细菌繁殖速度较慢。目前,微生物法多用于实验室的研究,尚未应用于对工业铬渣的大量处理。

2.1.2 化学法

化学法是通过加入还原物质,在一定条件下,将铬渣中的 Cr⁶⁺还原为 Cr³⁺。化学法有干法解毒和湿法解毒两种。干法解毒的优点是能够利用铬盐厂原有的回转窑设备,一次性投资比较少,处理成本低。缺点是在煅烧过程中产生的烟气会造成二次污染,需增加除烟尘设备,使成本增加。湿法解毒的优点是原理简单,解毒彻底。酸式湿法解毒需要消耗大量的酸,适合在附近有废酸产生的地区实施,否则成本太高;碱式湿法解毒需要消耗大量的碳酸钠,处理成本高。

石玉敏等^[7]采用高温固相还原法,利用廉价的鼓风炉渣作还原剂,将铬渣中主要以 Na₂CrO₄形式存在的 Cr⁶⁺还原成 Cr³⁺,终渣中 Cr⁶⁺质量浓度仅为 0.063 mg/L,远低于 GB5085.3-1997《危险废物浸出毒性的鉴别标准》^[8]规定的限值 1.5 mg/L,终渣可用于制造建筑物承重墙。微波法是干法解毒的进一步转变,该方法无需利用回转窑,能有效地将有毒尘的二次污染降至最低,但需要引进能产生强大微波的设备,且耗电量大。梁波等^[9]采用微波辐照的方法净化铬渣, Cr⁶⁺转化率达 99% 以上。李晓红等^[10]研究了铬渣及还原剂(如焦炭)在微波场中的反应情况,证明了解毒后的还原铬渣在环境中的稳定性。

2.1.3 固化-稳定化法

(1)水泥固化法:水泥固化是目前最常用的重

金属废物无害化处理方法^[11-14], 该方法是将水泥和废物混合, 经水化反应后形成坚硬的水泥试块, 从而达到降低废物中危险成分浸出的目的。

Mangialardi 等^[15]研究发现, 垃圾飞灰经水洗处理后可去除其中大部分可溶性盐类, 增强了水泥固化的稳定性。Cohen 等^[16]研究了铬铁合金烟灰的水泥固化体中锌和铬的溶解性, 发现水泥固化可以降低锌和 Cr^{3+} 的溶解性, 但固化体中的 Cr^{6+} 并不稳定。Bulut 等^[17]研究了铬铁合金生产过程中用水泥固化烟灰后 Cr^{6+} 的浸出毒性和稳定化效果, 结果表明, Cr^{6+} 的稳定化效果随硫酸亚铁和水泥用量的增加而增加。最佳的稳定化条件是将 20 % (质量分数, 下同) 的硫酸亚铁、30 % 的水泥、16 % 的沙土混合加入烟灰中, 固化体可达到美国环保署的填埋场堆放要求。

但水泥固化也存在一些缺点, 体积增容是水泥固化需要解决的一个主要问题; 水泥固化体具有较多的毛细孔, 高毛细孔率使得水泥固化体中的重金属易于解吸; 由于废物组成的特殊性, 水泥固化过程中常常会遇到混合不均匀、凝结过早或过晚等情况。此外, 许多化合物也会干扰固化过程, 如铜、锰和锡等的可溶性盐会延长凝固时间并大大降低固化体的物理强度。

(2) 药剂稳定化法: 药剂稳定化是利用化学药剂通过化学反应使有毒有害物质转化为低溶解性、低迁移性及低毒性物质的过程^[18]。稳定化药剂主要有无机药剂和有机药剂两种, 其中无机药剂包括硫化物(硫代硫酸钠、硫化钠)、磷酸盐、漂白粉、石膏等, 有机药剂有高分子有机稳定剂、有机螯合剂、铁酸盐、巯基捕收剂、黏土矿物等。徐娜等^[19]的研究表明, 氧化钙对含铬污泥的稳定化效果较好。邹凯旋等^[20]发现石灰稳定化工艺可有效降低污泥中铬、铅、铜、锌等的浸出浓度。尤子敬^[21]研究了纤维改性硫酸亚铁还原铬渣水泥固化体, 结果表明, 固化体养护 7 d 和 28 d 后的 Cr^{6+} 质量浓度低于《危险废物浸出毒性的鉴别标准》(GB5085.3-1997), 抗压强度均大于 10 MPa, 可以作最终处置或进行综合利用。Geedhoed 等^[22]研究了亚铁离子对铬酸盐渗滤效果的影响, 发现加入亚铁离子促进了 Cr^{6+} 的浸出。

2.2 铬渣的资源化综合利用

2.2.1 利用铬渣制砖和水泥

匡少平等^[23]在使用铬渣资源利用中, 将废渣

干燥、粉碎, 按铬渣粉、煤和粘土以一定的比例混合配料, 制成砖坯, 入窑可烧制成青砖或红砖。在高温及强还原性环境中, 六价铬被还原, 生成了不溶于水的三氧化二铬, 消除剧毒, 生产的砖材可达到建筑要求。利用铬渣制备水泥或水泥矿化剂, 是指在水泥生产过程当中, 添加少量的废渣, 能加速形成水泥熟料。利用碳还原后的铬渣同高炉粒化渣、硅酸盐水泥熟料和转炉钢渣, 加入适量石膏, 也可制造钢铁渣水泥。铬渣的作用, 一方面是废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 % 之间; 二是在废渣干法解毒后作为混合物料, 同水泥熟料、石膏磨混经焙烧后制得水泥, 铬渣用量约为成品水泥的 10 % 左右; 三是废渣代替 CaF_2 作为矿化剂制得水泥熟料, 铬渣用量约占水泥熟料的 2 % 左右。但是, 利用铬渣制备水泥对原料的要求较高, 不具备广泛应用性, 另外, 废渣中 0.5 % 左右的 Cr^{6+} 及 17 % 的氧化镁, 限制了铬渣在水泥配料中的使用量。

2.2.2 用作玻璃制品的着色剂

玻璃是一种由熔融体经冷却后, 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, 经高温烧熔时, Cr^{6+} 转化为 Cr^{3+} , 而使玻璃呈现墨绿色、绿色、浅绿色等。绿色玻璃加色剂的原料主要为铬铁矿、三氧化二铬、重铬酸钠等化工产品。上个世纪六十年代末开始用铬渣代替铬矿及铬系列原料作绿色玻璃着色剂, 主要具有以下优点: 一是 Cr^{6+} 解毒完全, 无二次污染, 且稳定性好, 资源化程度高; 二是铬渣是经高温氧化燃烧的活性物质, 内含一定量的焰剂, 能降低玻璃料的熔融温度, 缩短熔化时间, 节约能源; 三是用废渣代替铬矿粉所得的玻璃色彩鲜艳, 质量较佳。此法要求废渣粒度在 0.2 mm 以内, 含水量低于 10 %, 废渣的加入量视原料及其化学组成而定, 相关研究表明, 铬渣作玻璃着色剂的加入量一般以 3 % 左右为宜。在烧制玻璃时作为玻璃的着色剂, 所含六价铬在高温熔融态 1 400 °C 下被微量的 CO 彻底还原, 从而将玻璃染色, 另外废渣中含有 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等, 与生产玻璃的主要原料的成分相似, 可以作为生产玻璃的原料, 也可用于制造微晶玻璃。生产玻璃过程中废渣解毒彻底, 无二次污染, 且玻璃稳定性好, 用废渣制造微晶玻璃处理量大, 资源化利用程度高, 是值得进一步研究和推广的技术。

2.2.3 生产钙镁磷肥

利用铬渣代替蛇纹石可作为助培剂用来生产钙镁磷肥,质量达到钙镁磷肥三级标准要求,经相关实验研究,其肥效与用蛇纹石生产的钙镁磷肥基本相同。由于利用了铬渣中的镁、钙等资源,节约了蛇纹石,使生产成本下降,在生产过程中因以焦炭、煤等^[24]作为燃料和还原剂,所以对 Cr^{6+} 可进行还原解毒,达到无害化的目的。

3 结语与展望

(1) 铬渣的固化实际上是一种暂时稳定的过程,属于浓度控制技术,而不是总量控制技术。传统的水泥固化虽然效果很好,但体积增加大,固化体难以保持长期稳定性等弊端,是目前固化/稳定化技术仍然无法广泛应用于固废处理技术工程的主要瓶颈。

(2) 药剂稳定化技术处理铬渣被认为是铬渣稳定化的一个新的发展方向,可以在实现铬渣无害化的同时达到少增容或不增容,从而提高铬渣处理处置系统的总体效率和经济性。与其他稳定化方法相比,药剂稳定化具有工艺简单、稳定化效果好、费用低廉等优点。

(3) 螯合剂作为重金属的稳定化药剂具有很多优点,它可以与重金属离子结合形成稳定的、难溶于水的螯合物,有效阻止重金属的浸出。由于稳定重金属的效率,所需要的螯合剂量少,经过处理后的飞灰或污水一般都可以达到国家的填埋或排放标准,这为铬渣的稳定化处理提供有效的方法,也将具有重要的研究和应用价值。

参考文献

[1]景学森,蔡木林,杨亚提. 铬渣处理处置技术研究进展[J]. 环境技术, 2006, (3): 33-42.
 [2]张盛,赵晓燕. 含铬工业废水的绿色回收技术[J]. 广州化工, 2011, 39(6): 131-133.
 [3]潘金芳. 化工铬渣中铬的存在形态研究[J]. 上海环境科学, 1996, 15(3): 15-17.
 [4]Chai Liyuan, Huang Shunhong, Yang Zhihui, et al. Cr(VI) remediation by indigenous bacteria in soils contaminated by chromium-containing slag[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167: 516-522.
 [5]Quan Xuejun, Tan Huaqin, Hu Yong. Detoxification of chromium slag by chromate resistant bacteria[J]. Journal of Hazardous Materi-

als, 2006, B137: 836-841.
 [6]戴昊波,曹宏斌,李玉平,等. 酸浸-生物法处理铬渣[J]. 过程工程学报, 2006, 6(1): 55-57.
 [7]石玉敏,李俊杰,都兴红,等. 采用固相还原法利用工业废渣治理铬渣[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 920-922.
 [8]国家环境保护部. GB5085.3-1997 危险废物浸出毒性的鉴别标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
 [9]梁波,宁平,陈丽云. 微波辐照解毒铬渣影响因素的研究[J]. 环境科学学报, 2005, 18(2): 89-93.
 [10]李晓红,刘作华,刘仁龙,等. 微波技术在含铬废渣解毒中的应用[J]. 压电与声光, 2004, 26(4): 334-336.
 [11]Minocha A K, Jain N, Venna C L. Effect of organic materials on the solidification of heavy metal sludge[J]. Construction and Building Materials, 2003, 17(2): 77-81.
 [12]蒋建国,赵振振,王军,等. 焚烧飞灰水泥固化技术研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(2): 230-235.
 [13]Fuoco R, Ceccarini A, Tassone P, et al. Innovative stabilization/solidification processes of fly ash from an incinerator plant of urban solid waste[J]. Microchemical Journal, 2005, 79: 29-35.
 [14]Jain N, Minocha A K, Verma C L. Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33: 1695-1701.
 [15]Mangialardi T. Disposal of MSWI fly ash through a combined washing/immobilization process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 98: 225-240.
 [16]Cohen B, Petrie J G. Containment of chromium and zinc in ferrochromium flue dusts by cement-based solidification[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2006, 36: 251-255.
 [17]Bulut U, Ozverdi A, Erdem M. Leaching behavior of pollutants in ferrochrome arc furnace dust and its stabilization/solidification using ferrous sulphate and Portland cement[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 893-898.
 [18]陆鲁,赵由才. 生活垃圾焚烧飞灰预处理与稳定化研究[J]. 环境卫生工程, 2005, 13(5): 58-61.
 [19]徐娜,章川波,安从章. 制革污泥中的铬形态分析及稳定化研究[J]. 中国皮革, 2005, 34(23): 24-26.
 [20]邹凯旋,刘辉利,朱义年. 工业重金属污泥的稳定化试验[J]. 桂林工学院学报, 2007, 27(2): 231-235.
 [21]尤子敬. 纤维改性硫酸亚铁还原铬渣水泥固化体研究[J]. 环境保护科学, 2009, 35(6): 31-33.
 [22]Geelhoed J S, Meeussen J C L. Chromium remediation or release effect of iron(II) sulfate addition on Cr(VI) leaching from columns of chromite ore processing residue[J]. Environmental science and technology, 2003, 37: 3206-3213.
 [23]匡少平. 铬渣的无害化处理与资源化利用. 北京: 化学工业出版社, 2006: 16-22.
 [24]赵天源,任保增,李伟然等. 一种制取硫酸钾的方法[J]. 中国专利, 95117034.1, 1999-10.