

含铬废渣的综合利用途径研究

孙春宝

孙加林

(东北大学, 沈阳 110006) (北京科技大学 100083)

摘要 铬渣的综合治理对保护生态环境具有重要意义, 本文从铬渣的污染方式和解毒机理出发, 分析了铬渣的综合处理方法, 并针对我国菱美矿资源丰富特点, 提出用铬渣与轻烧氧化镁合成有实用价值的高级镁质耐火材料, 该工艺具有处理铬渣能力大、解毒效果好、工艺操作简单等特点。

关键词 铬渣 解毒机理 耐火材料

THE STUDY COMPREHENSIVE UTILIZATION OF CHROMIUM DREGS

Sun Chunbao

(Northeastern University, Shenyang, 110006)

Sun Jialin

(Science & Technology University, Beijing, 100083)

ABSTRACT It is of importance for environmental protection to comprehensively utilize chromium dregs, which was analysed in this paper according to pollution and antipollution principle. In view of abundant magnisite resource in our country, it is feasible to compose super refractory with chromium dregs and magnesia.

KEY WORDS Chromium dregs, antipollution principle and refractory.

1 综合治理含铬废渣的紧迫性

含铬废渣是铬盐生产厂或铬铁合金厂在生产过程中排放出的大量剧毒固体废渣, 在这些固体废弃物中, 除含有钙、镁、铁、硅、铝等元素外, 还含有一定量反应不完全的 Cr_2O_3 , 1% ~ 3% 水溶性铬酸钠及 1% ~ 1.5% 的酸溶性铬酸钙, 含铬固体废渣是最危险的固体废弃物, 它会对周围生态环境造成持续性的污染, 因为铬渣中的铬大多以 Cr^{6+} 离子的形式存在, 它会随水土的流失而扩大污染范围; Cr^{6+} 对人体健康的危害极大, 长期接触会出现全身中毒症状。

锦州铁合金厂 50 年代堆存的铬渣, 数年后造成周围 70 多平方华里范围内的水质均

遭到 Cr^{6+} 的污染, 70 个自然村的 1800 眼井水不能饮用, 耕牛不能下田, 国家和企业已花费了近 1000 多万元进行治疗; 南京冶炼厂也因排出铬渣的污染问题而长期停产治理; 沈阳新城化工厂存在同样的问题, 已成为沈阳市急待解决的难题。

据调查, 全国目前已经积存了近 200 万 t 有毒铬渣, 而且每年还将以数十万吨的速度递增。为此国家采取的治理措施已耗资上亿元, 铬渣排放企业的耗资更为巨大, 但都没能从根本上解决铬渣对周围环境的污染问题。

2 含铬固体废渣的解毒机理分析

含铬废渣在被排放或综合利用之前, 一般都要进行无害化处理。由于铬的化合物具

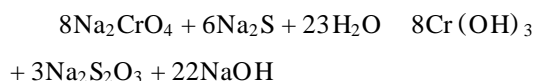
有较强的氧化作用,所以铬渣解毒的基本原理就是在铬渣中加入某种还原剂,在一定的温度和气氛条件下,将有毒的 Cr^{6+} 离子还原为无毒的 Cr^{3+} 离子,从而达到消除 Cr^{6+} 离子污染的目的。常用的还原解毒方法有:

(1) 烧结矿工艺:将铁精矿和含铬废渣混合作原料,生产烧结矿。此种方法生产 1 吨烧结矿,要加入 80 % 的铁精矿。由于要消耗大量的铁精矿,且处理废渣量较少,因此,成本较高,没能从根本上解决铬渣的处理问题。

(2) 碳还原工艺:就是用碳作还原剂,把有毒的 Cr^{6+} 离子还原成无毒的 Cr^{3+} 离子。例如将铬渣和无烟煤粉按比例混合在弱氧化气氛中加热至 800 左右,就可将 Cr^{6+} 离子转化为无毒的 Cr^{3+} 离子。

(3) 酸性还原工艺:首先将碱性含铬废渣用酸调至酸性,然后加入亚硫酸钠、硫酸亚铁等还原剂,在液固两相状态,将 Cr^{6+} 离子还原为 Cr^{3+} 。此种工艺耗酸量较大,适用有废酸排放的企业。

(4) 碱性还原工艺:直接在碱性含铬废渣中加入硫化钠、硫氢化钠等进行还原反应,硫化钠湿法解毒机理如下:



除以上介绍的预处理工艺外,铬渣也可直接用作其它有关工业的原料,在生产加工过程中, Cr^{6+} 离子被还原固化,从而达到消除 Cr^{6+} 危害的目的,详见下面的研究。

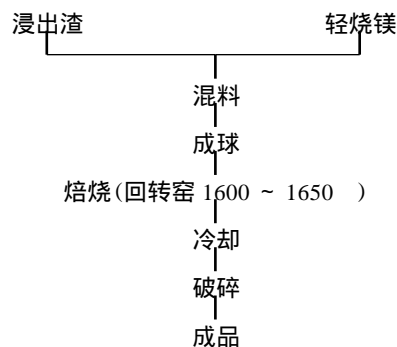
3 利用铬渣直接生产耐火材料的研究

“废弃物”是一个相对概念,一定条件下为废物的材料,在另一条件下可能成为宝贵的原料。用铬渣直接生产镁铬尖晶石耐火材料的研究正是出于这方面的考虑。

研究表明:镁质耐火材料的高温性能,除了取决于主晶相方镁石以外,还受其间的结合相控制。由镁铬尖晶石结合的镁质耐火制品,如镁铬砖,由于镁铬尖晶石 ($\text{MgO} \cdot$

Cr_2O_3) 熔点较其它尖晶石高,约 2350 ; $\text{MgO} - \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 共熔点达 2300 以上,故由纯 MgO 和 $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 构成的耐火材料在 2300 以下不会出现液相。为此,东北大学冶金资源工程研究室对沈阳新城化工厂排放的铬渣进行了深入研究,开发出利用铬渣生产高级耐火材料的铬渣治理新工艺。

其基本工艺过程是:将含铬固体废渣与轻烧氧化镁合理配比,成球后经高温烧结过程,就将有毒的 Cr^{6+} 还原成无毒的 Cr^{3+} ,并以镁铬尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) 的形态稳定存在。合成工艺流程成如附图所示。



附图 合成工艺流程图

研究结果表明:用 50 % ~ 60 % 的轻烧镁,配加 40 % ~ 50 % 的浸出铬渣,经以上工艺就可得到耐火温度大于 1670 的合成耐火材料,可以用作碱性平炉底料和转炉、电炉喷补料的原料。制成的镁铬砖还可用于平炉炉顶、有色金属冶炼、水泥窑的高温带或玻璃窑蓄热室等场合。

4 结语

(1) 不论从环境保护的角度,还是资源综合利用的角度,治理、开发铬渣势在必行;

(2) 针对铬渣排放企业的具体情况,选择合适的治理工艺;

(3) 用有毒铬渣合成耐火材料工艺,具有吃渣量大、解毒效果好、工艺简单的特点;

(4) 有关可溶性 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} 的反应机理及不同反应条件下 Cr^{6+} 的还原动力学等,有待进一步研究。(下转 44 页)

旋风炉附烧处理后解毒铬渣的安定性研究

还博文

(上海交通大学 200240)

兰嗣国

张剑霞

(国家环境分析测试中心) (上海交通大学)

摘要 着重阐明了铬渣经旋风炉附烧及炉外水淬处理后生成的玻璃体粒化解毒渣的安定性问题。通过对解毒渣的物相结构、浸溶性和高温稳定性等试验分析,最终判明解毒渣在小于或等于 500 条件下没有反玻璃化倾向,在自然环境中储放和用作建材,都是安定和安全的。

关键词 旋风炉 附烧铬渣 解毒渣 安定性

STABILITY RESEARCH ON TREATMENT OF CHROME-CONTAINED RESIDUAL WITH CYCLONE BY FIRING-IN-PASSING

Huan Bowen

(Shanghai Communication University, 200240)

Lan Siguo Zhang Zhaoxia

ABSTRACT Clarified emphatically in this paper is a problem of stability of the detoxicated-slag which is produced in a glassy state after chrome-contained residual is treated with cyclone by firing-in-passing and then quenched-granulated outside cyclone. Through testing for phase composition, soaking-out property and high-temperature steadiness of detoxicated slag, it is finally ascertained that no anti-glassy tendency appears under the condition of less or equal 500. Therefore, it is both stable and safe for the detoxicated slag being used as building materials for being piled up in natural condition.

KEY WORDS Cyclone, chrome-contained residual, detoxicated slag and stability.

1 引言

近年,我国首创了利用旋风炉附烧处理铬渣的技术并取得初步成功。这种方法是在热电联产的同时,使掺入燃煤中的铬渣经高

温熔融还原解毒后,以液态渣形态排出,经水淬粒化固化为玻璃体渣,最终还可用作建材而达到资源化目的。由于旋风炉作为强扰动和高强度煤粉燃烧设备,提供了筒体着火段

(上接第 43 页)

参考文献

- 1 崔明珍主编. 废弃物化学组分的毒理和处理技术. 北京: 中国环境科学出版社, 1993, 11
- 2 徐维忠主编. 耐火材料. 冶金工业出版社, 1992, 5
- 3 孙加林. ZrO_2 、 Cr_2O_3 对合成尖晶石及方镁石-尖晶石材料作用机理的研究. 博士论文, 1995, 2

作者 孙春堂,男,1963 年生于河北武邑. 1985 年 8 月毕业于东北工学院采矿系选矿专业,同年考取选矿专业硕士研究生. 1987 年 12 月硕士研究生毕业分配到冶金部包头稀土研究院选矿室. 1991 年 3 月重又考取东北大学矿物工程系博士研究生. 1994 年 9 月博士毕业并获东北大学工学博士学位. 1994 年 12 月进东北大学冶金博士后流动站至今,研究方向:资源综合利用、环境保护.

1996-07-08 收稿