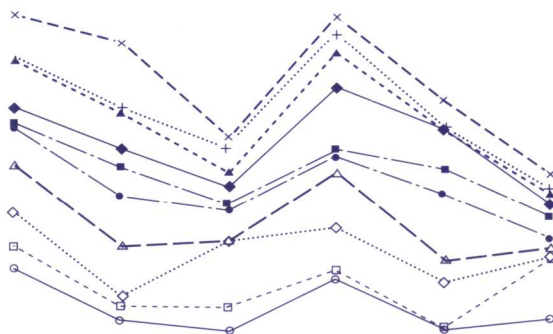
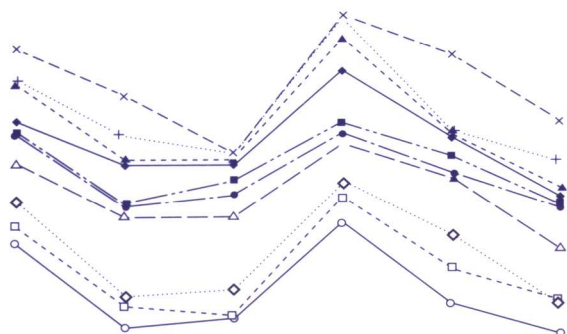
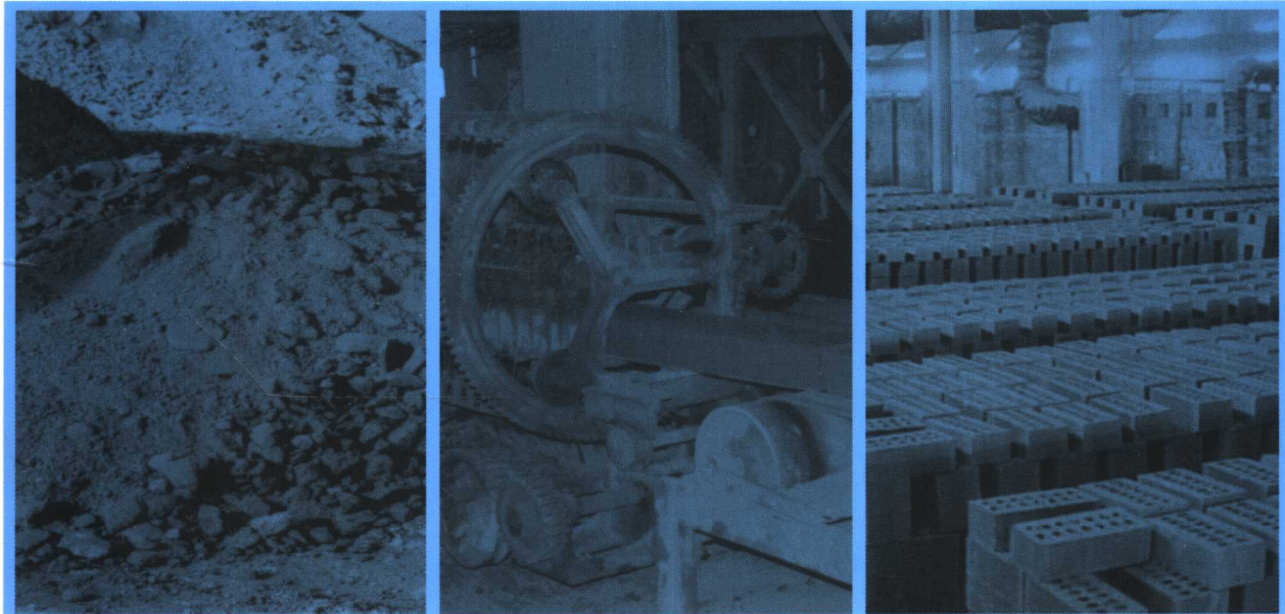


GEZHA DE WUHAIHUA CHULI
YU ZIYUANHUA LIYONG

铬渣的无害化处理 与资源化利用

匡少平 主编



化学工业出版社

铬渣的无害化处理与资源化利用

匡少平 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书全面系统地介绍了铬渣的产生机理、成分特征及对生态环境的危害,总结了目前铬盐企业采用的铬渣治理实用技术,如铬渣烧结矿冶炼含铬生铁技术、液态排渣旋风燃煤炉附烧铬渣工艺技术、铬渣作矿化剂生产水泥熟料技术、铬渣作熔剂生产钙镁磷肥技术、铬渣生产玻璃着色剂技术、铬渣解离回收综合治理技术等原理、工艺和应用情况。重点阐述、论证了著者近年来研究提出的“自燃煤矸石砖焙烧技术-类质同像固化技术对铬渣进行资源化治理”的机理和特点,该技术解毒彻底、工艺简单、吃渣量大、处理成本较低,有助于进一步推动我国铬渣污染的治理和铬盐企业的可持续发展。

全书既具有一定的理论深度,又有具体实用技术的介绍。适合于从事固体废物处理处置,特别是从事铬盐企业环境技术研究、开发、培训、管理等人员阅读参考,也可作为大、中专院校环境工程专业学生专题阅读教材和硕士研究生教材。

图书在版编目(CIP)数据

铬渣的无害化处理与资源化利用/匡少平主编. —北京:
化学工业出版社, 2006. 10
ISBN 978-7-5025-9487-9

I. 铬… II. 匡… III. ①铬-废渣-废物处理②铬-
废渣-废物综合利用 IV. X781

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 122784 号

铬渣的无害化处理与资源化利用

匡少平 主编

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 荣世芳

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 张 辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

[http:// www. cip. com. cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷有限责任公司印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 7 字数 150 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9487-9

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

铬盐是铬酸钠 (Na_2CrO_4)、重铬酸钠 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、铬酸酐 (CrO_3)、重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、铬绿 (Cr_2O_3)、铬黄等系列铬化工制品的统称。铬盐和金属铬是发展国民经济不可缺少的重要物资,广泛应用于化工、冶金、轻工、电子、机械及军工等诸多重要工业部门,主要用于电镀、鞣革、印染、颜料、催化剂、化学试剂及金属缓蚀等方面。据有关部门统计,铬盐与我国 10% 商品品种的生产有关。

然而,含铬固体废物,简称铬渣,即铬浸出渣,是冶金与化工行业在生产金属铬、铬盐等过程中排出的固体废物。中国铬盐工业中,每生产 1t 红矾钠将排出 1.7~3.2t 铬渣,每生产 1t 金属铬将排出 7t 铬渣,全国每年要排出 10 万余吨铬渣。据不完全统计,自 1958 年以来,中国有 70 余家企业投入铬盐生产,生产和停产企业合计产渣量约 630 万吨,已利用渣量约 270 万吨,解毒堆存 12 万吨,去向待查 31 万吨,目前仍堆存铬渣量约 320 万吨。一些企业将含铬废物长期堆置,对土壤和地下水造成严重污染。铬渣被公认为是最危险的固体废物之一,毒性较强、可致癌;铬渣中的有害成分主要是铬酸钠和酸溶性铬酸钙等的六价铬络合离子,这些含有六价铬的络合离子具有很强的氧化性,它的存在、流失和扩散造成了对环境的严重污染与破坏。

近 30 多年来,中国对铬渣综合利用和治理技术进行了大量的研究,并取得了许多进展。在综合利用方面,主要是以铬渣为原料烧制玻璃着色剂,生产钙镁磷肥、铸石、砖、矿渣棉、彩色水泥、钙铁粉、建筑骨料、炆器制品、炆质铺路砖,铬渣作水泥混合材、水泥砂浆原料、铬渣生产水泥早强剂、炼铁助剂、燃煤固硫剂等;铬渣的无害化处理主要是将铬渣中的六价铬通过湿法(用硫酸亚铁或硫化钠等还原物质将铬渣中的六价铬还原成三价铬)或干法(铬渣与煤粉混合,在高温还原条件下将铬渣中的六价铬还原成三价铬)还原成低毒三价铬。尽管对铬渣的治理技术甚多,但多由于解毒不彻底、工艺复杂、吃渣量小、处理成本过高或再生产品销售困难等因素而很难应用实施。因此,到目前为止,切实可行的铬渣综合治理途径和资源化利用技术相对较少。

本书全面系统地介绍了铬渣的产生机理、成分特征及对环境生态的危害,总结了目前铬盐企业采用的铬渣治理实用技术,如铬渣烧结矿冶炼含铬生铁技术、液态排渣旋风燃煤炉附烧铬渣工艺技术、铬渣作矿化剂生产水泥熟料技术、铬渣作熔剂生产钙镁磷肥技术、铬渣生产玻璃着色剂技术、铬渣解离回收综合治理技术等原理、工艺和应用情况。重点阐述、论证了著者近年来研究提出的“自燃煤矸石砖焙烧技术-类质同像固化技术对铬渣进行资源化治理”的机理和特点;其成果“铬渣的无害化与资源化处理技术”荣获 2005 年山东省环境保护科学技术奖;“自燃煤矸石焙烧解毒-类质同像稳定固化新技术对铬渣进行资源化处理”成果荣获 2005 年山东高等学校自然科学优秀科研成果奖。此外,本书还收集编汇了与铬渣相关的法律、法规及标准。全书既具有一定的理

论深度，又有实用技术，将进一步推动我国铬渣污染的治理和铬盐企业的可持续发展。

本书的编写受到山东省教育厅科技攻关项目“利用自燃煤矸石砖技术对铬渣进行无害化治理”(No. J02C08)和青岛市科技攻关项目“运用自燃煤矸石砖焙烧技术和类质同像固化技术对铬渣进行资源化治理”(No. 03-2-NS-8)的资助。同时得到青岛科技大学化学与分子工程学院、科技处等大力支持，谨致谢忱。

全书由匡少平主编。各章的编写情况如下：第一章由匡少平、王志奇、梁爱琴编写；第二章由王志奇、匡少平、徐仲编写；第三章第一节，由匡少平、梁爱琴、白卯娟编写；第三章第二节和第三节，由匡少平、徐仲编写；第三章第四节和第五节，由匡少平、梁爱琴、白卯娟、徐仲、王志奇编写；附录由匡少平、徐仲汇总编撰。全书由匡少平统稿。限于著者水平，书中不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编著者

2006年9月

目 录

第一章 铬渣的产生机理、成分特征及对生态环境的危害	1
第一节 铬渣的来源、组成与危害	1
一、铬渣的来源	1
二、铬渣的产生过程	1
三、铬渣的化学成分	5
四、铬渣的危害	6
第二节 国内外铬盐生产及污染状况	8
一、我国铬盐生产及铬渣污染现状	8
二、国外铬盐生产状况	12
第二章 铬渣治理技术的原理、特点及应用情况	14
第一节 铬渣的无害化处理方法	14
一、化学处理法	14
二、物理/化学处理法	15
三、熔烧法	15
四、固化/稳定化处理	15
第二节 铬渣的综合利用技术	16
一、利用铬渣烧结矿冶炼含铬生铁技术	16
二、液态排渣旋风燃煤炉附烧铬渣工艺技术	20
三、铬渣作矿化剂生产水泥熟料技术	24
四、铬渣作熔剂生产钙镁磷肥技术	28
五、利用铬渣生产玻璃着色剂技术	30
六、铬渣解离回收综合治理技术	32
第三章 自燃煤矸石砖焙烧和类质同像固化对铬渣进行资源化治理技术	34
第一节 自燃煤矸石砖焙烧技术及对铬渣解毒、固化的基本原理	34
一、自燃煤矸石砖焙烧技术简介	35
二、自燃煤矸石砖焙烧技术对铬渣解毒的理论基础	39
第二节 类质同像对铬渣的固化机理	41
一、类质同像与类质同像置换的条件	41
二、类质同像对铬渣解毒后形成 Cr(Ⅲ) 的固定作用	43
第三节 铬渣-煤矸石砖原料配比理论模拟	44
一、铬渣掺入自燃煤矸石砖原料后成分特征及对砖体品质的影响	44
二、铬渣-自燃煤矸石砖原料焙烧后矿物成分模拟	46

第四节 自燃煤矸石砖焙烧对铬渣进行资源化治理的主要研究方法和步骤	56
一、小型实验及主要结果	56
二、中型实验及结果	59
三、中试推广实验及结果	65
四、X 射线粉晶衍射物相分析与类质同像固化	72
附录 有关法律、法规与标准	78
附录 1 中华人民共和国固体废物污染环境防治法	78
附录 2 危险废物鉴别标准——腐蚀性鉴别 GB 5085.1—1996	89
附录 3 危险废物鉴别标准——急性毒性初筛 GB 5085.2—1996	90
附录 4 危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别 GB 5085.3—1996	92
附录 5 关于防治铬化合物生产建设中环境污染的若干规定	94
附录 6 关于加强含铬危险废物污染防治的通知	97
参考文献	99

第一章 铬渣的产生机理、成分特征及对生态环境的危害

第一节 铬渣的来源、组成与危害

一、铬渣的来源

铬在化学元素周期表中位于第ⅥB族，有6个价电子可以参加成键，最高氧化态为正六价，并具有多种氧化态的特征。单质铬是银白色的金属，性质比较活跃，因其表面易生成氧化物保护膜，常温甚至受热时，仍可保护内层金属不被氧化，故广泛用于保护及装饰性铬膜。铬主要用于金属加工、电镀等行业。大量的铬用于制造合金材料，含铬12%左右的钢称不锈钢。由于它在高温时也能保证足够的强度及耐氧化能力，在低温时又有较强的韧性，故在机械制造工业中用途十分广泛。

铬的化合物中最常见的是正三价和正六价氧化态的化合物。在自然界中主要形成铬铁矿，大多以三价铬存在，其组成为 $\text{FeO} \cdot \text{CrO}_3$ 。 Cr_2O_3 微溶于水，呈两性。两性的三价铬在碱性条件下，可以被 O_2 或 Na_2O_2 等氧化剂氧化，生成六价的铬酸盐，即通常说的铬盐。铬盐是铬酸钠(Na_2CrO_4)、重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、铬酸酐(CrO_3)、重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、铬绿(Cr_2O_3)、铬黄等系列铬化工制品的统称。铬盐和金属铬是发展国民经济不可或缺的重要物资，广泛应用于化工、冶金、轻工、电子、机械及军工等诸多重要工业部门。主要用于电镀、鞣革、印染、颜料、催化剂、化学试剂及金属缓蚀等方面。据有关部门统计，铬盐与我国10%品种商品的生产有关。铬渣，即铬浸出渣，是冶金与化工行业在生产金属铬、红矾钠(重铬酸钠)等铬盐过程中排出的固体废物，其外观有黄绿、黑绿、赭绿等颜色，大多呈粉末状，并有结块。

中国铬盐工业中，随所用原料、工艺和配方的不同，每生产1t红矾钠将排出1.7~3.2t铬渣，每生产1t金属铬将排出7t铬渣，全国每年要排出10万余吨铬渣。我国铬盐生产经历了近50年的曲折发展历程，自1958年以来，我国有70余家企业投入铬盐生产，其中已有40多家生产企业由于国民经济发展和市场调节、环境保护或经济效益等因素的影响而停产或转产。目前全国每年要排出10万余吨铬渣。据不完全统计，生产和停产企业合计产渣量约630万吨，已利用渣量约270万吨，解毒堆存12万吨，去向待查31万吨，目前仍堆存铬渣量约320万吨。

二、铬渣的产生过程

铬渣的产生过程，实际上就是铬盐的生产过程。我国铬盐主要有4类生产工艺，即：铬铁矿焙烧工艺、重铬酸钠中和与酸化工艺、铬酸酐生产工艺、碱式硫酸铬生产工艺。国内的中和与酸化工艺普遍采用了硫酸氢钠沉淀法，用含铬硫酸氢钠溶液中和-预酸化铬酸钠碱性液，将游离碱中和，同时部分铬酸钠被转化成重铬酸钠，碱性液中的铝

酸钠和硫酸氢钠中的三价铬形成氢氧化物沉淀，连同其他杂质被除去；由于氢氧化铝及氢氧化铬易生成絮状物，带损率较高，近年来已改进为磷酸沉淀法，用磷酸使铝和三价铬形成致密的碱式磷酸盐沉淀，可降低带损率，且滤渣有可能被综合利用。对于铬酸酐生产工艺，国内普遍采用重铬酸钠-硫酸熔融法。碱式硫酸铬生产工艺近年来已由蔗糖还原-滚筒干燥法改进为二氧化硫塔式还原-喷雾干燥法，该法不消耗硫酸，还原完全，适于连续化大型生产，离心喷雾干燥产品为多孔微球，水溶性良好，质量明显优于滚筒干燥的片状产品。下面以铬铁矿焙烧工艺生产红矾钠过程中产生的工业废渣为例，来说明铬渣的详细产生过程及铬渣的主要成分等特性。

1. 红矾钠 (Na₂Cr₂O₇) 生产工艺介绍

我国生产红矾钠 (Na₂Cr₂O₇) 的主要原料为铬铁矿 (FeO · Cr₂O₃)，生产方法采用纯碱焙烧硫酸法，其原理为铬铁矿与纯碱混合煅烧，使铬铁矿中的 Cr³⁺ 被空气中的氧气氧化成 Cr⁶⁺，经煅烧而成的熟料，在浸出器中通过多级逆流浸出铬酸钠 (Na₂CrO₄) 溶液，再加入硫酸，使铬酸钠转化为重铬酸钠，其反应方程式如下：

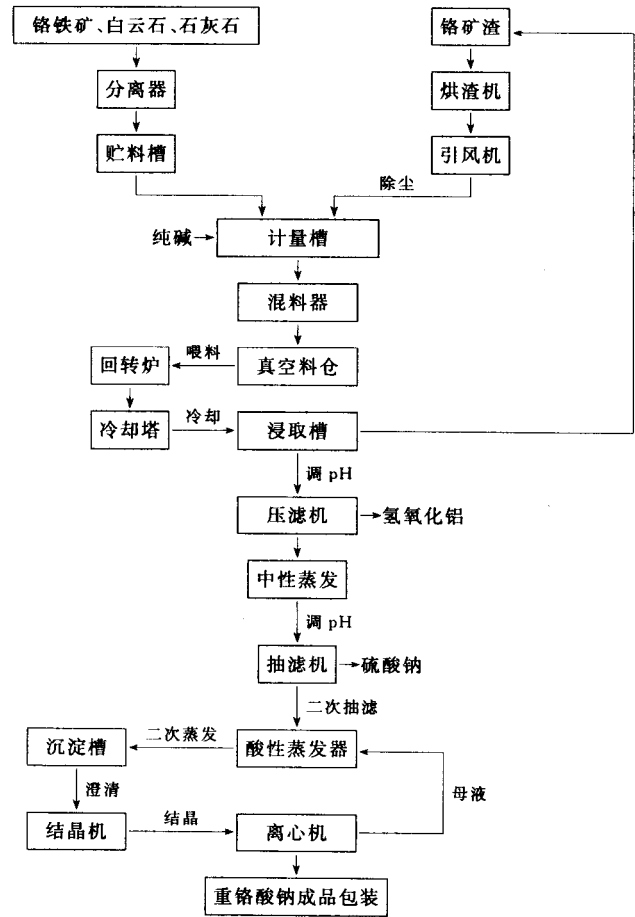
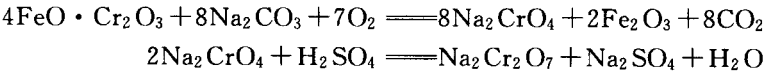
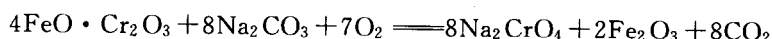


图 1-1 纯碱焙烧硫酸法生产红矾钠的工艺流程

图 1-1 为我国普遍采用的纯碱焙烧硫酸法生产红矾钠的工艺流程图，首先铬铁矿、白云石、石灰石经人工破碎至粒径小于 150mm 后，由颚式破碎机破碎，雷蒙机研磨至细度为 200 目。经分离器将物料分离至螺旋输料器，连续分别输送至铬铁矿、白云石、石灰石大贮料仓备用。铬矿渣由油泵直接明火加热，顺流干燥，引风机除尘、洗涤后，提升至残渣仓贮存备用。各料仓的铬铁矿、白云石、石灰石、铬矿渣经计量槽计量后，吸入混料器，纯碱也计量混入。混合好的物料，其均匀度要求达到 95%，经气固分离进入真空料仓，以 1500kg/h 的喂料速度下料至焙烧转炉主体内，蒸气雾化燃烧。烧成的熟料经冷却送入浸出槽，浸出液打入黄水贮槽，加入硫酸调整 pH 为 7.0~7.2 的中性液后压入压滤机分离氢氧化铝。中性液经中性蒸发器蒸发至一定浓度，再次加入浓硫酸，将酸化液抽滤分离芒硝，重复抽滤一次，在酸性蒸发器中蒸发至一定浓度，然后压入沉淀槽，澄清 4~6h，重复沉淀一次，将清液吸入结晶机，冷却结晶，待温度降到 45℃ 以下时进入离心机固液分离，成品包装，母液打入酸性蒸发器。

2. 各原料配比

(1) 铬铁矿与纯碱的配比 铬铁矿与纯碱是生产红矾钠（重铬酸钠）的基本原料，根据以下化学反应方程式：



可以知道 1mol 的 Cr_2O_3 ，需要 2mol 的碳酸钠化合生成铬酸钠，所以通过计算可得理论上所需碱用量（用 m 表示质量） $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.395m(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ，为了计算方便取 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.4m(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 。

但在实际操作中，纯碱采用理论量是不恰当的，因为纯碱的利用率不会高于铬铁矿中 Cr^{3+} 的利用率， Cr^{3+} 的最高氧化率为 90%~95%，一般取其氧化率为 92%，因此 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.4m(\text{Cr}_2\text{O}_3) \times 92\% = 1.29m(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 。

(2) 炉料填充剂的作用与配比 铬铁矿氧化煅烧的物料组分与气相中的氧构成了多相体系，这种体系的反应速度取决于相界面的大小。由于炉料煅烧过程中，碳酸钠熔融液的产生使铬铁矿的微小颗粒被润湿，表面积增大，并且气相组分也开始通过液膜扩散，加速氧化过程的进行。而液相大量存在时，炉料发生烧结，并粘在炉壁上，妨碍炉料的正常运动，矿粒黏结成大块，使氧化反应速度减慢，铬酸钠的生成率降低。为了防止反应物料烧结，就必须往炉料中添加细粉状物质如 CaO 、 MgO 、 CaCO_3 、 MgCO_3 等作为填充剂，生产中多采用石灰石和白云石作为炉料填充剂。

石灰石的主要成分 CaCO_3 ，在 800~1100℃ 发生热分解，生成 CaO 和 CO_2 ；白云石的主要成分 $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ，650~750℃ 时，碳酸镁发生热分解，800~1100℃ 时，碳酸钙发生热分解。鉴于对石灰石和白云石的物理、化学性质的分析以及在炉料煅烧过程中所起的作用，配制炉料所需的氧化钙量采用经过修正的前苏联计算公式：

$$m(\text{CaO}) = 1.88[\text{SiO}_2] + 0.91[\text{Al}_2\text{O}_3] + 0.82[\text{Fe}_2\text{O}_3] + 0.27[\text{Cr}_2\text{O}_3]$$

其中 $[\text{SiO}_2]$ 、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 、 $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 、 $[\text{Cr}_2\text{O}_3]$ 分别是铬铁矿中这些氧化物的质量百分含量。

而氧化镁的加入量宜控制在以下范围较为合适：

$$m(\text{MgO}) : m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = (2 \sim 5) : 1 \text{ 或者 } m(\text{MgO}) : m(\text{CaO}) = 1 : 1$$

(3) 各种原料的化学组分及其加入量 以青岛红星化工厂的红矾钠生产工艺为例，

原料的平均化学组分如下。

铬铁矿： $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 38.39\%$ ； $\text{SiO}_2 = 11.59\%$ ； $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.04\%$ ； $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 16.38\%$ ； $\text{MgO} = 22.43\%$ 。

白云石： $\text{MgCO}_3 = 40.67\%$ ； $\text{CaCO}_3 = 51.09\%$ ； $\text{SiO}_2 = 2.2\%$ 。

石灰石： $\text{CaCO}_3 = 93.32\%$ ； $\text{SiO}_2 = 1.57\%$ 。

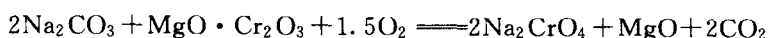
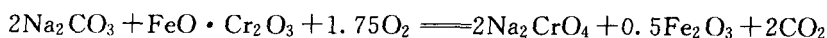
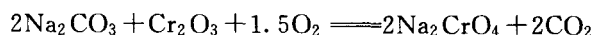
纯碱： $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 99.00\%$ 。

铬矿渣： $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 6.00\%$ ； $\text{SiO}_2 = 10.77\%$ ； $\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.66\%$ ； $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9.11\%$ ； $\text{MgO} = 27.24\%$ 。

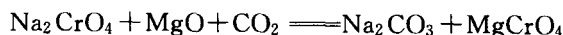
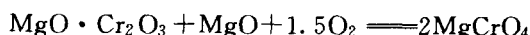
以 100kg 铬铁矿作为计算基准，焙烧转炉中 Cr_2O_3 的转化率按 80% 计算，运用上面给出的公式，则各原料的加入量分别为铬铁矿 ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) 100kg、白云石 $[\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2]$ 100kg、铬矿渣 100kg、纯碱 (Na_2CO_3) 58kg、石灰石 (CaCO_3) 46kg。

3. 焙烧过程中炉料各组分的相互作用和浸出过程中的化学反应

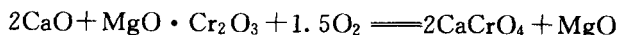
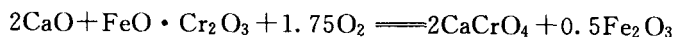
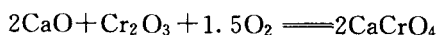
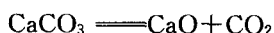
在炉料焙烧过程中涉及的化学反应有：



同时，在较低温度下也有生成 MgCrO_4 的反应：

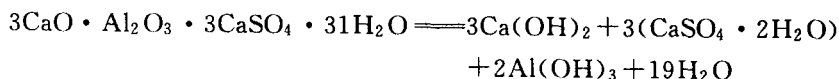
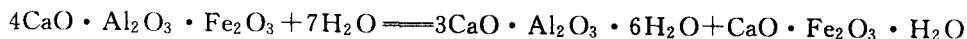


MgCrO_4 在 $550 \sim 600^\circ\text{C}$ 时发生分解生成 $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 。



此外， Na_2CO_3 与 SiO_2 焙烧生成四种硅酸盐 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ； CaO 与 SiO_2 生成三种化合物 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ； CaO 与 Al_2O_3 生成五种化合物 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ； CaO 与 Fe_2O_3 生成三种化合物 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

浸出过程中涉及的化学反应有：





经过浸取工序排出的固体废物即为铬渣，因此，铬渣中不可避免地含有四水铬酸钠、铬酸钙、铬铝酸钙和碱式铬酸铁等含铬矿物以及水镁石、石膏、方解石、水铝石、石英等，部分 Cr(VI) 还可能被包藏在铁铝酸钙、 β -硅酸二钙固熔体中。

三、铬渣的化学成分

我国铬盐生产多采用纯碱焙烧硫酸法，并添加石灰石、白云石等炉料填充剂，因此铬渣因含有大量的钙镁化合物而呈碱性，其组成随原料产地和生产配方不同而有所改变，国内铬渣的物相组成见表 1-1。

表 1-1 铬渣的主要物相组成

物 相 名 称	物相分子式	相对含量/%
四水铬酸钠	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2~3
铬铝酸钙	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCrO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1~3
碱式铬酸铁	$\text{Fe(OH)} \cdot \text{CrO}_4$	≤ 1
硅酸二钙	$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	≤ 25
铁铝酸钙	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	≤ 25
方镁石	MgO	≤ 20
α -亚铬酸钙	$\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$	5~10
碳酸钙	CaCO_3	≤ 3
铬酸钙	CaCrO_4	≤ 1
铬铁矿	$(\text{Mg} \cdot \text{Fe}) \cdot \text{Cr}_2\text{O}_4$	中
α -水合氧化铝	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	少
硅酸铁	FeSiO_3	中
水合铝酸钙	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	少
硅酸铬	Cr_2SiO_3	可能存在
氧化铬	Cr_2O_3	可能存在

表 1-2 是我国部分铬渣化学成分特征，其中总铬百分含量为 2.23%~10.99% 之间，平均值为 3.15%~5.66%，Cr(VI) 百分含量为 1.72%~6.69%，平均值为 3.15%~5.66%（均以 Cr_2O_3 计）。利用 X 射线相分析及化学相分析测定，铬渣中有六种组分含有 Cr^{6+} ，分别为四水铬酸钠、铬酸钙、铬铝酸钙与碱式铬酸铁、硅酸钙-铬酸钙固溶体、铁铝酸钙-铬酸钙固溶体。利用化学物相分析（选择性溶解法）测得它们的相对含量及水溶性见表 1-3。其中四水铬酸钠及游离铬酸钙为水溶相（共占 64%），易被地表水、雨水溶解，是铬渣近期污染的由来；其余四种组分虽难溶于水，即它们所含的 Cr^{6+} 不易被转化成为水溶性的 Cr^{6+} ，但长期露天堆存过程中，空气中的 CO_2 和水能使它们水化，造成铬渣对环境的中、长期污染。而铬渣中的其他化学成分主要有 CaO 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等，其中 CaO 和 MgO 的含量通常都大于 50%。

表 1-2 我国不同地区铬渣的化学组成

单位：%

产地	总铬	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
青岛红星化工	2~7	3.37	33.39	20.95	7.92	11.43	10.35	1.48	0.08
济南裕兴化工	3.93	1.80	34.22	14.65	10.41	6.52	12.07		
黄石无机盐厂	6.89	3.52	27.46	23.56	10.07	7.52	7.33		
杭州红星化工	3.85	3.57	22.96	19.68	3.51	13.1	7.89		
溧阳铬盐厂	3.42	3.42	23.98	18.7	7.57	12.18	15.17		
南京铁合金厂	3.02	3.02	28.44	28.44	5.12	11.35	6.79		
沈阳新城化工	3.79	3.5	26~28	28~30	6~8	8~10	10		
湖南铁合金厂	3~5	3~5	26~30	28~32	5~9	5~11			
包头钢铁设计	2.23~ 8.14	2~7	23~30	24~30	3.7~8	6~10	8~10	1.13~ 3.18	0.05~ 0.21
天津同生化工	7.06	3.37	33.01	27.02	5.81	11.1	9.98		
重庆东升化工		3.50	35.80	20.00	10.80	10.30	9.40	2.94	0.34
	3.23~ 8.14	1.72~ 3.14	29~36	20~33	5~8	8~11	7~11		
	3~7	2~4	29~33	19~27	5~6	9~11	8~11		
	6.69	6.69	32.84	25.25	2.95	18.32	11.18	2.65	0.12
	3.65	3.68	23.86	19.34	3.76	6.52	12.07		
剑南化工厂	3.41~ 5.73	3~5	31~35	20~23	7.9	6.8	10~13		
		3.12	38.39	13.56	10.99	7.06	18.58		
范围	2~8.2	1.7~7	22.9~ 38.4	13.5~ 32	2.9~10.8	5~18.3	6.7~18.6	1.1~3.2	0.05~ 0.34

表 1-3 铬渣中六价铬的主要存在形式及相对含量

物 相	Cr ⁶⁺ 占干铬渣重(以 Cr ₂ O ₃ 计)/%	Cr ⁶⁺ 的相对含量/%	水溶性
四水铬酸钠	1.11	41	易溶
铬酸钙	0.63	23	稍溶
铬铝酸钙			
碱式铬酸铁	0.34	13	微溶
化学吸附的六价铬			
硅酸钙-铬酸钙固溶体	0.48	18	难溶
铁铝酸钙-铬酸钙固溶体	0.13	5	难溶
合计	2.69	100	

四、铬渣的危害

1. 铬渣对人体的危害

铬如同铁、锌、铜、锰、钴、硒等其他元素一样，也是人体必需的微量元素。三价铬是生物所必需的微量元素之一，有激活胰岛素的作用，以增加对葡萄糖的利用，是人体维持糖代谢和脂肪代谢的必要物质，能保持血清中胆固醇的恒定，缺铬会引起动脉粥样硬化和葡萄糖耐力受损，葡萄糖、脂肪等代谢紊乱，遗传不正常等，低浓度铬会刺激植物生长和增产。三价铬在植物中的含量为 $(0.23 \sim 1) \times 10^{-6}$ ，在动物中的含量为

$(0.075 \sim 1) \times 10^{-6}$ ，在正常人的肺、肾、脾、胃中的含量为 $(50 \sim 980) \times 10^{-6}$ 。成人大约每日需消耗 $700 \mu\text{g}$ 的铬，才能维持人体正常的生理活动。但过量铬对人类和动植物都有害，铬的毒性与其价态及水溶性有关。金属铬及其合金不会引起中毒，产生毒性作用的是铬的化合物，其中具有强氧化性和透过体膜能力的 Cr^{6+} 毒性最强，是 Cr^{3+} 毒性的 100 倍。 Cr^{3+} 在自然界中的流动性小，易沉淀，是重要的微量营养物质，但 Cr^{3+} 不易被消化道吸收，对皮肤有刺激和过敏作用，易在皮肤表层和蛋白质结合而形成稳定络合物，引起皮炎和铬疮； Cr^{3+} 在动物体内的肝、肾、脾和血液中不易积累，而在肺内存量较多，对肺有一定的伤害；另外， Cr^{3+} 对抗凝血活素有抑制作用，超过一定量时有致癌作用。

Cr^{6+} 总是以氧化物 CrO_3 、含氧酸根 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 的形式存在，而且流动性强、毒性大。由于 Cr^{6+} 的强氧化性，对人体皮肤有强烈的腐蚀作用，引起皮肤灼伤和溃疡，长期摄入会导致肉瘤、扁平上皮癌等疾病；眼睛接触后会引发角膜损伤。铬化合物可经消化道、呼吸道或皮肤进入体内， Cr^{6+} 对呼吸系统的损害主要表现为鼻中隔膜穿孔、咽喉炎和肺炎等疾病； Cr^{6+} 对内脏的损害通过消化道侵入造成嗅觉和味觉减退以至消失，剂量小时也会腐蚀内脏； Cr^{6+} 化合物进入血液中可氧化血红蛋白，从而使血红蛋白失去输氧功能，造成机体缺氧窒息， Cr^{6+} 进入细胞后，参与细胞内氧化还原过程，被转化成 Cr^{3+} ，并与细胞内大分子结合，引起遗传密码的改变，影响细胞正常的新陈代谢，进而使细胞畸变、癌变， Cr^{6+} 还能引起肝肾病变，被毒理学家公认为是致癌物。

2. 铬渣对动植物的危害

Cr^{6+} 对农田和植物生长有一定的影响： Cr^{6+} 主要分布在土壤表层，是可溶性的，易被植物吸收，主要保留在作物的根部，其次是茎、叶中，转移到籽粒中的量很小，因此 Cr^{6+} 对农作物的危害主要是影响植物生长和产量。 Cr^{6+} 浓度为 20×10^{-6} 时对玉米苗生长有明显刺激作用； 80×10^{-6} 时有显著的抑制作用； 160×10^{-6} 时玉米苗就不能成活。土壤中 Cr^{6+} 浓度大于 10×10^{-6} 时，对春小麦的苗期生长有不利影响，其原理是由于 Cr^{6+} 干扰了植物正常生理代谢所致。

铬污染对水中微生物、生物有明显的抑制和致死作用，并抑制水体自净过程。 Cr^{6+} 溶于水造成对水环境的污染， Cr^{6+} 可以和氨、尿素、有机酸以及蛋白质等物质形成配合物，这些相对稳定的配合物被水中的悬浮物吸附沉降到泥土上，被植物吸收造成对农作物和蔬菜的污染，进而危害人体健康。

3. 铬渣的碱性危害

铬渣的危害还表现为碱度高，新排出的铬渣的 pH 值为 11~12，如此高的碱度不但影响地下水、地表水的质量，而且严重影响植物和菌类生长。因为，铬渣中的碱成分很容易经过风化雨淋、地表径流的侵蚀而渗入土壤中。土壤是许多细菌、真菌等微生物聚居的场所，这些微生物形成了一个生态系统，在大自然的物质循环中，担负着部分碳循环和氮循环的重要任务；而这些微生物一般只能在一定的酸碱度条件下生存。因此，当碱质等有害成分进入土壤，能杀灭土壤中的微生物，使土壤丧失腐解能力；同时破坏土壤的原有结构，导致草木不生。

4. 铬渣的易水化膨胀性危害

铬渣中的方镁石、硅酸二钙和铁铝酸钙易风化。在水和二氧化碳作用下，方镁石逐渐消化为氢氧化镁或碱式碳酸镁，此时体积膨胀 50%。硅酸二钙和铁铝酸钙有类似效应，致使铬渣的表观极限体积膨胀率达 70%。这种膨胀具有极大破坏力，不但使铬渣堆场所砌围墙倒塌、堆场表面不断增高、封固在铬渣下面的混凝土壳崩裂，同时增加了铬渣在建材上应用的难度。

5. 铬渣问题的严重性

铬在美国 EPA（美国环保署）优先污染物名单中排名第六位，是 117 种对人体危害极大的优先污染物之一。铬渣和其所含的 Cr^{6+} 的释放引起美国公民和环保工作者的广泛关注，政府通过立法严格规定 Cr^{6+} 的允许排放量，并呼吁保护环境，实行废物减量化与金属工业协调发展，积极改进生产工艺。如在铬盐生产工艺中，从铝酸钠滤饼中提取铬矿渣和白云石回用于生产，提高了铬铁矿的利用率，减少了废渣排放量，结果表明，干燥滤饼的 25% 可完全被利用，节约了原材料，减少了运输费用，取得良好的效果。

目前，我国近百家铬渣排放单位已累计堆存铬渣 320 万吨以上，不但占用大量土地资源，而且大多数露天堆放，经雨雪淋滤，含铬污水四处溢流，下渗进入地下或河流湖泊，因其含有 Cr^{6+} 的阴离子具有很强的氧化性造成对周围土壤、水源的严重污染与破坏，危害农田，损害人畜和其他生物；以气溶胶形式存在的铬化合物则通过各种途径污染环境。铬渣是公认的最危险的固体废物，我国多家铬盐生产厂因铬渣后处理困难及发生铬污染事故而停产转产，丧失了大量的经济效益，从而阻碍了我国铬盐工业的发展。

从铬渣的危害及铬盐生产中废渣的处理问题可见 Cr^{6+} 毒性大，危害严重，其对环境造成的危害已引起了广泛注意，要进一步发展铬盐生产，开展铬渣的污染治理和综合利用工作势在必行。

第二节 国内外铬盐生产及污染状况

一、我国铬盐生产及铬渣污染现状

1. 我国铬盐生产现状

目前我国铬盐在产企业为 20 多家，主要铬盐产品为红矾钠 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)，其中产量超过 30kt/年的有济南裕兴化工总厂和重庆民丰农化股份有限公司两家，产量 10~20kt/年的有 8 家，其余企业的生产能力不足 10kt/年。主要铬盐企业近几年的产量见表 1-4。

2. 铬渣分布情况

据不完全统计，自 1958 年以来，我国有 70 余家企业投入铬盐生产，因大半企业已经关停，产生的铬渣量很难有准确的统计数字。根据青岛红星化工厂和济南裕兴化工总厂的铬盐情报站的统计数及其他相关部门的统计数据，我国在产和停产企业合计历年产

表 1-4 主要铬盐企业重铬酸钠的产量

生 产 企 业	重铬酸钠年产量/(kt/年)						
	1997 年	1998 年	1999 年	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年
济南裕兴化工总厂	16.35	18.67	21.04	20.56	23.14	27.37	36.19
重庆民丰农化股份有限公司	21.00	21.07	22.78	28.91	39.98	32.09	33.57
四川安县银河建化集团有限公司	7.56	9.65	12.84	15.06	18.81	18.06	22.05
黄石振华化工有限公司	8.52	9.88	10.05	10.00	9.54	12.02	17.00
内蒙古黄河铬盐股份有限公司	6.02	8.12	8.22	9.83	13.90	15.27	16.85
云南陆良化工实业有限公司			2.90	3.20	3.60	8.93	15.44
河北铬盐化工有限公司	8.06	8.38	8.42	8.58	9.58	9.60	14.82
新疆联达实业股份有限公司	4.67	4.57	7.18	9.55	10.25	11.52	12.87
义马振兴化工有限公司	4.92	10.99	14.05	14.24	16.24	13.47	11.82
甘肃祈源化工有限公司			3.11	6.13	7.05	7.09	10.03
甘肃民乐富源公司					7.85	8.60	9.20
长沙铬盐厂	7.62	6.61	10.75	12.60	12.01	9.05	6.64
全国合计	84.72	97.94	121.34	138.66	171.95	173.07	206.48

渣量约 630 万吨，已利用渣量约 270 万吨，解毒堆存 12 万吨，去向待查 31 万吨，目前仍堆存铬渣量约 320 万吨。铬渣的详细产生和分布情况见表 1-5、表 1-6。

表 1-5 在产铬盐企业的铬渣产量情况

单位: kt

序 号	企 业 名 称	历年产渣量	已利用渣量	堆 存 量	
				已解毒	未解毒
1	济南裕兴化工总厂	665	518		147
2	四川安县银河建化集团有限公司	242	211		31
3	重庆民丰农化股份有限公司	537	313		224
4	黄石振华化工有限公司	315	185		130
5	云南陆良化工实业有限公司	110	52		58
6	河南义马振兴化工厂	165	35		130
7	新疆吐鲁番联达公司	103			103
8	内蒙古磴口黄河铬盐公司	269	222		47
9	河北铬盐化工有限公司	326	286		40
10	甘肃嘉峪关祁源公司	60	30		30
11	甘肃民乐富源公司	75	35	25	15
12	甘肃白银甘藏铬盐厂	27		6	21
13	锦州铁合金股份有限公司	400	100		300
14	湖南湘乡铁合金厂	270	178		92
15	甘肃永登永青化工厂	37	35		2
16	河北井福海铬盐厂	15	12		3
17	青海西宁星火铬盐厂	116		90	26
18	云南楚雄茅定化工厂	25			25
19	陕西商南东正公司	42	13		29
20	山西昔阳大通公司	16			16
21	内蒙古中旗永兴公司	20	8		12
22	青海湟中铬化工厂	20			20
23	甘肃河西化工厂	15	12		3
24	江苏盐城东升化工厂	15			15
合 计		3885	2245	121	1519

表 1-6 停产企业的铬渣产量情况

单位: kt

序号	企业名称	生产时间	总量	已处理量	去向待查量	未解毒堆存量
1	上海浦江化工厂	1958~1990	300	81	219	
2	天津同生化工厂	1958~1998	300	50		250
3	青岛红星化工厂	1959~1990	200	60		140
4	长沙铬盐厂	1960~2003	538	138		400
5	杭州红星化工厂	1959~1978	18			18
6	吉林安图化工厂	1966~1993	38			38
7	江苏南京铁合金厂	1959~2001	150	21		129
8	江苏溧阳化工厂	1988~1992	25	20		5
9	江苏江宁二化	1988~1992	15			15
10	沈阳新城化工厂	1959~1995	300	20		280
11	辽宁沈阳石化二厂		6			6
12	河南回郭镇二化	1976~1993	42			42
13	河南滑县九间房	1988	5			5
14	河南郑州五里堡	1988	20			20
15	广州人民化工厂	1959~1985	45	13	32	
16	广东粤北无机盐厂	1988~1996	52	52		
17	四川泸州长江化工	1988~1997	78			78
18	四川灌县化工厂	1980~1989	12	12		
19	青海海北铬盐厂	1989	15			15
20	山西平定铬盐厂	1991~1993	5			5
21	内蒙古包头化工厂	1966~1980	51			51
22	苏州东升化工厂	1959~1983	70			70
23	江苏如东三友化工		12			12
24	广东江门化工厂	1980~1985	32		32	
25	安徽马鞍山化工厂	1975~1985	15			15
26	河南开封振兴化工	1976~1988	38			38
27	河南焦作化工六厂		8		8	
28	河南焦作化工三厂		15		15	
29	河南密县化工厂		6			6
30	湖南衡阳松梅冶炼厂	1986	24			24
合 计			2435	467	306	1662

3. 其他含铬污染物

在铬盐生产过程中,除产生铬渣外,还有一些其他含铬污染物。

(1) 含铬固体副产物 硫酸钠,含 0.1%~0.5%以二水重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)计的六价铬。

铝泥,即在中和工序产生的氢氧化铝沉淀,未洗铝泥约含 20%以重铬酸钠计的六