

冶金工业废渣处理工艺与利用

冶金工业废渣处理工艺与利用 科技成果汇编

(五)

中国冶金渣开发利用协会
编
中国金属学会冶金环保学会

1985

冶金工业废渣处理工艺与利用

科技成果汇编

(五)

中国冶金渣开发利用协会
编
中国金属学会冶金环保学会

1985

安阳市水泥厂为您服务

请用金鼎牌钢渣水泥

我厂是大量生产钢渣水泥现代化企业，产品面向全国，深受用户欢迎。

我厂产品钢渣水泥，在冶金部建筑研究总院协作配合下，1981年经河南省建材局主持通过了技术鉴定认为：水泥标号在325号以上，综合耐久性均合格，经建筑使用实践，质量好，达到了钢渣水泥国家标准GB. 164-82的各项指标。出现供不应求局面。

为了充分满足用户需要，最近我厂又扩大了生产规模，如您需要可满足您的要求，来函来电订货均可。大小批量购买不限，保证供货及时，服务周到。

我厂地址：河南省安阳市铁西区

电 话：4220

请购本溪郑家水泥厂产品

“本溪湖牌钢渣水泥”

我厂生产钢渣水泥已有多年历史，具有丰富的生产管理经验。用现代化先进技术和试验条件监督和指导生产。产品钢渣水泥，用精选材料、准确配比，水泥标号325[#]，正在试生产425[#]。水泥质量稳综合耐久性好。经很多一般工业与民用建筑实践考验，水泥质量后期强度高是显著特点。

该产品是我厂和冶金部建筑研究总院合作并经1979年技术鉴定证完全符合钢渣水泥国家标准GB_n 164-82。深受用户欢迎，为了充满足用户需要，我们正在扩大为十万吨生产规模。如果您需要水，热诚欢迎您到辽宁省本溪市郑家水泥厂接洽。

我厂的钢渣水泥标号稳定，质量可靠，价格合理，满足需要。

我厂电话：93741

地 址：本溪市郑家屯

目 录

铁合金渣的利用和渣场设施	郭鸿发 (1)
吉林铁合金厂炉渣的利用	钱汉文、吕德才 (15)
从硅锰电炉烟尘中提取锰的研究	吴慎初 (23)
铁锰矿高炉渣综合利用研究 (I)	王泽民、吴吉昆、张兰田、 王义、张义生 (33)
镍铁炉渣综合利用	严忠庆、卜乐民 (46)
峨嵋铁合金厂废渣的处理与利用	彭述怀 (52)
利用铁合金渣制砖	张春明 (56)
上海铁合金厂铁合金渣综合利用	郑永、徐世杰 (74)
混凝土防渗墙控制铬渣污染的应用	王彩章 (80)
利用铬矿渣做玻璃的着色剂	王 琦 (86)
络合法铬渣无毒化处理及应用	谢文平、丁淑芬 (88)
用铬渣代蛇纹石为熔剂制钙镁磷肥	李大华 (103)
铬渣制钙镁磷肥的农业利用	曹仁林、何宗芝、霍文瑞 (107)
铬渣中 Cr^{6+} 的存在形式及其对解毒的影响	纪柱 (112)
化学沉淀法处理铬酐废渣工业生产总结	刘长河 (116)
铬渣干法还原除毒	江跃奇 (124)
铬渣解毒新法——结合煤炭催化汽化	林器 (139)
铬渣的去毒与利用	吴应培、姜方绳 (151)
水蒸汽转化法处理铬矿渣的研究	梁兴中、孟励贤 (158)
关于还原铬浸出渣 Cr^{6+} 回升问题的讨论	谢堂圃、张胜民 (165)
铬渣作混凝土骨料的可行	过寿先 (171)
无污染提取铬试验	304室铬专题组 (174)
锦州铁合金厂铬渣场防渗墙工程	丛蔼森、李国芳、李文祥、郭济凯 (183)
含铬芒硝渣试制海波	王瑞林 (188)
鄂城钢铁厂二炼钢钢渣水淬工艺设计简介	陈文如 (198)
粉化转炉渣用于烧结生产的试验研究	杜洪阳 (204)
转炉钢渣炉外改质处理方法探讨	陈嘉颖 (222)
钢渣破碎及综合利用	陈凤岐 (236)
转炉热渣喷水粉化试验研究	陶其鸿 (248)
用红砖法处理铬渣方法	李鹏举 (257)
首钢开发渣山用于烧结	陈广礼 (260)
附录: 冶金工业废渣处理与利用科技成果汇编总目录	

铁合金渣的利用和渣场设施

郭 鸿 发

(冶金部北京钢铁设计院)

摘 要

我国每年产生100万吨以上的铁合金渣,其中大部分炉渣已经找到了综合利用的途径并取得了较好的经济效果。例如:高炉锰铁渣和锰硅合金渣制成水渣,做水泥掺合料或制砖;硅铁渣、硅铬合金渣、中碳铬铁渣(转炉法)、中碳锰铁渣等,返回冶炼回收其中的硅、铬、锰。精炼铬铁粉化渣可以在铸钢生产中做硬化剂使用,也可以在农村做建筑材料使用。其他如钼铁渣、金属铬渣、硼铁渣等,可以做铸石、耐火材料等。但是,有些品种的炉渣,用量受到限制,目前仍大量堆积在渣场内。

含六价铬和五价钒的有毒废渣,对人体和环境有严重危害。长期大量堆放,将会造成污染的转移。治理铬渣污染的方法很多。例如用铬渣代替白云石生产钙镁磷肥,或者配以粘土、煤矸石等制作建筑材料,以及将铬渣进行还原解毒后堆存等。这些方法都有一定的效果。但缺乏大规模生产的实践。

目前,还有一些铁合金渣要堆贮在渣场内,每个大中型铁合金厂都应有专门的渣场。堆放有毒废渣的渣场,应选择合适的地理位置或采取专门措施,防止水系污染和流散。

一、我国铁合金渣的特点和化学成分

铁合金冶炼过程中产生大量废渣,合理地利用和处理这些废渣,不仅保护了环境,而且还可增加一些有用的矿物资源。

铁合金产品种类很多,工艺各不相同。同一种产品,由于原料不同,也可能采用不同的冶炼工艺,所产生的炉渣也不一样,因而铁合金渣是多种多样的。

国外铁合金生产中,所使用的锰矿品位很高,多采用综合生产工艺流程。炭素锰铁采用无熔剂法生产,放出的渣中含Mn30%以上;中炭锰铁采用低碱度 $R \leq 1.2$ 生产,产生的渣中含Mn为20~22%。上述两种炉渣,都回收并用于冶炼锰硅合金。这样在一个综合生产的锰铁工厂中,仅产生一种锰硅合金废渣。美国、日本等国家不锈钢冶炼全部采用氩氧炉,作为铬合金剂,基本上仅使用高碳铬铁,可以说不存在精炼铬铁渣的问题。

我国锰矿品位低,一般含Mn量为25~30%。矿石中 SiO_2 和Fe量甚大,不能采用综合生产流程。锰铁生产中不仅产生了锰硅渣,而且有高炭锰铁渣和中低碳锰铁渣,此外,我国不锈钢生产中消耗大量微碳铬铁,相应地产生了大量的微碳铬铁废渣和硅铬合金渣。

以上因素,决定了我国铁合金渣的特点,就是:

表 1

我国铁合金工业废渣的主要化学成分 (%)

炉渣名称	MnO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	V ₂ O ₅	CxO ₃	TiO ₂
高炉铁渣	5~10	25~30		33~37	2~7	14~19	1~2			
磷基铁渣	8~15	25~30		30~42	4~6	7~10	0.4~1.2			
锰硅合金渣	5~10	35~40		20~25	1.5~6	10~20	0.2~2			
中低磷铁渣 (电炉热法)	15~20	25~30		30~36	1.4~7	1.5	0.4~2.5			
中低磷铁渣 (转炉法)	49~65	17~23		11~20	4~5		1			
磷基铁渣		27~30	2.4~3	2.5~3.5	25~46	16~18	0.5~1.2			
硅铁合金渣 (一步法)		14~34	0.1~5	7~27	2~10	7~26		Si 7~18	SiC 4~22	Cr 2~10.5
低磷铁渣 (电炉热法)		24~27	3~8	49~53	8~13					
中低磷铁渣 (转炉法)		3.0	70.77	19	7.13		2~5			
硅铁渣		30~35		11~16	1	13~20	3~7	Si 7~10	SiC 20~29	
钨铁渣	20~25	35~50		5~15		5~15	3~9			
钼铁渣		48~60		6~7	2~4	10~13	13~15			
磷铁渣		37~40		37~44		2	1.2			
钒渣	2~4	20~28		0.9~1.7	1.5~2.8	0.8~3	Fe ₂ O ₃ 46~90	1.1~1.4	0.49	
铁渣		25~28		~55	~10	8~10	46~90	0.35~0.5		
金属铁渣	Na ₂ CO ₃ 3.5~7	5~10	2~7	23~30	24~30	3.7~8	Fe ₂ O ₃ 8~13			
金属铁渣	Na ₂ O 3~4	1.5~2.5	11~14	1	1.5~2.5	72~78	~1		0.3~1.5	13~15
铁渣		1		9.5~10.5	0.2~0.5	73~75			(NH ₄) ₂ SO ₄ 6.5	
电炉铁渣		32.75			2.7	13	Fe(OH) ₃ 30			
硅钙渣	MnSO ₄ 15.13	30~33		63~68	0.2~0.6	0.3~0.7				

1. 渣量大;

2. 锰系合金炉渣占比例很大, 其中尤其是高炉锰铁渣;

3. 有相当数量的自动粉化的精炼渣。

估计我国每年产生各种铁合金工业废渣100万吨以上, 锰系铁合金渣占75%以上, 其次是各种铬铁渣。表1列出了我国铁合金工业废渣的主要化学成分。

二、国外铁合金渣的研究和利用情况

近年来, 苏联铁合金产量占世界第一位, 其铁合金渣的数量也最大。1975年, 苏联共产出铁合金渣285.3万吨, 回收利用了128.1万吨, 占46.5%, 78年总渣量为379.3万吨, 加工处理了158.1万吨, 占41.7%。表2列出了1978年苏联铁合金渣的加工处理和利用的情况^[1]。

1978年苏联铁合金渣的加工处理和利用情况

表 2

指 标	名 称	锰 渣	铬 渣	硅 渣	其 它 渣	合 计
炉 渣 生 成 量	万吨	199.59	161.58	10.98	7.48	379.3
	%	52.9	42.2	2.8	2.0	100.0
主 元 素 含 量	万吨	7.45	4.82	2.95	0.24	15.49
加 工 处 理 与 利 用 量	万吨	105.53	43.95	6.0	2.96	158.11
	%	52.9	27.0	56.2	39.9	41.7
其 中 用 于 冶 金	万吨	56.88	2.81	6.0	2.27	67.96
	%	28.5	1.7	56.2	30.3	17.9
回 收 金 属 量	吨	600	20000	—	300	20900
	%	0.8	41.5	—	12.5	

大多数铁合金产品价值都很高, 为了提高元素回收率, 苏联在回收和利用渣中有用元素方面, 做了很多研究工作, 这是苏联处理铁合金渣的特点。例如: 钼铁渣中含有0.3~0.8%的钼, 它们采用磁选的办法, 得到含4~6%钼的精矿, 回收使用^[1]。

用气流选分的方法, 回收自动粉化炉渣中的金属, 在铬系合金的生产中取得了广泛的应用。例如, 苏联车里雅宾斯克冶金联合工厂和谢洛夫铁合金厂, 在六十年代末期, 分别投产了一个选分车间, 其技术经济指标如表3。

苏联精炼铬铁渣选分单间技术经济指标 (75年)

表 3

指 标	谢 洛 夫 厂	单 里 雅 宾 斯 克 厂
回收产品总重 (实物量, 万吨)	19.74	13.73
回收产品总值 (千卢布)	618	437.9
固定资产总值 (千卢布)	2448.9	2129.0
选分出的金属量 (万吨)	0.9	1.0

对于一些合金元素含量低和回收价值不大的炉渣，苏联也是用做建筑材料。锰硅渣和炭素铬铁渣就属于这一类。

日本在铁合金渣特别是产量最大的锰硅渣和高碳铬铁渣的处理和使用方面，做了深入细致的研究^[4]。77年以前，这些炉渣主要是用于填海。后来，他们对锰硅渣和高碳铬铁渣的组成及各种性能做了详细测定，得出如下结论，为这些渣的使用找到了依据。

1. 锰硅渣和高碳铬铁渣中，有害物质铅、镉、六价铬和有机磷含量都在检出线以下；

2. 此两种炉渣，在水中浸泡不分解，不粉化。在 Na_2SO_4 、 MgSO_4 溶液中浸泡，损失量很少，低于2~4%；

3. 破碎试验表明，它们和天然碎石相同，可以得到各种粒度和粒度级配的碎石；

4. 各种粒度的上述炉渣，其干比重大，吸水率低，而且密实度达55%以上；

5. 磨损试验时，它们的磨损量低于35%，完全满足了日本JIS标准的要求；

6. 高碳铬铁渣中的 Cr_2O_3 ，性能稳定，在使用条件下，不会发生变化；

7. 抗压强度，锰硅渣为1193~1960Kg/cm²，高碳铬铁渣为730~1777Kg/cm²，要比一般碎石650~750Kg/cm²高得多。

1978年，日本锰硅渣和高碳铬铁渣的使用情况列于表4。

78年日本锰硅渣和高碳铬铁渣的使用情况

表 4

项 目	锰 硅 渣		高 碳 铬 铁 渣	
	数 量 (t)	%	数 量 (t)	%
总渣量 (包括去年转入量)	579798	100	283176	100
总利用量	419915	72.3	237762	84.0
其中：原 料	44758	7.7	3919	1.4
道 路	84345	14.5	130758	49.2
混凝土	2093	0.4	—	—
肥 料	147556	25.4	—	—
其 它	29174	5.0	3977	1.4
填 地	111989	19.3	99108	35.0

三、我国一般铁合金渣的利用情况

我们铁合金渣以高碳锰铁渣为最多，其次是锰硅合金渣。各种渣的比例，如表5所示。

我国几种主要铁合金渣的比例 (81年)

表 5

渣 名	高 碳 锰 铁 渣	锰 硅 合 金 渣	中 低 碳 锰 铁 渣	高 碳 铬 铁 渣	精 炼 铬 铁 渣	金 属 铬 浸 出 渣	其 它
比例 (%)	58	20	2	5	10	1	4

* 包括高炉锰铁渣和碳素锰铁渣

我国绝大多数的高碳锰铁渣和锰硅合金渣多采用水淬处理。水淬后的锰铁渣和锰硅渣基本上全送往水泥厂做掺合料使用。廊坊地区水泥厂在熟料中掺入37%的高炉锰铁水渣，水泥标号可达388Kg/cm²。灵川水泥厂掺入30%的高炉锰铁水渣，抗压强度可以达到400Kg/cm²以上。湖南铁合金厂的水淬锰硅渣做掺合料使用，当熟料为600号时，水渣掺入量达30~50%，仍可获得500号矿渣水泥。

没有制成水渣的锰硅渣，过去都是堆弃在渣场。近几年来，好多炼铁厂用锰硅渣代替锰矿石，用于冶炼铸造生铁，回收了其中的锰，降低了生产成本。也为锰硅渣的利用找到了一条新途径。

阳泉钢铁厂采用水淬高炉锰铁渣，生产矿渣砖，已有十几年的历史。砖的强度为120~200Kg/cm²。据统计，到80年为止，已处理锰铁水渣30万吨，产值达530万元^[5]。遵义铁合金厂用锰硅合金水渣生产渣砖，也获得了成功。砖的强度可达100~200Kg/cm²。

吉林、辽阳等铁合金厂用熔融锰硅渣直接生产铸石制品。和普通辉绿岩铸石产品相比，这种铸石制品不仅性能好而且节省能源。表6列出了锰硅渣铸石和辉绿岩铸石的物理性能。

锰硅渣铸石和辉绿岩铸石的物理性能

表 6

名 称	容 重 (g/cm ³)	莫氏硬度	抗冲击强度 (Kg·cm/cm ²) ²	耐磨系数 (g/cm ²)	热 稳 定 性	
					300℃入水	200℃入水
锰硅渣铸石	2.8~3.0	7~8	100~250	0.3~0.4	3~4	未试
辉绿岩铸石	2.8~3.0	7~8	50~105	0.4~0.9	未试	1~2

电炉金属锰和中低碳锰铁炉渣含锰很多，这些炉渣大多通过各种途径返回使用。例如：吉林铁合金是在中碳锰铁渣中加入稳定剂，防止炉渣粉化，返回冶炼锰硅合金。广州铁合金厂是用中锰渣冶炼高碳锰铁。遵义铁合金厂，将粉化后的中碳锰铁渣配入原料中，生产烧结矿，用以冶炼锰硅合金。

碳素铬铁渣熔点高、粘度大。粘在流槽和铁水罐上的渣壳中，含有大量的金属颗粒。上海铁合金厂曾对这部分炉渣进行重选处理试验—将这部分炉渣破碎到10mm以下，进行跳汰重选，可得含铬为51.8%的精矿，用于冶炼硅铬合金。破碎后的铬铁渣，用于铺筑公路。

横山钢铁厂曾经进行过精炼铬铁渣冲洗硅铬合金的试验。试验证明该法可使渣中含铬从4.7%下降到0.48%，硅铬中的铬含量增加1~3%，磷下降30~50%，获得了明显的经济效益。横山钢铁厂和吉林铁合金厂正在增设渣洗硅铬的设施。为了回收精炼铬铁渣中的金属，吉林铁合金厂增设了渣粉筛分和磁选设施，使铬的回收率提高了5%^[6]。回收金属之后的渣粉，因其碱度很高，仍有多种用途。83年7月在吉林铁合金厂召开了精炼铬铁渣在铸钢生产中作硬化剂的技术鉴定会，肯定了精炼铬铁渣作硬化剂的效果，为它的使用开辟了一个新途径。目前大量的精炼铬铁渣，主要在农村得到广

泛使用：有的是作钙肥，中和土壤中的酸性；有的是做建筑材料使用。钒铁冶炼渣和精炼铬铁渣性质相同，也在工厂附近的农村得到广泛应用。

硅铁渣数量不大，一般仅为硅铁产量的5%左右。大多数厂家是在厂内返回使用，用于冶炼锰硅合金，降低了冶炼电耗，提高了金属收得率。辽阳铁合金厂，每吨锰硅合金加入硅铁渣50Kg，就可节约焦炭70Kg、硅石95Kg、电能150~180度^[7]。此外，有的厂家将硅铁渣卖给了铸造厂。铸造部门使用硅铁渣代替硅铁，得到了良好的效果。最近几年，日本陆续从我国买入大量硅铁渣，据说是做筑炉材料使用。

金属铬冶炼渣，可以做为高级耐火混凝土骨料，目前在国内已经得到推广应用。用它和低钙铝酸盐水泥配制的耐火混凝土，耐火度高达1800℃，荷重软化点为1650℃，高温下仍有很高的抗压强度，1000℃时仍为150Kg/cm²，特别适用于制作形状复杂的工业窑炉的高温承载部分。

除金属铬之外，钛铁、硼铁、铈铁也都采用铝热法冶炼。它们的渣中Al₂O₃含量都很高，可以做为耐火材料和耐磨材料作用，还可以做为合成渣的原料。辽阳铁合金厂用硼铁渣做熔铸耐火材料，其产品性能为：耐火度1770℃以上，荷重软化点1610℃，体积密度为3.16g/cm³，耐磨率0.22g/cm²，耐碱度99.2%，耐酸度68.7%，是一种相当好的耐火材料。

使用钼铁渣做为铸石的主料，配以少量铬铁渣做为晶核剂得到微晶铸石。钼铁渣微晶铸石的各种性能，都已超过辉绿岩铸石。吉林铁合金厂现已建成1800~2000吨/年的铸石生产线。

含锰、含铝的炉渣做肥料使用，已进行过试验。试验证明，在水稻田中施用锰硅渣，有促熟增产作用，减轻的稻瘟病，有利于防止倒伏。

综合以上情况，可以看出：

1. 高炉锰铁渣、锰硅合金已经得到综合利用。这些渣的绝大部分，都制成水渣，做水泥掺合料使用或制砖。少量锰硅干渣也可用于炼铁，做为锰原料使用。磷铁渣也属于这个范围。

2. 高碱度精炼铬铁渣和钒铁冶炼渣，在常温下粉化，少量做为硬化剂使用，大量的用于农村，做肥料或建筑材料。

3. 硅铁渣和硅铬合金渣，都作为原料使用了，有的是本厂返回使用，有的是外销。转炉法生产中碳铬铁和中碳锰铁渣也在厂内返回使用。

4. 一些特殊品种的冶炼渣，如钼铁渣、硼铁渣、金属铬冶炼渣，也都有各自的用途，可以做铸石、耐火材料等。但是，由于销路问题，这部分炉渣实际上没有能全部回收利用。

5. 没有制成水渣的炭素铬铁渣，虽然其机械性能优于一般碎石，但尚没有得到广泛使用。

6. 一些铁合金渣中含有较多的有用元素和少量稀有元素，例如：钨铁渣中含有15~20%的锰和少量的铈、钼，钒浸出渣中含有钨。如何经济合理地回收利用这部分资源，仍是一个重要的课题。

四、有害铁合金渣的利用和处理问题

铁合金工业除了产生火法冶炼废渣之外，还产生一些浸出渣。其中电解金属锰渣中含有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，可以做为肥料使用，而金属铬和钒铁两种浸出渣中，含有可溶性的六价铬和五价钒，对环境危害较大。锦州厂从投产到现在存有近30万吨铬渣，渣中 Cr^{+6} 为0.31~1.84%，由于长年雨水渗入淋浸废渣，污水进入地下水系，致使地下水系污染，沿工厂下游20余华里的地区的水井中，六价铬含量都超过标准。最近拿出420余万元的投资，建成了防渗墙工程，才控制住了铬渣对周围环境的污染。湖南铁合金厂积存有铬渣约10万吨，也对四周环境产生了不良影响。离渣场600米处的水井中， Cr^{+6} 含量达2.74mg/l，大大超过了饮用水的标准。还有的厂家由于铬渣排放问题解决不了，被迫处于停产或半停产状态。

峨嵋铁合金厂使用的钒渣中，含有少量的铬。在钠化焙烧时，钒和铬都与钠结合成钠盐。浸取后，有少量 V^{+5} 和 Cr^{+6} 残留在渣中。在临时渣堆附近的水沟中，含有不少的 V^{+5} 和 Cr^{+6} ，沟底污泥中五价钒和六价铬含量明显增加。

渣中的 Cr^{+6} 和 V^{+5} ，都是对人体和环境有严重危害的元素。农业生物研究所的研究证实：灌溉水中的 Cr^{+6} 含量，达到0.1PPm以上，抑制水稻种子萌发，1PPm以上抑制小麦种子萌发；灌溉水中，超过1PPm时，抑制小麦生长，超过10PPm时，抑制水稻生长^[8]。人的皮肤接触到六价铬，将出现铬疮，特别是在甲沟、手指背侧、腕部更容易发生。人吸入六价铬粉尘，将会出现鼻粘膜溃疡。六价铬在人体内可影响物质的氧化、还原和水解过程。当人体摄入大量六价铬后，将出现急性中毒现象——有剧烈的胃肠症状，恶心，频繁呕吐，腹痛腹泻，血便以致脱水，同时有呼吸急促，尿少甚至尿闭等症状，最后导致死亡。长期摄入低量六价铬，将发生慢性中毒现象，发生肺癌几率，为普通人的13~30倍。

水中含钒的浓度达到0.18PPm时，可使水染成淡黄色。浓度为0.9PPm时，出现异味。当水中钒的浓度达到10PPm时，即将阻滞废水分解成氨的作用和氮的硝化作用，从而妨碍水体的自净功能。水中含钒达到10~20PPm时，可抑制大豆和亚麻的生长。美国联邦水污染管理局建议，灌溉水中钒的最大容许浓度为10PPm。钒对人的危害，主要是引起血液循环和神经系统及新陈代谢的变化，还能引起呼吸器官病症和皮炎等病变。钒中毒后，可引起腹泻、呼吸困难和抽搐。

由于六价铬对人体和环境有很大的危害作用，所以人们对于铬在自然界中的行为给予很大重视。自然界中，铬主要是以三价铬形态存在。59年美国Schwarz和Nertz发现人体动脉粥样硬化症的病因是食物铬的缺乏。其后Mertz、Schroeder、澳大利亚学者Underwood和日本学者古川博等人进一步证实三价铬是人体必须的微量营养元素。它对于降低血清中葡萄糖和胆固醇的浓度很有好处。土壤中的三价铬能被农作物吸收，但是吸收系数很低，为0.004~0.04。植物从环境中吸收的铬虽然很小，但是植物中的微量

铬却是人体铬营养的主要来源。统计资料证明,土壤中含铬高的国家,心血管病的死亡率较低。

三价铬对农作物的作用,说法不一。有人认为三价铬是许多植物必须的微量营养元素,他们认为三价铬能促进农作物的生长发育,提高某些产品的产量和质量。法国用三价铬作水培、沙培试验,小麦、豌豆等均增产,刺激根的生长尤为显著。苏联用硫酸铬施入土壤,施用量为600克/公顷,使葡萄产量增加21%,单重增加18%,含糖量增加23%。我国将含三价铬的废水,施入麦田和稻田中,小麦和水稻的发育都比对照要好。但是也有人认为,三价铬对农作物的发育不是必须的。虽然三价铬对农作物的作用的认识各有不同,但是可以看出,只要土壤中三价铬含量不是极端过量,就不会有害于农作物。

Barblett和Kimble的研究指出的土壤中的三价铬在良好的通气条件和高PH下,也未发现被氧化成六价铬。而土壤中的六价铬,由于有机质的存在,甚至是在碱性条件下,也会被还原成三价铬。Cary等人进行的放射性同位素标记铬的研究指出,加入到土壤中的六价铬,在七天内大部分可还原成三价铬。在六价铬还原成三价铬的过程中,土壤有机质起着重要的作用。但当加进土壤中的六价铬,超过土壤的吸附和还原能力时,就会发生六价铬的转移^[9]。

由以上研究可以认为,将铬渣中的六价铬还原为三价铬,就可认为达到了解毒的目的。为了清除含六价铬废渣的危害和实现综合利用,我国国内很多科研单位和生产厂家进行了大量的研究工作,并取得了一定的成果。归纳起来,有下述方法。

1. 生产钙镁磷肥

湖南铁合金厂和天津同生化工厂,将铬渣和磷灰石一起加到熔矿炉或高炉中熔炼,生产钙镁磷肥。铬渣中含有的55~63% MgO和CaO,可以代替白云石、蛇纹石做为助熔剂使用。熔炼过程中,六价铬被还原成三价铬,达到了解毒的目的。现在已将这种磷肥,施在菜地和大田中起到了增产的作用。据估计,长期使用含铬(三价)的钙镁磷肥,一般不会造成土壤中含铬过剩的问题。看来用铬渣代替蛇纹石生产钙镁磷肥,在技术上和在环境保护方面,没有什么问题,这里主要的问题是经济问题。

2. 制造人工骨料

据介绍,日本、苏联、罗马尼亚等国都在进行用铬渣制造人工骨料的工作。我国也在这方法进行了一系列研制工作。

研究指出,渣中铬在高温下的存在状态,主要取决于炉渣碱度。当炉渣碱度很高时,高温下渣中三价铬将转变成六价铬。相反,渣中碱度小于1的情况下,六价铬将转变成三价铬。按照此原理,按铬渣和粘土或煤灰渣以及火山灰等按一定比例混合、制粒,在1100~1350℃高温下煅烧,使六价铬转变成三价铬。骨料中六价铬含量,视配料情况和煅烧情况不同而有所变化。一般为0.1~3 PPM。煅烧所得的人工骨料,制成混凝土构筑物,等于起到了水泥固化作用,防止了余毒的扩散,比较彻底地解决了铬渣的

危害。但是，铬渣制造的人工骨料，虽然其强度比较高，但松散容重较大（ $1\sim1100\text{ Kg/m}^3$ ），尚不能代替陶粒使用。如只能代替一般碎石使用，骨料的生产成本，就是一个重要的问题，应该重视。

3. 制砖

含六价铬的废渣的制砖方法，有两大类：其一是烧制青砖，其二是生产蒸养砖。

中山大学和黄石市铬盐厂曾分别进行过试验。他们都是用煤矸石和铬渣做原料，生产青砖。其生产工艺大致如下：将-20目的铬渣和-80目的煤矸石，按3:7的比例混合，然后成型。经过960℃以上的高温熔烧，可以得到80°青砖。煤矸石中的碳将六价铬还原成三价铬，使砖中水溶性铬含量小于0.05PPm，达到了解毒的目的。该法生产青砖成本高，销售有问题，是其主要缺点^[9]。

锦州铁合金厂、青岛红星化工厂是用铬渣、配以硫化钡和其它一些胶凝材料，生产蒸养砖。蒸养砖消耗能量较青砖为少，但该法解毒效果和砖的强度都不稳定，而且砖体重，成本高，使用受到限制。

4. 制造水泥熟料

冶金建筑研究总院和锦州铁合金厂，曾在小型竖窑中进行了用铬渣生产水泥熟料的扩大试验。试验用煤矸石和铬渣做原料，经过磨细、造球，然后在回转窑中进行煅烧。煅烧温度在1200℃以上。试验证明：（1）铬渣中的MgO，与煤矸石中的SiO₂结合在一起，不是以游离状态存在，对水泥的安定性没有影响；（2）煅烧后的熟料中，基本上不存在可溶性六价铬，达到了解毒的目的；（3）用铬渣熟料制成的水泥标号可达400号，有着广泛的实用价值。但是用竖窑生产水泥的方法，存在着粉尘大、污染环境严重的缺点，生产过程中容易造成六价铬呼吸道中毒的问题。

5. 生产铸石

沈阳新城化工厂，将铬渣、硅砂和铸炉灰等按辉绿岩铸石成分进行配料，在1500℃的窑中熔融，然后于1300℃下浇铸成型并进行退火冷却，得到铸石制品。该法优点是除毒效果好，缺点是铸石销路不广、耗渣量小。

6. 其他一些用途

用铬渣代替铬铁矿做玻璃的着色剂，在北京玻璃厂已经采用。此外，也有的工厂用铬渣做铸石的结晶剂和做触媒等。

这些用途的铬渣用量都很小，对于消耗铬渣的意义不大。

7. 煤粉还原焙烧法

济南磷肥厂，在铬渣中配入13~20%的煤，加入回转窑中，经过550~800℃的还原焙烧，严格控制窑内气氛，使之呈还原性或弱氧化性气氛。还原焙烧后，六价铬变成三

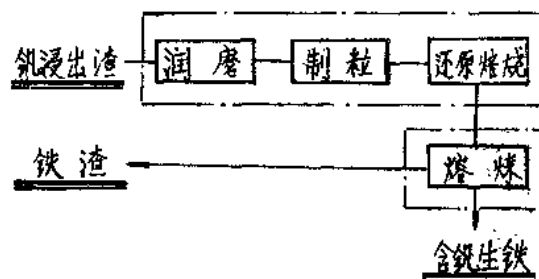
价格，达到解毒的目的。物料在整个窑中停留24~30分钟，可使渣中六价铬含量降到0.15~1.5PPm以下，实现无害堆放。每处理一吨废渣，耗燃料煤100Kg，还原用煤130~150Kg。每吨废渣的处理费用为7.5元（不包括人工费和水电费）。处理后的废渣，经日光曝晒56小时和50天左右的放置，渣中六价铬含量没有上升。

8. 硫化钠还原法

铬渣加水细磨成料浆后，被送至解毒反应锅中，升温至90℃，加入15%硫化钠溶液，反应30分钟，达到彻底还原，解毒后的料浆，用酸调节PH值为7~8，溶液中多余的S²⁻，用FeSO₄除去，生成硫化亚铁固定在渣中。最后进行固液分离，残渣可以集中堆弃。

长沙铬盐厂按此法建立了铬渣处理车间，试车投产后发现渣中六价铬含量仍高达303PPm——454PPm，大大超过5PPm的要求。但上海浦江化工厂，使用此法可使渣中六价铬含量降到4.8PPm，效果较为理想。看来，此法的解毒效果尚需进一步的落实。

钒浸出渣中，不仅有六价铬，还有五价钒和相当数量的铁及其它一些元素。它的综合利用和解毒处理要复杂一些。我院和峨嵋铁合金厂准备采用图1所示工艺流程，对钒浸出渣进行处理。整个工艺过程可以分成两部分：第一步完成之后，达到无污染堆放的目标；第二步完成之后，回收其中的钒，实现综合利用。



试验室试验证明，钒浸出渣经过制粒和还原焙烧之后，渣中可溶性六价铬和五价钒含量大大下降，球的强度可达100公斤/个，在运输和堆弃过程中不会造成破碎，不会产生流失和扬散。表7列出了两个典型的试验结果。

图1. 钒浸出渣处理工艺流程简图

还原焙烧后的 Cr⁺⁶ 和 V⁺⁵ 含量

表7

序号	样品名称	采样时间	有毒成分量 PPm	
			Cr ⁺⁶	V ⁺⁵
1	车间排出渣	82.10	3115	未测
2	车间排出渣	82.10	20.2	1505.3
3	还原焙烧后球团矿（金属化率10.29%）	83.11	未检出	232.4
4	还原焙烧后球团矿（金属化率79%）	83.11	未检出	57

进一步试验还证明，将钒浸出渣在电炉中进行还原熔炼，用焦末做还原剂，只要控制好还原剂的加入量和炉渣碱度，可以使钒的回收率达到70%以上，铁的回收率为95%以上，得到用途广泛的含钒生铁，达到综合利用的效果。某次熔炼得到的含钒生铁的实

际成分为：V 1.58%，Cr 0.72%，Ti 0.13%，Si 1.28%，Nn 0.85%，C 3.34%，P 0.071%，S 0.032%。

总之，含 Cr^{+6} 废渣的排放问题，目前已达到了影响生产的程度，必须给以足够的重视。按目前已经掌握的资料，解除六价铬毒害的主要方法，应为高温还原和煅烧，各厂可根据原材料和产品销路的不同，将铬渣用以生产钙镁磷肥、人工骨料或其他建筑材料。暂时找不到综合利用途径的工厂，应进行高温还原处理或化学处理，做到无害堆放。钒浸出渣的利用和解毒，看来以高温还原和熔炼为好。

五、铁合金厂的渣场设施

从以上分析可以知道，无论是一般铁合金废渣还是有害废渣，都有一定的使用价值。但是，在目前，由于一些技术上的原因和经济上的原因，不能将全部铁合金渣都用完，尚有一定数量的炉渣需要堆弃在渣场。

堆放铁合金渣的渣场，一般设置在山沟或河滩地上，特殊情况下也可设在平地上。渣场的交通应方便，可以方便地将炉渣用汽车或火车运入渣场。渣场内应有起重运输设备，进行炉渣造堆，以便于炉渣分类堆放。渣场内还应有一些破碎、筛分设备，为炉渣的综合利用创造条件。

含六价铬和五价钒的有害废渣，因渣中含有可溶性的 Cr^{+6} 和 V^{+5} ，它们的堆弃要复杂一些。据介绍，国外铬渣除了集中堆存之外，还有掩埋、投海、水泥固定等方法。带衬掩埋和水泥固定都可防止对地下水系的污染，但其费用很高，目前我国尚未采用。

国外对如何防止废渣对水体的污染存在着两种对立的观点。第一种着眼于通过必要的工程措施来杜绝废渣附液和淋浸液渗入地下，要求任何一点从堆场渗出的废渣都必须加以收集并做必要的处理。第二种要求将有害废渣和低害或无害的废渣合并堆贮，充分利用废渣和废渣之间、废渣与土壤之间所发生的复杂的物理、化学和生物作用，导致废渣中有害物质浓度的衰减。为了确保水体不会造成污染，他们采用一种叫“淋浸试验”的办法来预测合并堆贮的后果^[10]。

按照第一种观点，在堆场底部和侧壁均需做防水层，以防附液和淋浸液外渗。防水层，国外广泛采用热塑性聚乙烯膜。合成橡胶膜等卷衬。荷兰Enka工业集团，发明了一种称作Hypofors的防水卷材，它是以聚乙烯为基层，用低收缩率的尼龙纤维增强的沥青卷材，厚度为3~7mm，宽5m，每块长100m。现场施工时，两边各折叠0.5m，然后用沥青固结，形成一种伸缩接头。据Enka自称，即使地基未经平整和压实，也可以直接铺设此种防水卷材。现在这种卷材，已在委内瑞拉、荷兰、比利时、西德等国用于水库和堆场的防渗。

我国缺乏防渗用的卷材，为了防止有害废渣污染水系，主要是选择合适的地基并进行必要的处理，以减少外渗。辽宁省地下水观测总站王集群提出，堆放有害废渣的理想地基条件是：废渣堆场中的污染物能沿渣场底面渗出而不向下渗透，没有地下水，不发生污染的转移^[11]。具体的要求如下：

1. 废渣应堆弃于剥蚀成因的残丘地的地貌单元上, 地层应为粘土夹碎石为主; 不应选择在河流阶地上, 其地层不应为河流冲积成因的松散堆积物;

2. 地层含水微弱, 且与周围没有水力联系或补给甚少, 渗透性极差, 迳流不好, 流动缓慢, 水量不多;

3. 渣场工程地质结构, 要求有足够的抗压强度。地层是弱风化, 剥蚀作用不强, 不塌陷, 不滑坡, 没有喀斯特现象。

王集群提出, 在河谷区, 渣场下伏含水层, 则应在地面上铺一层粘土做隔水层, 其上再铺一层粗砂面作为人工滤水层。污水由滤水层汇集到水池中, 进行集中处理。其具体结构如图 2 所示。

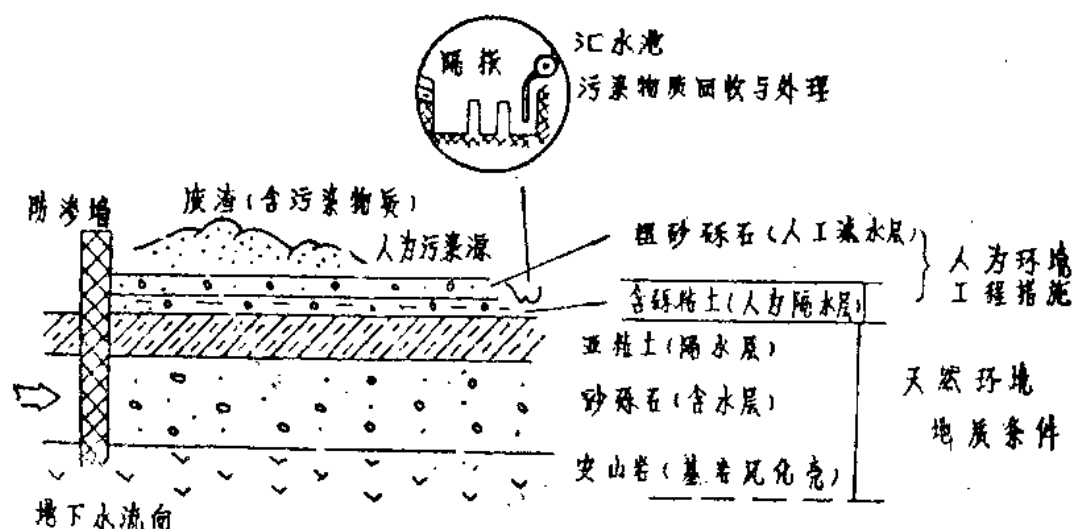


图 2. 河谷地区渣场人工地基结构示意图

在丘陵区, 应在水流的下方, 建造一个贮水部位, 将污染物质引出。这可以截止或延缓污染区的扩大。在平原地区, 地下水的流向比较复杂, 防止污染则要从三个方面着手: 一是向含水层注入凝固物质, 造成局部水泄不通的局面; 二是增加隔水层的厚度, 在其上部覆盖人工隔水层; 其三是在隔水层上部铺设滤水层, 具体结构如图 3 所示。

峨眉铁合金厂为了解决铁合金渣的堆弃问题, 在临江河河滩地上设置了渣场。其地基结构是第四系河漫滩冲积层, 上部为卵石层或卵石加沙层, 向下为亚粘土、粘土、亚砂土及砂层等, 基岩为含水丰富的中粗粒砂岩, 裂隙发育, 水的垂直渗透条件良好。区内地下水迳流通畅, 临江河水就在其附近流过。地下水和临江河水互相补充。毫无疑问, 在这种区域上直接堆放含六价铬废渣, 必然会造成水系污染。

为了防止造成水系的污染, 建设了专用的混凝土渣池, 钒浸出渣暂存于其中。浸出渣所带的附液或被雨水淋浸所产生的含六价铬与五价钒的污水, 将被搜集起来, 进行处理。所有的渣池、水池等构筑物, 均采用整体式结构, 防止污水从膨胀缝中渗入地下。设计所采用的工艺流程如图 4 所示。