



从铬渣中分离、回收铬的研究进展

李陈君, 雷国元

(武汉科技大学矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 铬渣是黑金属危险废物,但同时也是重要的含铬二次资源。目前处理铬渣的方法普遍存在解毒不彻底、成本较高、对环境易造成二次污染等缺点,而最理想的处理方法就是将铬渣中可能溶出进入环境的那部分 Cr 完全分离出来,同时将其以含 Cr 产品的形式进行回收利用。因此,研究从铬渣中有效的分离、回收铬,对于解决铬渣彻底解毒及其资源化利用的问题具有重大意义。在分析铬渣组分的基础上,全面概述了湿法和干法两类分离、回收铬渣中铬的方法。重点介绍了湿法分离回收法,阐述了其处理思路,对比分析了不同的浸取方式及回收方法。最后,总结出浸取—微生物回收法以及氯化焙烧回收法有较好的处理效果和经济效益,以期为解决铬渣污染问题提供技术参考。

关键词: 铬渣; Cr(VI); 浸出; 回收铬

中图分类号: X75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2012)05-0003-05

铬渣是用铬铁矿生产金属铬和红矾钠(即重铬酸钠)的过程中加入纯碱、石灰石、白云石进行高温氧化焙烧后用水浸出铬酸钠后排放的残渣,呈强碱性(pH 值 10~13)。由于其所含的 Cr(VI)有强氧化性,是国际公认的 3 种致癌金属之一,对人体健康危害很大^[1-2]。“十二五”期间,铬渣防治已成为全国三大污染防治重心之一。

目前,国内外处理处置铬渣的基本思路都是先用湿法或干法解毒,将铬渣中的 Cr(VI)还原成 Cr(III),并使 Cr(III)与铬渣固定,解毒后的铬渣可以集中堆放或作水泥矿化剂、玻璃着色剂和建筑材料等。近年来,一些学者研究了纳米铁^[3]、CaS_x^[4]等还原剂在碱性条件下对铬渣的湿法解毒,取得了较好的解毒和固化效果,而干法解毒方面,更多的尝试利用农业废弃物稻秸^[5]、皮革污泥^[6-7]等废物热解产生的还原性气体对铬渣进行解毒,达到以废治废的目的,但这些方法仍存在解毒不彻底、成本较高、对环境造成二次污染的问题。铬渣彻底解毒,最理想的方法就是将铬渣中能溶出进入环境的 Cr(VI)完全分离出来,以含 Cr 产品的形式进行综合回收,

从而达到铬渣彻底解毒和综合回收的目的。对根本解决铬渣污染和铬矿资源短缺问题具有重大意义。

1 铬渣的性质

铬渣中主要含有未反应的铬铁矿、高温焙烧生成的游离氧化镁、硅酸二钙和铁铝酸钙,其次含有铝酸钙、铁酸二钙与铁铝酸钙形成的固溶体,此外铬渣中还有少量的无定形物(玻璃)和碳酸钙等^[8]。铬渣的主要化学成分见表 1。

表 1 铬渣的主要化学成分/%

Table 1 Main chemical components of chromite ore processing residue

CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Cr(VI)
23~35	15~33	7~12	6~10	4~11	2.5~7.5	1~2

潘金芳^[9]将铬渣中铬的存在形态分为水溶态、酸溶态、稳定铁锰氧化物结合态、结晶铁锰氧化物结合态和残余态。在自然条件下,稳定态、结晶态、残余态的铬都较稳定;而约占总 Cr(VI)40%的水溶态和酸溶态的 Cr(VI),在雨水冲刷和长期的风化作用下,容易释放到环境中,对环境危害极大,铬渣中水

收稿日期:2012-02-01;改回日期:2012-02-21

基金项目:国家自然科学基金重点项目(50578051)

作者简介:李陈君(1988-),女,硕士研究生,主要研究方向为铬渣的资源化综合利用和含铬废水的处理。

溶态和酸溶态 Cr(VI) 化合物的性质见表 2。

表 2 水溶态和酸溶态的 Cr(VI) 化合物的性质

Table 2 The properties of compounds of water soluble and acid soluble in chromite ore processing residue

Cr(VI) 的存在形态	铬渣中的 Cr(VI) 化合物	水溶性	稀酸中的溶解性	
水溶态	未浸出的铬酸钠	易溶	易溶	
	游离的铬酸钙	可溶	易溶	
酸溶态	化学吸附在渣表面的铬酸钠与硅酸二钙、铁铝酸钙形成固溶体的铬酸钙	难溶	微溶	
	氧化焙烧中间产物亚铬酸钙或铬酸亚铬酸钙	微溶	可溶	
	铬铝酸钙	微溶	可溶	
	浸取时铁铝酸钙同铬酸钠反应的产物碱式铬酸铁	微溶	可溶	

2 铬渣中铬的分离和回收

2.1 湿法分离回收法

湿法分离回收法(浸取回收法)是将铬渣中的铬转换到液相中再进行回收。该法包含铬渣中 Cr(VI) 的浸取和浸取液中 Cr(VI) 的回收两个阶段。

2.1.1 浸取方式

铬渣中 Cr(VI) 的浸出,是湿法回收铬渣中铬的关键所在,渣中水溶态和酸溶态 Cr(VI) 的浸出程度是铬渣解毒效果的重要评判依据。

2.1.1.1 水浸法

水浸法就是用水浸出铬渣中的 Cr(VI),是最简单又是最基本的浸取方法。铬渣中 Cr(VI) 的浸出率受颗粒大小、搅拌速度、接触时间和反应温度等因素的影响,Cr(VI) 的浸出又分为渣表面可溶性 Cr(VI) 的快速溶解以及后期铬渣固化层内被包裹的可溶性 Cr(VI) 的缓慢扩散、溶出两个阶段。水浸法虽成本低廉,但其仅针对浸取可溶性的 Cr,铬的浸出率较低,水浸后的铬渣解毒效果差,渣中仍含有酸溶态 Cr(VI)。若能先将渣中的 Cr 转换为可溶性的 Cr,再搭配使用水浸法,会取得很好的浸出效果。

2.1.1.2 氧化浸取法

氧化浸取法是将氧化剂(如氧化钠)和铬渣混合后焙烧,使渣中低价铬氧化成可溶性的 Cr(VI) 后,用水或者酸液浸取 Cr(VI)^[10]。除使用专门的氧化剂外,也可将氢氧化钠和一些辅助氧化剂(如

过硼酸钠、亚硝酸钠和高氯酸钠等)搭配使用,在 700℃ 下焙烧,焙烧过程中氢氧化钠为气态,极易进入铬渣内部促进铬渣的分解,同时辅助氧化剂分解产生的氧气将低价铬氧化成 Cr(VI)。该法对 Cr(VI) 的浸取效果很好,其浸出率可高达 99.9%。氧化浸取法适用于铬渣中全量 Cr(VI) 的溶取,但氢氧化钠用量较大、成本高,在应用上有一定的局限性。

2.1.1.3 酸浸法

水浸法不能解决铬渣中酸溶态 Cr(VI) 的浸取问题,而氧化浸取法的成本又太高,因此利用含酸溶液破坏铬渣的物相结构,使得与硅酸二钙、铁铝酸钙形成固溶体的铬酸钙以及其他酸溶态的 Cr(VI) 能与酸接触并释放到溶液中来,达到浸取目的。酸浸法使用的浸取剂最常见的有硫酸和盐酸,此外还有硝酸、磷酸和高氯酸等。

Tinjum J M 等人^[11]的试验研究表明,铬渣中 Cr 的浸取受 pH 值的变化影响显著,中和铬渣的强碱性至中性将耗费大量的酸液。通过对比硫酸和硝酸两种浸取剂,发现硫酸表现出更好的浸取效果,其达到浸取平衡时所用的酸量更少,时间更短,尤其使用硫酸浸取得到 Cr(VI) 的量将近是使用硝酸所得的两倍,同时,浸出的 Cr(VI) 浓度在 pH 值为 7.6~8.1 这个很窄的范围内达到最大。Geelhoed J S 等人^[12]对铬渣中 Cr(VI) 和其他主要元素在不同 pH 值下的浸出行为做了深入的研究,研究发现 Cr(VI) 的溶出并非简单的随 pH 值的降低而增加,而随 pH 值的降低先增加后减少;当 pH 值在 8 左右时达到最大;当 pH 值在 8~12 时,随着 pH 值的下降,Cr(VI) 的浸出浓度呈现几近直线的增长趋势;当 pH 值在 3~8 时,随 pH 值的下降,其浓度随之逐渐减少;当 pH 值降至 5 后,Cr(VI) 的浸出浓度随 pH 值的下降变化不大,并保持在较低的浓度水平;分析表明,当 pH<5 时,随着 pH 值的下降,Fe、Al 和 Si 等离子浓度不断增加,由此生成的铁、铝氢氧化物以及硅酸溶胶对浸出的 Cr(VI) 有很强的吸附作用,并随后沉降回到铬渣表面,导致在低 pH 值下,Cr(VI) 的浸出浓度偏低,铬渣的解毒效果反而变差。

陈振林^[13]和戴昊波等人^[14]将 CO₂ 鼓入水中对铬渣进行酸浸的研究表明,将 pH 值调节到中性范围,Cr(VI) 的浸出率和浸出效率要明显大于水浸法,而与盐酸浸取相比,Cr(VI) 的浸出浓度略有下降但能生成碳酸钙沉淀,有效的降低了浸出液中钙

离子浓度,虽然该法对酸溶态的 Cr(VI) 浸取效果并不理想,但解毒后残渣中的 Cr(VI) 含量小于原渣的 0.7%,而且工业生产上存在大量 CO₂ 废气,因此能够达到降低酸成本、以废治废的目的,具有一定的应用前景。SO₂ 废气的水溶液呈酸性,且具有还原性,笔者认为可尝试利用 SO₂ 废气鼓入水中对铬渣进行浸取解毒的深入研究。

2.1.1.4 盐浸法

基于离子交换原理,利用盐溶液浸出铬渣中的 Cr(VI) 称为盐浸法。王兴润等^[15] 将不同的无机钠盐溶液对渣中 Cr(VI) 的浸出率作了对比研究,结果表明用 NaCl、NaOH、Na₃PO₄ 以及 NaNO₃ 盐溶液浸取,效果与水浸法没有明显差别,而用 Na₂SO₄ 溶液,尤其是用 Na₂CO₃ 溶液对 Cr(VI) 的浸出有显著促进作用;但 Cr(VI) 浸出率不高,浸出后的残渣解毒效果并不理想。龙腾发等人^[16] 和林晓等人^[17] 在此基础上对盐浸法进行了改进,对比研究了 NaAc/HAc 和 NaOH/HAc 盐溶体系以及 NaAc/HAc 和 KH₂PO₄/Na₂B₄O₇ 盐溶体系中 Cr(VI) 的浸出效果,研究表明,混合盐溶体系的浸出效果良好且明显优于同等条件下的水浸法,其中 NaAc/HAc 盐溶体系效果更好。刘伟等人^[18] 结合盐浸法和酸浸法的特点,用 Na₂CO₃-CO₂-H₂O 体系对铬渣在温度为 80℃, Na₂CO₃ 质量浓度为 120g/L, CO₂ 体积分数为 5%,液固比为 15 的条件下反应 24h 后,得到的残渣经湿磨后再用此体系进行二次浸出, Cr(VI) 的浸出率达 85%,解毒后的残渣经毒性测试完全达标。

2.1.2 铬渣浸取液中铬的回收

回收铬渣浸取液中铬的方法有微生物法、电化学还原法^[19]、还原沉淀法^[20] 和氧化沉淀法等,其中电化学还原法和还原沉淀法由于成本高、制备的含铬产品纯度低等而不具备工业应用价值。

2.1.2.1 微生物法

微生物法就是利用特定的微生物对铬渣浸取液中的铬进行还原、富集后回收利用的方法。这样特定的微生物主要分为两类,第一类是典型的还原性菌,这类菌对需要还原处理的污染物具有广适性,在工业上广泛运用的有硫酸盐还原菌(SRB),第二类是从强碱性高浓度铬渣淤泥中分离出来,可专门处理碱性条件下高浓度 Cr(VI) 的菌种。

在美国,有专利^[21] 用 SRB 处理稀盐酸浸取后的浸取液,其中 Cr(VI) 浓度 2500mg/L、pH 为 9、盐

度为 8%,结果表明,其中的 Cr(VI) 能还原并生成 Cr(OH)₃ 沉积在反应器底部排出。但 SRB 易受高浓度 Cr(VI) 的毒害,生物还原能力变低,同时,回收的沉淀污泥中铁含量较高,而铬、铁也很难分离,导致回收的铬不能得到有效的利用。谢翼飞等人^[22] 结合微生物技术和纳米技术,利用 SRB 能原位生成纳米级硫铁化合物的特性,研究出一种生物硫铁复合材料,即外围包裹着纳米硫铁的 SRB,并对其进行还原—再生循环工艺处理高浓度含铬废水的研究,研究表明,生物硫铁获得了较强的耐铬性,处理含铬废水后的 SRB 能以反应产物 Fe³⁺ 和 S 单质为电子受体生成纳米硫铁,实现生物硫铁复合材料再生的同时有效减少沉淀污泥中铁的含量并提高铬铁比,经过 10 个循环处理工艺后,泥中铬铁比达 6.98, Cr₂O₃ 含量达 40.47%,已达到湿法冶炼铬和化工级铬矿标准,实现了资源化利用。

柴立元等人^[23] 从铬渣堆场附近的淤泥中分离驯化得到一株能还原碱性介质(pH 为 7~11)中高浓度 Cr(VI) (2000mg/L) 的无色杆菌(Achromobacter sp),命名为 CH-1 菌。用 CH-1 菌处理铬渣浸取液,铬渣中 90% 以上的 Cr(VI) 还原后以 Cr(OH)₃ 淤泥的形式得以回收利用,铬渣实现彻底解毒,而且该技术运行成本低廉,仅 200 元/t 左右。

微生物法回收铬成本低、回收率高,有广阔的应用前景,但如何分离、培养、驯化获得适应极端处理环境的专性优势菌种仍是研究的重点,同时,可以通过结合其他处理技术(如表面改性技术、纳米技术等)来改进微生物法。

2.1.2.2 氧化沉淀法

与将 Cr(VI) 还原成低价铬进行回收的传统方法不同,氧化沉淀法是用强氧化剂把铬渣浸取液中的 Cr 完全氧化成 Cr(VI) 后,加入沉淀剂沉淀,使得浸取液中的 Cr⁶⁺ 与 Mg²⁺、Fe³⁺、Al³⁺ 和 Ca²⁺ 等多种金属离子分离,由此得到较纯的铬产品。

张忠诚^[24] 将铬渣在 95℃ 下用水浸取,用 15% NaOH 调节 pH 至 13,加入 30% 双氧水将 Cr 完全氧化成 Cr(VI) 后抽滤,浸取液用 15% 的硫酸调节 pH 为 4~5,加入 20% 的 PbAc 溶液沉淀生成 PbCrO₄ 产品,研究表明最佳原料配比为铬渣:双氧水:醋酸铅=7:3:3.2,每吨铬渣可回收 0.457t 的 PbCrO₄。

浸取回收法中的浸取阶段和回收阶段并非独立、分割的两阶段,铬渣浸取液中除主要含有 Cr 外,

其他元素的含量随浸取方法和浸取剂的不同而差别较大,同时,一些回收法可以用于铬渣的解毒^[21]或促进铬渣中铬的浸出^[21,24]。应用时,要综合考虑这些因素,达到铬渣彻底解毒以及有效回收铬的目的。

2.2 干法回收法

干法解毒铬渣的研究和应用较多,但在固相环境中将铬渣中的铬以产品形式进行回收的方法并不多,其中比较有成效的是氯化焙烧回收法。氯化焙烧法是金属冶炼中的重要方法之一,是通过氯化剂在一定温度和环境气氛下使矿物中的某些组分转化为气相或凝聚相的氯化物,达到分离目的。郑敏等人^[25]以 CaCl_2 为氯化剂,碳粉为还原剂,将细磨后的铬渣、碳粉和 CaCl_2 以质量比为 10:2:4 混合均匀,在 1200°C 下焙烧 50min 后,将烧渣转移至浸取槽中先后用水和 10% 的盐酸浸取,铬渣中的铬以 CrCl_3 的形式被回收,铬渣中铬的回收率达 91.2%,每吨铬渣可回收约 0.033t 的 CrCl_3 ,据估算,该方法的处理成本约为 520 元/t,而 CrCl_3 的售价约为 19000 元/t,因此采用该方法每处理 1t 铬渣还能带来 107 元的效益,具有一定的经济可行性。

3 结 论

铬渣是重要的含铬二次资源,目前从铬渣中分离、回收铬的技术中浸取—微生物回收法以及氯化焙烧回收法在铬渣解毒和经济效益两方面均取得了较好的成果。在低成本条件下,从铬渣中更有效的分离铬以及回收更纯的含铬产品将是今后的研究重点和难点。铬渣中分离、回收铬的技术符合我国循环经济发展理念,推进其在工业中的应用,对解决铬渣污染及铬矿资源短缺问题有重大的积极作用。

参考文献:

- [1] Cieslak-Golonka M. Toxic and mutagenic effects of chromium (VI). A review[J]. Polyhedron, 1996, 15(21): 3667-3689.
- [2] 易超, 于素芳. 六价铬化合物致肺癌机制的研究进展[J]. 中国公共卫生, 2006, 22(4): 497-498.
- [3] Cao J S, Zhang W X. Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 132: 213-219.
- [4] Graham M C, Farmer J G, et al. Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue [J]. Science of the Total Environment, 2006, 364: 32-44.
- [5] Zhang D L, He S B, et al. Treatment of chromite ore processing residue by pyrolysis with rice straw [J]. Chemosphere, 2009, 77: 1143-1145.
- [6] Zhang D L, Kong H N, et al. Remediation of chromite ore processing residue by pyrolysis process with sewage sludge [J]. Bioresource Technology, 2009, 100: 2874-2877.
- [7] 李小斌, 齐天贵, 等. 低温焙烧法综合处理铬渣和皮革污泥的研究 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(6): 2103-2108.
- [8] 纪柱. 铬渣长期推存后的组成变化及对治理的影响 [J]. 无机盐工业, 2006, 38(9): 8-12.
- [9] 潘金芳, 冯晓西, 张大年. 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.
- [10] Sreeram K J, Ramasami T. Speciation and recovery of chromium from chromite ore processing residues [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2001, 3(5): 526-530.
- [11] Tinjum J M, Benson C H, Edil T B. Mobilization of Cr(VI) from chromite ore processing residue through acid treatment [J]. Science of the Total Environment, 2008, 391: 13-25.
- [12] Geelhoed J S, Meeussen J C L, et al. Identification and geochemical modeling of process controlling leaching of Cr(VI) and other major elements from chromite ore processing residue [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(22): 3927-3942.
- [13] 陈振林, 黄志强. 二氧化碳常温浸提法回收铬渣中铬的研究 [J]. 无机盐工业, 2006, 38(8): 42-44, 55.
- [14] 戴昊波, 曹宏斌, 等. 酸浸—生物法处理铬渣 [J]. 过程工程学报, 2006, 6(1): 55-58.
- [15] 王兴润, 李丽, 等. 铬渣治理技术的应用进展及特点分析 [J]. 中国给水排水, 2009, 25(4): 10-14.
- [16] 龙腾发, 柴立元, 等. 铬渣浸出毒性试验研究 [J]. 环境工程, 2004, 22(6): 71-73.
- [17] 林晓, 曹宏斌, 等. 铬渣中 Cr(VI) 的浸出及强化研究 [J]. 环境化学, 2007, 26(6): 805-809.
- [18] 刘伟, 李斌, 等. $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系处理铬渣的热力学分析 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(5): 1209-1214.
- [19] 薛建军, 赵彩云. 铬渣中铬的回收 [J]. 材料保护, 2002, 35(11): 44-45.
- [20] 段素华, 尹棋亚, 等. 利用工业酒精处理铬渣 [J]. 水资源保护, 2009, 25(3): 66-67, 71.
- [21] Lupton F S, Stephen F, et al. Bioremediation of chromium contaminated solid residue [P]. US Pat.: 5155042, 1992-10-13.
- [22] 谢冀飞, 李旭东, 李福德. 生物硫铁复合材料处理含铬