

还原气氛下含铬污泥中铬形态转化机理的研究

万新宇¹, 高建军², 曹志成³, 吴佩佩³, 许海川²

(1. 先进钢铁流程及材料国家重点实验室, 北京 100081; 2. 钢研晟华科技股份有限公司, 北京 100081; 3. 宝武集团环境资源科技有限公司转底炉事业部, 上海 201900)

摘 要:在还原气氛下对含铬污泥中铬形态转化机理进行了研究, 并讨论了转底炉用于处理含铬污泥的可行性。结果表明, 铬在污泥中主要以氢氧化铬、铬酸钙和铬酸钠的形式存在; 在 CO-CO₂ 气氛下, 还原后铬泥中的三价铬不会氧化成六价铬且铬泥原有的六价铬会被还原成三价铬, 在相同 CO 浓度下, 随着铬泥配比增大, 六价铬转化率逐步降低; 在 CO-CO₂-O₂-N₂ 气氛下, 配加 3% 和 6% 的氧气后, 六价铬转化率和六价铬变化率均为负值, 三价铬仍不会氧化成六价铬。因此, 将含铬污泥在转底炉工序进行无害化处置是可行的。

关键词:含铬污泥; 转化机理; 转底炉; 还原气氛

中图分类号: X757

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)05-0106-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.05.015

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on the transformation mechanism of chromium in chromium sludge under reducing atmosphere

Wan Xinyu¹, Gao Jianjun², Cao Zhicheng³, Wu Peipei³, Xu Haichuan²

(1. State Key Laboratory of Advance Steel Processes and Products, Beijing 100081, China; 2. CISRI Sunward Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China; 3. RHF Business Division, Baowu Group Environmental Resources Technology Co., Ltd., Shanghai 201900, China)

Abstract: In this paper, the transformation mechanism of chromium in chromium sludge was studied under reducing atmosphere, and the feasibility of rotary hearth furnace (RHF) for treating chromium sludge was discussed. The results show that chromium mainly exists in the form of chromium hydroxide, calcium chromate and sodium chromate in the sludge. Under the CO-CO₂ atmosphere, the Cr(III) in the chromium sludge will not be oxidized to Cr(VI) and the original hexavalent chromium in the sludge will be reduced to trivalent chromium. Under the same CO concentration, the conversion rate of hexavalent chromium gradually decreases with the proportion of chromium mud increase. Under the CO-CO₂-O₂-N₂ atmosphere, after adding 3% and 6% oxygen, the conversion rate of hexavalent chromium and the change rate of hexavalent chromium are both negative, and Cr(III) will still not be oxidized to Cr(VI). Therefore, it is feasible to carry out harmless disposal of chromium sludge in the rotary hearth furnace process.

Key words: chromium sludge, transformation mechanism, rotary hearth furnace, reducing atmosphere

收稿日期: 2022-05-06

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1900601)项目。

作者简介: 万新宇, 1988 年出生, 男, 河北张家口人, 博士, 高级工程师, 主要工作方向: 冶金固废资源化利用, E-mail: wxy17610353825@qq.com。

0 引言

钢铁冶金行业含铬污泥主要由冷轧厂清洗涂层机、槽罐、检修及槽液报废产生的含铬废水经传统还原沉淀法处理后得到, 铬在污泥中主要以无毒的 Cr(Ⅲ) 存在, 并含有少量未被还原完全的 Cr(VI), 总铬含量在 3% ~ 12%^[1]。目前主要处理及利用途径为作为掺合料用于生产水泥或制作建材, 但掺入比例有限且生产过程中三价铬易重新氧化^[2]; 掺作烧结原料, 但烧结过程中易导致烧结矿的成品率和转鼓指数下降且配入比例低于 0.05%^[3]; 用作冷压球团配料, 但配加铬泥后的球团易发生还原粉化且球团收缩温度较正常球团低 100 ℃, 影响高炉透气性^[4]。同时, 随着国家环保要求的日益严格, 含铬污泥在外委过程中既增加了处理费, 又存在污染转移的隐患。因此, 开发寻求一条经济可行、具有行业示范性的含铬污泥闭路无害化处理工艺迫在眉睫。

笔者提出一种含铬污泥在转底炉工序无害化处置的新工艺, 为含铬污泥→转底炉无害化处置→返回高炉炼铁→铬进入铁水。相较于配入烧结工序, 转底炉内还原性气氛较强, 可避免三价铬的重新氧化。含铬污泥能否加入到转底炉内进行还原处理的关键是要避免 Cr(Ⅲ) 在转底炉处理系统再次被氧化成 Cr(VI)^[5-6]。因此, 笔者模拟转底炉焙烧制度条件, 主要进行了含铬污泥在不同原料配比、气氛 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI) 转变规律的研究, 旨在为含铬污泥在转底炉工业试验提供理论指导, 为实现转底炉消纳含铬污泥提供数据支撑。

1 原料性能及研究方法

试验用原料来自某冷轧厂还原沉淀工艺处理得到的含铬污泥和用于转底炉工序的含铁尘泥混合料, 主要化学成分见表 1 和表 2。

表 1 含铬污泥的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of chromium sludge

%

Cr ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cl	Na ₂ O	K ₂ O
5.937	32.50	1.781	0.759	9.86	0.165	0.178	0.219	0.012
CuO	ZnO	PbO	TiO ₂	SrO	Bi	P ₂ O ₅	SO ₃	其它
0.01	0.044 7	0.009	0.032 0	0.012 3	0.003 6	0.076	46.51	1.891 4

表 2 含铁尘泥混合料的主要化学成分

Table 2 Main chemical composition of iron-bearing dust

%

Cr ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cl	Na ₂ O	K ₂ O
0.029	7.92	67.96	3.39	1.69	2.03	2.06	0.982	0.361
CuO	ZnO	PbO	TiO ₂	SrO	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	其它
0.022	2.319	0.258	0.094 9	0.008	0.529	0.020 2	1.28	9.04

由表 1 可以看出, 含铬污泥的主要成分为 CaO、SO₃, 含量分别为 32.50% 和 46.51%, 含量次之的 Cr₂O₃ 含量为 5.937%, Na₂O 含量为 0.219%。其中, CaO 主要来自于 Cr³⁺沉淀工序加入的石灰乳, Na₂O 则来自于 Cr⁶⁺还原成 Cr³⁺加入的焦亚硫酸钠 (Na₂S₂O₅) 还原剂。

由表 2 可以看出, 含铁尘泥混合料的主要成分为 Fe₂O₃、CaO, 含量分别为 67.96% 和 7.92%, SiO₂、ZnO 和 PbO 含量分别为 3.39%、2.319% 和 0.258%。混合料中本身含有约 0.029% 的 Cr₂O₃。另外, 污泥

中铬主要以氢氧化铬的形式存在, 占到总铬含量的 96.37%, 其次是以铬酸钠的形式存在, 含量为 2.54%, 以铬酸钙形态存在的铬含量较少, 为 0.55%。

含铬污泥的 XRD 衍射分析图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出, 含铬污泥中主要物相为半水亚硫酸钙 [CaSO₃(H₂O)_{0.5}]、硫铝酸钙 (Ca₄Al₆O₁₂SO₄), 由于铬含量较低, 未能发现铬物相衍射峰。

在模拟转底炉焙烧制度条件下, 含铁尘泥混合料配加不同比例含铬污泥试验在可控气氛电炉中进行, 首先将预先干燥好的混合料试样 (Ø30 mm×10 mm)

放入瓷舟一并推入炉膛内,在表 3 所示焙烧制度下进行还原焙烧试验,试验前后分别记录试样的质量,并按照 HJ 749-2015 标准化验试样中 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}/T_{\text{Cr}}$ 的含量。

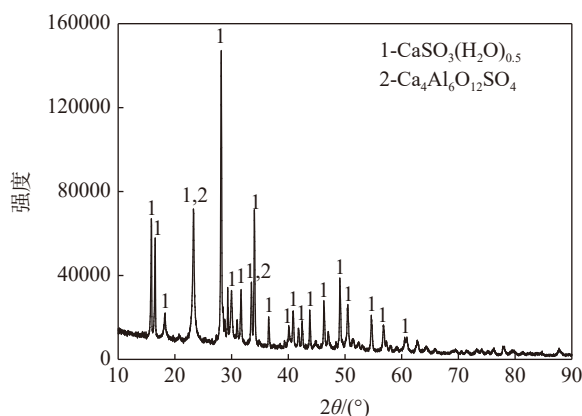


图 1 铬泥 XRD 分析结果

Fig. 1 XRD pattern of chromium sludge

表 3 试验焙烧制度

Table 3 Roasting parameters of the experiment

区域	温度/℃	时间/min
排烟段	1 050 ~ 1 150	6.88
预热段		
还原一区	1 150 ~ 1 230	5.00
还原二区	1 230 ~ 1 280	4.38
还原三区	1 250	5.00
冷却段	1 150	0.83

为了便于深刻理解铬元素在不同气氛下焙烧前后价态转变规律,定义了六价铬转化率(ϕ)这一量化指标,即焙烧前后试样中六价铬含量的变化量与焙烧前试样中三价铬含量的质量百分数,计算公式如下:

$$\phi = (M_a \gamma_a - M_b \gamma_b) / (T_{\text{Cr}^{3+}})$$

式中, ϕ 为六价铬转化率,%; M_b 为焙烧前试样的重量,g; M_a 为焙烧后试样的重量,g; γ_a 为焙烧后试样六价铬的含量,%; γ_b 为焙烧前试样六价铬的含量,%; $T_{\text{Cr}^{3+}}$ 为焙烧前试样三价铬的质量,g。

六价铬变化率(β),即焙烧前后试样中六价铬含量的变化量与焙烧前试样中六价铬含量的质量百分数,计算公式如下:

$$\beta = (M_a \gamma_a - M_b \gamma_b) / (T_{\text{Cr}^{6+}})$$

式中, β 为六价铬变化率,%; $T_{\text{Cr}^{6+}}$ 为焙烧前试样六价铬的质量,g。

2 试验结果及分析

2.1 CO-CO₂ 气氛下不同比例铬泥还原过程中铬元素的转变规律

将不同比例铬泥的混合料试样置于 CO-CO₂(3 L/min)气氛中进行还原焙烧,以弄清不同还原气氛对六价铬转化规律的影响。考虑转底炉实际处理能力及含铬污泥的年有限产生量,为了实现含铬污泥的回收利用,减少其对产品及工序的影响,在满足完全利用的前提下,含铬污泥配比采取最少配比原则,0.2% 污泥配比即可完成回收利用,但为了探寻高配比污泥的影响,试验过程中逐步增加含铬污泥配比由 0.2% 增加至 5.0%,其它试验条件参考转底炉实际参数,球团含水量为 13%,焦粉(固定碳 85%)配比为 4%、粘结剂配比为 4%。

表 4 为还原焙烧后试样中六价铬的变化情况,主要采用六价铬转化率(ϕ)和六价铬变化率(β)两个指标分析铬形态的转变机理。

表 4 CO-CO₂ 气氛下六价铬的变化情况

Table 4 Variation of hexavalent chromium content under CO-CO₂ atmosphere

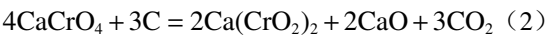
气氛	$\phi/\%$				$\beta/\%$			
	0.2%	1.0%	3.0%	5.0%	0.2%	1.0%	3.0%	5.0%
O ₂ =100%	0.56	0.56	0.24	0.26	11.75	29.12	24.57	50.60
CO=2% CO ₂ =98%	-2.18	-1.00	-0.49	-0.27	-46.06	-52.23	-49.08	-51.52
CO=5% CO ₂ =95%	-2.94	-0.94	-0.60	-0.21	-62.08	-49.01	-60.13	-41.68
CO=10% CO ₂ =90%	-1.15	-0.35	-0.35	-0.15	-44.24	-58.44	-45.73	-48.38
CO=20% CO ₂ =80%	-1.79	-0.94	-0.45	-0.17	-37.87	-48.96	-45.51	-33.33

由表 4 可以看出,在铬泥配比为 0.2% 的条件下, $\phi_{\text{O}_2}=0.56\%$,该指标表示在氧化气氛中,焙烧后铬泥中有 0.56% 的 Cr^{3+} 会转化成 Cr^{6+} ;而在 CO=2%

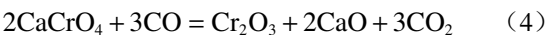
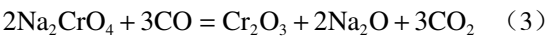
的还原气氛中, $\phi_{2\%}=-2.18\%$,六价铬转化率为负值,是因为焙烧后试样中六价铬的含量小于焙烧前试样中的含量,说明焙烧后铬泥中的 Cr^{3+} 未发生氧化且

Cr^{6+} 因被还原而含量降低,六价铬转化率(ϕ)这一指标可以判断出铬泥中三价铬在还原过程中转化成六价铬的比例。而六价铬变化率(β)则表示焙烧后六价铬含量升高或降低的情况,如: $\beta_{\text{O}_2}=11.75\%$,表示焙烧后六价铬的含量增加了 11.75%,而 $\beta_{2\%}=-46.06\%$ 则表示焙烧后六价铬的含量减少了 46.06%。

在对以上指标分析的基础上,从表 4 中数据看到在不同 CO 配比的条件下,六价铬转化率(ϕ)和六价铬变化率(β)均为负值,说明在 CO-CO₂ 还原气氛条件下铬泥中的 Cr^{3+} 不会氧化成 Cr^{6+} ,且本身含有的 Cr^{6+} 还能被还原成 Cr^{3+} 。主要原因是试样中配加的焦粉与铬泥中的铬酸盐发生反应, Cr(VI) 被还原成 Cr(III) ,如反应(1)、(2):



气氛中的 CO 还会与铬酸盐发生间接还原反应,见反应(3)、(4)。



此外,在同一 CO 浓度的条件下,随着铬泥配加

比例的增加,六价铬转化率逐步降低。如 CO=10% 时,铬泥配比由 0.2% 增加至 5.0%,六价铬转化率则由 1.15% 降低至 0.15%,且其它 CO 浓度条件下均呈现相同的规律,这说明在还原浓度为定值的情况下,其对铬泥中的六价铬还原率是一定的,并不会因为铬泥配比的增加而逐步增大。同一污泥配比的条件下,随着 CO 浓度的增强,六价铬转化率没有明显地规律。同样对于六价铬变化率,其随着 CO 浓度和污泥配比的变化规律性不强,其值在 40% ~ 60% 变化,即约 40% ~ 60% 的六价铬被还原成三价铬。造成这种现象的原因是在当前试验温度和气氛的条件下,铬泥中的六价铬物相不能全部被还原成三价铬物相。

2.2 混合气氛下不同比例铬泥还原过程中铬元素的转变规律

转底炉内实际烟气成分除了 CO、CO₂ 外,还含有一定量的 O₂、N₂,在上节 CO=5% 和 10% 的基础上,分别配加 3% 和 6% 的氧气和一定量的 N₂,在其它条件保持不变的基础上,本节主要考察铬泥在混合气氛下六价铬的转变规律。还原焙烧后试样中六价铬的变化情况如表 5 所示。

表 5 混合气氛下六价铬的变化情况
Table 5 Variation of hexavalent chromium content under mixed atmosphere

气氛	$\phi/\%$			$\beta/\%$		
	0.2%	0.5%	1.0%	0.2%	0.5%	1.0%
CO=10%,O ₂ =3%,N ₂ +CO ₂ =87%	-3.39	-7.47	-13.42	-38.65	-63.58	-77.37
CO=5%,O ₂ =6%,N ₂ +CO ₂ =89%	-3.84	-7.70	-13.20	-43.80	-65.59	-76.10

由表 5 中数据可以看出,还原气中配加不同比例的氧气后,六价铬转化率和六价铬变化率均为负值,说明污泥中的三价铬在当前混合气氛下焙烧后不会氧化成六价铬。此外,在相同气体组成的条件下,随着铬泥配加比例的增加,六价铬转化率(ϕ)逐渐增大,如 CO=10%,O₂=3%,N₂+CO₂=87% 时,铬泥配比由 0.2% 增加至 1.0%,六价铬转化率则由 -3.39% 增加至 -13.42%,且其它 O₂ 浓度条件下也呈现相同的规律。但与上节未配加氧气所呈现的规律正好相反。对于六价铬变化率(β)这一指标,在相同氧气配比条件下,铬泥配比 0.2% 时, $\beta=-38.65\%$;铬泥配比 1.0% 时, $\beta=-77.37\%$,污泥配加比例越高,六价铬降低的比例也越高。通过以上两个指标的分析可以明显看出,以实际转底炉内气氛为参考,配

加 3% 和 6% 的氧气后,污泥中的三价铬不会发生氧化。

2.3 不同气氛下铬泥还原过程中铬元素的平衡研究

在上两节对不同价态铬元素转变规律研究的基础上,为了进一步弄清污泥中铬元素在还原过程中的分布情况,本节主要对铬元素的平衡进行了计算及分析,具体结果如表 6 所示。表 6 中数据给出了不同气氛、不同铬泥配比条件下 TCr、 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 焙烧前后的变化情况。整体来看, $\Delta\text{TCr}<0$,即焙烧后试样中全铬含量小于焙烧前试样中的含量,说明铬泥在还原焙烧过程中除发生 Cr(III) 和 Cr(VI) 价态转变以外,一部分价态的铬元素会发生挥发; $\Delta\text{Cr}^{6+}<0$,说明 Cr(VI) 经过还原处理后其输出端含量要小于输入端含量,进一步验证了上述六价铬转化

率为负的结论;对于 $\Delta\text{Cr}^{3+}<0$,在六价铬含量降低的前提下,三价铬含量的降低不是因为其氧化成六价铬造成的,主要是由于挥发造成的,也是全铬含量降低的主要原因。

表 6 不同气氛下铬元素的分布情况

Table 6 Distribution of chromium element in different atmospheres

试验参数		ΔCr (焙烧后-焙烧前)		
气氛	铬泥配比/%	$\Delta\text{TCr/g}$	$\Delta\text{Cr}^{6+}/\text{g}$	$\Delta\text{Cr}^{3+}/\text{g}$
CO=2%, CO ₂ =98%	0.2	-0.002 2	-0.000 2	-0.002 0
	1.0	-0.005 9	-0.000 2	-0.005 7
	3.0	-0.007 6	-0.000 3	-0.007 3
	5.0	-0.006 5	-0.000 2	-0.006 4
CO=5%, CO ₂ =95%	0.2	-0.001 6	-0.000 4	-0.001 3
	1.0	-0.006 6	-0.000 2	-0.006 3
	3.0	-0.006 6	-0.000 3	-0.006 3
	5.0	-0.007 8	-0.000 2	-0.007 6
CO=10%, CO ₂ =90%	0.2	-0.000 4	-0.000 1	-0.000 3
	1.0	-0.007 4	-0.000 1	-0.007 4
	3.0	-0.005 0	-0.000 2	-0.004 9
	5.0	-0.008 5	-0.000 1	-0.008 4
CO=20%, CO ₂ =80%	0.2	-0.000 7	-0.000 2	-0.000 5
	1.0	-0.007 3	-0.000 2	-0.007 0
	3.0	-0.000 8	-0.000 2	-0.000 6
	5.0	-0.008 3	-0.000 1	-0.008 2
CO=10%, O ₂ =3%, N ₂ +CO ₂ =87%	0.2	-0.001 7	-0.000 5	-0.001 2
	0.5	-0.003 9	-0.001 2	-0.002 7
	1.0	-0.003 8	-0.002 2	0.001 6
CO=5%, O ₂ =6%, N ₂ +CO ₂ =89%	0.2	-0.000 8	-0.000 5	-0.000 3
	0.5	-0.003 9	-0.001 2	-0.002 7
	1.0	-0.003 9	-0.002 2	0.001 7

以 CO=2%, CO₂=98% 气体组分举例说明, 配加 1.0% 含铬污泥的试样经过还原焙烧后, 全铬含量减少了 0.005 9 g, 六价铬含量减少了 0.000 2 g, 占减少总量的 3.39%, 三价铬含量减少了 0.005 7 g, 占比为 96.61%。可以看出, 铬元素的挥发量中三价铬的挥发占有较大的比例。铬元素挥发的原因是含铬气体主要有三种形式, 分别为 Cr(g)、CrO₂(g)、

CrO₃(g), 不同含铬气体的平衡蒸气压随着温度的升高而升高, 其中 Cr(g) 气体在非常低的氧分压条件下存在, CrO₂(g) 要求的氧分压条件为中等, CrO₃(g) 的存在需保证较高的氧分压条件^[7-8], 当前实验参数下完全满足挥发所需条件。因此, 在还原气氛焙烧过程中, 试样中的铬元素大部分仍残留在固体试样中, 少部分挥发进入到气相中, 气相中约 90% 是以无毒的三价铬形式排出。

总的来说, 在模拟实际转底炉还原气氛进行含铬污泥的焙烧过程中发现三价铬不会氧化成六价铬, 且一部分六价铬还会被还原解毒成三价铬, 所以在转底炉工艺进行含铬污泥的无害处理是可行的。但是, 在进行铬平衡计算中发现, 少部分铬会挥发进入到气相中, 烟气中的铬是否会重新氧化或铬氧化物是否影响氧化锌产品纯度, 这些问题在后续转底炉工业试验中应予以关注。

3 结论

1) 含铬污泥的主要成分为半水亚硫酸钙和硫酸铝酸钙; 铬主要以氢氧化铬的形式存在于铬泥中, 占比约为 96.37%, 其次是以铬酸钠的形式存在, 含量为 2.54%, 以铬酸钙形态存在的铬含量较少, 为 0.55%。

2) 在 CO-CO₂ 气氛条件下, 铬泥中的 Cr³⁺不会氧化成 Cr⁶⁺, 且本身含有的 Cr⁶⁺还能被还原成 Cr³⁺。在同一 CO 浓度的条件下, 随着铬泥配加比例的增加, 六价铬转化率逐步降低; 六价铬变化率随着 CO 浓度和污泥配比的变化规律性不强, 其值在 40%~60% 变化。

3) 在 CO-CO₂ 气氛中配加 3% 和 6% 的氧气后, 铬泥试样中六价铬转化率和六价铬变化率均为负值, 三价铬在当前混合气氛下焙烧后不会氧化成六价铬。在相同气氛条件下, 铬泥配加比例越高, 六价铬降低的比例也越高。

4) 在还原气氛焙烧过程中, 试样中的铬元素大部分仍残留在固相试样中, 少部分挥发进入到气相中, 90% 以上是无毒的三价铬。

参考文献

- [1] Na Xianzhao, Qi Yuanhong. Resourceful disposal of chromium-containing residues in ferrous metallurgical process[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2009, 21(4): 1-4.
(那贤昭, 齐渊洪. 铬渣在钢铁冶金过程中的资源化利用[J]. *钢铁研究学报*, 2009, 21(4): 1-4.)