

中华人民共和国国家标准

GB/T 31852—2015

铬渣处理处置规范

Treatment and disposal specification for chromite processing residue

2015-07-03 发布

2016-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)归口。

本标准起草单位：四川省银河化学股份有限公司、中海油天津化工研究设计院、湖北振华化学股份有限公司、甘肃锦世化工有限责任公司、山东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：马顺友、李霞、陈小红、张忠元、赵祖亮、谢友才、毛雪琴、刘静文、白礼太。

铬渣处理处置规范

1 范围

本标准规定了铬渣的处理处置方法的术语和定义、铬渣处理处置方法、铬渣处理后要求及废水处理。

本标准适用于铬渣的处理处置过程。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 5085.3—2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

铬渣 chromite processing residue

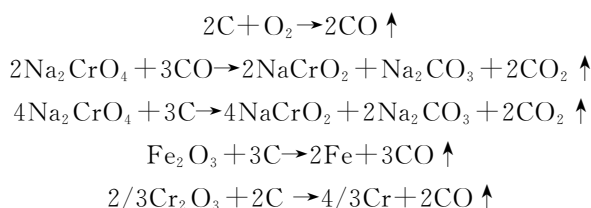
以铬铁矿为原料生产铬化合物的过程中,经氧化焙烧、浸取后产生的废渣为铬渣。其中,铬铁矿采用无钙焙烧工艺(氧化焙烧时不添加任何含钙物质)产生的废渣称为无钙铬渣。

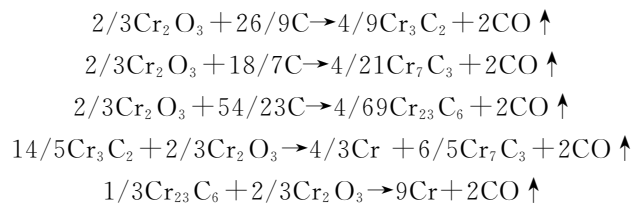
4 铬渣处理处置方法

4.1 无钙铬渣生产含铬合金

4.1.1 方法原理

无钙铬渣、还原剂(焦炭、兰炭或煤)、助熔剂(硅石、石灰或萤石)等在电炉中进行高温冶炼。高温下C被渣中氧化物部分氧化为CO,C和CO将渣中的六价铬还原成三价铬,进而将渣中 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 还原为单质Cr、Fe,部分生成碳化铬、碳化铁。单质Cr、Fe和碳化物相互熔融形成金属熔液(铬铁相),无钙铬渣中其他成分 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 等在助熔剂作用下形成熔点较低的低共熔混合物(渣相)。铬铁相与渣相互不相熔,且铬铁相密度大于渣相密度,致使两相分层。助熔剂使渣中其他成分生成低共熔混合物的同时,降低了渣相的熔点和黏度,便于渣相和铬铁相分离分层,依次出炉。其主要化学反应式如下:





4.1.2 工艺流程

冶炼用助熔剂(硅石、石灰或萤石)经提升机送入磨头仓,由计量皮带输送机送入磨机粉磨,合格助熔剂粉进入助熔剂料仓,助熔剂粉和还原剂(焦炭、兰炭或煤)按比例通过微机自动控制,采用稳流计量绞刀计量,由提升机送入混合料仓,混合料和无钙铬渣经过微机自动控制系统的配比控制,送入混料机混合,同时加入专用的造球剂,并控制液固比进行造球。

造好的球团用干燥机连续加热烘干后,由皮带输送机送入储料仓,料仓内的球团称重计量后经斜桥上料,将物料送入加料仓,加入电炉进行冶炼。碳将球团中六价铬还原,并将铬、铁氧化物还原,生成碳化物和单质铬、铁。冶炼产生的烟气经重力除尘、布袋除尘后,达标排放,尘灰进入生产重铬酸钠的生产系统。

冶炼完成后的铁水倒入铁水包,将铁水包中铁水注到锭模中,冷却后进行精整,得到含铬合金。炉渣通过渣槽流入水淬池进行水淬,经水淬至合适粒度后作水泥添加剂。

无钙铬渣生产含铬合金工艺流程图见图 1。

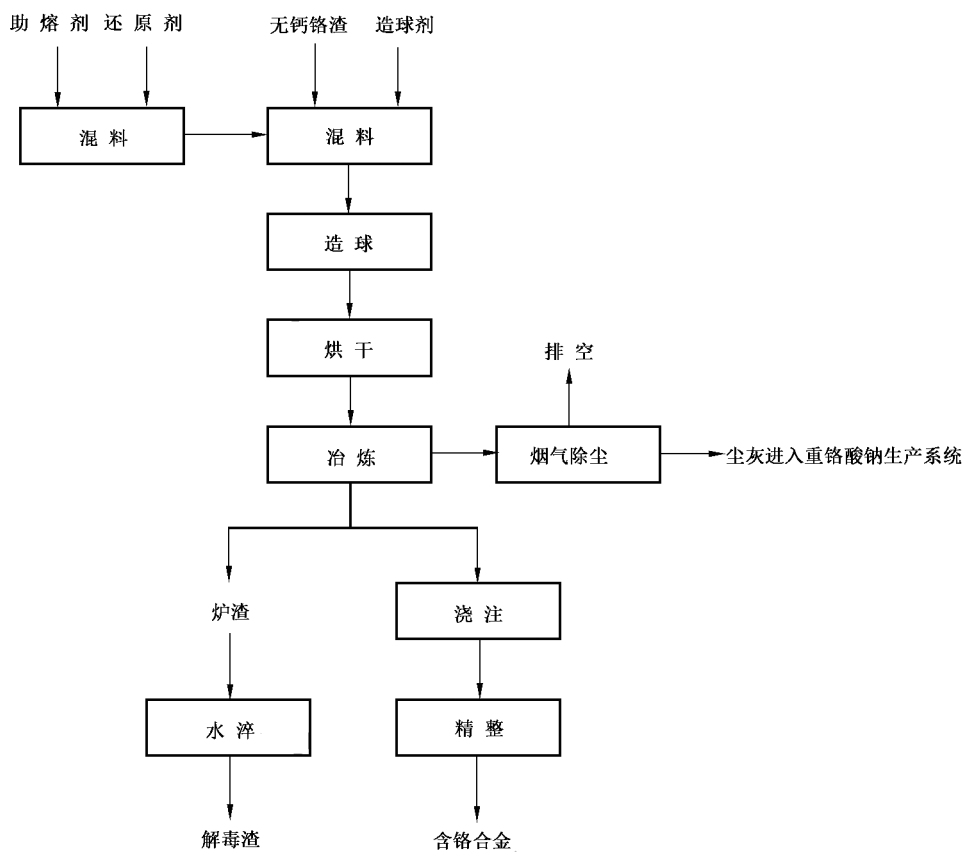


图 1 无钙铬渣生产含铬合金工艺流程图

4.1.3 工艺控制条件

4.1.3.1 配料、烘干工序

配料、烘干工序主要工艺控制条件见表 1。

表 1 配料、烘干工序主要工艺控制条件

项 目	指 标
助熔剂配比/(kg/t)	100~150
还原剂配比/(kg/t)	200~300
无钙渣配比/(kg/t)	600~700
配料准确度/%	100±5
混料均匀度/% $\geq$	95
球团水分 w /% $\leq$	5
球团粒度(5 mm 筛余物)/% $\geq$	60
烘干机进口温度/℃	500~700

4.1.3.2 冶炼工序

冶炼工序主要工艺控制条件见表 2。

表 2 冶炼工序主要工艺控制条件

项 目	指 标
二次电压/V	150.0~180.0
袋除尘空压压力/MPa	0.35~0.45
水淬水温/℃ $\leq$	50
水淬渣粒度/cm $\leq$	1

4.1.4 主要设备

配料、烘干工序的主要设备有：磨机、破碎机、混料机、造球机、电动筛、干燥机、输送机、铰刀、提升机等。

冶炼工序的主要设备有：斜桥上料机、电磁振动给料机、电炉及变压器、循环水泵及冷却水池、液压站、袋除尘、砸铁机、铁水包、锭模、双梁起重机等。

4.1.5 含铬合金技术要求

由无钙铬渣生产的含铬合金可用于生产耐磨钢球、钢段、衬板、耐磨溜槽，可深加工成不锈钢，也可添加入其他合金中调整铬含量。由无钙铬渣生产的含铬合金应符合表 3 技术要求。

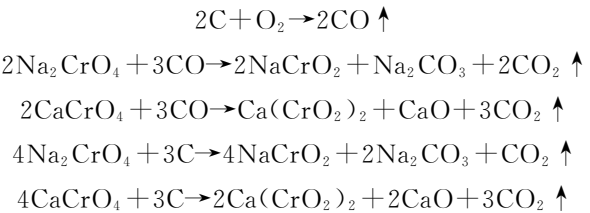
表 3 技术要求

项 目	指 标
铬(Cr) $w/\%$	≥ 15
碳(C) $w/\%$	≤ 6
硅(Si) $w/\%$	≤ 3
硫(S) $w/\%$	≤ 0.1

4.2 回转窑干法解毒

4.2.1 方法原理

铬渣与煤炭按照一定比例混合煅烧,碳生成一氧化碳,高温下碳和一氧化碳与六价铬发生氧化还原反应,生成亚稳定状态的三价铬,经含有还原剂的水溶液水淬急冷,转变为稳定的三氧化二铬。其主要化学反应式如下:



4.2.2 工艺流程

铬渣与还原煤分别破碎后按比例进入料仓,由下料皮带机送入回转窑煅烧。破碎系统的除尘装置采用布袋除尘器。

燃烧煤先经颚式破碎机破碎后进入球磨机,磨细至 80 μm 的煤粉进入煤粉仓,由鼓风机喷入回转窑内燃烧,提供反应所需热量,窑内尾气经沉降室、旋风除尘、高压静电除尘后排空。

进入回转窑的铬渣和煤与高温气流逆流,经干燥、预热,进入高温段时被加热至 800 $^{\circ}\text{C}$ ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 左右,六价铬还原为三价铬。继续保持还原气氛,经窑头下料口落入冷却螺旋,用硫酸亚铁溶液或含其他还原剂的水溶液进行水淬,使高温亚稳定状态的三价铬通过水淬急冷,转变为常温稳定的三氧化二铬。冷却后的解毒渣送入解毒渣场。

回转窑干法解毒工艺流程图见图 2。

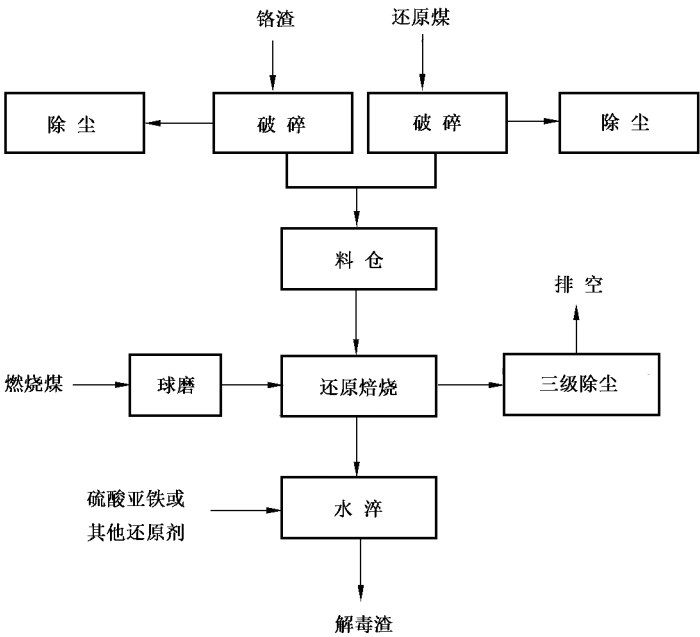


图 2 回转窑干法解毒工艺流程图

4.2.3 工艺控制条件

4.2.3.1 煅烧前生料的制备

煅烧前生料制备的主要工艺控制条件见表 4。

表 4 煅烧前生料制备的主要工艺控制条件

项 目	指 标
铬渣细度/mm	4~10
还原煤细度/mm	≤10
铬渣与还原煤配比/t/t	100:10
还原煤水分 w/%	≤5
铬渣水分 w/%	≤5

4.2.3.2 还原煅烧、冷却工序

回转窑干法解毒还原煅烧及冷却的主要工艺控制条件见表 5。

表 5 还原煅烧、冷却工序的主要工艺控制条件

项 目	指 标
燃烧煤热值/(kJ/kg)	≥ 25 092
燃烧煤挥发分 $w/\%$	≥ 25
燃烧煤灰分 $w/\%$	≤ 10
燃烧煤细度(0.08 mm 筛余物) $w/\%$	10~12
燃料煤水分 $w/\%$	≤ 1.5
回转窑窑头温度/℃	650~750
回转窑高温带温度/℃	800~900
回转窑窑尾温度/℃	350~450
窑尾负压/Pa	60~80
水淬	将还原煅烧后铬渣浸入酸性含还原剂溶液[锅炉脱硫除尘废水或酸性硫酸亚铁溶液(1%~3%)]的水淬装置中,急冷至 500 ℃ 以下,还原水淬渣喷水量为铬渣量的 10%~15%

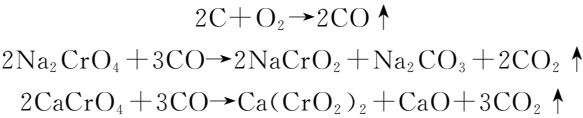
4.2.4 主要设备

回转窑干法解毒的主要设备有:破碎机、直线振动筛、输送机、提升机、旋风除尘器、电除尘器、回转窑及燃烧系统、水淬系统、球磨机、空压机、布袋除尘器、余热利用锅炉等。

4.3 增压隔氧解毒法

4.3.1 方法原理

铬渣与煤混合细磨后挤压成坏块,进入辊道窑进行高温煅烧,碳在高温缺氧条件下生成的一氧化碳与坏块中的六价铬发生氧化还原反应,将六价铬还原成亚稳定状态的三价铬,经含有还原剂的水溶液水淬急冷,转变为稳定的三氧化二铬。其主要化学反应式如下:



4.3.2 工艺流程

铬渣送入烘干窑烘干后破碎。烘干系统的除尘装置采用气箱脉冲除尘器。将铬渣均匀填搭煤粉后,进入球磨机磨细。磨细后的粉料进双轴搅拌,加水进行匀混,湿润的粉料进入压机挤压成型。压好的砖坯由坯线送入辊道窑进行煅烧,未成型的断砖返回破碎系统。

进入辊道窑中的砖坯经过干燥、预热,进入高温段时被加热至 900 ℃~1 000 ℃ 左右,六价铬在密闭缺氧的条件下被还原为三价铬。然后继续保持还原气氛,经高温还原后的物料通过冷却带,进入含还原剂的水中快速水淬降温,使高温亚稳定状态的三价铬通过水淬急冷,转变为稳定的三氧化二铬。打捞解毒渣,冷却后送入解毒渣场。

增压隔氧解毒法工艺流程图见图 3。

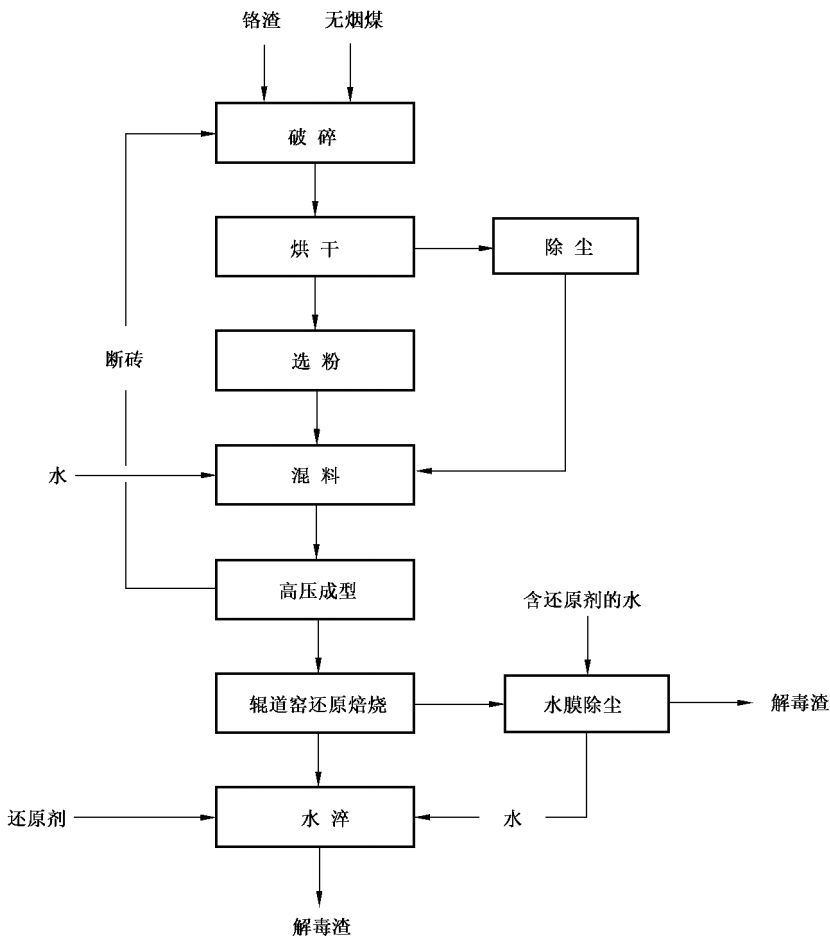


图 3 增压隔氧解毒法工艺流程图

4.3.3 工艺控制条件

增压隔氧解毒法主要工艺控制条件见表 6。

表 6 主要工艺控制条件

项 目	指 标
烘干后铬渣水分 $w/\%$	≤ 3
粉料细度(0.075 mm 筛余物) $w/\%$	25~38
搭煤量 $w/\%$	2~9
压前粉料水分 $w/\%$	4~8
坯块尺寸/(mm×mm×mm)	250×250×50
烘干砖坯水分 $w/\%$	≤ 4
烧成带窑温/ $^{\circ}\text{C}$	900~1 000
水淬	将高温解毒后渣浸入含有还原剂(亚硫酸钠或硫酸亚铁)的水淬装置中,将渣的明火浇灭,降温到 300 $^{\circ}\text{C}$ 以下

4.3.4 主要设备

增压隔氧解毒法的主要设备有：球磨机、烘干机、压砖机、收尘风机、辊道窑、水膜除尘器、气箱脉冲除尘器等。

5 铬渣处理后要求

解毒渣按 HJ/T 299 的规定制备浸出液，按照 GB 5085.3—2007 中规定的分析方法检测，浸出液中铬(六价)浓度不应大于 5 mg/L，浸出液中总铬浓度不大于 15 mg/L。

6 废水处理

铬渣处理处置过程中产生的废水循环使用，达到零排放。
