

附件 3

铬盐工业污染防治技术政策编制说明  
(征求意见稿)

《铬盐工业污染防治技术政策》编制组

2013 年 3 月

项目名称：铬盐工业污染防治技术政策

项目统一编号：4.1.3

承担单位：中国科学院过程工程研究所

清华大学

沈阳环境科学研究院

编制组主要成员： 徐红彬 陈辉霞 曾亚嫔 王世君

蔡再华 李国安 肖清贵 宁朋歌

项目管理负责单位及负责人：清华大学环境学院 高志永

技术处项目负责人：刘睿倩

## 目 录

1. 项目背景.....	1
1.1. 任务来源.....	1
1.2. 项目承担单位.....	1
1.3. 主要编制过程.....	1
2. 我国铬盐工业概况.....	2
2.1. 铬盐工业发展现状.....	2
2.2. 发展趋势.....	4
3. 技术政策制订的必要性分析.....	5
3.1. 与铬盐工业有关的环保行政法规.....	5
3.2. 我国铬盐工业的主要问题.....	7
4. 国内外相关行业污染防治技术政策研究.....	8
4.1. 主要国家与地区相关行业的污染防治技术政策.....	8
4.2. 国内相关行业的污染防治技术政策.....	8
5. 行业产排污情况及污染控制技术分析.....	9
5.1. 我国铬盐工业污染现状.....	9
5.2. 我国铬盐工业污染防治现状.....	12
6. 技术政策制订的基本原则和技术路线.....	13
6.1. 基本原则.....	13
6.2. 技术路线.....	13
7. 主要技术内容说明.....	13
7.1. 总则.....	13
7.2. 清洁生产技术.....	15
7.3. 末端治理和综合利用技术路线.....	16
7.4. 鼓励研发的新技术.....	24
7.5. 运行管理.....	25

## 1. 项目背景

### 1.1. 任务来源

铬是重要的战略金属资源，铬盐是应用广泛的化工基础原料。在我国化工系统中，铬盐行业是一个较小的行业，现有企业 15 家，从业人员约 2 万人，年产值 60 余亿元。我国铬盐行业现行生产技术多为传统有钙焙烧工艺，主金属铬转化率仅 75%，大量辅料的加入使生产 1 吨铬盐产品将产生 1.5—3.0 吨铬渣，严重污染水体、土壤和大气，恶性污染事件频发，多年来一直受到政府和社会各界高度关注。

铬渣治理为世界性环保难题，被国家发展改革委、环境保护部列为环境治理重点工程。1991 年，（原）国家科学技术委员会委托中国环境科学研究院与（原）化学工业部等单位对当时我国铬盐行业的污染状况进行了调查研究，提出了防治污染的对策建议。其后，国家有关部门针对铬盐行业的产业发展和环境保护颁布了十余项行政法规，旨在规范行业发展、促进污染防治。但是，近 20 年来铬盐行业清洁生产并未得到普及，并且受经济利益驱使，行业产能无序扩张，末端治理路线导致行业污染态势严峻，急需建立引领行业发展的清洁生产标准化技术。

为解决上述问题，环境保护部于 2010 年下达了《铬盐工业污染防治技术政策》（以下简称《技术政策》）编制任务，旨在从技术政策层面，分别在铬盐工业清洁生产和含铬废水、废气、废渣处理处置等方面提出污染防治技术政策，控制日益严重的铬污染。

### 1.2. 项目承担单位

本《技术政策》编制项目承担单位为中国科学院过程工程研究所，参加单位为清华大学、沈阳环境科学研究院。在《技术政策》编制过程中，编制组得到了中国石油和化学工业联合会、中国无机盐工业协会铬盐分会、湖北振华化学股份有限公司、内蒙古黄河铬盐股份有限公司、中蓝义马铬化学有限公司、重庆民丰化工有限责任公司、甘肃锦世化工有限责任公司等单位的大力支持和帮助。

### 1.3. 主要编制过程

2011 年 1 月，由中国科学院过程工程研究所牵头，清华大学、沈阳环境科学研究院参加，成立了《技术政策》编制组，参照环境保护部（原国家环境保护总局）2006 年颁布的《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的要求，启动了本《技术政策》的编制工作。

2011 年 2 月至 9 月，编制组开展了一系列工作。首先，开展了国内外相关政策、法规、标准、技术规范及技术政策的文献检索筛选工作；其次，向行业协会、环保部门及代表性生产企业的专家进行技术咨询与调研；第三，对我国铬盐行业重点生产企业的工艺流程、铬污染现状与发展趋势、铬污染防治技术等进行了数据资料采集与现场实地调研工作；第四，重点结合已发布实施的《铬盐行业清洁生产评价指标体系》和《铬渣污染治理环境保护技术规范》，优选目前我国铬盐工业技术成熟、经济合理的清洁生产工艺和污染防治技术。

2011 年 10 月至 2012 年 2 月，编制组在前期技术咨询和资料调研的基础上，完成了《技术政策》初稿及编制说明，分别向行业协会和生产企业的部分专家征求意见，并进行了修改。

2012 年 4 月，环境保护部科技司组织召开了《技术政策》项目开题报告专家论证会，来自国内大中型企业、行业协会、科研院所、高等院校、环保部门的 10 多名专家和领导参

加了论证会。针对专家组提出的多条修改意见，编制组进行了修改和完善。

2012年5月至7月，编制组先后赴河南、重庆、湖北、内蒙和甘肃等重点企业开展了深入的实地考察和数据核实，重点调研了由重铬酸钠母产品生产铬酸酐、氧化铬等下游铬化合物产品的清洁生产技术和“三废”处理处置技术。在调研基础上，编制组完成了《技术政策》(征求意见稿)的初稿及其编制说明，经多方咨询，征集到了行业专家共52条修改意见，编制组按专家意见对《技术政策》(征求意见稿)的初稿及其编制说明进行了认真修改。

2012年8月，环境保护部科技司组织召开了《技术政策》项目中期报告专家论证会。针对专家组提出的修改意见，编制组对《技术政策》(征求意见稿)的修改稿及其编制说明进行了深入修改和完善，形成了《技术政策》(征求意见稿)及其编制说明。

## 2. 我国铬盐工业概况

### 2.1. 铬盐工业发展现状

#### 2.1.1. 铬盐的用途

我国习惯上将铬化合物统称为铬盐，主要产品包括重铬酸钠(红矾钠)、铬酸酐、重铬酸钾(红矾钾)、氧化铬、碱式硫酸铬(铬粉)、氯化铬、有机铬等。目前，国内常用的无机铬盐产品品种有30多种，其中，重铬酸钠是制备系列铬化合物的基础产品，其他铬盐产品大多以重铬酸钠为母体衍生而来。

铬盐产品的应用领域十分广泛，覆盖了冶金、颜料、鞣革、木材防腐、电镀、医药、有机合成、染料、化学制剂、陶瓷、玻璃、石油开采、印刷制版、催化剂、磁性材料、金属缓蚀、金属抛光等工业部门，涉及国民经济约10%的商品品种，具有不可替代性。

#### 2.1.2. 国外生产现状

在第二次世界大战前，全球重铬酸钠年产量为10—11万吨，其中，美国占45%，德国占20%，英国占13%。2008年全球重铬酸钠总产量约84万吨，其中，中国产量约28万吨，约占三分之一，已成为世界铬盐生产大国。

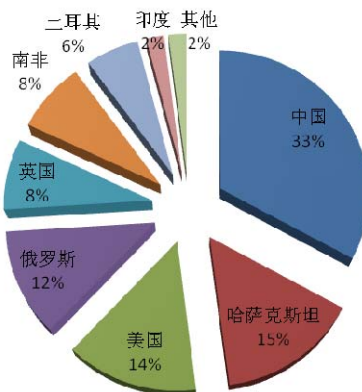


图 1. 2008 年全球主要重铬酸钠生产国产量比例

2009年，全球重铬酸钠总产能接近120万吨。各主要生产国中，哈萨克斯坦、美国、英国、南非、土耳其等全部采用无钙焙烧工艺，印度、波兰和罗马尼亚等国家重铬酸钠总产量的80%以上采用无钙焙烧工艺，见表1。我国近93%的重铬酸钠产量仍采用有钙焙烧工艺，高于这一比例的仅有俄罗斯，见图2。全球44%的重铬酸钠产量是采用有钙焙烧工艺生产，中国占了其中的31%，见图3。

表 1. 2009 年全球铬盐主要生产国主要工艺路线与生产能力

序号	生产国	主要工艺路线	产能, kt/a	代表性生产企业
1	美国、英国	无钙焙烧	300	Elementis Chromium
2	日本	无钙焙烧	59	日本化学工業株式会社、 日本電工株式会社
3	南非	无钙焙烧	70	南非铬国际公司
4	波兰	有钙焙烧	20	格利维克铬盐厂
5	俄罗斯	有钙焙烧	190	第一乌拉尔铬盐厂、 新特罗伊茨克铬盐厂
6	哈萨克斯坦	无钙焙烧	100	阿克纠宾斯克铬盐厂
7	罗马尼亚	有钙焙烧	20	Combinatud Chimic Rimnicu
8	印度	无钙焙烧	50	
9	巴基斯坦	有钙焙烧	3	巴基斯坦铬盐厂
10	土耳其	无钙焙烧	45	Şişecam Group (金山集团)
11	中国	有钙焙烧	350	四川安县银河建化集团公司、 重庆民丰化工有限责任公司

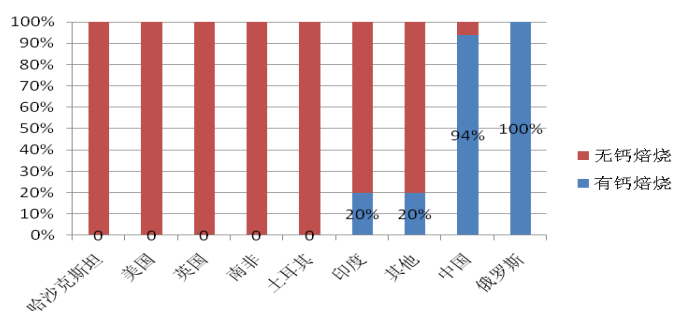


图 2. 2009 年全球主要重铬酸钠生产国无钙焙烧工艺与有钙焙烧工艺的产量比例

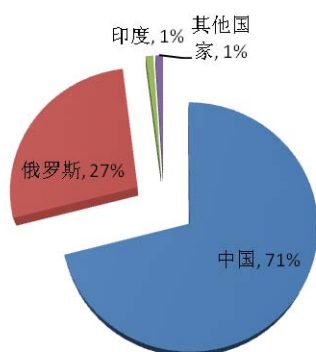


图 3. 2009 年采用有钙焙烧工艺生产的重铬酸钠中全球各国产量所占比例

#### 2.1.4. 国内生产现状

##### (1) 布局情况

我国铬盐生产始于 1958 年, 根据中国无机盐工业协会的调查统计, 近 50 年来我国先后曾有 63 个铬盐生产厂点, 目前已关停并转 48 个, 仍在生产的有 15 个, 其中采用有钙焙烧工艺的产能所占比例约 80%。

## (2) 生产情况

“十一·五”期间，我国铬盐行业产业结构发生了很大变化。2000 年我国重铬酸钠生产企业有 26 家，平均产能为 0.9 万吨/年；2006 年生产企业降至 19 家，平均产能为 1.6 万吨/年；2010 年生产企业降至 15 家，平均产能为 2.6 万吨/年。

图 4 为我国重铬酸钠逐年产量图。从 1991 至 2010 年，重铬酸钠产量由 5.6 万吨/年增加至约 32 万吨/年，产量增加近 5 倍。重铬酸钠净进口量由 1.2 万吨/年增至 1.49 万吨/年，基本保持不变。由于氧化铬和铬鞣剂（铬粉）等重铬酸钠下游产品出口量的增加，我国已从世界上主要的铬盐进口国发展为铬盐出口国。

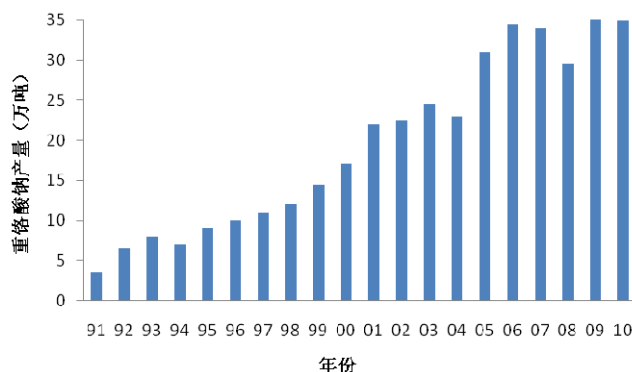


图 4. 1990—2010 年我国重铬酸钠逐年产量

## (3) 生产技术水平

1991 年以前，我国重铬酸钠全部采用有钙焙烧工艺生产，各企业生产能力均小于 1 万吨/年。从 2005 年开始，针对传统有钙焙烧工艺存在的铬铁矿资源能源利用率低、含铬废渣产生排放量大等问题，国内连续开发了多项拥有自主知识产权的清洁生产新工艺，其中部分工艺实现了工业化生产。这些新工艺、新技术的涌现，标志着我国铬盐工业生产技术的发展进步，为也当前采用有钙焙烧工艺的生产装置进行清洁生产技术改造提供了多种选择途径。

### 2.2. 发展趋势

国内铬盐工业的发展呈现了以下四方面的趋势：

#### (1) 铬盐生产企业的集中化、大型化

为减少铬盐工业对生态环境的污染，近几十年来国外铬盐生产行业已走向集中化和大型化，美国、英国、日本、德国、俄罗斯等发达国家均只有 1—2 家铬盐生产厂点。从 1991 到 2010 年，我国铬盐生产厂点由 28 个减至 15 个，但数量仍偏多。随着行业生产技术的发展、宏观政策的调控以及市场竞争的加剧，未来铬盐生产企业的发展势必走向集中化、大型化。

#### (2) 各类液相法铬盐生产工艺成为技术研发主流

目前美国、英国、日本和南非等国家的铬盐生产企业均采用无钙焙烧工艺，总产能为 50—60 万吨/年，占世界铬盐生产能力的 50%—60%。与有钙焙烧工艺相比，无钙焙烧工艺铬渣产生量减少约 50%，且渣中不含铬酸钙致癌物，这是将其列为清洁生产工艺的主要原因。但是，无钙焙烧工艺对铬铁矿的铁含量要求较高，只有南非矿等少数矿种适用。此外，与国内已实现工业化以及正在进行工业试验的各类液相法生产工艺相比，无钙焙烧工艺仍存在产污点多、排污量大等问题，其综合成本和技术经济性也有待市场竞争检验。为实现我国铬盐工业的可持续健康发展，国家相关部门应对自主研发的各类液相法铬盐清洁生产工艺加大扶

植力度，使其尽快实现工业化，早日完成我国铬盐行业的清洁生产技术改造。

### (3) 铬盐工业与冶金工业的上、下游衔接

为减少铬盐工业传统焙烧工艺所产生的铬渣对生态环境的污染，近年来多家铬盐生产企业均在尝试采用有钙焙烧或无钙焙烧工艺所产生的铬渣，通过冶金工业生产设备和工艺联产含铬生铁、碳素铬铁、高碳铬铁等技术，或以冶金工业生产的铬铁产品为原料，采用碱溶氧化或碱熔焙烧工艺生产铬酸钠产品。考虑到冶金工业本身也是高消耗、重污染大户，随着资源、能源成本的逐步提高及环保部门对冶金工业废弃物的严格管制，铬盐工业与冶金工业的上、下游衔接技术是否具有竞争优势，将有待市场的进一步检验。

### (4) 高附加值铬化合物产品的开发

国外大型铬盐生产企业的产品品种通常多达数十种，部分产品品种还有多种规格。我国铬盐生产企业的产品品种仅有20—30种，其中多数为化学试剂，如不包括铬颜料，我国铬盐工业产品品种不超过10种。铬盐生产企业在提高产品质量的同时，应进一步进行产品深加工，开发产品新品种，增加产品技术含量和附加值，开发适应于国际铬盐产品市场的新规格、新品种，提高单位铬资源产值和利润，不断提高我国铬盐产品的市场竞争实力。

## 3. 技术政策制订的必要性分析

### 3.1. 与铬盐工业有关的环保行政法规

1992 年以来，我国相关政府主管部门颁布了一系列与铬盐行业环境保护有关的行政法规。在《技术政策》编制过程中，主要参照了以下法律、法规和技术标准：

(1) 1992 年，(原)化学工业部、(原)国家环境保护局以第 6 号令颁布了《关于防治铬化合物生产建设中环境污染的若干规定》，成为国家对铬盐行业颁布的首部行政法规。该规定对铬盐生产的环境管理、新(改、扩)建项目的环境审批、新(改、扩)建项目的验收、新建项目的规模控制等都做了明确规定；

(2) 1998 年，(原)国家环境保护局、国家经贸委、外经贸部、公安部联合颁布了《国家危险废物名录》，铬盐生产排放的含有六价铬化合物的废物被列入其中，编号为 HW21；

(3) 1999 年，(原)国家环境保护总局以第 5 号令颁布了《危险废物转移联单管理办法》，铬盐工业产生和排放的含六价铬废物属危险废物，其管理亦纳入该管理办法；

(4) 2003 年，(原)国家环境保护总局以环发[2003]106 号文件下发了《关于加强含铬危险废物污染防治的通知》。该通知对铬盐生产企业的污染防治、含铬废渣的无害化处置、含铬废渣的综合利用以及地方各级人民政府环境保护行政主管部门对产生含铬危险废物企业的监督管理作了详细规定，重点提出禁止建设年生产规模 2 万吨以下的铬化合物生产装置，2004 年底前，要实现当年产生的含铬废物当年处置，并将用铬渣制作自熔性烧结矿冶炼含铬生铁、铬渣作水泥矿化剂、玻璃着色剂等技术列为鼓励技术；

(5) 2005 年，国家发展改革委、(原)国家环境保护总局联合下发了《铬渣污染综合治理方案》的通知(以下简称“2005 年第 2113 号文”)。明确要求“力争 2006 年，实现铬盐生产企业当年生产的铬渣全部得到无害化管理；在 2008 年底前，实现环境敏感区域铬渣无害化处置；在 2010 年底前，所有堆存铬渣实现无害化处置，彻底消除铬渣对环境的威胁”；

(6) 2005 年，国家发展改革委以第 40 号文件发布了《产业结构调整指导目录(2005 年本)》(以下简称“2005 年第 40 号文”)。该目录将用清洁生产技术和改造无机化工生产装



置、“三废”综合利用及治理工程、尾矿和废渣等资源综合利用列为鼓励类；将单线 2 万吨/年以下或有钙焙烧铬化合物生产装置列入限制类；将单线 1 万吨/年以下有钙焙烧铬化合物生产线列为淘汰类，并确定淘汰时间为 2006 年底；

(7) 2005 年，(原)国家环境保护总局以环发[2005]151 号文件下发了《关于印发重点企业清洁生产审核程序的规定的通知》。该通知将化工(铬化合物)生产过程产生的含铬废物列入《需重点审核的有毒有害物质名录》；

(8) 2006 年，国家发展改革委以第 87 号文件发布了《铬盐行业清洁生产评价指标体系》(试行)。该指标体系从铬盐生产的资源消耗、产品质量、污染物排放、资源综合利用及健康安全等五个方面提出 38 项指标，作为铬盐行业清洁生产的评价标准；

(9) 2006 年，(原)国家环境保护总局以环发[2006]130 号文件下发了《国家鼓励发展的环境保护技术目录》(第一批)和《国家先进污染治理技术示范名录》(第一批)的通知。铬渣处置技术列入了《国家先进污染治理技术示范名录》(第一批)；

(10) 2006 年，(原)国家环境保护总局以环发[2006]38 号文件下发了《制革、毛皮工业污染防治技术政策》。针对铬污染问题提出推广低铬高吸收和无铬鞣制清洁工艺、含铬废水除铬预处理工艺、含铬污泥的铬鞣剂制备利用以及加强含铬危险固废管理；

(11) 2007 年，(原)国家环境保护总局将《铬渣污染治理环境保护技术规范》(试行)作为国家环境保护行业标准 HJ/T301-2007 予以发布；

(12) 2008 年 8 月执行的《国家危险废物名录》(第 1 号令)，规定了铬盐工业中有钙焙烧法生产铬盐产生的铬浸出渣(铬渣)、有钙焙烧法生产铬盐过程中，中和去铝工艺产生的含铬氢氧化铝湿渣(铝泥)、有钙焙烧法生产铬盐过程中，铬酸酐生产中产生的副产废渣(含铬硫酸氢钠)、有钙焙烧法生产铬盐过程中产生的废水处理污泥列入国家危险废物名录；

(13) 2009 年，国家环境保护部以环发[2009]第 7 号文件下发了《环境保护部直接审批环境影响评价文件的建设项目目录(2009 年本)》。该通知将铬盐建设项目列入环境保护部直接审批环境影响评价文件的建设项目目录；

(14) 2010 年，工业和信息化部第 15 号令发布了《铬化合物生产建设许可管理办法》。在中华人民共和国境内新(改、扩)建铬化合物生产装置，应当依法取得《铬化合物生产建设许可证书》；

(15) 2011 年，国家发展改革委以第 9 号文件发布了《产业结构调整指导目录(2011 年本)》。该目录将铬盐清洁生产新工艺的开发和应用列为鼓励类；将少钙焙烧工艺生产重铬酸钠列入限制类；将有钙焙烧铬化合物生产装置列为淘汰类，并确定淘汰时间为 2013 年底；

(16) 2011 年，工业和信息化部第 381 号令发布《关于印发铬盐等 5 个行业清洁生产技术推广方案的通知》(以下简称“2011 年第 381 号文”)。该通知提出到 2013 年，全行业实现采用无钙焙烧法、钾系亚熔盐液相氧化法、铬铁碱溶氧化制铬酸钠技术、气动流化塔式连续液相氧化技术等清洁生产工艺生产。预计无钙焙烧技术普及率达到 65%、钾系亚熔盐液相氧化法普及率达到 10%、铬铁碱溶氧化制铬酸钠技术普及率达到 15%、气动流化塔式连续液相氧化法技术普及率达到 10%；

(17) 2012 年，工业和信息化部第 29 号令发布了《工业清洁生产推行“十二五”规划》。该通知明确提出以铬化合物生产及应用环节减少含铬废物产生为重点，实施铬污染削减工

程，通过推广清洁生产技术实现到 2015 年削减铬渣及含铬污泥产生量 73 万吨/年；

(18) 2012 年，工业和信息化部第 96 号令发布了《关于印发铬盐行业清洁生产实施计划的通知》。该通知明确铬盐行业实施清洁生产技术改造的时间节点，加快铬盐清洁生产技术的推广与应用，全面提高铬盐行业清洁生产水平；

(19) 2012 年，国家发展改革委第 13 号令发布了《国家鼓励的循环经济技术、工艺和设备名录(第一批)》，亚熔盐铬盐清洁工艺与集成技术被列入减量化技术、工艺和设备，拟在全国范围内示范推广。

### 3.2. 我国铬盐工业的主要问题

近年我国铬盐工业的产品结构和产业结构均发生了较大变化，但仍存在很多问题，直接阻碍了行业正常持续稳定发展。这些问题主要包括：

(1) 生产厂点过多，宏观管理不够，未能实现全面有效控制。

我国现有铬盐生产厂点 15 个，约为世界其他国家铬盐生产厂点数量的总和，不便于集中管理和控制污染。目前重铬酸钠单线产能在 1 万吨/年以下的装置仍在运转，未按国家规定淘汰；少数企业新(改、扩)建重铬酸钠生产装置未按国家规定办理审批手续(或地方主管部门越权审批)，改头换面私自建设，甚至仍采用有钙焙烧污染工艺违法建设、生产。

(2) 国家产业结构调整政策未得到落实，落后产能淘汰速度过慢。

国家发展改革委“2005 年第 40 号文”将有钙焙烧法铬盐生产工艺列为淘汰类，淘汰时间为 2006 年底。然而，截至到 2010 年底，我国仅有甘肃锦世化工有限责任公司和重庆民丰化工有限责任公司两家企业建成了无钙焙烧法重铬酸钠生产装置，中蓝义马铬化学有限公司钾系亚熔盐法铬盐清洁生产示范装置通过了竣工验收。目前虽然新开发了一些铬盐清洁生产工艺，但多处于中试或工业试验阶段，尚未实现规模化生产。我国基础铬盐产品重铬酸钠的生产仍以高消耗、重污染的有钙焙烧生产工艺为主，其产能约占国内总产能的 80%。

(3) 产能无序扩张，将面临大幅度过剩。

2010 年我国重铬酸钠产能达 39.2 万吨/年，产量已自用有余。根据对有关企业目前在建和已开展环评工作的红矾钠建设项目的统计，预计 2015 年我国重铬酸钠产能将可达到 65.5 万吨/年，占世界总产能的 50%以上，将面临大幅度过剩。

(4) 行业总体能耗较高。

以重铬酸钠为例，我国 5 个重点生产企业平均能耗与国外先进的无钙焙烧工艺相比，吨产品的电耗高 100 kWh，汽耗高 0.25 吨，仅此两项，我国铬盐生产企业的综合能耗比国外高约 0.3 吨标煤/吨产品。此外，近年来，许多企业通过技术改造，大幅度提高了生产规模，但污染治理设施不配套，不具备处理扩大生产所产生的污染物的能力，超标排放现象时有发生。

(5) 历史遗留铬渣治理进度缓慢。

2006 年，国家发展改革委对全国 548 万吨遗留铬渣安排了专项资金进行治理，计划进度要求环境敏感地区 2008 年完成，其他地区 2010 年完成。截止 2011 年底，全国仍有约 250 万吨铬渣没有治理，其中山西、天津等多个地区的治理工程还在审批或建设中，尚未开始运

行。未治理的铬渣仍存在着较大的环境风险。

#### (6) 铬盐行业污染事故不断。

近年我国铬盐行业污染事故频发，典型案例有：①2007年甘肃某厂铬酸酐违规运输，途中起火燃烧，污染农田；②2007年广州某化学品仓库因铬酸酐违规包装起火；③2009年湖南某铬渣污染转移事件，多人被刑拘及处罚；④2010年甘肃某公司环境违法案件被环保部挂牌督办；⑤2010年河南义马铬渣污染事件被多家媒体曝光，传统有钙焙烧工艺生产线被强制关停；**错误！未找到引用源。**2011年云南某公司违法倾倒铬渣，并严重污染河流，多人被刑拘及处罚。

针对我国铬盐工业现存的问题和国家产业政策的要求，本《技术政策》将提出相应的解决方案，对我国铬盐工业的污染防治起引导与推动作用。

### 4. 国内外相关行业污染防治技术政策研究

#### 4.1. 主要国家与地区相关行业的污染防治技术政策

世界铬盐工业面临的主要问题是铬污染问题。为减少铬盐生产对生态环境的污染，国外铬盐生产向集中化、大型化发展。美国现仅有两家铬盐生产企业，总生产能力为16.6万吨/年。俄罗斯两家铬盐生产企业生产能力在18万吨/年以上，日本两家铬盐生产企业生产能力为5万吨/年，英国一家铬盐生产企业生产能力为13.5万吨/年。其他国家如哈萨克斯坦、波兰、南非、罗马尼亚、伊朗等也仅有一个或两个生产企业。铬盐生产企业的大型化、集中化可减少污染源，有利于环境治理，也有利于增加企业经济效益和提高企业市场竞争力。

与我国相比，国外在铬盐工业污染防治技术政策方面有如下特点：

##### (1) 推广无钙焙烧法清洁生产集成技术

发达国家的铬盐工业早已完成了无钙焙烧工艺的工业化改造，基本淘汰了落后的有钙焙烧工艺，实现了清洁生产工艺的技术替代，完善了铬污染控制与应急处理技术数据库，并通过生产的大型化和集中化减少了铬污染源，提高了环境治理和应急污染事件防控能力。

##### (2) 实现集中化、大型化工业生产

国外铬盐工业的发展有两种模式：①发达国家对本国铬盐生产不再新、扩建，而是在现有装置上完善生产工艺，加强设备改造，适当增加产量和品种。为保护本国的生态环境并获取更多利润，发达国家以资本输出的方式在铬铁矿资源丰富或铬盐产品消费市场较大的第三世界国家和地区建设生产线；②部分铬铁矿资源较丰富的第三世界国家，如南非、印度、土耳其、巴西、伊朗、菲律宾等，通过引进发达国家的先进生产技术建厂，发展本国铬盐工业。

##### (3) 高度重视铬污染防治

国外铬盐工业的含铬废水均要求回收利用，含铬粉尘废气经除尘达标后再排放，含铬废渣严格要求安全处置。国外常见的铬渣处置方法包括：①解毒后填埋，如国外某铬盐生产企业利用湿法还原废渣，解毒后的废渣用泥浆泵送入填埋坑内，沉降后的上层清液用清液泵送回生产装置使用。填埋场底部用胶泥和厚聚丙烯塑料铺衬，待废渣坑填满后，表面覆盖泥土并种植植被，或建成生态园；②不经解毒直接堆存于经过防渗处理的渣池中；③采用造纸废液亚硫酸盐在回转窑内还原焙烧后进行填埋或堆放；④加入还原剂及添加剂后混合成型，制造人工骨料。

#### 4.2. 国内相关行业的污染防治技术政策

目前我国已制定发布了25项污染防治技术政策，其中，17项污染防治技术政策与工业

品（汽车、柴油车、摩托车等）、废弃物（危险废物、城市生活垃圾、废弃家用电器与电子产品、废电池、燃煤二氧化硫、煤矸石、火电厂氮氧化物等）或环境敏感区域（矿山、湖库等）相关，另外 8 项为行业污染防治技术政策或农村生活污染防治技术政策。

行业污染防治技术政策一般包括总则、控制目标和技术措施三部分，覆盖了行业生产过程的各个环节，以实现清洁生产为重点，有力地推动了行业污染防治技术水平的整体提高。

针对铬污染问题，（原）国家环境保护总局制定了《铬渣污染治理环境保护技术规范（暂行）》（HG/T301-2007），对铬盐工业的铬渣无害化提供技术指导。针对铬化学品应用行业，（原）国家环境保护总局会同国家发展改革委和科技部发布了《制革、毛皮工业污染防治技术政策》，提出推广低铬高吸收和无铬鞣制清洁工艺、含铬废水除铬预处理工艺、含铬污泥制备铬鞣剂工艺以及加强含铬危险固废管理等政策措施。

## 5. 行业产排污情况及污染控制技术分析

### 5.1. 我国铬盐工业污染现状

#### 5.1.1. 铬盐工业主要生产工艺

我国现有铬盐生产工艺分为焙烧法工艺和液相法工艺两大类：焙烧法工艺包括有钙焙烧工艺和无钙焙烧工艺；液相法工艺包括钾系亚熔盐液相氧化工艺、气动流化塔式连续液相氧化工艺、铬铁碱溶氧化工艺、亚熔盐加压液相氧化工艺等。其中，无钙焙烧工艺和液相法工艺因含铬废渣中不含酸溶性六价铬（铬酸钙致癌物），而被视为清洁生产工艺，而有钙焙烧工艺则属重污染工艺。

近年来，虽然我国自主研发的无钙焙烧工艺、钾系亚熔盐液相氧化法工艺等清洁生产技术已实现产业化，但推广应用不够。截止目前，在产的 15 家铬盐生产企业中仅有少数几家企业采用清洁生产工艺，其产能总和占我国铬盐工业总产能的 20%左右。多数生产企业仍使用落后的有钙焙烧工艺，导致我国铬渣产生及堆存量持续增加，铬污染事件频发。

#### 5.1.2. 铬盐工业排污现状

以下以传统有钙焙烧工艺为例，对重铬酸钠、铬酸酐、氧化铬等大宗铬盐产品的生产工艺过程进行排污情况简明分析。

##### （1）排污节点分析

有钙焙烧法铬盐生产工艺主要由制粉工序、返渣烘干工序、备料工序、混料工序、焙烧工序、浸取工序、中和工序、预酸化工序、酸化工序、一次蒸发工序、二次蒸发工序、结晶和离心脱水工序、铬酸酐工序、氧化铬工序等组成。生产工艺流程及排污节点如图 5 所示。

##### （2）排污量分析

错误！未找到引用源。 废水

铬盐生产过程产生的废水主要包括：铬酸酐尾气吸收废水、地面及设备清洗废水、化验室废水、锅炉排污水等。表 2 以某企业为代表分析了有钙焙烧法铬盐生产工艺废水产排情况。

表 2. 有钙焙烧法铬盐生产工艺废水产排情况分析

序号	来源	主要污染物	浓度, mg/L
W1	铬酸酐废水	Cr <sup>6+</sup>	310
		Cl <sup>-</sup>	149000

W2	地面及设备 冲洗水	Cr <sup>6+</sup>	1.5
		总铬	130
W3	化验室废水	Cr <sup>3+</sup>	0.5
		总铬	30

错误！未找到引用源。 废气

铬盐生产过程产生的废气主要来自回转窑、烘渣炉、雷蒙磨机、铬酸酐加热炉和燃煤锅炉等，主要污染物为烟尘、粉尘以及其中包含的六价铬和总铬；同时，在燃料燃烧及蒸发等过程中还会产生二氧化硫、氮氧化物、铬酸雾、氯化氢、氯气等废气。表 3 以某企业为例分析了有钙焙烧法铬盐生产工艺的废气产排情况。

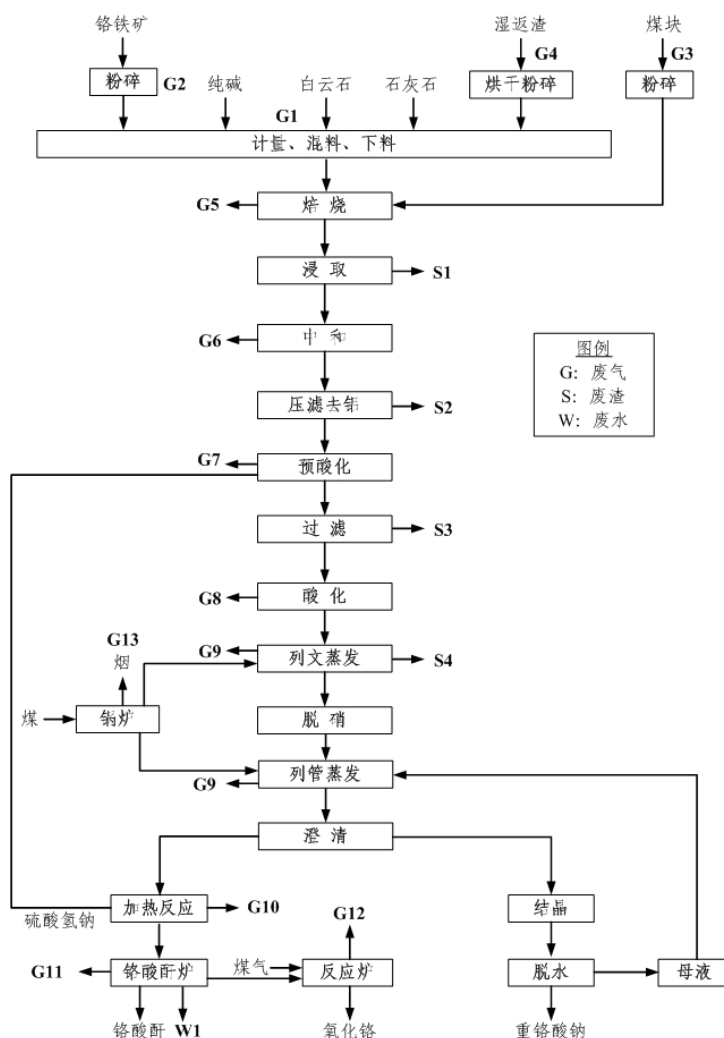


图 5. 有钙焙烧法铬盐生产工艺排污节点示意图

表 3. 有钙焙烧法铬盐生产工艺废气产排情况分析

序号	来源	排放方式	主要污染物	浓度, mg/m <sup>3</sup>
G1	备料	间断	粉尘	1400
G2	铬铁矿粉碎	间断	粉尘	5000
			总铬	1710

G3	块煤粉碎	间断	粉尘	5000
G4	烘渣炉	间断	粉尘	3000
			Cr <sup>6+</sup>	22.4
			总铬	120
G5	回转窑	连续	烟尘	5890
			氮氧化物	756
			Cr <sup>6+</sup>	7.96
			总铬	322.2
G6	中和反应器	间断	硫酸雾	225
G7	预酸化反应器	间断	硫酸雾	225
			HCl	260
G8	酸化反应器	间断	硫酸雾	225
			HCl	1050
G9	蒸发水喷淋	连续	铬酸雾	0.07
			HCl	0.5
G10	铬酸酐加热炉	间断	烟尘	200
			氮氧化物	186
			SO <sub>2</sub>	385
G11	铬酸酐反应炉	间断	HCl	740
			Cl <sub>2</sub>	740
			铬酸雾	7
			硫酸雾	400
G12	氧化铬炉	间断	烟尘	200
			氮氧化物	347
			总铬	20
			SO <sub>2</sub>	400
G13	锅炉	连续	烟尘	2000
			氮氧化物	200
			SO <sub>2</sub>	840

错误！未找到引用源。 废渣

铬盐工业的首要污染物为含铬固废，主要包括铬渣、芒硝、铝泥、铬酸铬、含铬硫酸氢钠、含铬污泥、煤渣、粉煤灰及生活垃圾等。表 4 以某企业为例分析了有钙焙烧法铬盐生产工艺的固废产排情况。

表 4. 有钙焙烧法铬盐生产工艺固废产排情况分析

序号	名称	产生途径	产生量 (t/t 红矾钠)
----	----	------	---------------

S1	铬渣	浸取	1.6
S2	铝泥	中和	0.1
S3	铬酸铬	预酸化	0.08
S4	芒硝	蒸发工序	1.06

### (3) 排污总量分析

以单位红矾钠产品 (kg/t 红矾钠) 为基准, 对某企业的总铬物料平衡进行分析, 排放到废弃物中的铬元素约 98.78% 进入到了废渣, 故废渣为铬盐工业的首要污染物。

## 5.2. 我国铬盐工业污染防治现状

通过对我国 15 家铬盐生产企业的调查统计, 重铬酸钠生产过程中排放的污染物主要有:

(1) 固体污染物, 包括铬渣、铝泥、酸泥、芒硝、飞灰等; (2) 液态污染物, 包括蒸汽循环吸收液、跑冒滴漏的液态物料等; (3) 气(汽)态污染物, 包括回转窑尾气、烘渣窑尾气、粉尘、蒸发器弛放气、中和尾气、预酸化尾气、酸化尾气、产品包装过程产生含铬粉尘等。铬酸酐生产过程中排放的主要污染物为含铬硫酸氢钠固废, 氧化铬生产过程中排放的主要污染物为氯化铬酐和回转窑粉尘废气。其中, 重铬酸钠生产过程中产生的铬渣因其产生排放量大、 $\text{Cr}^{6+}$  含量高而成为我国铬盐工业的主要污染治理对象。

我国铬盐工业的污染防治现状可归纳为以下三点:

(1) 铬渣处置成就较大, 但尚未完成任务。

铬渣因毒性大、污染重而被列为国家危险废物。我国铬盐工业有钙焙烧法生产装置所产生铬渣的污染问题, 特别是大量历史遗留铬渣的污染问题, 近年来受到国家相关部门和社会公众的广泛关注。为此, 国家先后出台了《铬渣污染综合整治方案》(国家发展改革委、环境保护部“2005 年第 2113 号文”)和《铬渣污染治理环境保护技术规范》(HJ/T301-2007), 对铬渣的解毒、综合利用、最终处置等进行了科学规范。自 2006 年以来, 国家拨专款处置历史遗留铬渣, 要求 2010 年底前完成历史遗留铬渣处置并开展含铬土壤修复工作, 多数企业借此契机, 不但解决了历史遗留铬渣的堆存问题, 而且当年产生的铬渣当前处置、不再堆存, 但仍有部分企业和责任主体为当地政府的已关停企业的历史遗留铬渣未能完成处置任务。

(2) 含铬废水基本得到全面治理。

目前国内大部分铬盐生产企业均可做到含铬废水循环利用不外排, 部分降水量较大地区的铬盐生产企业产生的含铬废水均能经还原解毒处理后达标排放。

(3) 含铬粉尘废气治理情况参差不齐

铬盐工业重铬酸钠生产过程中回转窑及磨矿、干燥、物料输送等工序均可产生不同数量的扬尘及含铬废气, 采用多级除尘措施(重力、旋风、静电或布袋除尘等)可实现达标排放, 回收的粉料可返回生产系统循环利用。其他工序产生的铬雾、酸雾及其它尾气也可采用湿法洗涤或电除雾方法回收, 实现达标排放。目前国内多数铬盐生产企业均实现了含铬粉尘废气的达标排放, 但也有少数企业因环保设施不完善、治理成本偏高、片面追求利润等原因未能实现含铬粉尘废气的达标排放。

## 6. 技术政策制订的基本原则和技术路线

### 6.1. 基本原则

《技术政策》编制的基本思路：

源头控制、过程减排和末端循环并举，以污染预防为重点，以清洁生产减排为核心，以工艺无害化、设备封闭化、操作自动化、计量精准化为特征。

《技术政策》编制的基本原则：

- (1) 《技术政策》适用范围和工作原则应满足相关环保标准和环保工作要求；
- (2) 全面考虑《技术政策》内容，满足各项评价指标的要求；
- (3) 以清洁生产为第一原则，以清洁生产统领《技术政策》的制订；
- (4) 突出适用性和可操作性。

### 6.2. 技术路线

本《技术政策》编制的技术路线见图 6。在《技术政策》编制过程中，编制组向行业协会、相关企业、环保部门的专家进行了技术咨询，并选择了典型生产工艺进行污染排放量的分析，总结各工艺特点及排污系数，结合实际情况进行全国排污量估算。

## 7. 主要技术内容说明

### 7.1. 总则

#### 7.1.1. 制定依据

为防治重金属铬的环境污染，保护人体健康和生态环境，促进铬盐工业污染防治技术进步，根据《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国固体废物污染防治法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国清洁生产促进法》等相关法律，制定本技术政策。



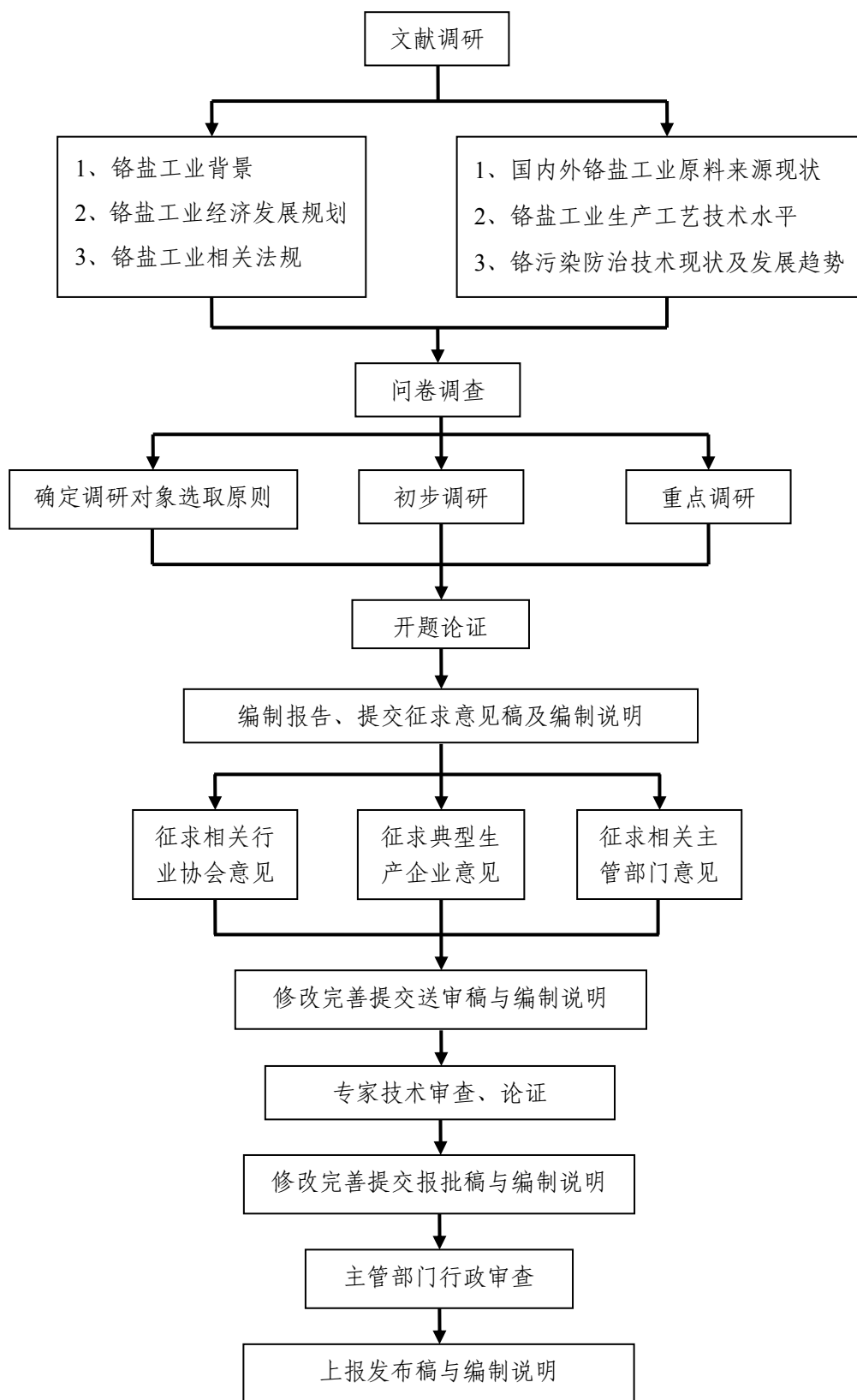


图 6. 《技术政策》编制技术路线图

### 7.1.2. 适用范围

本技术政策适用的铬盐工业，是指以铬铁矿、铬铁等含铬原料生产铬酸盐、重铬酸盐、铬酸酐等产品，以及利用铬酸盐、重铬酸盐或铬酸酐等初级产品生产氧化铬或其他铬化合物

的工业过程。本技术政策为指导性文件，供有关单位在建设项目和现有企业的管理、设计、建设、生产、科研等工作中参照采用。

### 7.1.3. 技术原则

本技术政策在制定铬盐工业污染防治技术路线方面，确定了以下基本原则：

(1) 强调铬盐工业的结构调整，扩大企业生产规模，落实国家铬盐行业现行政策（如：规划、布局、规模、工艺、禁建区等），鼓励铬盐工业技术进步，减少污染物排放；

(2) 明确铬盐生产应积极采用清洁生产新技术，从源头削减污染物的产生。对企业实施强制性清洁生产审核，通过对产品、原料、生产、资源能源利用效率、污染物排放以及内部管理的分析，提出切实可行的清洁生产方案，积极推进资源利用率高、污染物产生量少的清洁生产工艺技术；

(3) 积极鼓励铬渣的资源化综合利用，明确提出铬渣经过解毒、固化等预处理后用作路基材料、混凝土材料、制砖及砌块等，要求铬渣处置过程中产生的废水返回工艺流程循环使用；

(4) 明确末端污染治理的可行实用技术，包括铬渣的解毒处理、含铬废水的回收利用、废气的处理排放等；

(5) 特别强调对二次污染防治的技术要求。

### 7.1.4. 控制目标

切实执行国家产业政策，如期淘汰落后产能，加大清洁生产技术开发推行力度，将占总产能近80%的有钙焙烧法生产装置全部淘汰，推行清洁生产技术。严格控制铬盐生产厂点数量。加强环评管理力度，对新建项目严格把关，严防新污染点产生。对现有生产企业的环评进行后评估，切实做到废气、废水达标排放，当年产生的含铬固废当年处置完毕。

## 7.2. 清洁生产技术

工业和信息化部“2011年第381号文”提出，到2013年，全行业鼓励无钙焙烧法、钾系亚熔盐液相氧化法铬盐清洁生产技术的推广应用。根据编制组对我国铬盐行业的咨询与调研，针对铬酸盐和重铬酸盐产品的生产，目前国内已实现工业化的清洁生产技术包括：

### (1) 无钙焙烧工艺

由天津化工研究院和甘肃锦世化工有限责任公司共同开发的万吨级无钙焙烧法铬盐清洁生产装置经过多年运行考验，实现了连续稳定运行。该工艺在生产过程中不添加含钙辅料，铬渣物性与有钙焙烧工艺差异较大，渣中不含水泥化物质、六价铬固溶体成分和致癌物铬酸钙，易于高效浸取。排渣量大幅减少，吨红矾钠铬渣量由有钙焙烧工艺的1.5—3.0吨降至0.8—1.0吨，渣中水溶性六价铬含量降低90%；吨红矾钠矿耗（ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  50%计）由1.30吨降至1.15吨，碱耗（碳酸钠98%计）由0.95吨降至0.90吨，酸耗（硫酸92.5%计）由0.49吨降至0.25吨；综合能耗降低20%，铬收率超过90%，可利用低品位铬铁矿（ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  40%左右）。该技术已基本成熟，在国内多家企业得到应用。

在无钙焙烧法铬盐清洁生产技术的基础上，由内蒙古黄河铬盐股份有限公司自主研发的无钙富氧多次焙烧制备重铬酸钠联产高碳铬铁清洁生产工艺于2011年12月通过了由中国石

油和化学工业联合会、中国环境学会组织的技术成果鉴定，3万吨生产装置已实现连续稳定运行；由重庆民丰化工有限责任公司引进的俄罗斯无钙焙烧技术，经消化吸收后形成了涵盖铬盐生产全流程的清洁生产工艺，5万吨/年生产装置现已工业化运行三年。

### **(2) 钾系亚熔盐液相氧化法铬盐清洁工艺技术**

由中国科学院过程工程研究所与中蓝义马铬化学有限公司共同开发的钾系亚熔盐液相氧化法铬盐清洁生产示范装置，以氢氧化钾和铬铁矿为原料，生产的中间产品铬酸钾用氢还原法生产氧化铬，实现了连续稳定经济运行。该工艺运用亚熔盐非常规介质反应体系，建立了高效清洁转化铬铁矿资源的亚熔盐拟均相原子经济反应和分离新过程，取代传统高温窑炉气固焙烧工艺，主反应温度由1200℃降至320℃，铬收率提高到96%，矿耗降至1.05吨（以吨红矾钠产品计）；钾碱介质循环再生，少量补充；排渣量为0.8吨（以吨红矾钠产品计），渣中总铬小于1.5%，水溶六价铬小于0.05%，较有钙焙烧工艺和无钙焙烧工艺大大降低；铬渣用于生产脱硫剂副产品，无含铬芒硝产生。该技术已完成1万吨/年工程示范。

以上两种清洁生产工艺，均是以铬铁矿为原料，通过不同的主体反应工艺，生产铬酸盐中间体，然后再将铬酸盐中间体转化为重铬酸盐、氧化铬等下游铬盐产品。在生产过程中，部分单元操作或生产工序可大幅度提高生产效率并降低污染物的产生量，也值得在国内铬盐行业进行推广。典型技术包括：（1）无钙焙烧工艺铬酸钠熟料浸滤过程采用湿磨一带式过滤工艺取代传统浸取槽浸滤工艺；（2）铬酸钠碱性液中和除铝过程采用铬铁矿焙烧尾气碳化中和除铝工艺；（3）铬酸钠中性液除钒过程采用添加石灰或羟氧化铬的方法；（4）重铬酸钠生产过程采用酸性液多效蒸发—连续结晶法工艺；（5）铬酸酐生产过程采用连续法生产工艺；（6）氧化铬生产过程采用铬酸盐氢还原法生产工艺；（7）铬酸酐热分解法氧化铬生产过程采用大型连续回转窑设备代替反射炉或人工操作小型回转窑。

此外，通过使用高品位含铬原料，清洁能源，节能、节水技术与设备，大型化、连续化、自动化生产设备，以及DCS/ECS/PCS系统优化等，均可有效控制生产过程，提高装置生产效率，并降低物耗、能耗和水耗，也值得在国内铬盐行业进行推广。

## **7.3. 末端治理和综合利用技术路线**

### **7.3.1. 废水**

铬盐生产过程中，由于物料及废渣流失、阀门泄漏、冲洗设备或场地及蒸发带沫等形成了一定数量的含铬废水，其主要污染物为六价铬。为防止含铬废水外排，应建立闭路循环系统，积极加以回收利用。对水量难以平衡、含铬浓度较低的废水必须加以处理后才可排放。

生产车间及厂区地面应根据实际情况分别采取不同级别的防渗措施，防止六价铬污染土壤和地下水。对储存和使用有毒物质的车间和存在泄漏风险的装置，应设置经防渗处理的事故废水收集池。生产厂区需设置含铬废水解毒处理装置。

目前，国内技术成熟应用较广泛的含铬废水处理方法主要有：硫酸亚铁法、离子交换法、二氧化硫法、亚硫酸盐法等。

#### **(1) 硫酸亚铁法**

错误！未找到引用源。 **基本原理**

用硫酸亚铁还原废水中的六价铬，并用石灰中和，使六价铬形成难溶于水的氢氧化铬。

错误！未找到引用源。 **工艺流程及工艺条件**

硫酸亚铁法含铬废水处理工艺流程如图7所示。

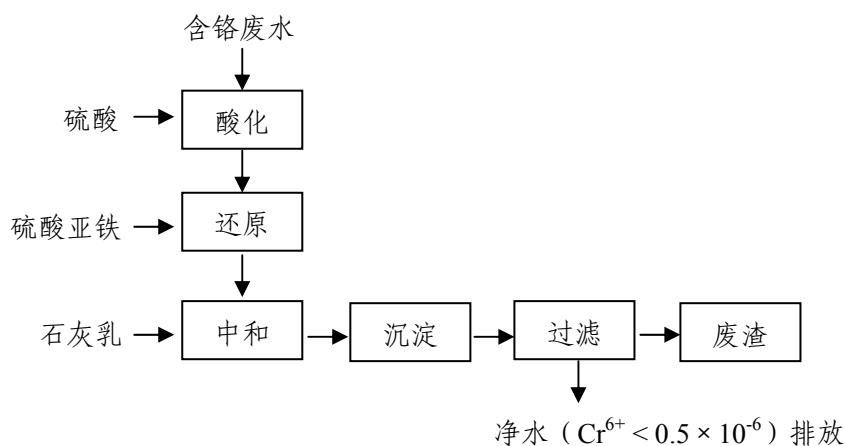


图7. 硫酸亚铁法含铬废水处理工艺流程图

工艺条件：反应pH值3—4；六价铬与硫酸亚铁质量比 $\text{Cr}^{6+} : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 1 : (20-23)$ ；石灰乳中和pH值7—8；六价铬与石灰乳质量比 $\text{Cr}^{6+} : \text{Ca}(\text{OH})_2 = 1 : (8-15)$ ，一般为1 : 10。

错误！未找到引用源。 **处理效果**

经过硫酸亚铁法处理的含铬废水， $\text{Cr}^{6+}$ 含量低于 $0.5 \times 10^{-6}$ 。装置及工艺简单，对水质无特殊要求，不需预处理，处理过程采用空气搅拌，可使沉淀转变为铁氧体结构，易于过滤。该方法对各种不同浓度的含铬废水均适用。

## (2) 二氧化硫法

错误！未找到引用源。 **基本原理**

在酸性条件下用二氧化硫还原六价铬，并用碱液中和，使其形成氢氧化铬沉淀，过量二氧化硫以亚硫酸盐形式存在于溶液中，在空气中逐渐被氧化成硫酸盐。

错误！未找到引用源。 **工艺流程及运行参数**

含铬废水先用硫酸酸化至pH值为4—5，用泵送至一级喷射器，在负压下由硫磺燃烧生成的二氧化硫被吸入喷射器，在此与含铬废水充分混合后流至一次还原槽；经一次还原的污水再经二级、三级喷射器，进一步反应。

废水中 $\text{Cr}^{6+}$ 含量低于 $0.5 \times 10^{-6}$ 时，排入中和槽内，用液碱中和至pH值为7—8，形成氢氧化铬沉淀，最后经澄清、压滤，符合标准的清水予以排放，氢氧化铬滤泥可回收利用。二氧化硫法含铬废水处理工艺流程见图8。

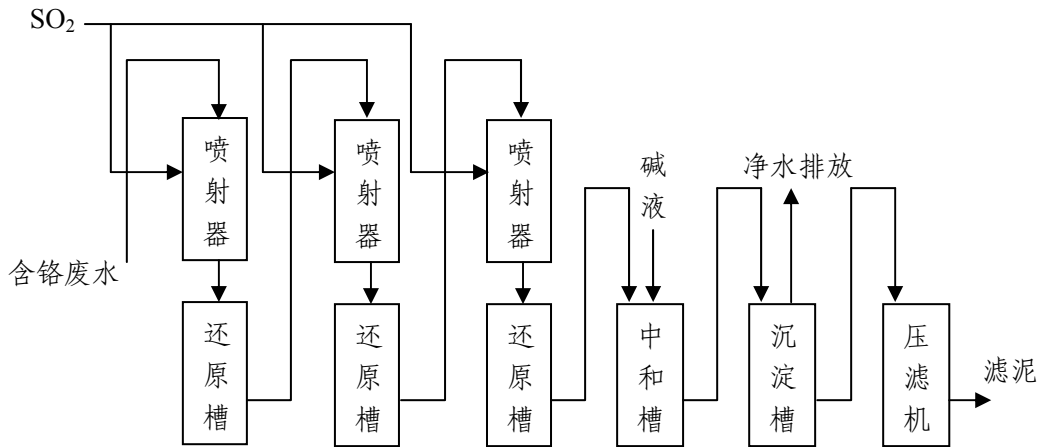


图8. 二氧化硫法含铬废水处理工艺流程图

工艺条件：反应pH值4—5；硫磺耗用量为理论值 $0.92 \text{ kg/kg Cr}^{6+}$ 的150%，约 $1.4 \text{ kg/kg Cr}^{6+}$ ；三级还原总反应时间为6—7 min；中和pH值为7—8。

错误！未找到引用源。 **处理效果**

六价铬还原完全，经处理的废水符合排放标准。该方法排渣量低于其他化学处理法，所得氢氧化铬滤泥可加以回收利用。

### 7.3.2. 废气

铬盐生产过程中排放的废气主要有原料粉碎、混料、输送、产品包装、回转窑焙烧等过程产生的含尘尾气以及浸取、中和、（预）酸化等过程产生的水雾、酸雾和铬雾。

对于原料粉碎、混料、输送和产品包装等过程产生的含尘废气，宜采用密闭收集、输送，经袋式除尘、电除尘等技术处理后达标排放，回收的粉尘返回系统利用。铬铁矿焙烧过程回转窑尾气应经重力沉降大颗粒粉尘、余热回收和高效除尘后达标排放，收集的粉尘返回系统利用。

对于浸取、中和、（预）酸化等过程产生的水雾、酸雾和铬雾以及铬酸酐和铬粉生产过程产生的含铬、含氯废气，宜采用两段或多段碱液吸收和电除雾治理，捕集下来的六价铬应全部返回生产系统利用。

对无法完全密闭的排放点，应采取集气装置严格控制废气无组织排放。根据气象条件，对重点区域应采取洒水等措施，防止扬尘污染。

#### （1）含铬粉尘废气处理

回转窑尾气一般采用重力沉降—离心分离—静电除尘三级除尘。沉降室是借助重力作用自然沉降来实现除尘的装置，阻力小，但体积大，一般只用一级粗净化，仅能除去直径大于 $30 \mu\text{m}$ 的尘粒，除尘效率约50%；旋风除尘器是利用离心力将粉尘从气流中分离出来的一种除尘设备，分离 $10 \mu\text{m}$ 以上粉尘的效率约为70%—80%；静电除尘器是使含尘气体通过高压电场，使尘粒荷电，并使尘粒沉积于电极上，将尘粒从含尘气体中分离出来的一种除尘设备，能有效去除 $10 \mu\text{m}$ 以下的尘粒。回转窑尾气各种除尘设备效率如下表5。

表 5. 铬铁矿回转窑尾气除尘设备的除尘效率

除尘器形式	适合粒径, $\mu\text{m}$	气体含尘量, $\text{mg}/\text{m}^3$		除尘效率, %	
		进口	出口	单级	累计
一级重力沉降	>30	12000	6000	50	
二级离心分离	>10	6000	1800	70	85
三级静电除尘	<10	1800	54	97	99.55

铬铁矿回转窑尾气除尘一般选用SHWB型静电除尘器, 该除尘器是卧式单室双电场式, 系列产品有多种规格, 适用于铬铁矿回转窑尾气除尘的中小型除尘器主要工艺参数如下表6。

表 6. HWB 型静电除尘器主要工艺参数

工艺参数	规格, $\text{m}^2$			
	10	15	20	30
有效截面积, $\text{m}^2$	10.4	15.2	20.1	30.39
处理能力, $10^5 \text{m}^3/\text{h}$	0.3—0.374	0.438—0.547	0.579—0.724	1.09—1.36
电场风速, $\text{m}/\text{s}$	0.6—0.8	0.6—0.8	0.6—0.8	1.0—1.25
正负极距离, $\text{mm}$	140	140	150	150
电场长度, $\text{m}$	5.6	5.6	5.6	6.4
聚尘极板总面积, $\text{m}^2$	440	647	776	1331
聚尘极板长度, $\text{m}$	3.4	4.0	4.5	6.0
气体通过电场时间, $\text{s}$	5.0—6.7	5.0—6.7	5.0—6.7	5.1—6.4
电场内气体压力, $\text{Pa}$	196—1960	196—1960	196—1960	196—1960
阻力, $\text{Pa}$	< 294	< 294	< 294	< 294
工作温度, $^{\circ}\text{C}$	< 300	< 300	< 300	< 300
设计效率, %	98	98	98	98
硅整流装置规格/GGZ	0.2A/72kV	0.2A/72kV	0.4A/72kV	0.4A/72kV

## (2) 铬雾汽处理

错误! 未找到引用源。 **基本原理**

交流电经变压后进整流器变为直流电, 负极接入除雾器中的电晕极, 沉淀极及整流器正极则与地相接。电晕极为负高压极(负极), 也称阴极, 当电晕极通入直流高压电后, 由于高压不均匀电场产生电晕放电使气体电离, 带负电的离子在电场的作用下, 从电晕极向沉淀极移动, 而分散在酸化尾气中的酸雾颗粒与负电离子相遇而荷电。大部分雾粒荷电后, 在电场力作用下, 移向阳极(沉淀剂), 并将电荷移交给阳极, 从而沉积在阳极上, 靠自重流下, 达到净化酸雾的目的。

错误! 未找到引用源。 **工艺流程及运行参数**

静电除雾器沉淀器采用铅、塑料和玻璃钢等几种材质, 电晕电极主要用1.5—2.0 mm钢丝将包铅皮制成的六角导线、双刃高效极线、双齿高效极线以及钛镍合金多针刺芒刺线等。

酸化尾气静电除雾器为BYC管式, 其主要工艺参数为: 处理能力1200—3000  $\text{m}^3/\text{h}$ , 气体流速0.3—0.8  $\text{m}/\text{h}$ , 工作温度低于  $90^{\circ}\text{C}$ , 工作压力—49Pa, 工作电压50—60V, 一次工作电流3A, 二次工作电流3—5mA。

错误! 未找到引用源。 **处理效果**

除尘效率97%—99%。

### 7.3.3. 废渣

铬盐行业首要污染物是固体废物，主要包括铬渣、芒硝、铝泥、铬酸铬、含铬污泥、煤渣、粉煤灰以及生活垃圾等。铬盐生产企业应依据相关法律法规，开展固体废物管理和危险废物鉴别工作。含铬危险废物贮存、处置应符合《危险废物贮存污染控制标准》(GB18597)、《危险废物填埋污染控制标准》、《危险废物焚烧污染控制标准》等规定。渣场应采取防渗和清污分流措施，设置防渗污水收集池，防止渗滤液污染土壤、地表水和地下水。

中和除铝工段产生的铝泥，宜经解毒处理后用于生产氢氧化铝或进行深加工生产其它铝产品；蒸发结晶工段产生的芒硝，宜用作生产硫化碱或元明粉的原料；铬酸酐生产工段产生的酸泥，宜用于生产碱式硫酸铬；亚熔盐液相氧化法等湿法生产工艺产生的除杂钙渣，宜用于生产水泥混合材料等。

无钙焙烧工艺产生的铬渣，宜联产含铬生铁或碳素铬铁；以铬铁矿为原料采用亚熔盐液相氧化法铬盐生产工艺产生的废渣，宜经解毒处理达到一般固体废弃物标准后生产铁系脱硫剂、水泥混合材等；以铬铁为原料采用碱溶氧化或碱熔焙烧法铬盐生产工艺产生的废渣，宜经解毒处理后用作生产铁红颜料或铬铁系颜料的原料。

对铬渣或其它含铬固废外运进行综合利用时，需先进行解毒处理，或使用密闭运输工具并确保运输过程中不发生泄漏；因委托处置需转移时，应严格按照《危险废物转移联单管理办法》办理危险废物转移联单。铬渣解毒和综合利用需符合《铬渣污染治理环境保护技术规范》(HJ/T301-2007)的有关规定，采取全面的二次污染防治措施。

常见的铬渣解毒和综合利用方法有以下几种：

#### (1) 铬渣替代白云石用于烧结炼铁

错误！未找到引用源。 **技术介绍**

利用烧结炼铁技术处理（无害化）铬渣，是基于烧结、炼铁的两段高温还原气氛，在烧结过程中铬渣中六价铬被还原为三价铬（半程还原），在高炉冶炼时三价铬被进一步还原为零价铬（全程还原），使铬渣达到无害化处理。铬渣中CaO和MgO的含量与铁精矿烧结过程中配入的白云石基本相当，所以铬渣可替代或部分替代白云石作为烧结炼铁的熔剂。

在含铬1.5%—4.0%的生铁生产工艺中，铬渣在烧结料中的配入量可高达30%，炼铁高炉处理铬渣能力很大，240 m<sup>3</sup>规格的高炉可处理铬渣6万吨/年。

该技术可将铬渣中绝大部分Cr<sup>6+</sup>还原为元素Cr结合到生铁中进一步资源化利用，残余的铬则以稳定的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形式固化封闭在高炉水淬渣中，也成为一种无毒建筑材料，彻底消除了Cr<sup>6+</sup>危害。与国内外现行各种铬渣解毒工艺相比，该工艺是迄今解毒最彻底的一项技术。

错误！未找到引用源。 **应用实例和行业评价**

技术应用公司	选择技术	处理规模	处理效果
中信锦州金属股份有限公司	生产烧结矿	40 kt/a	满足国家标准
湖北振华化学股份有限	生产烧结矿及高炉冶	50 kt/a	满足国家标准

公司	炼生铁		
湘乡铁合金厂	高炉炼铁熔剂	20—25 kt/a	Cr <sup>6+</sup> < 0.45 mg/L 总 Cr < 1.475 mg/L
重庆民丰化工有限责任公司	二次成球烧结技术	120 kt/a	还原为单质铬，无二次污染

烧炼生铁是一个物料流率较大的冶金工业过程，它要求铬渣供应量大，且成分相对稳定。该技术适用于铬盐和金属铬生产企业，应用前提是具备铁精矿或富铁矿粉的供应条件，可自行进行烧炼生铁生产或就近炼制生铁。产生铬渣的企业可生产自熔性或高碱度烧炼生铁。

错误！未找到引用源。 **二次污染防治**

铬渣的运输、贮存由专车专人负责，并按烧炼生铁生产需要定量运输、贮存，有效防止运输、贮存等过程中的铬污染。

## (2) 铬渣回转窑干法解毒

错误！未找到引用源。 **技术介绍**

铬渣干法解毒，是通过高温状态下的还原反应实现的。与通常的氧化煅烧情况不同，为了实现铬渣在高温状态下的解毒并在冷却过程中不被氧化，在回转窑中的燃煤通常采用两种途径进入回转窑的煅烧系统。部分煤是以小颗粒状无烟煤与待解毒铬渣混合由窑尾进入回转窑系统，以控制铬渣在回转窑的高温段和冷却段的还原气氛为主要目的，同时其中的C在转化为CO和CO<sub>2</sub>的过程中，也可提供铬渣还原过程所需的部分热量，该用途的煤通常被称为还原煤。部分煤是在窑头通过喷煤管进入回转窑系统的粉状烟煤，通过其快速的燃烧，为回转窑系统的解毒过程提供大量的热量，同时其不完全燃烧产生的CO也可为窑头提供还原气氛。该用途的煤通常被称为燃烧煤。

错误！未找到引用源。 **应用实例和行业评价**

技术应用公司	选择技术	处理规模	处理效果
湖北振华化学股份有限公司	转窑干法解毒	50 kt/a	水溶 Cr <sup>6+</sup> < 1.5 mg/L, 总 Cr < 10 mg/L
甘肃祁源化工有限公司	转窑干法解毒	60 kt/a	满足国家标准

甘肃祁源化工有限公司的解毒生产线运行较成功，其窑炉温度控制合理，利用工业废水来进行解毒渣的水淬急冷，既实现了废水的利用，也保证了解毒铬渣的还原质量。解毒效果达到了国家标准要求。

错误！未找到引用源。 **二次污染防治**

铬渣回转窑干法解毒的二次污染防治设施清单及防治效果列于下表。

污染源	污染因子	治理措施	防治效果
还原焙烧窑	粉尘	沉降、静电除尘	达标排放
原料粉碎系统	粉尘	布袋除尘	达标排放
渣场排水及地坪冲洗水	COD、Cr <sup>6+</sup> 、 总 Cr	污水处理站	达标排放
破碎机、振动筛、鼓风机、空压机	噪声	减振、隔音	达标排放



### (3) 铬渣机立窑半干法解毒

错误！未找到引用源。 **技术介绍**

铬渣与煤和粘土混磨成球，在机立窑 1300℃ 高温下，与铬渣紧密接触的煤所含碳、碳氢化合物以及生成的一氧化碳具有强还原性，可与铬渣中水溶  $\text{Cr}^{6+}$ （以  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  为主）和酸性  $\text{Cr}^{6+}$ （以  $\text{CaCrO}_4$  为主）反应，并将其还原为不溶于水的三价铬。

错误！未找到引用源。 **应用实例和行业评价**

技术应用公司	选择技术	处理规模	处理效果
甘肃民丰化工有限责任公司	机立窑解毒	365 kt/a	浸出液水溶 $\text{Cr}^{6+} < 1.5 \text{ mg/L}$ ，总 $\text{Cr} < 10 \text{ mg/L}$
云南省陆良和平科技有限公司	立窑无害化处理	140 kt/a	浸出液 $\text{Cr}^{6+} < 1.5 \text{ mg/L}$

目前所有处理后的物料全部供给水泥生产企业作水泥混合材使用，进一步实现综合利用，证明了机立窑铬渣干法解毒技术的可行性与实用性。

单机立窑铬渣解毒技术目前还存在效率较低（添加量尚未突破20%）、综合利用经济效益不显著（解毒成本300—400元/吨）等问题，有待进一步突破。

错误！未找到引用源。 **二次污染防治**

铬渣机立窑半干法解毒过程中污染产生点主要有煅烧、粉磨、运输、加料、出料和储存等，主要污染物为粉尘（铬渣粉尘、煤粉尘、黏土粉尘、混合粉尘）、烟尘、烟气黑度、二氧化硫、一氧化碳、铬及其化合物，可经自然沉降—袋式除尘后排入大气。

### (4) 铬渣作水泥矿化剂

错误！未找到引用源。 **基本原理**

水泥生产过程通常由生料制备、熟料煅烧、水泥制成三个阶段组成。铬渣在水泥熟料生产中具有矿化作用，作水泥矿化剂时适用于煅烧过程有一定还原作用的立窑生产线，代替原用的萤石、石膏等传统矿化剂，添加量为水泥生料质量的2%—3%。在此过程中，需保证制得的水泥成品中水溶性六价铬含量低于2 mg/kg（符合欧盟Directive 2003/53/EC导则对水泥中水溶性六价铬含量的要求），若熟料中六价铬含量超标，在水泥粉磨时可加入少量硫酸亚铁或硫酸锰，将商品水泥的六价铬含量控制在容许范围内。

错误！未找到引用源。 **应用实例和行业评价**

技术应用公司	选择技术	处理规模	处理效果
安县鑫阳建材有限公司	作水泥矿化剂	5 kt/a	满足国家标准
湖北振华化学股份有限公司	作水泥矿化剂	31.2 kt/a	满足国家标准

错误！未找到引用源。 **二次污染防治**

需对铬渣堆存场地采取严格的防护措施。

### (5) 旋风炉附烧铬渣解毒和飞灰重熔技术

错误！未找到引用源。 **基本原理**

在火力发电厂的旋风炉燃煤中掺入一定比例的铬渣，在旋风炉正常燃烧运行和供汽发电

过程中，“附带”进行铬渣解毒，在解毒的过程中铬渣主要替代石灰石或白云石作助熔剂。

旋风炉附烧铬渣还原机理按照旋风炉的燃烧工艺流程主要包括三个部分：旋风炉着火段空间燃烧过程的铬渣还原、旋风炉内壁高温液态熔体渣膜内外的铬渣还原以及含铬飞灰入炉重熔过程的还原。

错误！未找到引用源。 **应用实例和行业评价**

技术应用公司	选择技术	处理规模	处理效果
内蒙古黄河铬盐股份有限公司	旋风炉附烧	20 kt/a	水淬渣 Cr <sup>6+</sup> 含量 0.8—2.8 mg/kg
河南义马环保电力有限公司	旋风炉飞灰重熔	100 kt/a	满足国家标准

错误！未找到引用源。 **二次污染防治**

二次污染源主要来自铬渣的运输、球磨机的排尘、燃烧后的尾灰（炉尾除尘器捕集的飞灰）和水淬、水膜除尘系统的循环水。铬渣运输主要是从铬渣长期堆放场地运至旋风炉原煤掺配铬渣的投料点，需注意中途的飞失、洒落，应采取防雨淋、防扬散、防渗漏等措施；球磨机排尘虽然能够随着三次风直接进入炉内燃烧，但粉、风不能平衡时仍有少量粉尘排出，应在排风口增设脉冲袋式收尘器回收含铬粉尘并送至锅炉煤粉仓；离开锅炉的含铬粉尘随烟气经尾部烟道进入干法除尘装置和飞灰重熔系统，如为湿法除尘，则捞出的含铬湿灰可与燃煤、铬渣再次掺混一并送入锅炉重熔解毒；水淬水和湿法除尘用水尽可能循环利用，如需外排，应加硫酸亚铁等还原剂处理，达标后方可外排。

### （6）铬渣湿法解毒

错误！未找到引用源。 **基本原理**

用水化法和酸溶法将铬渣中全部酸溶性六价铬转移至水相，用还原剂将六价铬还原为三价铬，或者用沉淀剂使六价铬转变为稳定的水不溶铬化合物，从而完成铬渣解毒。

错误！未找到引用源。 **应用实例和行业评价**

技术应用公司	选择技术	处理规模	处理效果
济南裕兴化工有限责任公司	湿法解毒技术	47.5 kt/a	满足国家标准要求
重庆民丰化工有限责任公司	湿法解毒技术	50 kt/a	满足国家标准要求

错误！未找到引用源。 **二次污染防治**

铬渣湿法解毒对环境的主要影响是解毒不彻底时将造成六价铬的溶出，故采取措施完善铬渣浸出率是铬渣湿法解毒成功与否的关键。

### （7）几种处理工艺比较

据有关部门统计，截止到2010年底，我国共生产铬盐380万吨，产生铬渣985万吨；2004年以前产生铬渣近760万吨，治理和综合利用200万吨，堆存560万吨；2004年以后产生铬渣225万吨，治理和综合利用90%。如图9所示。

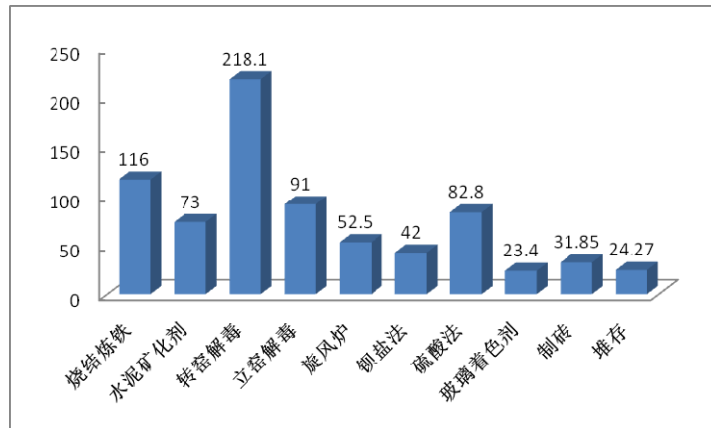


图 9. 不同铬渣解毒方法的处理量 (单位: 万吨)

#### 7.4. 鼓励研发的新技术

根据编制组对我国铬盐行业的咨询与调研, 针对铬酸盐和重铬酸盐产品, 目前国内已处于中试研究阶段、有待继续完善的清洁生产技术主要包括:

(1) 由四川省安县银河建化(集团)有限公司自主开发的铬铁矿富氧焙烧与低温熔盐循环技术是在有钙焙烧工艺的基础上, 对回转窑体进行改造, 使窑体符合富氧焙烧要求, 目前正在开展 5000 吨/年中试;

(2) 由四川省安县银河建化(集团)有限公司开发的碳化法制备红矾钠清洁生产工艺 1000 吨/年中试装置通过了技术成果鉴定。该技术通过回收工业窑炉尾气中二氧化碳(体积浓度 20%~60%)代替硫酸进行铬酸钠酸化生产重铬酸钠, 副产物碳酸钠可经过蒸发结晶分离后返回焙烧过程与铬铁矿反应, 避免了芒硝副产物, 吨产品纯碱消耗量较低, 有效降低了二氧化碳和二氧化硫的排放量;

(3) 由天津派森科技股份有限公司自主开发的铬铁碱溶氧化制铬酸钠清洁生产工艺, 以冶金工业生产的铬铁粉和氢氧化钠为原料, 在水热体系中采用纯氧氧化实现铬的碱性溶出, 生产铬酸盐并副产铬铁系颜料, 可有效解决传统焙烧法工艺存在的设备庞杂、热利用率低、污染大、运行费用高等问题。该技术处于应用阶段, 3000 吨/年装置通过技术成果鉴定;

(4) 由重庆昌元化工有限公司自主研发的气动流化塔连续液相氧化生产铬酸钠清洁生产工艺, 以铬铁矿粉和烧碱为原料, 利用气动流化塔加压设备, 实现铬酸钠连续生产, 碱液循环使用, 少量补充。该技术铬收率高, 排渣量小, 能耗较低。该技术已通过技术成果鉴定, 现处于应用阶段, 正在开展 5000 吨/年装置中试试验;

(5) 由中国科学院过程工程研究所和湖北振华化学股份有限公司联合开发的铬铁矿亚熔盐加压液相氧化法铬酸钠清洁生产工艺, 以铬铁矿粉、氢氧化钠和纯氧为原料, 利用加压氧化工艺生产铬酸钠, 铬铁矿转化率高、含铬废渣产生量小、单位产品能耗低。该技术现处于应用阶段, 目前正在筹备 5000 吨/年装置中试试验。

依据工业和信息化部“2011 年第 381 号文”, 国家鼓励发展铬铁碱溶氧化制铬酸钠、气动流化塔式连续液相氧化生产铬酸钠、碳化法生产红矾钠技术等清洁生产工艺, 使其尽快完善达到工业化可推广程度。

此外, 目前国外铬盐生产企业已成功工业化的电解法重铬酸钠生产技术和溶液结晶法铬酸酐生产技术在国内外仍处于研发阶段, 有待进一步完善; 国内部分科研单位和企业正在研发

的铬酸钠淀粉还原法氧化铬生产技术反应条件温和，与铬酸钠碳化法重铬酸钠生产技术类似，副产物碳酸钠经蒸发结晶分离后可返回焙烧过程与铬铁矿反应，避免了芒硝副产物，吨产品纯碱消耗量较低，具有较好的市场应用前景；迫于环保压力，当前我国铬盐行业对低成本、高效率的铬污染场地和地下水修复技术需求迫切，但目前尚无成熟的工业技术，值得鼓励研发与应用。

#### **7.5. 运行管理**

铬盐企业应建立健全铬污染防治的日常运行管理制度及污染事故应急预案，并严格执行，确保生产和污染治理设施稳定运行，尽可能减少铬的排放。

对生产厂区地面及生产厂房地面应按要求采取分级防渗措施，防止六价铬污染土壤和地下水，并按规范设置长期地下水观测井。

铬盐工业新（改、扩）建项目应设置应急事故水池和含铬废水解毒处理装置。

对散发危害人体健康气体的工序，应配置作业防护用具，确保操作安全。