

含铬固废的资源化处理及循环利用研究进展

王伟杰¹, 金会心¹, 张延玲², 毛小浩¹, 郭育良¹

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

摘要:近年来,我国越来越重视生态环保,工业生产过程中的固体废弃物的处理就变得更加重要,例如不锈钢生产行业、电镀行业、铬盐生产行业等,都会产生大量的含铬固废,长期堆积不仅会占用土地资源而且还会对环境造成严重的危害。因此,开发更有效地回收、处理含铬固废的方法显得尤为重要。本文总结了我国铬矿资源的现状、预测了未来几年对于铬矿的需求量、阐述了含铬固废的现状及其危害、综述了近几年国内外对于含铬固废处理技术的新研究以及含铬固废循环利用方面的研究进展,介绍了不同处理方法的优缺点,以期在未来能够找到更好的回收、处理含铬固废的方法。

关键词: 铬矿; 含铬固废; 不锈钢渣; 资源化处理; 循环利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.012

中图分类号: TD981 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)05-0065-07

我国矿产资源不够丰富,分布也不均,大部分工业生产都是以矿石为原料,其中我国铬矿资源就十分短缺,储量很低,并且我国是世界上主要的不锈钢生产地,钢铁企业众多,这就需要进口大量的铬铁矿作原料^[1]。2019年世界总生产不锈钢5221万t,其中我国占2940万t,每生产1t的不锈钢,大约会产生250g钢渣,预计2020年,产生的不锈钢渣将接近1000万t,随着不锈钢产量的不断增加^[2],这些固废也越来越多,长期堆积给环境保护带来了巨大的压力^[3],所以需要尽快研究更有效的处理这些含铬固废的方法,使其能够循环利用。

1 含铬资源及固废的现状

1.1 铬矿资源现状

中国的铬矿石资源匮乏,产量极低,储量仅占世界的0.16%,并且消费量巨大,所以铬矿石主要依赖进口,南非是世界上铬铁矿的主要生产国,并且南非、土耳其和津巴布韦是我国铬矿的

主要进口国^[4],美国地质调查局报告了最新的世界铬矿山储量(图1)和产量(图2)^[5]。

近几年,中国铬矿石对外依存度一直在90%左右。每年需要从国外进口大量铬矿石,近几年的进口量很大,都在1000万t以上并且不断增加,预计到2023年会持续增长至1880万t^[6]。

自然界中不存在游离状态的铬,铬铁矿是唯一可开采的铬矿石。将铬生成铬铁合金用作冶炼不锈钢,能够极大地增强不锈钢的硬度和抗腐蚀等性能,90%的冶金级铬矿石都用于生产不锈钢,其他用作制作耐火材料等^[7]。

近年来,由于我国不锈钢粗钢产量的快速增长,铬铁产量的需求也相应地增加。并且,未来全球的不锈钢产量仍旧会持续增加,预计到2023年的铬铁需求会到达峰值,之后因为电力、人力成本的提高,南非铬矿石出口会下降,并且随着国内回收铬行业效率不断提高,对铬矿石的进口需求会有所下降,但是我国仍然每年都要进口大约1000万t的铬矿石^[8]。

收稿日期: 2020-06-21

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U1960201); 贵州省高性能锂离子电池电极材料科技创新人才团队(黔科合平台人才[2020]50212)

作者简介: 王伟杰(1995-),男,硕士研究生。

通信作者: 金会心(1972-),女,教授。

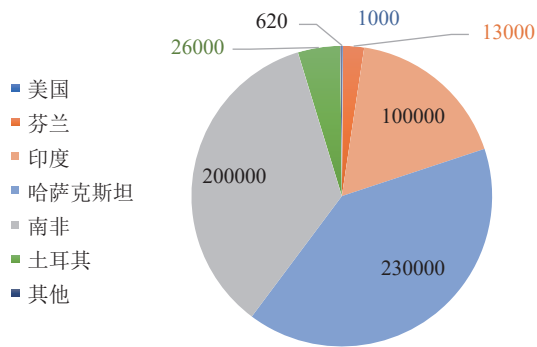


图 1 2019 年世界铬矿山储量 (千 t)^[5]
Fig.1 World chromium mine reserves in 2019

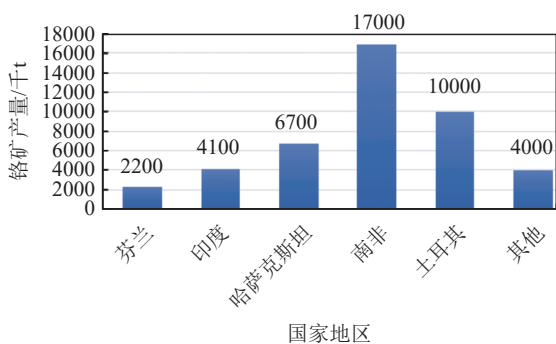


图 2 2019 年世界铬矿产量^[5]
Fig.2 World chrome ore production in 2019

由于铬矿一次资源匮乏造成的供需矛盾，合理利用再生铬来缓解这一矛盾变得尤为重要。再生铬的回收主要是不锈钢产业中的铬回收，一是市场的不锈钢回收；二是回收矿山尾矿和选冶厂矿渣。但是我国不锈钢回收产业尚不够成熟，无法形成大规模高效率的回收模式。我国再生铬占消费需求的比例始终徘徊在 20%~30%，预计之后几年再生铬占比会有所增加，未来再生铬行业需要进一步提高利用效率^[9]。

1.2 铬固废的现状及其危害

我国存在着大量的含铬固废急需处理，包括铬渣，不锈钢渣，电镀污泥等大量堆积对环境造成严重危害。

铬渣是生产金属铬和铬盐过程中产生的工业废渣，对人体有一定的危害。我国目前有 20 多个省份都在排放这种工业废渣，因此实现铬渣的资源化处理和循环利用就变得愈发的重要。工业铬渣主要由二氧化硅 (SiO₂)、氧化镁 (MgO)、六氧化二铬 (Cr₂O₆) 等多种元素所组成，易引起人体中毒。在回收处理铬渣的时候，人们通常使用特殊的处理方法将铬渣中的铬 (VI) 还原或者

将其固结在微晶玻璃，陶瓷或者某些建筑材料中，从而降低铬渣中的毒性^[10]。

不锈钢行业每年会产生大量的含铬固废，包括除尘灰、轧钢氧化铁皮、酸性污泥等。目前，国内大多数企业对不锈钢固废采取简单堆存或者填埋的方法来处理。这些方式大量占用土地资源，并且也对环境造成很大的污染。2018 年，我国不锈钢粗钢产量为 2670.68 万 t，同比增长了 3.62%^[11]。每生产一吨的不锈钢可产生 18~33 kg 的烟尘^[12]，250 kg 左右的钢渣^[13]，随着不锈钢产量的增加，这些每年产生的固废也会越堆越多。

其次电镀行业也产生许多含铬的电镀污泥，主要是通过液相化学处理各种电镀废液和电解槽液所产生^[14]。电镀污泥含水量大，成分复杂，铬含量较多，并且重金属组分容易迁移。如果不进行处理而将污泥直接堆放在自然界，经风化、雨淋等自然侵蚀，重金属元素将污染土壤、水源，破坏生态环境，进而威胁人类的健康^[15]。

染料/涂料等化工行业中产生的含铬废水处理污泥被列为危险废弃物，2018 年国家已明确将铬铁生产中产生的含铬粉尘、不锈钢企业产生的含铬酸洗污泥等列为危险固体废弃物，不允许出厂^[16]。

2 铬固废的处理工艺研究现状

不锈钢生产中所需的铬元素以铬铁合金的形式加入进去，而铬铁矿是生产铬铁合金的原料。上述可看出我国的铬资源极度匮乏，所以更高效地利用铬资源变得尤为重要。含铬固废处理主要分为两类：一是以 Cr 的分离回收，二是解决 Cr 的解毒和固化。最终能够实现资源化利用 (图 3)。

2.1 铬渣

铬渣是生产金属铬和铬盐所产生的工业废渣，因为其中含有可溶性的六价铬而被列为具有强烈性的危险固体废弃物，所以在填埋或者资源化利用前都需要对其进行无害化处理^[17]。

胡晓娇等^[18]通过使用铬渣、碱渣与水泥联合固化处理的方法，将有毒性的六价铬还原为三价铬并沉淀，安全处置了铬渣、碱渣，同时再用水泥固化，减少了水泥的消耗，提高了危险固废的处理效率。

李彩霞^[19]以废水滤饼铬渣为原料，经酸浸碱浸之后，得到氢氧化铬沉淀来回收处理的方

法，该方法的铬沉淀率高达 99.7%，不仅回收了大量铬，同时减少了废渣处理量，保护了厂区附近生态环境。

吴俊等^[20]测定了铬渣中铬盐含量，发现渣中含有较多易于浸出的水溶性铬盐，进而研究采用 SO₂ 来还原经过水洗后的铬渣，还原解毒后六价铬的含量远低于国家排放标准，以此来减少铬渣对环境的污染。

铬渣处理中，大部分是对添加不同的还原剂来进行解毒，所以挑选安全、环保、成本较低、可应用到工业生产上的还原剂比较重要。并且国内近年倾向于铬渣的综合处理，结合其他工业废物来资源化利用。

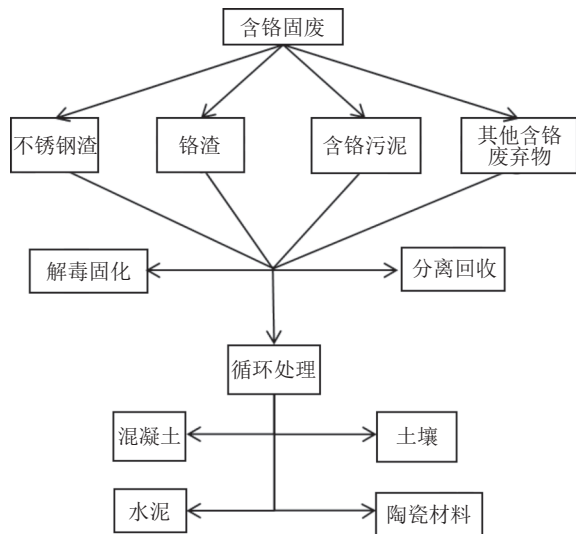


图3 含铬固废处理流程

Fig.3 Chrome-containing solid waste processing flow

2.2 含铬污泥

电镀污泥中通常含有大量铬，常用的回收方法有物理法、化学法、生物法等^[21]。主要手段是溶剂萃取法，酸浸，碱浸，电解，氧化焙烧等。酸洗污泥是加工不锈钢过程中进行酸洗钝化产生废水，对废水处理之后而形成的废弃物。目前国内外的处理方式主要是固化稳定填埋来避免对环境造成污染。

(1) 物理法

物理法即是用火法通过添加还原剂来焙烧，经高温熔炼得到金属。张垒等^[22]研究了含铬污泥烧结炼铁资源化处置的技术，利用含铬污泥在烧结和炼铁的还原气氛下，将有毒的六价铬还原为三价铬，在高炉冶炼过程中，三价铬可还原成金

属铬留在炉渣中，便于收集，实现了铬渣在烧结炼铁过程中资源化的处置。Wang 等^[23]提出一种先钙化焙烧-硫酸浸出钒铬渣再碳热还原熔炼的新方法，该方法钒的浸出率在 99% 以上，铬、铁等金属的回收率都超过了 95%，提取效率很高，并且尾矿、炉渣都符合要求，对环境无害。火法工艺能耗较大，成本偏高，不适合处理大宗的含铬污泥。

(2) 化学法

化学法主要是酸浸和氨浸，但是原料及除杂剂消耗比较大，浸出率不是很高。易龙生等^[24]通过先对电镀污泥进行氨浸，分离回收一部分铜镍金属后，再对产物采用钠氧化焙烧为主的工艺方法进行铬的回收，并且对其焙烧过程进行了热力学表征，得出 750℃ 焙烧 2.5 h 时能够较易实现 Cr(OH)₃ 向水溶性好的 Na₂CrO₄ 的转变，铬的浸出率可达到 91% 左右。化学法是最常用的处理方法，这种采用干湿法联合处理的工艺对于铬的浸出效率有所提高。

(3) 生物法

生物法主要是微生物吸附，微生物浸出等^[25]。吸附技术主要是通过微生物细胞壁与金属离子发生络合作用，来脱除重金属；浸出技术是通过氧化亚铁硫杆菌等常见的微生物来氧化、溶解金属元素来浸出。此方法工艺流程较简单、成本低，但是污泥中的含量较高的重金属及金属盐对于微生物的生存繁衍威胁很大，较难进行产业化应用。

对含铬污泥的研究一是解毒固化稳定，二是浸出回收金属。前者对于铬解毒固化后在土壤中浸出的要求比较严格，迫于环境保护，固化要求较高，自然难度变大；后者需挑选合适的浸出剂进行高效率浸出，浸出率高相应的更容易达到环境要求的除铬标准。

2.3 不锈钢渣

许多不锈钢工厂含铬固废处理工艺中铬的总体还原率都不高，并且在能耗、效率等方面都存在一些问题，甚至只是堆积掩埋，铬不锈钢渣中主要是以 Cr₂O₃ 的形式存在，Cr⁶⁺ 容易从不锈钢渣中浸出，毒性较强，污染环境。目前处理不锈钢渣的工艺，主要就是解毒（干法，湿法）和固化，所以探索出无害环保的处理不锈钢渣的方法成为了整个行业未来发展目标的重中之重^[26]。

(1) 解毒

不锈钢解毒工艺就是对其中的有害金属还原

进行提取和回收降低其含量，达到国家要求的浸出标准。吕岩等^[27]研究了在不锈钢电炉冶炼末期，向钢液上层喷入硅铁粉，使其发生氧化还原反应，处理后的钢渣无需进行渣金分离，处理工艺得到简化，六价铬的含量也显著降低。

(2) 固化

不锈钢渣中铬的固化就是将铬有效的固定于晶格中，使其难以被浸出，能够有效的保护环境。Liu 等^[28]通过将电弧炉的铜渣和不锈钢渣按照 Fe/Cr 摩尔比为 2.0，烧结温度 1150℃ 下制备的黑色陶瓷在抗压强度和有害物质的浓度方面都是符合国家规定的标准。Lin 等^[29]提出将不锈钢渣与低锌含量的电弧炉粉协同处理的办法，结果显示在其中添加 ZnFe₂O₄ 利于产生尖晶石相能够有效的降低铬和锌的浸出率，将铬有效的固定在不锈钢渣中使其含量符合填埋或作建筑材料的规定标准。

将不锈钢渣与其他产业的废物协同处理不失为一种好方法，今后应该进一步探索其他固废对于不锈钢渣中铬的固定效果，这对于固废的协同处理意义重大。

2.4 其他含铬废弃物

自然界中含铬废物中的有毒六价铬迁移到自然界的水中，造成污染，在含铬浓度高的工业废水中除铬的方法较有效果^[30]，但对化学品的消耗过大，并且会产生有毒的副产品。Gu 等^[31]通过添加 Na₂O₂ 焙烧渣，然后再水浸，从镍铬渣中回收铬，实验显示在较佳的焙烧和水浸条件下，铬的浸出率大于 92%，并且仅有 0.06% 的铬残留在浸出残渣中，此方法较传统碱性焙烧方法，过程中不会产生有毒的六价铬，所产生的残渣可以作为优良的建筑材料。

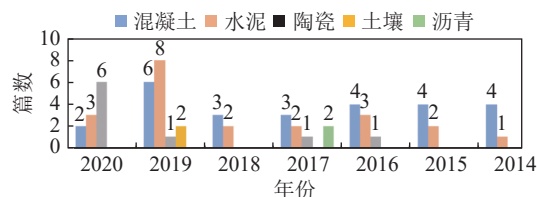
不同含铬废物之间的去除方法相互借鉴，结合其他的生物，化学等领域也是探索除铬新方法的方向。

3 含铬固废的循环利用

我国钢铁行业产量的不断增长，随着不锈钢产量的增加，会产生大量的钢渣，其生产过程中 Cr 元素不可避免地进入到尘，渣等副产品中，产生大量的含铬废渣。在近年钢铁渣的利用率一直在 75%，其中高炉渣利用较高，但是钢渣的利用

率却很低^[32]，综合利用率一直在 30%，主要利用方向还是在水泥，建材等方面。

含铬固废在解毒处理后的残渣用于填埋或者路面建设、制备建筑材料，还可以作为其他工业的原材料，来进行循环利用，制备工业产品。在 2014~2016 年大部分的文献都是研究用含铬固废来制备混凝土与水泥材料，其中仅在 2016 年中有一篇研究了关于使用铬铁矿渣来制备堇青石陶瓷材料，2017 年对于水泥、混凝土制备研究的文献也是占 60% 多，2018 年也是几乎所有都是对于水泥、混凝土制备的研究，2019 年中 80% 多的文献是对于水泥、混凝土制备替代的研究，少量对于改性土壤来做路基或填海的研究，而对于制备陶瓷材料的研究也是鲜有提及。而在 2020 年对于混凝土方面的研究仍在持续，但是对于制备陶瓷材料研究的文献数量显著增加至约 60% (图 4)。



(数据来源: Elsevier SD 检索后统计)

图 4 2014~2020 年含铬固废循环利用文献数量
Fig.4 Number of chromium-containing solid waste recycling documents from 2014 to 2020

Rosales 等^[33]研究了用不锈钢渣代替水泥来制作砂浆，不锈钢渣中的金属氧化物提高了它的胶结能力，并且钢渣粉碎后，其抗压抗折强度都会增加，最终实验用替代 20% 的水泥的渣量，其对于砂浆的机械性能提升较好，之后还研究了在生产自密实混凝土的过程中用不锈钢渣来代替石灰石，经过粉碎和燃烧后，机械性能得到了加强，并且氯离子渗透减少，可以防止降解，水渗透也降低，提高了耐久性。对于水泥等材料的替代近几年来虽然一直有人都持续研究，但是替代的量一直很低，并且水泥等对于铬的固化效果一般，对于大宗的含铬固废处理能力还是有待提高。

Zhang 等^[34]研究了 Cr₂O₃ 的成核机理，发现在陶瓷样品中的 Cr 与 MgO 和 FeO 反应进入尖晶石的晶格，然后辉石相在此生长并包裹晶格，实现了较稳定的铬的固化。最近对于含铬固废制备陶瓷材料的研究大量增加，研究发现陶瓷材料中 Cr 形成的尖晶石相对于其固化效固较好，但仍有

许多矿物相对于铬的固化机理鲜有提及，不同相的物化性能各有优劣，未来仍需探索不同矿相中的铬的固化效果，以应用含铬固废来制备出满足不同性能要求的陶瓷材料。

这些含铬固废的循环利用，不管是为了减少二氧化碳的排放来作为水泥的替代，亦或者固定铬等有毒元素来制备成陶瓷材料，都是为了保护环境，来更有效解决固废的目的，这样不仅使其提高自身价值，还减少了相关行业原材料的使用，降低了成本。

4 结 论

(1) 我国的铬矿资源极度匮乏，储量约占世界 0.16%，我国是世界主要不锈钢生产国，不锈钢企业的产量也逐年增加，铬矿的需求量越来越大，需要寻找高效、绿色的铬回收工艺来减少对外铬矿石的依赖程度。

(2) 利用含铬固废来回收铬主要是通过挑选效率高的还原剂来焙烧，也可与其他工业废气（CO、SO₂等）协同处理，浸出率都在 90% 以上。未来可以探索能耗、成本更低的处理方法，并且可以尝试结合其他工业废气、废水协同处理。

(3) 含铬固废解毒处理后亦可作为其他行业的原料来进行循环利用，前些年大部分是研究含铬的废渣来制备水泥、混凝土等，对于水泥的替代量较低不适合大宗固废处理。近年来对于含铬固废制备陶瓷材料的研究显著增加，并且实验发现形成的尖晶石相对铬的固化效果较好，未来需更广泛地探索玻璃、铸石等不同性能的陶瓷材料的制备及其中的不同矿物相对于铬的固化效果。

参考文献：

[1] 邱柏欣, 顾幸勇, 董伟霞, 等. 烧成温度对铬铁渣性能影响与表征[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):188-193.
QIU B X, GU X Y, DONG W X, et al. Effect of firing temperatures on properties of ferrochromium slag and characterization[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):188-193.
[2] 刘宇晶. 镍铬需求将保持稳定——2020 年不锈钢产业镍铬需求分析预测[J]. *中国有色金属*, 2020(7):40-41.
LIU Y J. Nickel and chromium demand will remain stable—2020 stainless steel industry nickel and chromium demand analysis forecast[J]. *China Nonferrous Metals*, 2020(7):40-41.
[3] 操龙虎. 不锈钢渣的污染性分析及其处理方法[J]. *炼钢*,

2019, 35(2):75-78.
CAO L H. Analysis of the pollution of stainless steel slag and its treatment method[J]. *Steelmaking*, 2019, 35(2):75-78.
[4] 刘全文, 沙景华, 闫晶晶, 等. 中国铬资源供应风险评价与对策研究[J]. *资源科学*, 2018, 40(3):516-525.
LIU Q W, SHA J H, YAN J J, et al. Research on risk evaluation and countermeasures of China's chromium resources supply[J]. *Resources Science*, 2018, 40(3):516-525.
[5] U. S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2020[R]. Reston, VA: U. S. Geological Survey, 2020: 51.
[6] 张泽南, 张照志, 潘昭帅, 等. 全球铬矿石资源国对中国供应安全度分析[J]. *中国矿业*, 2019, 28(10):69-76.
ZHANG Z N, ZHANG Z Z, PAN S S, et al. Analysis of the supply security of global chrome ore resource countries to China[J]. *China Mining*, 2019, 28(10):69-76.
[7] 郑明贵, 袁雪梅. 基于灰色神经网络的中国 2020—2030 年铬矿需求预测[J]. *资源开发与市场*, 2018, 34(6):747-752.
ZHENG M G, YUAN X M. Forecast of China's chrome ore demand from 2020 to 2030 based on grey neural network[J]. *Resources Development and Markets*, 2018, 34(6):747-752.
[8] 李建法. 我国铬铁行业发展概况及现状[J]. *冶金管理*, 2019(14):23-25.
LI J F. The development situation and status quo of my country's ferrochrome industry[J]. *Metallurgical Management*, 2019(14):23-25.
[9] 潘昭帅, 张照志, 王贤伟, 等. 中国再生铬资源回收利用现状及未来趋势分析[J]. *中国矿业*, 2018, 27(8):17-21.
PAN Z S, ZHANG Z Z, WANG X W, et al. Analysis on the status quo and future trends of China's recycled chromium resources recycling[J]. *China Mining*, 2018, 27(8):17-21.
[10] LI W L, XUE X X. Emission reduction research and formation of hexavalent chromium in stainless steel smelting: Cooling rate and boron oxide addition effects[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018.
[11] 吕韬. 不锈钢厂含金属固废综合利用冶炼铬镍合金 [A]. 《环境工程》编委会、工业建筑杂志社有限公司. 《环境工程》2019 年全国学术年会论文集(下册)[C]. 《环境工程》编委会、工业建筑杂志社有限公司: 《环境工程》编辑部, 2019: 3.
LV T. Comprehensive utilization of metal-containing solid waste in stainless steel plants to smelt chromium-nickel alloys[A]. "Environmental Engineering" Editorial Board, Industrial Construction Magazine Co., Ltd. "Environmental Engineering" 2019 National Academic Conference Proceedings (Volume 2)[C]. "Environmental Engineering" Editorial Board, Industrial Construction Magazine Co., Ltd.: "Environmental Engineering" Editorial Office, 2019: 3.

- [12] Ma G, Garbers-Craig A M. Cr (VI) containing electric furnace dusts and filter cake from a stainless steel waste treatment plant: Part 1-Characteristics and microstructure[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2006, 33(3):229-237.
- [13] ZHANG H, XIN H. An overview for the utilization of wastes from stainless steel industries[J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2011, 55(8):745-754.
- [14] 张雁江, 李锋锋, 郑晓华, 等. 电镀污泥的材料化处理技术综述[J]. *电镀与涂饰*, 2013, 32(12):49-51.
- ZHANG Y J, LI F F, ZHENG X H, et al. Summary of materialized treatment technology of electroplating sludge[J]. *Plating and Finishing*, 2013, 32(12):49-51.
- [15] Kristen P Nickens, Steven R Patierno, Susan Ceryak. Chromium genotoxicity: a double-edged sword[J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2010, 188(2):276-288.
- [16] 李小明, 贾李锋, 邹冲, 等. 不锈钢酸洗污泥资源化利用技术进展及趋势[J]. *钢铁*, 2019, 54(10):1-11.
- LI X M, JIA L F, ZOU C, et al. Progress and trend of resource utilization technology of stainless steel pickling sludge[J]. *Iron and Steel*, 2019, 54(10):1-11.
- [17] 马建明. 我国黑色金属矿产资源形势回顾与展望[J]. *国土资源情报*, 2019(12):64-69.
- MA J M. Review and prospect of my country's ferrous metal mineral resources situation[J]. *Land Resources Information*, 2019(12):64-69.
- [18] 胡晓娇, 白艳萍, 张生萍, 等. 危险废物铬渣和碱渣联合处置技术应用[J]. *广东化工*, 2019, 46(9):187-188.
- HU X J, BAI Y P, ZHANG S P, et al. Application of combined disposal technology of hazardous waste chromium residue and alkali residue[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(9):187-188.
- [19] 李彩霞. 钒铬渣制备氢氧化铬的研究[J]. *铁合金*, 2018, 49(6):15-17+37.
- LI C X. Study on the preparation of chromium hydroxide from vanadium chromium slag[J]. *Iron Alloys*, 2018, 49(6):15-17+37.
- [20] 吴俊, 秦险峰, 全学军, 等. 铬铁矿无钙焙烧渣中铬盐水洗回收及还原解毒工艺研究[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(2):56-61.
- WU J, QIN X F, QUAN X J, et al. Study on the recovery and detoxification process of chromium brine in calcium-free roasting slag of chromite[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2019, 51(2):56-61.
- [21] 张焕然, 王俊娥. 电镀污泥资源化利用及处置技术进展[J]. *矿产保护与利用*, 2016(3):73-78.
- ZHANG H R, WANG J E. Progress in resource utilization and disposal technology of electroplating sludge[J]. *Mineral Resources Conservation and Utilization*, 2016(3):73-78.
- [22] 张垒, 刘尚超, 张道权, 等. 烧结炼铁协同处置含铬污泥的应用研究[J]. *烧结球团*, 2018, 43(5):61-64.
- ZHANG L, LIU S C, ZHANG D Q, et al. Study on the application of co-processing of chromium-containing sludge in sintering ironmaking[J]. *Sinter Pellet*, 2018, 43(5):61-64.
- [23] Wang G, Lin M, Diao J, et al. Correction to Novel Strategy for Green Comprehensive Utilization of Vanadium Slag with High-Content Chromium[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(1):723-723.
- [24] 易龙生, 刘苗, 赵立华, 等. 电镀污泥氨浸渣中铬的回收[J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(3):334-338.
- YI L S, LIU M, ZHAO L H, et al. Recovery of chromium from electroplating sludge ammonia leaching residue[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2020, 42(3):334-338.
- [25] Preston Devasia, K. A. Natarajan. Bacterial leaching. 2004, 9(8): 27-34.
- [26] 汪正洁, 杨健, 潘德安, 等. 不锈钢渣资源化利用技术研究现状[J]. *钢铁研究学报*, 2015, 27(2):1-6.
- WANG Z J, YANG J, PAN D A, et al. Research status of stainless steel slag resource utilization technology[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2015, 27(2):1-6.
- [27] 吕岩, 杨利彬, 杨勇, 等. 一种不锈钢渣中铬的在线解毒处理方法 [P]. CN109628688A, 2019-04-16.
- LV Y, YANG L B, YANG Y, et al. An online detoxification method for chromium in stainless steel slag[P]. CN109628688A, 2019-04-16.
- [28] Liu M, Ma G, Zhang X, et al. Preparation of black ceramic tiles using waste copper slag and stainless steel slag of electric arc furnace[J]. *Materials*, 2020, 13(3).
- [29] Lin Y, Yan B J, Fabritius Timo, et al. Immobilization of chromium in stainless steel slag using low zinc electric arc furnace dusts[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2020, 51(2).
- [30] Beretta G, Daglio M, Tofalos A E, et al. Microbial assisted hexavalent chromium removal in bioelectrochemical Systems[J]. *Water*, 2020, 12(2).
- [31] Foquan Gu, Yuanbo Zhang, Zhiwei Peng, et al. Selective recovery of chromium from ferronickel slag via alkaline roasting followed by water leaching[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019:374.
- [32] 王会刚, 彭犇, 岳昌盛, 等. 钢渣改性研究进展及展望[J]. *环境工程*, 2020, 38(5):133-137+106.
- WANG H G, PENG B, YUE C S, et al. Research progress and prospects of steel slag modification[J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(5):133-137+106.
- [33] Julia Rosales, Francisco Agrela, José Antonio Entrenas, et

al. Potential of stainless steel slag waste in manufacturing self-compacting concrete[J]. *Materials*, 2020, 13:2049.
[34] Zhang Y X, Liu S L, OuYang S L, et al. Transformation of

unstable heavy metals in solid waste into stable state by the preparation of glass-ceramics[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020.

Research Progress on Resource Treatment and Recycling of Solid Waste Containing Chromium

Wang Weijie¹, Jin Huixin¹, Zhang Yanling², Mao Xiaohao¹, Guo Yuliang¹

(1.College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang, Guizhou, China; 2.State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China)

Abstract: In recent years, China has paid more and more attention to ecological and environmental protection, and the treatment of solid waste during industrial production has become more important. For example, stainless steel production industry, electroplating industry, chromium salt production industry, etc., will produce a large amount of chromium-containing solid waste. Long-term accumulation will not only occupy land resources but also cause serious harm to the environment. Therefore, it is particularly important to develop more effective methods for recycling and processing chromium-containing solid waste. This article summarizes the current situation of chromium ore resources in China, predicts the demand for chromium ore in the next few years, expounds the current situation and hazards of chromium-containing solid waste, and summarizes the new domestic and foreign chromium-containing solid waste treatment technologies in recent years. Research and progress in the recycling of chromium-containing solid waste, introducing the advantages and disadvantages of different treatment methods, in order to find a better way to recover and treat chromium-containing solid waste in the future.

Keywords: Chrome ore; Chromium-containing solid waste; Stainless steel slag; Resource treatment; Recycling

////////////////////////////////////
(上接第 45 页)

Experimental Study on Recovery of Copper from Tailings by CCF Flotation Column

Li Ji¹, Huang Yingchun², Ma Guoyin¹, Huang Hao¹

(1.Zhongji Sunward Technology Co., Ltd., Changsha, Hunan, China; 2.Hunan Research for Nonferrous Metal Environmental Protection Co., Ltd., Changsha, Hunan, China)

Abstract: In this paper, the comprehensive recovery of copper from a magnetic separation tailings in Hubei Province is studied. The process mineralogical study shows that the composition of the tailings is relatively complex, with low copper content of 0.38% and fine disseminated particle size. Copper mainly occurs in primary copper sulfide, with a distribution rate of 74.08%. The copper ore is mainly chalcopyrite, a small amount of copper blue, chalcocite, etc., and the gangue mineral is mainly quartz, the second is calcite, dolomite, sericite, a small amount of feldspar, kaolinite and so on. According to the characteristics of "poor, fine and miscellaneous" copper minerals in tailings, the CCF flotation column was used to carry out the beneficiation test of recovering copper. The results show that after one roughing, one scavenging and two cleaning operations, the copper concentrate with copper grade of more than 16% and copper recovery of more than 76% can be obtained from the tailings containing 0.38% copper. The test index is good, and the comprehensive recovery and utilization of mineral resources can be realized.

Keywords: Tailings; Copper; CCF flotation column