

湿式氧化法在氧化铝溶出及制备铬酸钠溶液中的应用

刘莉娜, 阳志洪*, 倪 阳

(贵阳铝镁设计研究院有限公司, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 简要介绍了氧化铝溶出工艺和铬酸钠制取的方法。通过对比氧化铝溶出和铬酸钠氧化溶出的工艺条件, 得出湿式氧化法在制备铬酸钠溶液的工艺中关键在于精确控制氧气的添加量和系统压力的平衡。初步开展了 Cr 的热力学研究, 结合某厂实验现象和热力学计算表明, Cr 的氧化状态对氧气的利用率和加氧温度的控制有重要影响。利用氧化铝 AP 溶出和管道化溶出技术的优势, 提出了铬酸钠氧化溶出新工艺的设计方案, 重点分析了湿式氧化法制取铬酸钠溶液的可行性, 并对设计过程存在的问题进行了浅析, 为铬盐环保生产工艺的研发提供了新思路。

关键词: 湿式氧化法; 氧化铝; 溶出; 铬酸钠

中图分类号: TQ136.12; TF821

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S1-0316-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.053

The application of wet air oxidation in alumina digestion and sodium chromate preparation

LIU Li-na, YANG Zhi-hong*, NI yang

(Guiyang Aluminum Magnesium Design & Research Institute Co., Ltd., Guiyang 550081, China)

Abstract: This paper introduces the method of alumina digestion and sodium chromate preparation. Through comparing the alumina digestion and sodium chromate oxidation digestion process conditions, it is concluded that the key to WAO in the preparation of sodium chromate process is control the oxygen dosage and the balance of system pressure. We conducted the preliminary study of the Cr thermodynamics and combined with the experimental phenomena in one plant and thermodynamic calculation, it is found that Cr oxidized state has a great influence on utilization of oxygen and adding oxygen temperature control. Taking advantage of alumina AP digestion and tube digestion technology, we put forward a sodium chromate oxidation digestion process design scheme. We analyzed the feasibility and problems in the preparation of sodium chromate process by WAO. At the end, we put forward a new subject on chromium salt environmental protection production.

Key words: wet air oxidation; alumina; digestion; sodium chromate

湿式氧化法(wet air oxidation, WAO)是指在液相中进行的高效氧化技术, 具有设备简单、节能高效的特点。自 20 世纪 50 年代起广泛应用于高浓度、难降解有机废水的处理。最早用于造纸行业处理造纸过程中的有机物^[1]。现在也广泛运用到煤化工、石油化工等工业生产领域^[2-3]。该工艺通常在 125~320℃、0.5~20 MPa 压力下运行, 以空气、纯氧或臭氧等作为氧化剂, 实现对有机物的彻底分解。湿式氧化法具有以下优点: 有效降解有机物、消除硫化物, 减轻对工艺设备和产品品质的不利影响; 反应过程中不需额外添加化学药剂, 依靠气相氧化剂实现清洁氧化, 降低处理成本; 反应热可被集成用于维持系统温度, 具备良好的能源综合利用潜力; 该方法的副产物主要为二氧化碳和水, 避免二次污染^[4-5]。

由于 WAO 的反应条件和拜耳法氧化铝溶出工艺极其相似, WAO 被引入氧化铝行业, 用于处理溶出过程中的有机物、硫化物等。早在 20 世纪 80 年代, 美国的 Gramercy 氧化铝厂^[6]和德国 AOS 氧化铝厂^[7]在氧化铝的溶出工段引入氧气, 有效去除了有机杂质, 并通过氧化硫化物实现高效脱硫, 提升了产品质量和生产效率。国内氧化铝行业也在氧化铝溶出系统加入氧气, 将料浆中的有机物、硫化物等杂质氧化, 减少了液体中的杂质固含量。湿式氧化法不仅强化了氧化铝溶出效果, 在铬酸盐等无机化合物制备中也展现出重要的应用价值。

1 氧化铝溶出和铬酸钠制备简介

1.1 氧化铝溶出工艺

氧化铝的溶出过程是生产氧化铝的关键环节和

收稿日期: 2025-12-17; 修回日期: 2026-03-03

基金项目: 中铝国际科研项目(GK6202503)

作者简介: 刘莉娜(1980-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向为氧化铝工艺设计、金属镓回收设计; 阳志洪(1979-), 男, 学士, 高级工程师, 研究方向为氧化铝工艺设计, 通讯联系人, 17118401@qq.com。

核心工序,目的是将其中的氧化铝充分溶解而进入铝酸钠溶液。目前在我国采用的高压溶出技术主要有:管道预热、压煮器间接加热保温溶出技术,全管道预热、熔盐(新蒸气)加热保温停留罐保温溶出技术以及双流法溶出技术。其中运用较多的是前2种溶出技术,溶出指标均能达到国际领先水平。为了应对铝土矿中有机物和硫化物带来的产品质量下降、碱耗增加和设备结疤等问题,WAO作为一种高效的杂质处理手段被引入溶出流程。在上述系统中注入氧气,利用溶出的高温高压条件,同步实现有机物的氧化降解和硫化物的脱除,这种方法在国内仍然处于研究阶段。

1.2 铬酸钠制备技术

铬酸钠作为铬盐生产中的中间产品,制备工艺至关重要。传统的铬盐工业是重污染产业,主要是制备铬酸钠的过程中会产生大量的有毒铬渣。目前,传统的有钙焙烧工艺已逐步被淘汰,取而代之的新工艺有无钙焙烧法、熔盐液相氧化法、铬铁矿加压浸出法以及三相催化氧化制备可溶性铬酸盐等。然而,在这些新工艺中,除了无钙焙烧生产工艺已经实现工业化应用外,其余方法目前仍处于研发和成长阶段^[8-12]。

1.3 氧化铝溶出和铬酸钠氧化溶出的工艺比较

生产铬盐的原材料是铬铁矿。在现有的有钙焙烧技术中,铬铁矿氧化焙烧过程会产生大量的有毒铬渣,不仅对环境造成很大的污染,而且铬渣中的6价铬对人体的健康有害。即使采用无钙焙烧生产技术,也仍然存在有毒铬渣的问题。但是铬铁矿在冶炼过程中却处于强还原状态,铬的含量能提高近1倍或更高,铬铁矿中的镁、铝等杂质大量减少,产生的渣量少,并且无毒害^[8,10]。如果将铬铁矿冶炼后的碳素铬铁再用于制备铬酸钠溶液,那么相当于对铬铁矿进行了高效选矿处理。高温冶炼后的碳素铬铁基本上消除了矿中的有机物,是用于制备铬酸钠溶液的好原料。

通过氧化铝溶出工艺的启发,可以将碳素铬铁和一定浓度的碱液配料后送入类似氧化铝溶出系统的溶出机组进行反应。需要注意的是氧化铝的溶出过程发生的是吸热反应,而碳素铬铁和碱液混合后的液体在一定温度下通入氧气后发生的是剧烈的放热反应。虽然两者都使用了高温高压的反应环境,并且设备相似,但由于反应热力学本质截然相反,这就决定了这2种物质的溶出工艺在设计上存在以下区别,见表1。

表1 氧化铝溶出和铬酸钠氧化溶出的区别

反应条件	氧化铝溶出	铬酸钠氧化溶出
温度/℃	145~280	120~300
压力/MPa	2.5~6.4	2.0~8.5
氧气添加	无	有
保温停留时间/min	30~60	30~120
反应方式(吸热或放热)	吸热	放热
反应过程是否产生结疤	是	否

(1)温度:氧化铝溶出根据矿石的不同,溶出温度也不同。一般三水铝石溶出温度在145℃左右,一水硬铝石溶出温度为260~280℃。碳素铬铁和碱液混合后的液体的反应温度主要在120~300℃。在120℃通入氧气就有反应发生,反应程度比较缓和;在150~220℃通入氧气时氧化反应发生比较剧烈,这时反应放出大量的热能将浆液迅速升温至260~300℃。

(2)压力:氧化铝的三水铝石溶出是低温溶出,对应的系统压力也比较低。一水硬铝石溶出属于高温溶出。根据溶出工艺的不同,温度和压力略有差别。通常AP压煮器溶出温度260℃左右,设计压力5.2 MPa;管道化溶出温度280℃左右,设计压力6.4 MPa。铬酸钠氧化溶出压力比较特别。由于添加氧气,反应会产生CO₂,容器中的压力由O₂分压、CO₂分压和溶液蒸气分压3部分组成。其中CO₂的分压和配料用的碱有很大的关系。如果反应用的碱是NaOH,产生的CO₂的量主要取决于碳素铬铁中碳元素的含量;如果反应用的碱是Na₂CO₃,产生的大量的CO₂都来自于Na₂CO₃。

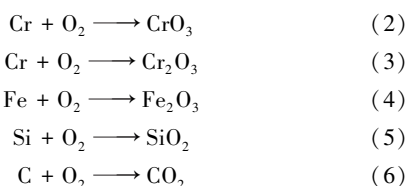
(3)氧气添加:氧化铝的溶出反应不需要添加氧气。如果需要对溶出料浆脱硫或去除有机物,可以在溶出机组的压煮器中通入一定量的氧气。而铬酸钠氧化溶出必须添加氧气,反应才能进行。其中的杂质硅和铁分别生成水合物不溶于浆液中,便于后续工艺分离。

(4)保温停留时间:铬酸钠氧化溶出和氧化铝溶出一样,料浆达到反应温度后,需要保温停留一段时间,使反应完全,得到较高的溶出率。

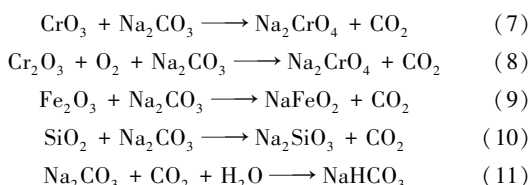
(5)反应方式:氧化铝的拜耳法溶出实质就是酸碱中和反应[式(1)]。



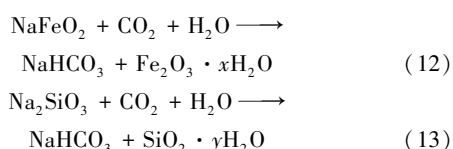
整个反应为吸热反应。相反,铬酸钠氧化溶出反应是放热反应,反应式比较复杂。首先碳素铬铁中的4种主要元素Cr、Fe、Si、C先被氧气氧化,即式(2)~(6):



被氧化后的主要氧化物再分别与 Na_2CO_3 碱液发生如下反应:



其中 NaFeO_2 和 Na_2SiO_3 会继续反应生成难溶的水合物,如式(12)、(13):



整个氧化溶出过程不排除还有少量的下列反应:

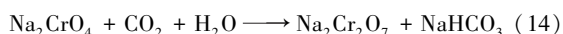


表 2 制备铬酸钠溶液相关物质的热力学数据

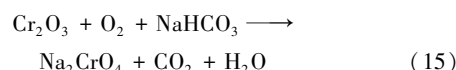
	$C_p = a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^{-5} T^2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$			$\Delta H_{f,298}^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_{298}^\theta / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
	a	b	c		
O_2	29.154	6.477	-0.184	0.000	205.150
Cr	17.715	22.966	-0.377	0.000	23.640
CO_2	44.141	9.037	-8.535	-393.520	213.640
CrO_3	$(298.15 \sim 470\text{k})_s$	82.550	21.673	-17.489	71.965
	$(470 \sim 600\text{k})_l$	125.520	0.000	0.000	137.685(470 K)
Cr_2O_3	119.370	9.205	-15.648	-1129.680	81.170
Na_2CO_3	50.082	129.076	0.000	-1130.770	83.390
Na_2CrO_4	149.955	51.589	0.000	-1334.280	176.570

反应式的吉布斯自由能可以由公式(16)计算得出:

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta H^\theta + \Delta aT + 1/2\Delta b \times 10^3 T^2 - \Delta c \times 10^5 T^{-1} - \Delta S^\theta T \quad (16)$$

对反应式(2)、(3)、(7)、(8)进行热力学分析,结合表 2 给出 298.15 K 的标准热力学数据,分别计算 150、180、200、220℃ 反应式的吉布斯自由能,得到的热力学分析结果如表 3 所示。

从表 3 的计算结果显示,由于高于 197℃ 时, CrO_3 是以液态形式存在,因此高于 197℃ 后不会发生反应式(2)的反应。同样,当温度低于 197℃ 时, CrO_3 是以固态形式存在,这就使得反应式(7)发生反应的程 度不如 CrO_3 以液态形式存在发生的趋势强。原某厂的实验室工程中,控制进入反应釜料浆



其中,以式(7)~(13)反应为主,反应得到的铬酸钠 Na_2CrO_4 可以用来制备重铬酸钠 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,即红矾钠。而反应式(14)和(15)由于反应条件的限制,发生的几率并不大。在设计中需要考虑可能生成重铬酸钠 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,具有很强的腐蚀性和氧化性,对设备材质的要求要比铬酸钠 Na_2CrO_4 高。

(6)氧化铝的溶出过程会产生大量的结疤附着在换热设备和反应装置表面,对换热过程和正常生产都会产生不良的影响。但是铬酸钠的氧化溶出不会产生结疤。

从以上区别可以看出,二者最关键的工艺区别是氧气的添加和压力设计的考虑。这些因素也决定了反应设备在材质上有所不同。

2 Cr 的热力学初步分析

制备铬酸钠溶液的主要反应为式(2)、(3)和式(7)、(8),相关物质的主要热力学数据^[13]如表 2 所示。

表 3 热力学分析结果 kJ/mol

反应式 序号	$\Delta_r G_m^\theta$ (423.15 K)	$\Delta_r G_m^\theta$ (453.15 K)	$\Delta_r G_m^\theta$ (473.15 K)	$\Delta_r G_m^\theta$ (493.15 K)
(2a)	-452.482	-446.720	116.176	121.248
(2b)	-498.745	-495.246	-492.739	-490.113
(6a)	-111.166	-714.412	-713.360	-712.895
(6b)	-72.066	-73.979	-75.277	-76.597

温度先后设定在 130~140、200~220℃ 2 个区间进行加氧实验,但结果都不是很理想。后经笔者建议,将控制进料温度调整至 190℃ 左右时,反应溶出效果得到显著改善。由于实验条件的限制,实验温度控制不能达到理想的状态,影响实验结果的因素较多,所以不能就此断言是 CrO_3 的相变引起实验结果

的变化。但是如果 Cr 被氧化为 CrO_3 的量多于 Cr_2O_3 , 说明氧化反应过程中, 氧的利用率不高与 Cr 被氧化的状态有关。

吉布斯自由能仅仅解决反应方向的问题。对于反应限度, 需要计算反应方程式的平衡常数 K_p 。

3 湿式氧化法制备铬酸钠溶液的研讨

3.1 工艺概况

本研究基于能量梯级利用和反应工程优化, 阐述了一种将氧化铝溶出技术应用于铬酸钠生产的创新性、高效能的集成工艺。结合氧化铝 AP 溶出和管道化溶出技术的优势, 针对铬酸钠氧化溶出属于放热反应, 采用反应釜设备。利用自身氧化溶出系统的二次气将原矿浆预热至 $80\sim 85^\circ\text{C}$ 后进入氧化溶出反应釜, 同时通入氧气, 使碱性浆液与氧气充分接触发生剧烈的氧化放热反应, 保证反应浆液停留 $30\sim 120\text{ min}$, 温度稳定在 280°C 左右。反应后的浆液经数级自蒸发闪蒸降温降压后再进入降温降压槽进一步减压降温, 以便进入后续工艺。氧化铝溶出和铬酸钠氧化溶出的工艺流程如图 1 所示。

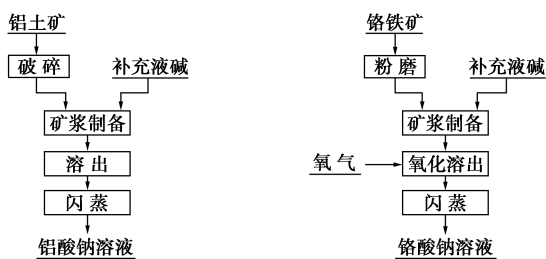


图 1 氧化铝溶出和铬酸钠氧化溶出的工艺流程

3.2 工艺设计涉及的问题与对策

3.2.1 二次气的利用

氧化溶出后的料浆温度为 280°C 左右, 经过多级闪蒸降温降压后, 可产生大量的二次气。所能提供的热量远远超出矿浆制备预热所需要的热量, 富余的二次蒸气可以输送至其他工段, 作为热源予以利用。在生产初期, 氧化溶出反应尚未持续进行, 不能通过反应放热产生足量二次蒸气以供矿浆预热。在此阶段, 需引入外部热源, 以保证矿浆预热工序的正常运行。

3.2.2 废气的处理

在氧化溶出过程中所产生的气体以 CO_2 和没有参与反应的 O_2 为主。前者的量和配料用的碱密切相关。如果用 NaOH 作为碱源, 反应产生的 CO_2 主要来自于碳素铬铁矿中碳元素的氧化, 产生量相对较低; 如果用 Na_2CO_3 作为碱源, 反应产生大量源于

Na_2CO_3 分解的 CO_2 。氧化溶出反应的氧气利用率决定了废气中氧气的含量, 故没有反应的 O_2 、 CO_2 和少量的不凝性气体等共同组成了铬酸钠氧化溶出系统的废气。

废气的处理主要考虑余热利用与含铬粉尘(带料)的控制。通常采用尾气吸收塔来处理这些废气。外排的废气夹带的 Cr^{6+} 必须严格处理, 以确保排放浓度符合国家环保排放要求。

3.2.3 Cr^{6+} 的处理

目前国内外处理 Cr^{6+} 主要采取化学还原法、铁氧体法、电化学法、离子交换法等^[14-20]。下面简单介绍一下易于实施的前 2 种方法。

(1) 化学还原法

铬盐生产所产生的废气和废水中夹带的铬主要以 Cr^{6+} 离子形态存在。化学还原法是利用还原剂将 Cr^{6+} 还原成微毒的 Cr^{3+} 后, 随后通过加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 NaOH 产生 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 借助简单的分离设备将其分离。这种方法的处理效果取决于采用的还原剂。如果用石灰作为还原剂, 会产生大量的废渣; 若使用 NaOH , 虽然废渣少, 但成本较高。

(2) 铁氧体法

铁氧体法同样基于化学还原反应的原理, 但特点在于以铁氧体生产过程中的 FeSO_4 作为还原剂。在废气吸收塔中, 将含 Cr^{6+} 的废气从塔底部引入, 与过量的 FeSO_4 液体逆流并发生氧化还原反应, 使 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} , Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。这个过程的关键在于需要调节系统的 pH 至 8 左右, 以使铁离子和铬离子形成相应的氢氧化物沉淀, 从而实现有效的固液分离。

3.2.4 安全性

(1) 易燃气体

湿式氧化法在氧化铝溶出过程中主要用于去除矿浆中的有机物和硫化物。在有机物和氧气反应的过程中会产生少量的氢气。倘若氧气和氢气的配比失调, 或温度控制不当, 极易爆炸起火。因此, 必须严格控制 2 种气体的混合比例在安全范围。可以在混合气体中加入惰性气体进行稀释, 从而降低混合气体爆炸的可能性。

针对氧气等易燃气体的安全使用问题, 为了防止电气系统接触器在可能发生爆炸或燃烧时危及人身和设备安全, 应在加氧系统前后管道上安装阻火器, 防止回火, 阻止火焰蔓延, 避免燃烧波及到其他系统, 从而有效避免易燃气体带来的安全隐患。

此外, 在氧化反应系统宜设置氮气或水蒸气灭

火装置,进一步增强应急防控能力。

(2) 自升温的控制

湿式氧化法在制备铬酸钠溶液的过程是剧烈的氧化放热反应。反应导致的溶液温升幅度取决于加氧量和反应完全的程度。为有效控制这一强烈放热过程,本研究在设计中采用以下措施:①在反应釜内设置多点连续搅拌装置,使反应热均匀分布,避免局部过热。②采用分布式氧气进口,实行分段精确供氧,从而有效控制剧烈的化学反应。③设置冷却管束,通过循环冷却水进行冷却,以控制体系温度。

由于湿式氧化法制备铬酸钠溶液的反应产生大量气体和热量,使气体体积在有限的空间里急剧膨胀,有爆炸风险。因此,整个工艺系统必须配备完善的超温超压防护设计,确保气体安全排放和反应热量的有效释放是安全设计的关键。

(3) 反应釜材质

湿式氧化法制备铬酸钠溶液时,反应釜处于高温、富氧的强氧化性条件下,对设备材质的抗氧化腐蚀性能提出了较高要求。因此,设计中采用碳钢-不锈钢的复合板材,接触物料的内层采用不锈钢,避免设备腐蚀,外层碳钢提供机械强度和刚度支撑,保证反应釜耐腐蚀性的同时,兼顾了设备的结构稳定性。

4 结论

(1) 系统对比了氧化铝溶出和湿式氧化法处理碳素铬铁制备铬酸钠溶液的工艺条件,总结了二者在设计上需要注意的问题。除反应温度、压力、加氧方式等反应条件外,设备、管道、管件等材质的选择也至关重要。特别是碳素铬铁制备铬酸钠溶液的过程复杂、腐蚀性强,必须系统分析各类因素对材料性能的影响机制,才能保证选材的安全、可靠性。

(2) 通过初步热力学分析,碳素铬铁制备铬酸钠溶液的反应在热力学上具有自发性。其中 Cr_2O_3 是以固态或液态形式存在对反应路径的影响较大,主要体现在加氧温度的控制上。 Cr 的氧化机制仍需结合实验数据进一步阐明。某厂实验过程中发现,反应浆液中有大量的固体生成。在本文中建议的 190°C 左右加氧条件下,虽仍有固体生成情况,但程度显著减轻,该现象的形成机制尚需结合系统的实验数据与理论模拟加以分析。笔者初步计算了制备铬酸钠溶液的 2 个主要反应式的反应平衡常数,结果显示这 2 个反应都非常剧烈,推测 Cr_2O_3 和 CrO_3 都是有可能存在的中间产物。

(3) 碳素铬铁制备铬酸钠溶液的化学反应复杂,开展相关的热力学和动力学分析,对深入理解并优化该氧化溶出工艺有重要意义。

(4) 湿式氧化法凭借独特优势,可以有效替代某些复杂工艺流程,但同时带来显著的安全隐患,限制了其广泛应用。因此,如何在充分发挥这种工艺的同时有效规避安全风险是未来该领域值得深入探索的课题。

参考文献

- [1] Luck F. Wet air oxidation: Past, present and future [J]. *Catalysis Today*, 1999, 53: 81-91.
- [2] 秦树林, 王忠泉, 郑威城, 等. 湿式氧化技术在煤化工污水处理中的应用探析 [J]. *广东化工*, 2023, 50(22): 91-92, 132.
- [3] 陈晓峰, 冯瑞军, 陈文茜. 石油化工碱渣废水的治理措施 [J]. *当代化工*, 2016, 45(4): 776-778, 781.
- [4] Li L, Chen P, Earnest F. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds [J]. *AIChE Journal*, 1991, 37(11): 1678-1697.
- [5] Saeid B, Daniel J. Formation and degradation of valuable intermediate products during wet oxidation of municipal sludge [J]. *Biore-source Technology*, 2016, 205: 280-285.
- [6] Foster B J, Roberson M L. Removal of HMW organic compounds by partial wet oxidation [C]. *Essential Readings in Light Metals: Volume 1 Alumina and Bauxite*, 2016: 297-303.
- [7] André Lalla, Rolf Arpe. 12 years of experience with wet oxidation [C]. *Light Metals*, 2002: 177-180.
- [8] 成思危, 丁翼, 杨春荣. 铬盐生产工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [9] 丁翼. 铬渣治理工作回顾及经验教训 [J]. *化工环保*, 1994, 14(4): 210-215.
- [10] 丁翼, 纪柱. 铬化合物生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [11] 张懿, 李佐虎, 王志宽, 等. 绿色化学与铬盐工业的新一代产业革命 [J]. *化学进展*, 1998, 10(2): 172-178.
- [12] 纪柱. 铬渣治理工程实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 25-26.
- [13] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [14] 夏清. 化学还原法处理含铬废水工艺条件研究 [J]. *无机盐工业*, 2003, 35(3): 37-39.
- [15] 魏振枢. 铁氧体法处理含铬废水工艺条件探讨 [J]. *化工环保*, 1998, 18(1): 33-36.
- [16] 张平, 唐志坚, 左社强, 等. 基于电化学反应原理的含铬工业废水处理技术 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2004, 12(5): 67-71.
- [17] 陈秀芳. 离子交换法在废水处理中的应用 [J]. *科技情报开发与经济*, 2004, 14(7): 148-149.
- [18] 张洋, 郑诗礼, 王晓辉, 等. ICP-AES 法对铬铁矿中的多种元素进行定性定量分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(1): 251-254.
- [19] 张海, 张小飞, 徐红彬, 等. 铬铁矿加压碱浸氧化反应宏观动力学 [J]. *过程工程学报*, 2013, 13(3): 397-402.
- [20] 刘欢. 液相氧化法铬盐清洁工艺铬酸钠结晶分离应用基础研究 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2014: 13-14. ■