

# 铬盐清洁生产中铬渣的综合利用

王万平 张 懿

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

**摘要:**利用二氧化碳与液相氧化铬盐清洁生产工艺所产生的铬渣反应,得到碳酸氢镁溶液和富铁渣。碳酸氢镁溶液经加热分解得到轻质碳酸镁产品,富铁渣可以作为水泥行业原料铁精矿的替代品,最终实现了铬铁矿资源的充分利用和铬盐生产的零排放。

**关键词:**铬渣;清洁生产;综合利用;零排放

中图分类号:X78

文献标识码:A

## Comprehensive utilization of chromic residues in cleaner production of chromic salts

WANG Wan-ping, ZHANG Yi

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China)

**Abstract:** Magnesium bicarbonate and iron enriched residues were obtained through the reaction between carbon dioxide and chromic residues which were produced in the cleaner production of chromic salts in liquid phase. Magnesium carbonate was obtained by the decomposition of magnesium bicarbonate. Iron-enriched residues can be used as the substitutes of iron ore in the cement production. The process of chromic salt production will finally achieves full utilization of chromite and zero emission of chromic salt.

**Key words:** chromic residues; cleaner production; comprehensive utilization; zero emission

铬盐工业是重要的基础原料工业,涉及到国民经济 10% 以上的产品,在国民经济中占有重要的地位<sup>[1]</sup>。目前我国的铬盐生产仍然以传统的加钙焙烧工艺为主,该工艺的缺点是铬提取率低、产渣量大(每吨重铬酸钠产生 1.8~3 t 铬渣)<sup>[2]</sup>,造成资源、能源的极大浪费和严重的环境污染。针对传统铬盐工艺所进行的铬渣处理,由于铬渣体系复杂、渣量较大,而在工程、经济上实施困难。中国科学院过程工程研究所提出的液相氧化铬盐清洁生产新工艺<sup>[3~6]</sup>,经过多年的研究和产业化实施表明该工艺铬回收率高、铬渣产量低(为传统工艺渣量的 1/4)、铬渣组成简单(其主要成分为 Fe、Mg),不仅为解决铬渣的环境污染问题而且为铬渣的综合利用创造了条件。笔者以 CO<sub>2</sub> 为反应介质,通过加压碳化将液相氧化铬盐清洁生产工艺所产生的铬渣中的镁组分浸取出来,得到碳酸氢镁溶液和富铁渣。碳酸氢镁溶液经加热分解得到轻质碳酸镁产品,实现了铬铁

矿镁资源的回收利用。铬渣在提镁之后铁的含量达到 45%,镁的含量下降至 2.4% 以下,符合水泥行业使用的铁精矿的要求,最终实现了铬铁矿资源的充分利用和铬盐生产的零排放。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂、原料与设备

所使用的铬渣为 1 000 t/a 红矾钠的液相氧化铬盐清洁生产工艺所产生的铬渣,与传统的加钙焙烧工艺所得铬渣不同,其主要成分为 Fe(27%,质量分数,下同)和 Mg(12%),其中 Mg 组分以 Mg(OH)<sub>2</sub> 的形式存在,其他组分为 K 0.4%,Al 4%,Cr 0.5%,SiO<sub>2</sub> 4% 等。所用 CO<sub>2</sub> 纯度为 98%;FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 为化学纯;去离子水等。

采用大连自动控制设备厂 90F-05 型高压反应釜为碳化反应器,采用美国 Perkin-Elmer 公司 Perkin-Elmer-4000 型原子吸收分析仪分析铬渣和碳酸镁中

收稿日期:2002-06-11

基金项目:国家“863”项目(NO.2001AA647010)和中科院重大及特别支持项目(KZ95T-05)

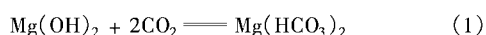
作者简介:王万平,男,1970 年生,博士生;张懿,女,1939 年生,大学,研究员,博导,中国工程院院士,从事环境化工、清洁生产方面研究。

镁的含量。

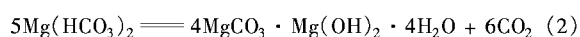
## 1.2 实验原理与步骤

### 1.2.1 反应原理

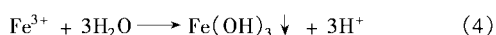
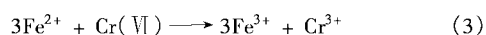
液相氧化铬盐清洁生产新工艺所得铬渣中的镁组分以  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  形式存在,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  易与  $\text{CO}_2$  反应生成溶于水的  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , 见以下反应方程式:



将反应后的浆料过滤分离得到富铁铬渣滤饼和  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  溶液,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  溶液经加热分解、洗涤、干燥得到轻质碳酸镁产品, 见以下方程式:



由于铬渣中含有少量  $\text{Cr}(\text{VI})$ , 影响轻质碳酸镁产品的质量, 需加入少量  $\text{FeSO}_4$  将  $\text{Cr}(\text{VI})$  还原为  $\text{Cr}(\text{III})$ , 形成  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀转入到铁精矿中, 见以下方程式:



富铁渣滤饼经过干燥得到铁精矿产品。

### 1.2.2 实验步骤

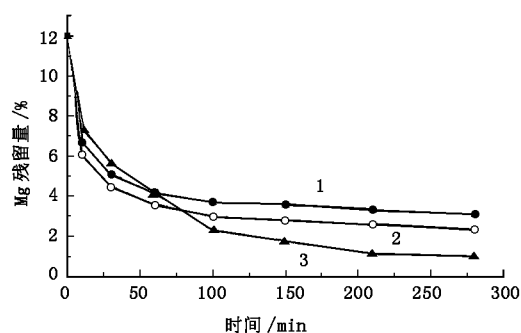
将一定配比的硫酸亚铁、铬渣及自来水混合加入到高压反应釜中后密封, 升温至反应温度, 通入  $\text{CO}_2$  将釜内空气置换后, 将  $\text{CO}_2$  分压升至一定压力, 启动搅拌开始反应。反应期间通过取样口取样分析铬渣和浸出液的组成。反应结束后将反应体系过滤得到碳酸氢镁溶液和富铁铬渣的滤饼, 将富铁渣滤饼在  $200^\circ\text{C}$  干燥 4 h 得到铁精矿。将碳酸氢镁溶液加热、分解得到碳酸氢镁浆料, 经过滤后得到碳酸镁滤饼, 以去离子水洗涤碳酸镁滤饼, 在  $120^\circ\text{C}$  干燥 4 h 得到轻质碳酸镁产品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对提镁效率的影响

反应温度从热力学和动力学角度影响  $\text{CO}_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的反应, 首先提高反应温度能够加快反应的速度, 促进传质, 有利于反应的进行。另一方面, 由于  $\text{CO}_2$  在水中的溶解度随着温度的升高急剧下

降, 反应产物  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  的溶解度也随着温度的升高急剧下降。不同温度下的浸取效果如图 1 所示, 反应温度较低时, 反应速度较慢, 需较长时间才能达到平衡; 反应温度较高时, 能较快达到平衡, 但是铬渣中镁的残余量较高, 对铬渣作为水泥行业原材料不利。实验表明在  $30 \sim 40^\circ\text{C}$  时,  $\text{CO}_2$  分压为  $4 \times 10^5$  Pa、液固比 16:1、搅拌速度 400 r/min 时, 铬渣经过 120 min 的浸取, 铬渣中的单质镁的残余量降至 2.4% 以下, 符合水泥行业使用要求。

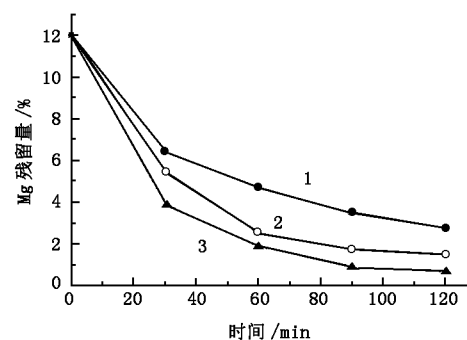


1— $60^\circ\text{C}$ ; 2— $40^\circ\text{C}$ ; 3— $20^\circ\text{C}$

液固比 16:1,  $\text{CO}_2$  分压  $4 \times 10^5$  Pa, 搅拌速度 400 r/min

图 1 反应温度对镁浸取率的影响

### 2.2 $\text{CO}_2$ 分压对镁浸取率的影响



$\text{CO}_2$  分压: 1— $2 \times 10^5$  Pa; 2— $4 \times 10^5$  Pa; 3— $8 \times 10^5$  Pa

反应温度  $40^\circ\text{C}$ , 搅拌速度 300 r/min, 液固比为 16:1

图 2 不同压力下铬渣碳化提镁

$\text{CO}_2$  在水中的溶解度随着  $\text{CO}_2$  分压的提高而提高, 碳酸氢镁的溶解度也随着  $\text{CO}_2$  分压的提高而增

(上接第 26 页)

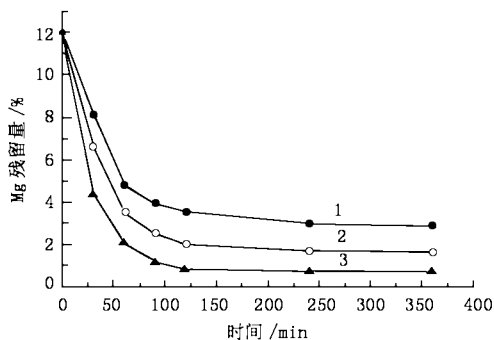
- [3] Corma A, Esteve P, Martinez A, et al. Oxidation of olefins with hydrogen peroxide and tertbutyl hydroperoxide on Ti-beta catalyst [J]. J Catal, 1995, 152: 18 ~ 24
- [4] Cambor M A, Costantini M, Corma A, et al. Synthesis and catalytic activity of aluminium-free zeolite Ti- $\beta$  oxidation catalysts [J]. Chem Commun, 1996: 1339 ~ 1341

- [5] 王明辉, 李和兴. Ni-B/SiO<sub>2</sub> 非晶态催化剂应用于硝基苯液相加氢制苯胺 [J]. 催化学报, 2001, 22(3): 287 ~ 290
- [6] Higgins J B, Lapierre R B, Schlenker J L, et al. The framework topology of zeolite beta [J]. Zeolites, 1988, 8(11): 446 ~ 452
- [7] Perez-Pariente J, Johan A, Martens J A, et al. Crystallization mechanism of zeolite beta from (TEA)<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O containing aluminosilicate gels [J]. Appl Catal, 1987, 31: 35 ~ 41

加,因而增加  $\text{CO}_2$  分压有利于铬渣中镁的浸取。反应温度  $40^\circ\text{C}$ 、搅拌速度  $300\text{ r/min}$ 、液固比为  $16:1$  时  $\text{CO}_2$  分压对铬渣中镁浸取的影响如图 2,考虑到操作成本,合适的  $\text{CO}_2$  分压为  $4 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5\text{ Pa}$ 。

### 2.3 液固比对铬渣提镁的影响

由于碳酸氢镁的溶解度较低,在  $\text{CO}_2$  分压为  $1 \times 10^6\text{ Pa}$  时的饱和质量浓度以镁元素计为  $5.27\text{ g/L}$ ,液固比小,浸出液中镁含量接近平衡浓度,铬渣中镁的残余量高,达不到水泥工业的要求。液固比越大,体系中固体含量越低,镁的浸取率越高(见图 3)。但是液固比越大,所需要处理的浆料越多,反应设备越大,操作成本越高。实验表明在反应温度  $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 、 $\text{CO}_2$  分压为  $4 \times 10^5\text{ Pa}$ 、搅拌速度  $400\text{ r/min}$  时,考虑到铬渣中的镁含量随着铬矿来源的不同而有一定变化,合适液固比为  $14 \sim 18$ 。



固液比:1—10:1;2—16:1;3—20:1

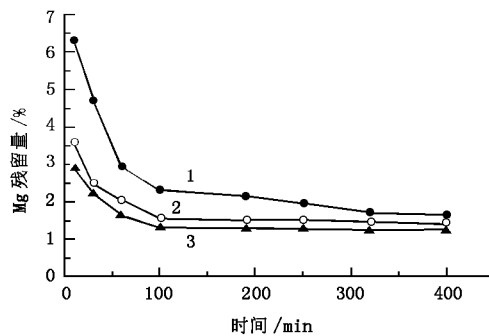
反应温度  $30^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  分压为  $4 \times 10^5\text{ Pa}$ , 搅拌速度  $400\text{ r/min}$

图 3 液固比对提镁效率的影响

### 2.4 搅拌对铬渣提镁效果的影响

$\text{CO}_2$  与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的反应是气-液-固三相反应,反应机理较为复杂。首先是  $\text{CO}_2$  溶解于水,再电离为  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{H}^+$ ,其中的  $\text{H}^+$  与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  反应。由于铬渣为多孔的以氧化铁为主要成分的固体颗粒,氧化铁不参加反应,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  溶解度较小,因此反应物必须扩散到颗粒内部与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  反应,生成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  扩散到铬渣颗粒外,最终完成整个浸取过程。由于搅拌能够改善体系的传质情况,促进  $\text{CO}_2$  在水溶液中的平衡,因而搅拌对整个过程中起

促进作用。反应温度  $40^\circ\text{C}$ 、 $\text{CO}_2$  分压为  $608\text{ kPa}$ 、液固比为  $18:1$  时搅拌对铬渣浸取的影响如图 4,考虑到工业实施,合适搅拌速度为  $300 \sim 500\text{ r/min}$ 。



转速:1—100 r/min;2—400 r/min;3—800 r/min

温度  $40^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  分压为  $6 \times 10^5\text{ Pa}$ , 液固比为  $18:1$

图 4 搅拌对提镁效果的影响

## 3 结论

(1) 利用  $\text{CO}_2$  与铬渣中的氢氧化镁反应得到  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  和富铁渣,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  经加热分解得到轻质碳酸镁产品,富铁渣的镁含量降至  $2.4\%$  以下,可以作为水泥行业铁精矿的替代品,实现了铬铁矿资源的综合利用和铬盐清洁生产的无渣排放。

(2) 利用  $\text{CO}_2$  浸取铬渣中的镁组分、实现铬渣综合利用的理想条件是:反应温度  $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 、液固比  $14 \sim 18$ 、 $\text{CO}_2$  分压  $3 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5\text{ Pa}$ 、搅拌速度  $300 \sim 500\text{ r/min}$ 。

## 参考文献

- [1] 成思危,等.铬盐生产工艺[M].北京:化学工业出版社,1987.1~28
- [2] 张懿,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
- [3] 张懿,等.电镀污泥及铬渣资源化实用技术指南[M].北京:中国环境出版社,1997.65~79
- [4] Zhang Yi, et al. Green chemistry of chromate cleaner production[J]. Chinese Journal of Chemistry, 1999, 17(3): 258~266
- [5] 张懿,等.绿色过程工程[J].过程工程学报,2001,1(1):10~15
- [6] 张懿,等.新一代资源回收-循环集成技术与生态化体系[J].化工进展,2000,19(2):10~12

## 2000年和2001年《现代化工》在《EI》光盘版的收录情况

经国家工程技术图书馆馆藏《EI》光盘检索,本刊2000年已发表论文被《EI》收录135篇,2001年已发表论文被《EI》收录176篇。论文作者若需详细的检索数据,请与编辑部联系。