

重铬酸盐简易制造法

(土法生产红矾)

青海省轻工业局轻工业研究所 编著

轻工业出版社

TS509
3828

TS529
3828

重鉻酸盐簡易制造法

(土法生產紅矾)

青海省輕工业局輕工业研究所編著

輕工业出版社

1959年·北京

內 容 介 紹

重鉻酸盐,主要是指重鉻酸的鈉盐和鉀盐(紅矾鈉、鉀),是重要化工原料之一,它的用途广泛,主要是:在皮革工业用于鞣革;在紡織工业用于印染的媒染;在涂料工业用于制造鉻顏料;其他用途很多,在这里不一一列举了。

該項原料,在解放前完全依靠进口,近一年来在党的总路綫的光輝照耀下,青海省輕工业局輕工业科学研究所,以該省出产的鉻鉛矿为原料,采用簡易方法生产重鉻酸鈉、鉀获得成功,特将其生产經驗有系統地編写成書。

該項原料的制煉成功是化学工业、輕工业尤其是鞣革工业的一件大喜事。这不仅解决了原料自給自足,从而节省了外汇,同时随着該項工业的发展,可以轉进口为出口,为国家积累巨額財富。該項工业还是新兴的,在有鉻矿地区都可大力发展,特将此書出版,以提供皮革厂、化工厂、鉻矿厂的工程技朮人員参考。

重鉻酸鹽簡易制造法

(土法生产紅矾)

青海省輕工业局輕工业研究所編著

◆

輕工业出版社出版

(北京市广安門内白厂廠)

北京市書刊出版业营业許可証出字第099号

輕工业出版社印刷厂印刷

內部發行

◆

787×1092毫米 1/32 • 1 $\frac{28}{32}$ 印張 • 1 插頁 • 38,000字

1959年9月 第1版

1959年9月北京第1次印刷

印數: 1—500 定價: 0.30元

統一書号: 15642·772

目 次

前 言	(4)
第一章 主要原料及其在青海省的分布概况	(6)
第二章 基本原理	(10)
第三章 制造生产工艺	(23)
第四章 生产設備、操作和安全注意事項	(33)
第五章 原料、中間产品和成品的快速分析	(46)
附 錄 关于建厂的几点意見	(59)

前 言

鉻酸盐主要是指重鉻酸鈉（亦称紅矾鈉）和重鉻酸鉀（亦称紅矾鉀）。在各工业部門中都占有相当重要的地位，特别是重鉻酸鈉的用途最为广泛，在制革工业中用於鞣制皮革；在紡織工业中作为織品印染时的媒染剂；在塗料油漆工业中用来制造各种品質优良的鉻顏料；也用於制造各种催化剂、某些有机染料、以及漂白和精制油脂、照相、木材防腐、有机合成、及其他技术部門和农业中；同时也是制造其他鉻化合物的基本原料。

重鉻酸鈉含有两分子結晶水，是橙紅色富有吸潮性的单斜稜形晶体。加热时失去結晶水而变为无水盐；在 320°C 熔化，在 400°C 則分解而放出氧，重鉻酸鉀也是橙紅色晶体；不含結晶水，无吸潮性；熔点为 397°C ；在 500°C 左右分解。它的用途，和重鉻酸鈉相仿，但价格較貴，所以不如重鉻酸鈉的广泛。

虽然鉻铁矿在工业上極有价值，但在解放前我国是沒有开采的。因此我国的鉻盐工业完全依賴於進口。

解放以后，在內蒙、四川、东北和青海等地发现了儲量丰富，品質优良的鉻铁矿資源后，为我国鉻盐工业的发展开拓了廣闊的前途。天津化工研究所、上海勤工化工厂、內蒙和四川工业厅，都進行了鉻酸盐的試制并获得了很大的成績。在党的正确領導下我所認識到鉻酸盐的制造对实现我国工业全面大跃进的重大政治和經濟意义，在58年的下半年就开始了試制鉻酸盐的研究試驗工作。由於鉻酸盐的制造，在国内是一門新兴工业，既无生产技术經驗又缺乏参考資料可循，因此不論在制

造和設備上，都几乎一无凭借。但是在党的英明領導和大力支持下，根据鼓足干劲，力爭上游，多快好省的建設社会主义的总路綫的精神，依靠群众，破除迷信，大胆創造，終於克服了种种困难，就地取材因陋就簡地用土法制成了合乎規格的重鉻酸鈉和重鉻酸鉀，并且初步拟訂了一套比較切实可行的操作工序和工艺規程，很適合於邻近矿区和有条件的州县采取小土群办法進行生产。

土法生产鉻酸盐虽然基本上是成功了。在制造过程中也初步摸索到了一些經驗，学会了一些办法，但这些都还是初步的；还有許多理論上和实践上的問題，需要進一步研究改進。我們計劃在这个基础上，通过技术改進、工具改革、土洋結合等办法，建設一个年产三或五百吨的工厂并加以推广，使鉻酸盐工业，能够迅速地在全国发展起来。

第一章 主要原料及其在 青海省的分布概况

制造铬酸盐的基本原料是铬铁矿。其他主要原料是纯碱和硫酸。如果制造重铬酸钾还需要氯化钾。

一、铬 铁 矿

(一) 铬铁矿的组成是亚铬酸铁(FeCr_2O_4 或 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)。按上式含三氧化二铬68%的纯亚铬酸铁矿是很难遇见的。一般铬铁矿含三氧化二铬35~45%。含三氧化二铬低于35%的称为贫矿，虽然也可以用来生产铬酸盐，但产量不高，在运输和生产费用各方面都不经济。

天然铬铁矿中的一部份三氧化二铬一般为三氧化二铝所代替，而一部份氧化亚铁则被氧化镁所取代。於是铬铁矿的总分子式可写为： $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) \text{O} \cdot (\text{Cr}_2^{3+}, \text{Al}_2^{3+}) \text{O}_3$ 。铬铁矿中铬和铁的比介於 1:1 到 3:1 之间。某四种铁铁矿的组成如下表：

表1

样号	三氧化二铬%	氧化亚铁%	三氧化二铝%	氧化镁%	二氧化硅%	氧化钙%
1	46.42	14.31	30.80	1.18	4.05	0.96
2	44.9	15.2	13.2	14.7	3.5	3.1
3	45.80	14.55	16.59	17.82	3.80	0.91
4	34.9	18.0	18.8	15.3	8.0	1.9

(二) 青海省的主要鉻鐵礦資源，在大柴旦的祿梁山、祁連山的玉石溝和樺木溝。其他如八寶附近地區、德令哈、野馬、玉樹、海南、果洛等處，都有發現。經地質局勘探查明確鑿的是大柴旦礦藏。品位高低不一，三氧化二鉻含量由35%到10%不等，平均約在30%左右。八寶農場附近已進行開采，儲量顯屬可觀。

我們曾化驗了5個礦樣的三氧化二鉻和氧化亞鐵含量，結果如下：

表 2

樣 號	三氧化二鉻%	氧化亞鐵%
1	48.8	19.8
2	44.0	20.1
3	43.0	15.8
4	30.3	16.4
5	15.8	11.2

全分析作得不多，舉二例如表 3：

表 3

樣 號	三氧化二鉻%	氧化亞鐵%	三氧化二鋁%	氧化鎂%	二氧化矽%	氧化鈣%
1	41.5	17.6	10.6	16.2	10.2	3.1
2	35.4	17.1	10.9	18.1	14.2	2.9

二、純 鹼

(一) 純鹼是碳酸鈉的工業名稱。分子式 Na_2CO_3 ；分子量106；是白色有吸潮性的粉末；可溶於冷水而極易溶於熱水；水

溶液由於水解而呈強鹼性；熔點 851°C 。在化學工業中，純鹼幾乎是鹼的同義詞，因為它純度高、價格廉、易溶於水而腐蝕性不強烈。它的用途非常廣泛，幾乎一切工業中都或多或少的需要它。

工業上所需的純鹼，大部是用索爾維氏法從食鹽大量生產而得。天然鹼資源，也散見於世界各地，碳酸鈉含量，高低不等，經過提純，也可以得到純度很高的純鹼。

(二) 青海省目前還沒有現代化的純鹼工業，但天然鹼資源，極為豐富，如都蘭縣和海南、宋家等處，儲量都很大；在察爾汗、達布遜鹽湖一帶，也有發現。4個土鹼樣品的分析結果如下：

表 4

樣 號	碳酸鈉%	碳酸氫鈉%	硫酸鈉%	氯化鈉%
1	43.7	38.5	0.95	—
2	41.2	23.6	—	—
3	39.6	28.4	18.1	5.8
4	35.5	23.6	—	—

總鹼量是相當高的。用土法加工提純，就可以得到符合於製造鉻酸鹽的純鹼。就是直接使用土鹼，也未嘗不可。

三、硫 酸

(一) 硫酸，分子式 H_2SO_4 ；分子量98；是無色無臭的稠厚液體。純度98%的酸比重是1.84。能與水混和同時產生大量的熱。它的吸水性極強，遇到有機物質能奪取它們的水分使

它們象燒焦的一樣。硫酸是強酸之一，對普通金屬（鉛除外）都起侵蝕作用。工業品硫酸的濃度一般用波美度表示。66°波美相當於93%。因含有少量雜質往往略呈灰色。

（二）青海省現在也還沒有現代化的硫酸工業，但硫鐵礦到處皆是。如果能附設一個硫酸工廠，用土法生產60~70%的硫酸，在技術上設備上都沒有多大困難，這樣就可以自給自足。

四、氯化鉀

（一）氯化鉀，分子式KCl；分子量74.55；是无色晶体，熔點768°C。光鹵石，一種天然氯化鉀和氯化鎂的複鹽（ $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ），是主要來源之一。

（二）青海省柴達木盆地的鹽湖，蘊藏着大量的鉀鹽。該處已露頭的光鹵石分析結果，氯化鉀含量為27~31%，氯化鎂為35~38%。經過簡單的重結晶手續，就可以把氯化鎂分離而得到符合於製造重鉻酸鉀的鉀鹽。

五、對在青海省建設鉻酸鹽工業的意見

由於生產的迅速發展，以上這些資料，可能不符合目前的實際情況了，但是也可以得到這樣一個概念：

（一）青海省的鉻鐵礦資源，根據已發現的來看，數量是相當可觀的，但分散而不集中，品位也較低，是屬於中貧礦之類。雖然可以用來生產鉻酸鹽，但終不如富礦的轉化率高。

（二）鹼、酸和鉀鹽，都還沒有現成的基礎。要就地取材因地制宜地加工自製來解決生產上的需要。

（三）交通運輸目前還不很方便。在動力方面，煤的供應問題不大，電力供應還不普遍。

因此，在青海省建設鉻酸鹽工業適合於遍地開花，由鄰近

原料产区而具备条件的州县采取小土群办法進行生产。規模不宜过大，以年产一、二百吨为宜。生产方法以土为主，如有可能在必要的环节上以洋为輔。产品品种以重鉻酸鈉为主，根据工业发展的需要逐步扩充和增加。

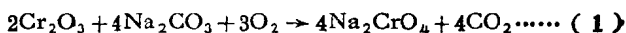
第二章 基本原理

一、鉻鉄矿的轉化

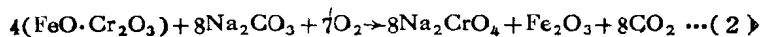
(一) 鉻鉄矿中的三氧化二鉻是一个極难溶解的物質。用酸浸取鉻鉄矿以制造鉻盐的方法沒有工业意义，即使在加入氧化剂的条件下也不能获得足够高的矿石分解率。在工业上使用的是用碱分解鉻鉄矿并同时进行氧化的方法把矿石中的三氧化二鉻轉化为可溶性的鉻酸鈉。这样产率可以很高，手續也簡便迅速得多。

分解鉻鉄矿的碱可以用过氧化鈉、燒碱（氫氧化鈉）或純碱。过氧化鈉只有在化驗室中使用。上海勤工化工厂用的就是燒碱。它的好处是可以在較低的溫度進行分解，因此可以不用煨燒爐而只在鉄釜中熬煮。但是燒碱价貴，腐蝕性很强，同时还必須使用氧化剂如硝酸鉀等使鉻鉄矿能够得到氧化，而且轉化率也不比用純碱的高。

鉻鉄矿的轉化一般是和純碱在氧化气氛下共同煨燒進行的。这个反应按下列示意方程式進行：



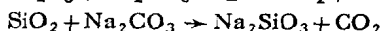
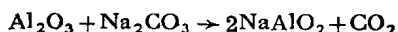
鉻鉄矿氧化煨燒的总方程式为：



氧化煨燒，在各式煨燒爐中在高於1,000°C的溫度下進行。在这

样的条件下,反应在三相一固相(鉻铁矿)、液相(純碱)和气相(空气)一之間進行。虽然純碱的 熔点 在 850°C 以上,但在这个溫度以下就有鉻酸鈉的生成。反应物繼續受热时,液相中的純碱增多,鉻酸鈉的生成也加速,直到矿石中的三氧化二鉻全部轉化,或純碱消耗尽淨,或由於其他客观条件的限制而停止。在实际生产中,第一、二两种情况很难遇見,大都是由於第三种原因。

純碱的消耗,不仅在於如上面反应式(2)如指出的主要反应方面,而且也在於和矿石中的其他組份進行反应方面,如和三氧化二鋁及二氧化硅按下式生成可溶性的鋁酸鈉和硅酸鈉:



若矿石中的鋁和硅含量高或者爐料中的純碱过多,就会促使生

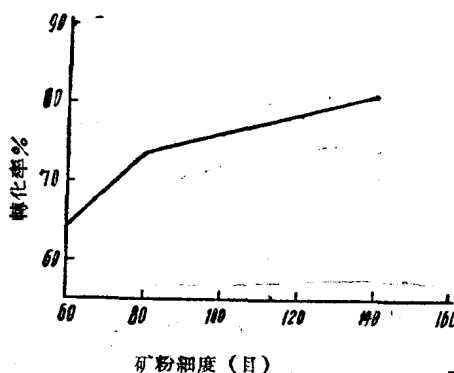


图1 矿石細度与轉化率的关系

成大量的鋁酸鈉和硅酸鈉。在爐料中加入石灰或白云石可以使部份可溶性的鋁酸鈉和硅酸鈉变为不溶性的鈣盐,但究竟不能完全避免。

(二) 矿石粉碎度

对轉化率的关系: 矿石与純碱的反应速度, 取決於相間表面的大小, 因此

矿粉的粉碎度对轉化率具有重大的意义。因为这里相互作用的整个过程都在物料顆粒的表面上進行, 因而煨燒的速度, 和顆粒表面的大小成正比。我們用不同細度的矿粉1份和純碱0.5份配成爐料在相同的条件下進行煨燒作了試驗, 結果如表5:

表 5

序号	矿石粉碎度(目)	生成铬酸钠%→三氧化二铬%	爐料中三氧化二铬%	轉化率%	
1	60	29.7	13.9	21.6	64.5
2	80	33.9	15.9	〃	73.6
3	100	34.8	16.5	〃	75.6
4	120	35.8	16.8	〃	77.7
5	140	37.3	17.5	〃	81.0

以上数据証实了上面的論断。矿石粒度粗的，煨燒后在水不溶殘渣中有大量黑色顆粒存在，說明未能全部参加反应。因此矿石的粉碎度，不可粗於120目。

对純碱的粉碎度也曾作了試驗，发现对轉化率的关系不大。当然顆粒过大是不相宜的，最好在80~100目之間。

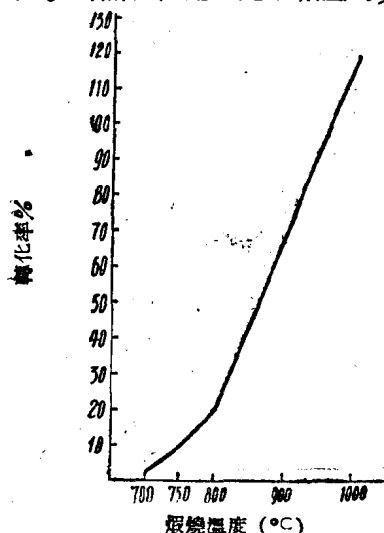


图 2 煨燒溫度与轉化率的关系

(三) 煨燒溫度对轉化率的关系：提高煨燒溫度是強化煨燒过程最有效的手段之一。随着溫度的增高，化学反应和扩散过程都得到了加速，因此煨燒溫度对轉化率起着决定性的影响，从下面的試驗結果中可以看出（試驗中的爐料配方是1份120目的矿粉加1.2份80目的純碱）：

表 5

序号	煅燒溫度 (°C)	生成鉻酸鈉 % → 三氧化二鉻 %	爐料中三氧化二鉻 %	轉化率 %
1	700	0.7	0.3	14.7
2	750	3.0	1.4	19.5
3	800	6.1	2.8	69.3
4	900	21.7	10.2	120.3 ^(注)
5	1000	37.7	17.7	120.3 ^(注)

注: 這裏的轉化率超過了100%, 是因為爐料經過煅燒後重量減輕了很多, 而鉻酸鈉含量, 是稱取煅燒後的爐料化驗而得的。若折回原重量計算, 也只是90%。下面有同樣的情況時也是由於這個原因。

由此可見鉻鐵礦的轉化反應, 主要發生在800~1,000°C之間。這是因為純鹼的熔點是851°C, 在固態、液態和氣態組份之間的反應, 要比在兩個固態和一個氣態組份之間的反應快得多, 所以純鹼處於液相時能大大地加速反應的進行。因此煅燒時的溫度決不可低於1,000°C。但是溫度太高了, 如超過了1,200°C, 也沒有好處, 反而會促使副作用的產生。

(四) 煅燒時間對轉化率的關係: 煅燒時間對轉化率的關係也很大。只在60分鐘以下所作的試驗結果如下(爐料組分同上):

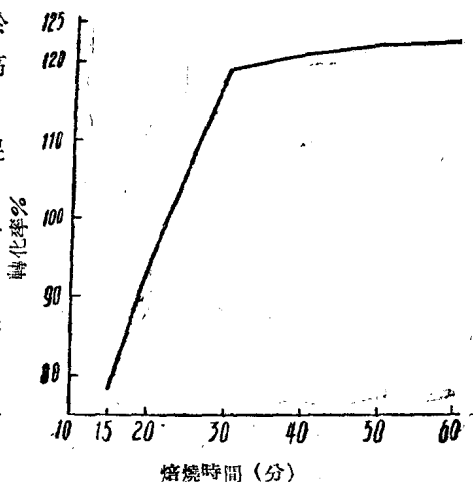


圖 3 煅燒時間與轉化率的關係

表 7

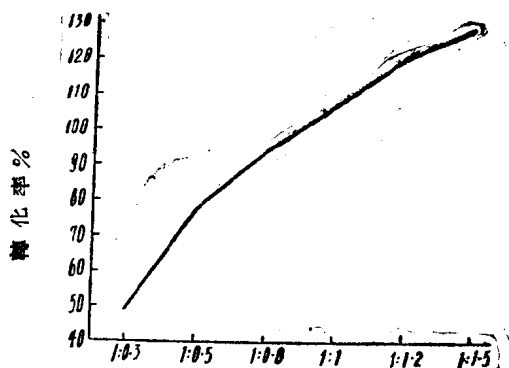
序号	煨燒時間 (分)	生成銻酸鈉% → 三氧化二銻%		爐料中三氧化二銻%	轉化率%
1	15	24.5	11.5	14.7	78.2
2	20	29.6	13.9	"	94.5
3	30	32.3	17.5	"	119.0
4	40	38.0	17.8	"	121.3
5	50	38.4	18.0	"	122.5
6	60	38.5	18.1	"	122.9

由上表可以看出，轉化率与煨燒時間成正比。在30分鐘以下是直綫上升，30分鐘以下的差別則不太大。但这只是就實驗室的条件下而言。在实际生产中要根据矿石的組成、爐料的組成、每次煨燒爐料的数量和煨燒时的溫度而异。一般來說，一小时是不够的，平均需要三小时以上。

(五) 純碱用量与轉化率的关系：提高配合料中的反应組分的濃度也是加速煨燒物料的相互作用的方法之一。若矿粉的濃度不变，那么純碱用量愈多，反应就愈能达到完全，轉化率也愈高。在實驗室試驗中也确实証明如此，如下表的数字所示（表中爐料比例是矿粉比純碱）：

表 8

序号	爐料比例	生成銻酸鈉% → 三氧化二銻%		爐料中三氧化二銻%	轉化率%
1	1:0.3	26.4	12.4	24.9	49.7
2	1:0.5	35.7	16.7	21.6	77.5
3	1:0.8	35.9	16.8	18.0	93.6
4	1:1	36.8	17.3	16.2	106.5
5	1:1.2	37.5	17.6	14.7	119.7
6	1:1.5	35.1	16.5	13.0	126.7



爐料比例 (矿粉: 純碱)

图 4 爐料比例与轉化率的关系

从表中的数字可以看出爐料中的三氧化二鉻含量，随着純碱用量的增加而递减，因此鉻酸鈉的生成量，和轉化率并不成正比。轉化率則随着純碱用量的增加而直綫上升。但是碱量的增加在煅燒过程中造成大量的液相，同样会給鉻酸鈉的生成造成不利条件。这时爐料发生燒結現象，爐料結成大块，使氧气难以透入，結果轉化反应大大减慢，鉻酸鈉的产率降低，甚至反应完全停止，变为生料，造成廢品。因此純碱用量决不宜过多，以不超过如上面方程式（1）所示的和矿石中三氧化二鉻相反应的理論量为度。

（六）添加附加物的作用：为了避免反应物燒結在一起，除了純碱用量不可过多外，同时还应加入某种惰性的細粉状物質，其加入量以能使液相在爐料的固态分子表面上分布成一层很薄的薄膜为度。在这样的条件下，尽管有熔融物存在，爐料实际上仍是松散干燥而易於移动的物料，并不結块，且有很大的透气性。这样就能保証氧气容易接近反应粒子。但是因为在附加物的表面上也帶有部分液相，所以只有在爐料攪拌良好的

条件下才能使这部分液相被利用掉。因此在煅烧过程中爐料的攪拌，也是重要操作之一。

由此可見，爐料中的三个組分，彼此間存在着密切的关系。純碱的用量不足，将使鉻鉄矿的轉化不能完全；用量过多，就会造成爐料的燒結。附加物在一方面有它好的作用，它可以使固体質点的表面的液膜厚度减小因而防止爐料的燒結；另一方面，也有它的不利作用，它从活性的反应表面取去一部分液相。最終效应如何取決於三者之間的比例。如果比例适宜，那么鉻鉄矿的轉化，可以达到最理想的数值。

最普通的附加物是石灰、白云石和經過干燥而磨細的爐料浸提殘渣。石灰和白云石实际上并不完全是惰性物質，它們可以同矿石中的鉬酸鈉、硅酸鈉相反应而生成不溶性的鈣盐，这是它們的优点，但同时也能同鉻酸鈉相反应而生成不溶性的鉻酸鈣，因此在后一步浸提过程中要用碳酸气处理爐料使鉻酸鈣再分解为鉻酸鈉和碳酸鈣，这样就增加了一步較為复杂的工序。爐料殘渣的惰性要比石灰石或白云石强，同时内中还有一部分沒有轉化的三氧化二鉻可以得到第二次的利用。因为脱鉬这一道工序始終不能避免，因此附加爐渣的办法还是可取的。

二、浸提和脱鉬

(一) 浸提过程是使爐料中的鉻酸鈉溶解的过程。加速溶解和浸提过程最有效的方法是提高溫度(也有例外)。因为溶解过程主要是靠扩散，所以溶解速度的溫度系数实际上和扩散的溫度系数相同。溫度升高促使溶液的粘度降低，因而也就使扩散层的厚度和阻力减小。增加固相和液相运动的相对速度也可以使扩散阻力减小而促進溶解和浸提过程的加快。为了达到这一目的，可使液流通过流动的或靜止的物料层，或用加强攪拌的