

铬化合物 生产与应用

丁 翼 主 编
纪 柱 副主编



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

铬化合物生产与应用

丁 翼 主 编

纪 柱 副主编

化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

铬化合物生产与应用/丁翼主编. —北京:化学工业出版社, 2002. 12
ISBN 7-5025-3449-0

I. 铬… II. 丁… III. ①铬化合物-生产②铬化合物-应用 IV. TQ266.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 096124 号

铬化合物生产与应用

丁 翼 主 编

纪 柱 副主编

责任编辑: 孙绥中

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 蒋艳君

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 28 $\frac{3}{4}$ 字数 715 千字

2003 年 2 月第 1 版 2003 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3449-0/TQ·1431

定 价: 80.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

铬化合物（以下简称铬盐）是无机盐产品的主要品种之一，对国民经济起着重要作用，其应用领域涉及电镀、鞣革等近 30 个方面。

铬盐生产特点是：产品有毒有害，工艺流程较长，物料吞吐量大，特别是三废污染严重。我国从 1958 年开始生产铬盐，经历了 40 余年历程，生产水平有较大提高，但与国外先进水平相比，仍有较大差距。进一步提高铬盐生产的技术水平，改革工艺，从根本上解决铬盐生产的三废治理问题，已成为铬盐生产能否进一步发展的关键问题。

1988 年成思危、丁翼及杨春荣曾编著了《铬盐生产工艺》，该书为我国论述铬盐生产工艺的第一部论著，对我国的铬盐生产起了一定作用，深受行业内读者的欢迎，但该书距今已近 20 年。近年来我国铬盐生产工艺及三废治理等方面有了较大进展，重新编著一本能全面反映当前国内外铬盐生产面貌，且对今后铬盐生产技术进步能起指导作用的论著，已成为行业同仁的迫切要求，鉴于此在 2000 年 10 月全国铬盐行业年会（重庆）决定，由全国铬盐信息站组织编写本书。

本书以铬盐生产基本原理为基础，结合工厂实际，介绍国内铬盐生产工艺、主要设备、三废治理及产品应用等；并介绍近年来国内外铬盐生产的新工艺、新产品，反映铬盐生产全貌，也是近半个世纪以来我国铬盐生产的总结。目的是为了提高铬盐生产技术人员的基础理论水平，进一步理解基本工艺，以利于我行业同仁继续发挥创新精神，结合国情借鉴国外先进工艺，使我国铬盐生产再上一个台阶。

中国化工学会无机酸碱盐专业委员会铬盐专家组全体成员参加了本书的编写工作。本书共分七篇五十六章，具体编写分工如下。

李荫昌 第一、二章。

丁 翼 第三、四、五、六、九、十、十二、十四、十六、十七、十八、二十一、二十二、三十一、三十二、三十四、三十七、三十九、四十、四十一、四十三、四十四、四十五、四十六、四十七、四十八、四十九、五十、五十一、五十二、五十三、五十六章。

纪 柱 第七、八、十三、十五、十九、二十、二十三、二十七、三十六、四十二、五十四、五十五章。

杨和平 第二十五、三十、三十八章。

李国安 第二十四、二十八、三十三章。

蔡再华 第二十六、三十五章。

袁代建 第十一章。

杨玉清 第二十九章。

杨春荣 附录。

全书统稿 丁翼。

编务 杨和平。

河南振兴化工有限公司、甘肃酒泉地区祁源化工有限公司、民乐化工厂、河北铬盐化工有限公司、中国科学院过程工程研究所及江苏无锡宏达粉体干燥设备制造有限公司，杭州兴

EA P39/05

源过滤机有限公司，为本书的编写工作提供了方便。济南裕兴化工总厂完成了本书初稿的录入打印工作；本书同时还得到全国铬盐行业各厂家及有关专家、学者的支持，在此一并致谢。

由于编者水平有限，不妥之处在所难免，敬请广大读者提出宝贵意见。

编者

2002.3

编写人员及其工作单位

主 编 丁 翼

副 主 编 纪 柱

编写人员 (以姓氏笔画为序)

丁 翼 高级工程师。铬盐专家组成员，原化工部铬盐顾问组组长、上海浦江化工厂技术厂长，现任义马振兴化工有限公司技术总顾问

纪 柱 高级工程师。铬盐专家组成员，原天津化工研究院铬盐课题组组长

李国安 高级工程师。铬盐专家组成员，原长沙铬盐厂总工程师

李荫昌 教授级高级工程师。铬盐专家组组长，铬盐信息站站长，济南裕兴化工总厂总工程师

杨玉清 工程师。铬盐专家组成员，内蒙古铬盐股份有限公司副总工程师

杨和平 济南裕兴化工总厂高级工程师。铬盐专家组成员，铬盐信息站副站长

杨春荣 副教授。原上海应用技术学院化工系系主任

袁代建 工程师。铬盐专家组副组长，重庆民丰农化集团股份有限公司总经理

蔡再华 高级工程师。铬盐专家组成员，冶钢集团黄石无机盐厂厂长

内 容 提 要

本书共七篇五十六章，详尽论述了铬化合物生产的物理化学原理、生产工艺、主要设备及三废治理方法；系统介绍铬盐产品在电镀、鞣革、木材防腐、催化剂、玻璃、陶瓷、搪瓷、化学试剂、有机合成、染料、香料、医药及涂料等方面的应用技术。以较大篇幅介绍了近年来国内外开发的新技术及新品种，基本上反映了铬盐生产全貌。

本书为铬盐生产与应用的专著，专业性及实用性强，可供从事铬盐生产、科研、设计的技术人员及企业管理人员阅读，也可作为有关化工院校的教学参考用书。

目 录

第一篇 总 论

第一章 铬盐生产发展简史和现状及在国民经济中的作用	1
第一节 铬盐生产发展简史	1
第二节 铬盐生产现状	3
第三节 铬盐在国民经济中的作用	6
第二章 铬盐产品系列及基本性质	7
第一节 铬盐产品系列	7
第二节 铬化合物的基本性质	8
参考文献	10

第二篇 重铬酸钠

第三章 重铬酸钠生产概述	11
第一节 重铬酸钠的性质	11
第二节 重铬酸钠的生产方法	11
第三节 重铬酸钠的质量指标及技术经济指标	12
第四节 铬铁矿	15
第五节 生产重铬酸钠的其他原料	24
第四章 矿石原料的粉碎	27
第一节 概述	27
第二节 粉碎设备及粉碎流程	28
第三节 粉料的颗粒质量	31
第四节 影响矿石粉碎经济指标的因素	33
第五章 炉料的计量及混合	35
第一节 炉料计量装置	35
第二节 混合设备及混合流程	37
第三节 计量准确度及混合均匀度	41
第四节 影响混合均匀度的因素	42
第六章 铬铁矿氧化焙烧	44
第一节 铬铁矿氧化焙烧过程的物理化学原理	44
第二节 铬酸盐熟料的物相组成	51
第三节 铬铁矿氧化动力学及反应机理	52
第四节 影响铬铁矿氧化焙烧的因素	56
第五节 配料计算	62
第六节 铬铁矿氧化焙烧工艺过程	65
第七节 回转窑工艺计算	68
第八节 铬矿回转窑燃烧技术	70
第七章 铬铁矿无钙焙烧	77

第一节 反应机理	77
第二节 无钙焙烧的工艺流程	80
第三节 工艺条件	81
第四节 无钙焙烧与有钙焙烧技术经济比较	87
第五节 无钙焙烧技术的发展——纯氧焙烧	88
第八章 制取铬酸钠的其他方法	90
第一节 碳素铬铁法	90
第二节 烧碱熔盐氧化法	90
第三节 纯碱-铬酸钠熔盐氧化法	91
第四节 其他技术	92
第九章 铬酸钠熟料浸滤	94
第一节 铬酸钠熟料浸滤的物理化学原理	94
第二节 影响浸滤收率的因素	95
第三节 浸滤工艺过程	97
第四节 其他浸滤工艺	102
第五节 铬酸钠碱性液的质量指标及浸滤工艺指标	103
第十章 铬酸钠溶液的中和去铝及酸化	104
第一节 铬酸钠溶液的中和去铝	104
第二节 铬酸钠溶液的酸化	108
第十一章 重铬酸钠溶液蒸发及硫酸钠分离	115
第一节 重铬酸钠与硫酸钠分离的原理	115
第二节 重铬酸钠蒸发与硫酸钠分离的工艺过程	115
第三节 重铬酸钠蒸发器及多效强制循环蒸发装置	119
第十二章 重铬酸钠的结晶	124
第一节 重铬酸钠结晶过程的物理化学原理	124
第二节 重铬酸钠结晶及脱水工艺过程	125
第三节 影响重铬酸钠结晶质量的因素	126
第四节 结晶装置和干燥装置	131
第五节 无水重铬酸钠	133
第十三章 硫酸氢钠法生产重铬酸钠	137
第一节 化学沉淀法	137
第二节 磷酸沉淀法	138
第三节 铬酸铬法	140
第四节 其他方法	141

第十四章 碳化法生产重铬酸钠	143
第一节 概述	143
第二节 铬酸钠转变成重铬酸钠的原理	143
第三节 影响碳化率的因素	144
第四节 铬酸钠碳化的工艺过程	146
参考文献	149

第三篇 其他六价铬盐

第十五章 铬酸酐	151
第一节 性质与用途	151
第二节 铬酸酐的制法	152
第三节 单罐法	154
第四节 双罐法	161
第五节 外热式连续反应器	162
第六节 内热式连续反应器	163
第七节 连续卧式反应器	166
第八节 离心法	167
第九节 常压结晶法	167
第十节 减压蒸发结晶法	167
第十一节 重铬酸钠电解制铬酸酐	167
第十二节 碳素铬铁电解法	167
第十三节 电解-硫酸法	168
第十六章 重铬酸钾	169
第一节 概述	169
第二节 复分解法重铬酸钾生产过程	169
第三节 结晶与干燥设备	173
第四节 重铬酸钾生产过程中的四元对盐体系	174
第五节 重铬酸钾复分解反应系统的控制分析	179
第六节 重铬酸钾的其他制法	180
第十七章 其他六价铬盐	186
第一节 重铬酸铵	186
第二节 铬酸钠	190
第三节 铬酸钾	191
第四节 铬酸铵	192
第五节 其他六价铬盐	193
第十八章 铬酸盐颜料	201
第一节 铅铬黄	201
第二节 锌铬黄	205
第三节 钼铬红	207
第四节 锆黄	208
第五节 钙黄	209
第六节 钡黄	209
第七节 铅铬绿	210
第八节 其他铬酸盐颜料	211

参考文献	211
-------------------	-----

第四篇 三价铬盐和氧化铬及金属铬

第十九章 氧化铬和氢氧化铬	213
第一节 三氧化二铬	213
第二节 氢氧化铬	223
第三节 羟氧化铬—铬翠绿	225
第四节 铬黑	226
第五节 二氧化铬	227
第二十章 硫酸铬与碱式硫酸铬	228
第一节 组成与性质	228
第二节 二氧化硫还原法制碱式硫酸铬	229
第三节 蔗糖还原法制碱式硫酸铬	231
第四节 甲醛还原法制碱式硫酸铬	232
第五节 硫酸铬和碱式硫酸铬互制	232
第六节 氢氧化铬溶于硫酸制硫酸铬或碱式硫酸铬	233
第七节 乙醇还原法制电镀用硫酸铬	233
第八节 酸泥制碱式硫酸铬	233
第九节 用碳素铬铁制碱式硫酸铬及硫酸铬	234
第二十一章 铁铬木质素磺酸盐	236
第一节 基本性质及用途	236
第二节 生产方法	236
第三节 产品质量及主要技术经济指标	237
第二十二章 铬矾	238
第一节 性质及用途	238
第二节 铬矾的生产方法	240
第二十三章 其他三价铬盐	246
第一节 氯化铬及碱式氯化铬	246
第二节 其他卤化铬	249
第三节 磷酸铬及磷酸铝铬	251
第四节 硝酸铬	252
第五节 碳酸铬	253
第六节 硅酸铬	253
第七节 其他无机酸铬	254
第八节 甲酸铬及碱式甲酸铬	255
第九节 醋酸铬	256
第十节 皮考啉酸铬及烟酸铬	256
第十一节 丙酸铬	257
第十二节 乙酰丙酮铬	257
第十三节 其他有机酸铬	258
第十四节 亚铬酸盐	259
第十五节 铬化物	261
第二十四章 金属铬	263
第一节 概述	263

第二节	铝热法制金属铬基本原理	263
第三节	配料计算	264
第四节	工艺过程及工艺要求	266
第五节	冶炼设备及冶炼	267
第六节	电解法制高纯铬	268
参考文献		270

第五篇 含铬废渣的处理利用

第二十五章	铬渣在炼铁中的利用	272
第一节	铬渣在炼铁烧结中的利用	273
第二节	铬渣用于制低铬铸铁	275
第二十六章	铬渣用作玻璃着色剂	278
第一节	基本原理	278
第二节	应用方法	278
第二十七章	铬渣在水泥生产中的应用	280
第一节	概述	280
第二节	铬渣作水泥混合料	280
第三节	铬渣作水泥原料或矿化剂	281
第四节	消除水泥中微量六价铬的方法	283
第二十八章	铬渣制砖	285
第一节	铬渣用于黏土砖的解毒机理	285
第二节	生产工艺	285
第三节	铬渣砖的理化性能检测及物相分析	287
第四节	隧道窑与轮窑生产铬渣砖的比较	289
第五节	影响六价铬解毒效果的因素	289
第二十九章	铬渣在旋风炉中的利用	291
第一节	概述	291
第二节	铬渣在旋风炉中的解毒机理	291
第三节	旋风炉处理铬渣的运行特性	291
第三十章	铬渣解毒	293
第一节	铬渣干法解毒原理	293
第二节	铬渣干法解毒工艺过程	293
第三节	干法解毒渣的利用	294
第四节	铬渣湿法解毒	295
第三十一章	铬渣制铸石	296
第一节	概述	296
第二节	铬渣铸石的生产过程	296
第三节	池窑结构及技术参数	298
第三十二章	铬渣制钙镁磷肥	300
第一节	基本原理	300
第二节	电炉法制钙镁磷肥	300
第三节	高炉法制钙镁磷肥及钙镁磷钾肥	302
第三十三章	铬渣的防渗堆存	305

第一节	概述	305
第二节	防渗堆场的位置及形式选择	305
第三节	防渗材料的选择	305
第三十四章	含铬硫酸钠的综合利用	307
第一节	含铬硫酸钠制硫化钠	307
第二节	含铬硫酸钠用钙盐沉淀法制元明粉	308
第三节	含铬硫酸钠制 NC 型混凝土早强剂	310
第四节	含铬硫酸钠用作碱式硫酸铬的稀释剂	311
第五节	含铬硫酸钠用于制硫酸钡	311
第三十五章	含铬铝泥的处理利用	313
第一节	概述	313
第二节	含铬铝泥制铬铝鞣革剂	313
第三节	含铬铝泥回收铬酸钠	315
第三十六章	含铬硫酸氢钠的利用	316
第一节	硫酸氢钠的性质	316
第二节	商品硫酸氢钠的制法	316
参考文献		317

第六篇 含铬废水、废气的处理及安全技术和劳动保护

第三十七章	含铬废水的处理与利用	318
第一节	含铬废水的处理	318
第二节	含铬废水的回收利用	324
第三十八章	含铬废气处理	327
第一节	回转窑窑气静电除尘	327
第二节	酸化尾气静电除雾	331
第三十九章	铬盐生产中的安全技术及劳动保护	334
第一节	概述	334
第二节	铬对人体的毒害作用	335
第三节	铬中毒的预防	339
参考文献		343

第七篇 铬盐的应用

第四十章	铬盐在电镀中的应用	344
第一节	铬镀层的性质及用途	344
第二节	镀铬原理及电镀条件	345
第三节	镀液配方	348
第四节	铬盐在电镀中的其他应用	349
第五节	三价铬电镀	350
第四十一章	铬盐在鞣革中的应用	352
第一节	鞣革的作用	352
第二节	碱式硫酸铬的鞣制特性及其组分	

对鞣革的影响	353
第三节 铬鞣过程	355
第四节 铬鞣剂产品品种开发	357
第四十二章 铬盐用于木材防腐与阻燃	359
第一节 概述	359
第二节 水溶性木材防腐剂的种类	359
第三节 CCA-C 的制法	360
第四十三章 铬盐在催化剂中的应用	362
第一节 铬系催化剂的制法	362
第二节 应用铬系催化剂的化学反应	363
第三节 铬系催化剂的应用	364
第四十四章 铬盐在玻璃、陶瓷、搪瓷及建材中的应用	368
第一节 铬盐在玻璃中的应用	368
第二节 铬盐在陶瓷中的应用	370
第三节 铬盐在搪瓷中的应用	371
第四节 铬盐在建材中的应用	376
第四十五章 铬盐在化学试剂中的应用	377
第四十六章 铬盐在有机合成、染料、香料和医药中的应用	379
第一节 铬盐在有机合成中的应用	379
第二节 铬盐在染料中的应用	381
第三节 铬盐在合成香料中的应用	383
第四节 铬盐在制药中的应用	385
第四十七章 铬盐在涂料中的应用	387
第一节 装饰保护涂料	387
第二节 防腐涂料	387
第三节 特种用途涂料	389
第四节 耐热涂料	390
第四十八章 铬盐在金属缓蚀剂中的应用	391
第一节 铬酸盐的金属缓蚀机理	391
第二节 铬酸盐在金属缓蚀中的应用	391
第三节 铬酸盐用作铝的腐蚀抑制剂	394
第四节 铬酸盐在防锈包装纸中的应用	395
第四十九章 铬盐在金属除锈中的应用	396
第一节 除锈过程基本原理	396
第二节 铬盐在除锈液中的应用	396
第三节 含铬磷化液	399
第四节 金属除锈膏及其他含铬防腐	

抑制剂	400
第五十章 铬盐在铝的阳极氧化和染色中的应用	402
第一节 化学氧化镀层	402
第二节 铬酸阳极氧化	403
第三节 阳极氧化膜的染色	403
第四节 其他应用	404
第五十一章 铬盐在印刷制版中的应用	405
第一节 铬盐在印刷制版中的作用原理	405
第二节 铬盐在印刷制版中的应用	406
第五十二章 铬盐在印染中的应用	408
第一节 铬盐的媒染机理	408
第二节 铬盐在印染中的应用	408
第五十三章 铬盐在尖晶石高级耐火材料中的应用	411
第一节 概述	411
第二节 纯尖晶石高级耐火材料的生产方法	411
第五十四章 铬盐在石油开采中的应用	413
第五十五章 铬盐用于医疗保健及饲料添加剂	415
第一节 概述	415
第二节 有机酸铬的生理作用	416
第三节 有机酸铬的制法	418
第四节 有机酸铬的应用与销售	419
第五十六章 铬盐的其他应用	420
第一节 铬盐在金属研磨及抛光中的应用	420
第二节 铬盐在磁性材料中的应用	420
第三节 铬盐在火柴中的应用	421
第四节 铬盐在油墨中的应用	422
第五节 铬盐在钢铁零件渗铬中的应用	423
第六节 铬盐在黏结剂中的应用	424
第七节 铬盐在人造红宝石中的应用	425
第八节 铬盐在照相底片冲洗放印中的应用	427
参考文献	428
附录	430

第一篇 总 论

第一章 铬盐生产发展简史和现状 及在国民经济中的作用

第一节 铬盐生产发展简史

铬是在 1797 年由法国化学家 L.N. 沃克林发现的。他用碳酸钾分解铅铬矿(PbCrO_4), 分离铅后再用酸处理铬酸钾的方法制得铬酸酐, 随后在坩埚中用炭加热还原铬酸酐, 获得具有银白色金属光泽的金属铬。

最早制备铬酸钾的方法是在坩埚中用硝酸钾高温氧化分解铬铁矿。稍后的改进是用钾碱(K_2CO_3)代替硝酸钾, 在反焰窑内氧化焙烧铬铁矿。后在铬铁矿与钾碱的混合物中加入石灰, 形成了至今所普遍采用的添加石灰质填充料的焙烧方法。

1840 年法国化学家舍克林研究了氧化焙烧铬铁矿与石灰混合物的方法, 先制得铬酸钙, 然后用硫酸使铬酸钙转变成重铬酸钙, 再用复分解法制取重铬酸钠及重铬酸钾。

19 世纪后期, 随着纯碱产量的增长, 价格的降低, 重铬酸钾及铬酸钾被相应的钠盐所代替, 铬盐生产工艺日趋完善, 原则流程一直保留至今。

焙烧设备也由手工操作的反焰窑, 逐步经旋盘窑及环形窑发展为至今仍普遍采用的回转窑。为克服单一石灰填充料的结窑缺点, 工艺上也从单一填充料, 发展成为白云石加石灰石及返渣的复合填充料, 统称有钙焙烧。

由于有钙焙烧产渣量大, 并且渣中含有水不溶性的铬酸钙, 难以解毒处理, 污染环境极为严重。目前国外大部分铬盐生产大国已用无钙焙烧工艺取代了传统的有钙焙烧工艺。无钙焙烧用经过分选的铬渣和不尽相同的促进剂作填充料, 基本不产生铬酸钙, 炉料中有效成分总铬得以提高, 产量、能耗、生产成本、产渣量等技术经济指标明显优于有钙焙烧工艺, 已成为铬盐生产的主要发展趋势。

建国前我国铬盐产品全部依靠进口, 此后由于轻纺工业的发展, 对铬盐的需要量日益增长。自 1958 年起上海、天津及济南等地先后用国产青海矿石及越南矿石进行小规模土法生产, 所用设备为反射炉及敞口蒸发锅, 生产工艺十分简陋。

1961 年上海及天津两地采用回转窑代替反射炉。1963 年上海对后处理设备作了改进, 采用了双效真空蒸发等设备, 初步实现了机械化、密闭化及半连续化生产。形成了我国特有的铬盐生产模式, 从此铬盐生产在全国各地迅速发展起来。

20 世纪 70 年代, 化工部组织的以治理“三废”为中心的铬盐生产技术攻关会战, 取得了一定成效。一批技术上比较成熟, 经济基本合理的单项技术得以推广应用。

1978 年铬盐行业组织的铬盐协作组(后改为全国铬盐信息站)及 1981 年组织的铬盐顾问组(后改为铬盐专家组), 在组织行业技术交流、促进行业技术进步、引导行业发展方向等方面发挥了重要作用。

1988年出版的国内惟一铬盐生产工艺专著《铬盐生产工艺》及1978年创刊的铬盐行业专业刊物《铬盐技术通讯》(后更名为《铬盐工业》),在总结铬盐生产经验,发表科研成果及提高行业技术人员的专业技术理论水平等方面发挥了重要作用,成为深受行业技术人员欢迎的书刊。

我国的铬盐生产经过40余年的努力,生产面貌发生了很大变化,比较成功并已在行业中得到推广应用的技术改革项目主要有:

一、低压吸引式气力混料装置

基本上实现了连续化及密闭化操作,厂房内空气含尘量低于国家标准,改善了操作条件,计量准确度及混料均匀度均在95%以上,可以满足焙烧工艺的要求,并为自动化控制创造了基础。

二、核子秤计量微机控制混料

核子秤计量和微机自动控制技术计量精度高,抗干扰性强,稳定可靠维修方便,为进一步优化配方,提高焙烧质量和产量发挥了很大作用。

三、转窑尾气静电除尘

为了保证除尘工艺的合理性,不少铬盐企业已采用了沉降—离心分离—静电除尘三级除尘。

沉降室依靠重力除尘,仅能分离直径大于 $30\sim 50\mu\text{m}$ 的尘粒,除尘效率一般不超过50%。离心分离器适用于粒径大于 $10\mu\text{m}$ 的尘粒,除尘效率约为70%~80%。静电除尘器在高压电场作用下使悬浮尘粒沉降,能除去 $10\mu\text{m}$ 以下的尘粒,转窑尾气含尘量可降至 $120\text{mg}/\text{m}^3$ 以下,环境效益十分明显。

四、浸滤工艺

为了提高浸取效率,浸取操作先后进行了单盘、多盘和水平带式等浸滤试验,但因铬渣水泥化特性和设备保障能力不足而影响了推广应用。水平带式真空过滤机具有浸取效率高,渣损低,自动化及连续化程度高的优点。在引进无钙焙烧技术,解决了铬渣水泥化的弊端,设备保障能力得以提高的前提下,是值得优先采用的浸取设备。

五、低浓度酸化一次除硝工艺

以低浓度酸化一次除硝取代中性蒸发二次除硝工艺,是国内铬盐生产工艺一项较大改进,采用蒸发效率较高的管外沸腾蒸发器(列文蒸发器),可简化生产工艺,增大硫酸钠颗粒,降低带损,减少硫酸钠后移,对稳定产品质量,提高生产能力,发挥了较好作用,并为今后采用多效蒸发及强制循环蒸发创造了条件。

六、采用喷雾干燥设备生产碱式硫酸铬

我国碱式硫酸铬生产采用的干燥工艺有滚筒干燥及喷雾干燥两类。滚筒干燥生产的产品,因产品在干燥过程中受热不均匀,局部温度高,加热时间长,使产品失水,导致产品溶解性差,质量不稳定。用喷雾干燥生产的产品具有良好的分散性、流动性和溶解性,鞣革性能更为优良。

七、用水洗碱吸净化铬酸酐尾气

铬酸酐生产过程中产生大量具有强氧化性和腐蚀性尾气,对设备、厂房和周围环境造成极大的破坏和污染。尾气经水洗和碱吸净化处理,可收到较理想的效果。

八、含铬硫酸氢钠的返回利用

铬酸酐生产过程排出的含铬硫酸氢钠,是铬盐生产所产生的第二大公害。为了解决这一

问题，先后采用了化学沉淀法、电解氧化法等方法处理硫酸氢钠，但效果均不太理想。加适量磷酸处理，其清液可全部返用于中和及酸化工序，具有明显的经济效益和环境效益。

九、含铬废水处理

铬盐生产可采用硫酸亚铁处理含铬废水，废水经处理后符合国家排放标准。目前大部分铬盐厂采用清浊分流，闭路循环法处理含铬废水，基本可做到全部回收，循环使用，不再外排。

十、含铬废渣治理

我国铬盐行业对铬渣治理曾作了大量研究工作，并取得多项成果。经工业化考验，具有一定推广价值的主要有：铬渣干法解毒、铬渣用于水泥生产、铬渣代石灰作熔剂用于炼铁、铬—硫两渣炼含铬铸铁、铬渣制普通黏土砖、铬渣作绿色玻璃瓶着色剂、铬渣制钙镁磷肥、铬渣制铸石、旋风炉处理铬渣等。

20 世纪 90 年代末，国内某厂引进了美国巴尔的摩厂 20kt/a 重铬酸钠生产装置，虽然不是无钙焙烧工艺，但仍是国内规模最大，连续化、自动化程度最高的铬盐生产装置。该装置采用连续中和酸化、多效蒸发、连续结晶制重铬酸钠、离心法连续制铬酸酐，对国内现行生产工艺将会产生一定影响。

铬矿焙烧工艺发展趋向于无钙焙烧工艺，于 20 世纪 80 年代起国内某化工研究院和铬盐生产厂协作对无钙焙烧工艺进行了试验研究，并取得一定成效。为我国开发无钙焙烧技术提供了必要的工业设计依据。

20 世纪 90 年代后期国内某研究所开发了液相氧化法生产铬酸钠（钾）的新工艺，并与有关铬盐企业联合进行了中试。该工艺具有转化率高及排渣量低的特点。

第二节 铬盐生产现状

第二次世界大战前重铬酸钠的世界年产量仅为 10 万~11 万吨，其中美国占 45%，德国占 20%，英国占 13%。

目前国外铬盐生产国主要有美国、英国、俄罗斯、哈萨克斯坦、日本和南非等。铬盐生产能力以重铬酸钠计约 75 万吨，占世界总生产能力的 70% 以上。

表 1-1、表 1-2 分别是 SRI（美国斯坦福国际咨询研究所）统计的 1998 年重铬酸钠的有关生产供应情况及其消费去向。

表 1-1 1998 年重铬酸钠的世界供应量/万吨

生产国	生产能力	开工率/%	产 量	净出口	表观消费量
美国	16.6	76	12.7	1.9	10.8
西欧	13.5	74	10.0	-2.6	12.6
东欧	19.6	48	9.5	6.9	2.6
南非	7.0	80	5.6	0.4	5.2
日本	6.0	63	3.8	0.4	3.4
中国	10.0	72	7.2	-1.5	8.7
其他	24.6	70	17.2	-5.5	22.7
总计	97.3	68	66.0		66.0

其中：美国艾力门梯斯铬公司为 4.71 万吨，西方化学公司为 8.23 万吨，英国艾力门梯斯铬公司为 13.5 万吨，俄罗斯为 3.5 万吨，波兰扎克拉第公司为 1.3 万吨。

表 1-2 各地区重铬酸钠消费去向 (以 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计)/(万吨/年)

生产国	消费量	碱式硫酸铬	铬酸酐	氧化铬	铬颜料	其 他	合 计	各地区份额 /%
美国	数量 /%	1.3 12	6.9 63	1.6 15	0.5 5	0.5 5	10.8 100	16
西欧	数量 /%	3.9 31	2.5 20	4.0 32	1.0 8	1.2 9	12.6 100	19
日本	数量 /%	0.3 9	1.5 44	0.9 26	0.2 6	0.5 15	3.4 100	5
其他	数量 /%	18.9 48	10.2 26	7.4 19	1.1 3	1.6 4	39.2 100	60
总计	数量 /%	24.4 37	21.1 32	13.9 21	2.8 4	3.8 6	66.0 100	100

世界铬盐工业面临的主要问题是铬污染问题。为减少铬盐生产对环境的污染,国外铬盐生产向集中化、大型化方向发展。美国现仅有两家铬盐厂,总生产能力为 16.6 万吨/年。俄罗斯两家铬盐厂在 18 万吨/年以上,日本两家公司为 5 万吨/年,英国一家公司生产能力为 13.5 万吨/年。其他如哈萨克斯坦、波兰、南非、罗马尼亚、伊朗等国家也仅有一个或两个生产厂家。铬盐生产大型化、集中化可减少污染源,有利于环境治理,也有利于提高企业的经济效益和市场竞争能力。

国外铬盐工业发展有两种模式,一是工业发达国家对本国铬盐生产不再扩建和新建,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。为保护本国环境,获得更多利润,以资本输出的方式在第三世界铬矿资源丰富或消费市场大的国家和地区建厂;二是铬矿资源较丰富的国家如南非、印度、土耳其、巴西、伊朗、菲律宾等,引进国外先进技术建厂,发展本国的铬盐工业。

我国铬盐生产经历了 40 多年的曲折历程,随着国民经济发展和调整的需要,并受世界铬盐需求的影响,呈现了波浪起伏式的发展状态。规模由小到大,装备由土到洋,由对环保不重视到逐步意识到对企业生死攸关的影响,从盲目发展逐步过渡到有计划、有理性的控制性发展。生产重心逐渐向中西部转移,沿海多数铬盐厂由于环境保护或经济效益等因素而停产、转产。据统计,国内曾先后有 70 多个铬盐生产厂点,已停产和转产的有 40 多家。其中包括技术经济一度处于前列的上海、天津、青岛、广东江门、苏州、沈阳等地厂家。另有一批东部和中部铬盐厂由于规模过小,无力进行发展和改造,失去竞争力而停产,如河南开封、密县、回郭镇,四川泸州、都江堰,吉林安图,广东粤北,江苏溧阳,山西平定等。目前国内铬盐生产厂为 20 家左右。据统计,2001 年全国重铬酸钠总量约 20 万吨,成为世界铬盐生产大国。其中有 7 家企业产量超过了 1 万吨/年,超过 2 万吨/年的有重庆和济南两家,1 万吨/年以下的厂家还占有相当大的比例。近年我国铬盐产量列于表 1-3。

与国外相比,我国铬盐生产存在着生产厂点多,装置规模小,装备较差,生产工艺落后,产品品种及规格少,环境污染仍较严重等问题。我国的铬矿资源有限,多数要靠进口来维持生产,少量的藏矿运输困难,加工、运输环节多。近年来铬矿生产国均在发展本国的铬盐工业,这些都对我国铬盐生产增加了难度。

面对国内外众多的不利因素,铬盐行业应制定和采取适合我国国情的应对措施,扬长避短,更快更好地发展我国的铬盐工业。

表 1-3 主要厂家产量

生 产 厂	产量/(kt/a)						
	重 铬 酸 钠					其中铬酸酐	
	1997 年	1998 年	1999 年	2000 年	2001 年	2000 年	2001 年
重庆民丰农化股份有限公司	21.001	21.070	22.779	28.910	39.976	13.673	17.580
济南裕兴化工总厂	16.353	18.665	21.039	20.560	23.142	11.568	13.306
四川绵阳剑南化工厂	7.560	9.650	12.842	15.060	18.810	1.587	2.920
河南振兴化工有限公司	4.915	10.986	14.052	14.239	16.243	1.928	1.966
内蒙古黄河铬盐公司	6.019	8.115	8.224	9.825	13.903	2.445	3.862
湖南长沙铬盐厂	7.621	6.607	10.751	12.559	12.013	6.169	5.662
新疆联达实业股份有限公司	4.671	4.572	7.180	9.548	10.284	5.380	5.832
河北铬盐化工有限公司	8.055	8.378	8.421	8.583	9.579	3.352	4.724
湖北黄石无机盐厂	8.521	9.878	10.049	10.001	9.535	3.928	3.452
甘肃民乐铬盐厂					7.854		
甘肃民乐化工厂					7.258		
酒泉祁源化工公司			3.108	6.127	7.049	2.050	2.655
其他	13.387	11.461	10.432	15.336	24.302	3.115	3.557
合计	98.103	109.382	128.877	150.748	199.948	55.195	65.516

(1) 根据我国铬盐生产现状,目前国内现有生产能力加上改扩建能力已超过国内铬盐消费的需要,不宜再布新点,老厂扩建也不应再走技术含量低的单纯扩大生产能力的老路。重点应放在改革生产工艺,改进装备及提高自动化程度。要重视引进国外先进技术,借鉴和吸纳国外先进铬盐生产经验,尽快改变我国铬盐生产的落后面貌。

(2) 加大铬盐生产环保治理力度,以利铬盐行业健康稳定的发展。铬盐行业生产厂点过多,装置规模小,生产工艺不先进,环境污染较为严重。散布在全国各地的铬盐厂家在生产过程中产生的“三废”对环境造成的污染危害一直受到各级环保部门的特别关注,已成为制约我国铬盐企业生存和发展的关键。铬盐环保问题,应视为企业生命线。铬盐发展应坚持“大型化、集中化、环保治理规范化”的方针。按照市场经济和国际工业发展的规律,通过竞争、兼并、联合,优化组合,优胜劣汰,逐渐达到国际认可并业已被经验证明了的规模经济,即 5 万吨/年规模厂,从根本上减少铬盐生产污染治理的难度,彻底解决威胁行业生存,阻碍行业发展的症结。

(3) 提高产品质量,增加产品品种,生产更多更好的适应国际市场和国民经济发展所需要的铬盐产品。

目前国内部分产品质量较好的企业已在制定和采用国际先进标准,质量已达到或接近国际先进水平。但国内厂际间的质量差距还较大,此外与国际优质产品相比,在物理形态上还存在较大差距。

国外大型铬盐厂的产品品种常常超出十种甚至数十种,有些品种还有多种规格。我国铬盐品种不过 20~30 种,其中多数为试剂,不包括铬颜料的工业品种不超过 10 种(重铬酸钠、铬酸酐、重铬酸钾、氧化铬绿、碱式硫酸铬、铬酸钠、硫酸铬钾及重铬酸铵等)。品种少限制了铬盐行业的深加工水平,降低了铬盐厂的效益,不仅阻碍了铬盐厂的自身发展,也不利于国民经济整体发展。铬盐厂在提高产品质量的同时,应进一步开发新品种,进行深加工,增加产品的技术含量,开发适应于国际市场的新规格新品种,提高单位铬的产值和利润,不断提高我国铬盐产品的市场竞争力。

(4) 尽快规范铬矿进口市场,由统一的代理商归口经营,减少中间环节,降低采购成

本，稳定矿源，保障供给。避免各自为战，盲目被动，受制于国外供矿者。作为质量较理想的国产藏矿，在交通条件得到改善，运输成本降至铬盐厂家可以接受的前提下，应加强管理，使国产铬矿资源得到合理的开发应用。

第三节 铬盐在国民经济中的作用

铬盐是无机盐主要品种之一，在国民经济各部门中用途极广，主要用于电镀、鞣革、印染、医药、颜料、催化剂、氧化剂、火柴及金属缓蚀剂等方面。据商业部门统计，铬盐与我国 10% 的商品品种有关。

铬盐行业的产品品种以重铬酸钠和铬酸酐为主，同时还生产少量的重铬酸钾、氧化铬绿、碱式硫酸铬及部分含铬颜料产品。

表 1-4~表 1-8 分别显示了近 10 年我国铬盐主要产品的产量、进出口、消费量和消费去向。

表 1-4 我国铬盐产品产量/(kt/a)

年度 产品	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
重铬酸钠	13.809	56.109	71.411	60.474	82.846	92.566	98.103	109.382	128.882	150.748
铬酸酐	5.965	19.401	20.627	23.586	24.423	30.727	34.558	39.193	47.963	55.394

表 1-5 我国铬盐进出口量 (据中国海关统计)/(kt/a)

年度 产品	进出口	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
重铬酸钠	进口	12.900	10.041	24.021	12.795	14.104	14.880	11.774	15.544	10.390	12.914
	出口	0.093	0.076	0.079	0.158	0.120	0.226	0.402	0.2785	0.716	2.764
铬酸酐	进口	1.714	1.237	6.838	1.532	3.147	0.732	1.095	1.333	0.889	1.199
	出口	3.074	1.459	7.838	2.106	1.793	0.775	1.863	2.807	3.708	5.959

表 1-6 我国铬盐近年消费量^①/(kt/a)

年度 产品	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
重铬酸钠	26.616	66.074	95.353	73.111	96.830	107.309	109.500	124.666	138.700	160.898
铬酸酐	4.605	19.179	19.627	23.012	25.777	30.784	33.790	37.719	45.144	50.634

① 消费量 = 生产量 + 进口量 - 出口量。

表 1-7 我国重铬酸钠消费比例/%

年度 产品	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
铬酸酐	38.3	42.9	45.3	53.3	52.0	50.0	50.4	49.6	54.9	54.6
鞣革	27.2	23.7	23.2	21.0	21.8	27.2	27.5	25.1	26.1	25.5
颜料	11.4	7.9	3.2	3.6	7.1	6.2	4.1	4.3	3.9	3.7
其他	23.1	25.5	28.3	22.1	19.1	16.6	18.0	21.0	15.1	16.2

表 1-8 我国铬酸酐消费比例/%

年度 产品	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
金属表面处理	81.7	85.5	84.9	81.0	83.7	74.3	70.6	69.6	68.1	67.6
三氧化二铬	4.9	3.7	6.3	10.0	9.6	18.1	23.1	24.0	25.5	26.0
化肥用催化剂	8.4	5.6	3.5	3.3	3.3	3.2	2.0	1.9	1.7	1.6
其他	5.0	5.2	5.3	5.7	3.4	4.4	4.3	4.5	4.7	4.8