

铬盐生产工艺

成思危 丁翼 杨春荣 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书较详尽地论述铬盐生产物理化学原理，生产工艺及设备等。此外，还介绍了“三废”治理及其它有关问题。基本上反映了铬盐生产方面的全貌。

本书可供从事铬盐生产、科研及设计的技术人员，和工人、干部使用，有关化工高等院校师生亦可参考。

本书第一、二、十章为成思危编写；第三、四、五、六、七、九章为丁翼编写；第八章及附录为杨春荣编写并负责校对。

铬 盐 生 产 工 艺

成思危 丁 翼 杨春荣 编著

责任编辑：骆文敏

封面设计：季玉芳

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本850×1168 1/32印张14 5/8插页1字数397千字

1988年11月北京第1版1988年11月北京第1次印刷

印数1—1,240

ISBN 7-5025-0125-8/TQ·87

定 价 5.40 元

序

铬盐工业是无机盐工业的一个主要分支，其主要产品有重铬酸钠、铬酸酐、重铬酸钾、碱式硫酸铬、重铬酸铵、氧化铬等，在电镀、制革、印染、医药、染料、合成橡胶、合成香料、催化剂、油脂精制等各方面有着广泛的用途，是国民经济中不可缺少的一门化工原料工业。

我国的铬盐工业是在五十年代依靠自力更生发展起来的，经过近三十年的努力，现已发展到八个工厂，总产量数万吨的规模，品种基本齐全，生产技术水平也有不少提高。但是，应当看到，在当前环境保护要求日益严格、能源及原材料供应日渐紧张的形势下，世界铬盐工业正面临着严峻的挑战。最近有一百多年历史的美国联合化学公司巴尔的摩铬盐厂的关闭就是一个警号。

为了帮助铬盐工业界的科技人员及工人同志们学习铬盐的生产技术，并使更多的人们对铬盐工业的概貌有所了解，我和杨春荣及丁翼两位同志自1980年开始用了近两年的业余时间编写了这本“铬盐生产工艺学”。由于我国的铬盐生产规模较小、技术较落后，因此我们在本书中主要是介绍了国外铬盐生产技术方面的情况，但也尽量总结了国内铬盐生产技术方面的一些经验。

由于本书脱稿较早，故书中未能反映近几年来国内外铬盐生产技术的进展，特别是在铬渣的治理及利用、焙烧及浸取工艺改进、后处理及铬酐生产设备改进、以及含铬废水处理等方面，只好有待于将来再版时补充了。

据我所知，本书是继苏联之后在世界上出版的第二本铬盐生产工艺学方面的专著，也是国内出版单系列无机盐产品生产工艺学方面的首次尝试。我们热切地期待着来自读者的批评意见及建议。

成思危

1987年8月于北京

目 录

序

第一章 绪 论

一、铬盐工业的发展简史.....	1
二、铬盐在国民经济中所占的地位.....	4
三、铬盐工业的国内外现状及其发展趋势.....	7
四、铬盐产品系列.....	11

第二章 铬铁矿

一、铬的资源.....	13
二、铬铁矿的矿物学及组份.....	14
三、铬尖晶石的晶格结构.....	16
四、铬铁矿的物理性质.....	20
五、铬铁矿的应用.....	21
六、铬铁矿的世界资源.....	21

第三章 铬酸钠

一、铬酸钠碱性液生产概述.....	23
(一) 概述.....	23
(二) 原料.....	23
(三) 铬酸钠碱性液的制法.....	25
(四) 铬酸钠碱性液的质量指标.....	28
(五) 铬酸钠碱性液的生产工艺指标.....	28
二、矿石原料的粉碎.....	29
(一) 概述.....	29
(二) 粉碎设备及粉碎流程.....	31
1. 粗碎设备 (31) 2. 中碎设备 (32) 3. 细磨设备 (32)	
(三) 影响矿石粉碎经济指标的因素.....	37
三、炉料的配制及混合.....	39

(一) 炉料计量装置	39						
1. 容积式计量装置 (39)	2. 重量式计量装置 (39)						
(二) 混合设备及混合流程	41						
(三) 计量准确度及混合均匀度	51						
(四) 影响均匀度的因素	52						
四、铬铁矿氧化焙烧	54						
(一) 铬铁矿氧化焙烧过程的物理化学原理	54						
(二) 铬酸盐熟料的物相组成	69						
(三) 铬铁矿氧化动力学及反应机理	70						
(四) 影响铬铁矿氧化焙烧的因素	75						
(五) 配料计算	86						
(六) 铬铁矿氧化焙烧的工艺过程	88						
(七) 回转窑工艺计算	95						
(八) 铬铁矿造粒焙烧	96						
(九) 立筒预热焙烧	100						
(十) 制造铬酸钠的新方法	102						
1. 低温氧化法 (102)	2. 熔盐法 (103)	3. 次氯酸钠法 (103)	4. 电解氧化法 (104)	5. 化学冶炼法 (104)	6. 铬酸钙两段焙烧法 (104)	7. 少钙焙烧法 (105)	8. 无钙焙烧法 (105)
五、铬酸钠熟料浸滤	109						
(一) 铬酸钠熟料浸滤的物理化学作用	109						
(二) 影响漫滤收率的因素	112						
(三) 浸滤工艺过程	115						
1. 假底浸取槽漫滤工艺 (116)	2. 单盘漫滤工艺(116)						
3. 多盘漫滤工艺 (120)							
(四) 其它漫滤工艺	123						
1. 湿磨漫滤 (123)	2. 钢槽车漫滤 (126)	3. 水淬旋流分离中性漫滤 (126)					
第四章 重铬酸钠							
一、重铬酸钠生产概述	127						
(一) 性质	127						

(二) 原料	127	
(三) 重铬酸钠的生产方法	128	
(四) 质量标准	130	
(五) 技术经济指标	131	
(六) 硫酸法生产重铬酸钠的工艺指标	132	
二、铬酸钠碱性液中和去铝	133	
(一) 铬酸钠碱性液中和去铝的物理化学原理	133	
(二) 中和去铝工艺过程	136	
(三) 影响中和去铝的因素	138	
(四) 中和器	141	
三、铬酸钠溶液蒸发及酸化	142	
(一) 铬酸钠转变为重铬酸钠的物理化学原理	142	
(二) 铬酸钠溶液蒸发及酸化工艺过程	145	
(三) 酸化工艺控制要点	147	
(四) 铬酸钠转变为重铬酸钠的其它方法	153	
1. 碳氮法 (153)	2. 氢氟酸法 (153)	3. 电解法(153)
4. 离子交换法 (154)	5. 氯气法 (154)	6. 盐酸
法 (154)		
(五) 铬酸钠蒸发器及酸化器	154	
1. 铬酸钠蒸发器 (154)	2. 酸化器 (161)	
四、重铬酸钠溶液蒸发及硫酸钠分离	161	
(一) 重铬酸钠与硫酸钠分离的原理	161	
(二) 重铬酸钠蒸发与硫酸钠分离的工艺过程	164	
(三) 酸性蒸发器及硫酸钠过滤器	169	
1. 夹套酸性蒸发器 (169)	2. 管外沸腾式蒸发器(169)	
3. 列管酸性蒸发器 (171)	4. 多效强制循环蒸发器	
(175)	5. 澄清器 (177)	
6. 硫酸钠过滤器 (177)		
五、重铬酸钠的结晶及脱水	180	
(一) 重铬酸钠结晶过程的物理化学原理	180	
(二) 重铬酸钠结晶及脱水工艺过程	182	
(三) 影响重铬酸钠结晶质量的因素	185	
(四) 结晶器及离心机	194	

(五) 重铬酸钠的干燥及造粒	196
六、硫酸氢钠法生产重铬酸钠	197
(一) 概述	197
(二) 化学沉淀法	200
1. 化学沉淀法的物理化学原理 (200) 2. 化学沉淀法 的工艺过程 (200)	
(三) 电解氧化法	203
1. 三价铬电解氧化原理 (203) 2. 工艺过程 (204) 3. 电解槽 (205) 4. 影响三价铬电解氧化的因素 (205)	
七、碳化法生产重铬酸钠	208
(一) 概述	208
(二) 铬酸钠转变成重铬酸钠的原理	209
(三) 影响碳化率的因素	211
(四) 铬酸钠碳化的工艺过程	214
(五) 碳化设备	219
(六) 碳化法在铬盐生产中的其它应用	221
1. 红土制重铬酸钠 (221) 2. 钾碱制重铬酸钾 (222)	
第五章 铬酸酐	
一、概述	224
二、铬酸酐的生产方法	226
(一) 重铬酸钠熔融法	226
(二) 硫酸分解铬酸钙法	227
(三) 硝酸分解铬酸钠或重铬酸钠法	227
(四) 氟硅酸法	228
(五) 重铬酸钙水解法	228
(六) 氧化法	228
(七) 电解法	229
(八) 离子交换法	231
(九) 催化氧化法	231
三、重铬酸钠熔融法制造铬酸酐的生产过程	231
四、影响铬酸酐生产的工艺因素	236

五、连续法制造铬酸酐	245	
六、铬酸酐收率及分解率的近似计算法	250	
七、熔融法制铬酸酐的设备	251	
(一) 反应锅	251	
(二) 铬酸酐结片机	254	
(三) 氯气吸收装置	257	
第六章 氯化铬		
一、概述	259	
二、氧化铬的主要工业生产方法	259	
(一) 硫磺还原焙烧法	259	
(二) 热分解铬酸酐法	263	
(三) 硫磺湿法还原法	265	
(四) 硫化钠湿法还原法	271	
三、制造氧化铬的其它方法	274	
(一) 还原剂高温还原重铬酸盐	274	
(二) 还原剂高温还原铬酸钠	274	
(三) 热分解法	276	
(四) 还原剂还原铬酸钠溶液	276	
(五) 甲醛还原重铬酸钠	277	
(六) 三价铬盐沉淀氢氧化铬	277	
(七) 三价铬盐热分解	277	
(八) 三价铬盐制氧化铬	278	
(九) 氯化法	278	
(十) 电解法	278	
四、铬翠绿	279	
(一) 概述	279	
(二) 生产过程	279	
第七章 其它六价铬盐		
一、重铬酸钾	282	
(一) 概述	282	
(二) 重铬酸钾的制造方法	283	
1. 复分解法 (283)	2. 碳酸钾碳化法 (283)	3. 碳酸

钾硫酸法 (283) 4. 苛性钾碳化法 (283) 5. 霞石焙烧法 (283)	
(三) 复分解法重铬酸钾生产过程	287
(四) 重铬酸钾生产过程中的四元对盐体系	294
(五) 重铬酸钾复分解反应系统的控制分析	299
二、重铬酸铵	302
(一) 概述	302
(二) 制造重铬酸铵的物理化学原理	302
(三) 重铬酸铵的生产过程	304
三、铬酸钠	308
(一) 概述	308
(二) 生产过程	309
四、铬酸钾	312
(一) 概述	312
(二) 生产方法	313
1. 中和法 (313) 2. 钾碱焙烧法 (313) 3. 复分解法 (313) 4. 分解法 (314)	
五、铬酸铵	314
(一) 概述	314
(二) 生产方法	315
1. 中和法 (315) 2. 复分解法 (315) 3. 石灰焙烧法 (315)	
六、铬黄	315
(一) 铅铬黄	315
(二) 锌铬黄	319
(三) 镍铬黄	320
第八章 三价铬化合物	
一、硫酸铬	323
(一) 性质和用途	323
(二) 生产方法	325
二、碱式硫酸铬	327
(一) 性质和用途	327

(二) 生产方法.....	328
1. 主要工业制法 (328) 2. 蔗糖法生产碱式硫酸铬 的原理及工艺过程 (330) 3. 蔗糖还原法的配料计算 (334)	
三、 铬矾.....	337
(一) 性质和用途.....	337
(二) 铬矾的工业制法.....	342
1. 蔗糖还原法生产铬钾矾 (342) 2. 铬钠矾的制备 (345) 3. 铬矾的其它制法 (345)	
四、 三价铬的卤化物.....	348
(一) 氯化铬.....	348
1. 性质和用途 (348) 2. 氯化铬的制备 (351) 3. 二 价铬的氯化物 (353)	
(二) 三价铬的其它卤化物.....	354
1. 氟化铬 (354) 2. 溴化铬 (356) 3. 氟铬酸钾 (357) 4. 三[乙(撑)二胺]溴化铬 (358)	
五、 其它的三价铬化合物.....	359
(一) 亚硫酸氢铬.....	359
(二) 硼酸铬.....	359
(三) 碳酸铬.....	359
(四) 硝酸铬.....	360
(五) 磷酸铬.....	363
(六) 氰化铬.....	364
(七) 硫氰酸铬.....	365
(八) 钨酸铬.....	365
六、 亚铬酸盐.....	365
(一) 亚铬盐钴.....	367
(二) 亚铬酸铜.....	367
(三) 亚铬酸镁.....	368
(四) 亚铬酸钙.....	369
(五) 亚铬酸钾.....	369
(六) 亚铬酸铁.....	369

(七) 亚铬酸钠	370
(八) 亚铬酸锌	370
七、三价铬的有机酸盐类	370
(一) 醋酸铬	370
(二) 乙酰丙酮酸铬	371
(三) 苯甲酸铬	371
(四) 柠檬酸铬	371
(五) 甲酸铬	371
(六) 八羟基喹啉酸铬	371
(七) 乳酸铬	372
(八) 环烷酸铬	372
(九) 油酸铬	372
(十) 草酸铬	372
(十一) 硬脂酸铬	372
八、二氧化铬	372
第九章 铬盐生产中的安全技术及劳动保护	
一、概述	374
二、铬对人体的毒害作用	376
三、铬中毒的预防	383
(一) 环境管理	383
(二) 个人防护	387
(三) 药物防护	387
第十章 铬盐生产中的三废处理及利用	
一、铬渣的处理	390
(一) 铬渣湿法解毒	390
1. 还原反应基本原理 (391) 2. 解毒工艺条件的选择 (391) 3. 解毒工艺过程 (394) 4. 解毒铬渣的利用 (396)	390
(二) 铬渣干法解毒	397
1. 干法还原六价铬的基本原理 (397) 2. 工艺过程及 工艺条件 (397)	397
(三) 铬渣制青砖	398
1. 基本原理 (398) 2. 工艺过程 (399) 3. 影响铬渣	398

青砖强度的因素 (399)	4. 铬渣青砖的强度、除毒效果及物相分析 (401)
(四) 铬渣制钙镁磷肥 402
1. 铬渣制钙镁磷肥的原理 (402)	2. 铬渣制钙镁磷肥的工艺过程 (403)
3. 铬渣钙镁磷肥的除毒效果及肥效 (405)	
(五) 铬渣作玻璃着色剂 405
(六) 铬渣制铸石 406
二、含铬废水的处理 406
(一) 硫酸亚铁法 407
1. 硫酸亚铁法的基本原理 (407)	2. 工艺过程 (407)
(二) 离子交换法 408
1. 概述 (408)	2. D231强碱性阴离子交换树脂处理含铬废水 (409)
3. 710-B弱碱性阴离子交换树脂处理含铬废水 (414)	
(三) 活性炭法 416
1. 概述 (416)	2. 活性炭对六价铬的吸附作用 (416)
3. 活性炭对三价铬的吸附作用 (416)	4. 活性炭对六价铬的还原作用 (417)
5. 活性炭对吸附铬的脱吸作用 (418)	
附录 421
主要参考文献 453

第一章 绪 论

一、铬盐工业的发展简史

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。后来在铬铁矿与钾碱的混合物内加入石灰，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。

至十九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，逐步经旋盘式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，填充料也从单一的石灰，发展成白云石填充料或返回铬渣的复合填充料。

解放前我国铬盐产品全部依靠进口。解放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及越南矿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。从此铬盐生产在全国各地迅速发展起来。

1966年上海研究了碳化法生产重铬酸钠的工艺路线，并于1968年投入工业生产。

经过二十多年的努力，我国铬盐工业取得了较大的发展，现全国已有二十余个生产厂，生产能力重铬酸钠近4万吨/年，铬酸酐超过1.5万吨/年。

但是，与国外先进水平相比，我国铬盐生产技术还是相当落后的，其突出表现是“三废”污染比较严重。

为了治理“三废”，发展铬盐生产，于1976年初组织了以治理“三废”为中心的铬酸酐生产技术改进攻关，并取得一定成效。对于技术上比较成熟，经济上基本合理的单项技术已推广应用。如：

1. 低压吸引式气力混料装置

操作基本上实现了连续化及密闭化，厂房内部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，可以满足焙烧工序的要求。

2. 浸滤工艺改革

采用熟料先行冷却，破碎后再经单盘浸滤工艺，可以消除含铬蒸汽的污染，废水可循环套用，改善了劳动条件并减轻了劳动强度，铬渣中水溶性六价铬含量由0.35~0.8%降至0.15%左右，不仅提高了收率，且为铬渣的进一步处理及利用创造了有利条件。

在单盘试验的基础上，又完成了倾复盘式真空气过滤机连续浸滤的中间试验，铬渣中水溶性六价铬含量可达到0.15%。

3. 蒸发工艺改革

采用列文蒸发器进行连续蒸发重铬酸钠溶液，基本上解决了芒硝结壁问题，与夹套蒸发器相比，传热系数由300千卡/米²·小时·℃提高至1200千卡/米²·小时·℃以上，平均蒸发强度由36.5公斤/米²·小时提高至70公斤/米²·小时以上，且减少了占地面积，节约了搅拌动力。

4. 铬渣无毒化处理

采用硫化钠湿法还原处理铬渣的工艺，在还原前先用碱液处理铬渣，可回收其中的部份水溶性及酸溶性六价铬。

5. 含铬硫酸氢钠的返回利用

提出了两种方法，将硫酸氢钠返回至重铬酸钠生产的中和酸化工序中加以利用。一种为中和沉淀法；另一种为电解法。上述两种方法不仅可使废水中的含铬量大大降低，且可降低铬酸酐的生产成本。

6. 含铬废水处理

已成功采用了离子交换法、活性炭还原法及硫酸亚铁-石灰法等废水处理方法，处理后废水中的六价铬含量都低于国家标准。

由于上述技术的采用，为实现铬盐生产的大型化、集中化创造了技术条件。

近年来我国铬盐产量增长情况如下所示：

年份	重铬酸钠，万吨	铬酸酐，万吨
1976	1.749	0.615
1977	1.964	0.703
1978	2.283	0.798
1979	2.382	0.885
1980	2.818	1.089
1981	2.877	1.008

产品品种共有七种：重铬酸钠、铬酸酐、重铬酸钾、重铬酸铵、碱式硫酸铬、氧化铬及硫酸铬钾。其中以重铬酸钠及铬酸酐为主要品种。

我国铬盐产品各品种所占比例（以重铬酸钠总产量为100%计）：

商品重铬酸钠	25~28%
铬酸酐	56~61%
碱式硫酸铬	6~7%
重铬酸钾	5~6%
其它铬盐产品	1~2%

我国铬盐生产所需的铬铁矿主要靠阿尔巴尼亚、菲律宾、土耳其等国进口，品位一般为36~53%。国内铬矿资源主要分布在新疆、西藏、青海、内蒙等地，因品位较低或运输困难，尚未充分开

发利用。

二、铬盐在国民经济中所占的地位

铬盐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、有机合成氧化剂、火柴及金属缓蚀等方面。据商业部门统计，铬盐产品与我国10%的商品品种有关，仅上海一地应用铬盐产品的工厂就有600余家。

1980~1982年我国铬盐产品消费比例为（据二十一省、市不完全统计）：

重铬酸钠（不包括制其它铬盐产品的中间品）

铬黄颜料	32~36%
印染	15~16%
鞣革	35~37%
金属钝化	0.5~1.5%
铁铬木质素磷酸盐	8~11%
医药	2.1~2.9%
试剂	1.2~1.4%
铬酸酐	
电镀	83~90%
铬黄颜料	0.2~0.4%
催化剂	10~17%
氧化铬	0.8~1.3%
试剂	0.5~1.3%
医药	0.8~0.9%

铬盐产品的具体用途及作用：

1. 镀铬

镀铬的应用范围极广，主要用于仪器、机器、机床及日用五金等方面。镀铬的作用有以下几个方面：

防止金属制品腐蚀及装饰 由于铬在大气中生成的钝化膜在潮湿的大气中十分稳定，可经受硫化氢、硝酸、稀硫酸及碱的作用。由于铬对光线有较强的反射能力，因此镀铬层具有天蓝色光泽，使金属制品的外观美丽而精致。

作为保护及装饰性镀铬时，铬层厚度为1~1.5微米，并要求沉积具有光泽的复盖层。

增加金属的耐磨性 铬的硬度很高，达1000~1100公斤/毫米²，

时
可用来提高各种切削工具的耐磨性，此时铬层厚度为0.1~0.2毫米。为增加内燃机的胀圈及轴颈等零件的耐磨性，可在零件上复盖厚度为0.2~0.8毫米的多孔性镀铬层。当铬层经阳极浸蚀后，可在表面形成较深的网纹，起着使润滑油良好分布的作用。

增高金属的耐热性 铬在400~450℃形成密致的氧化膜，可保持钢制品在800~900℃的温度下操作。

2. 鞍革

动物生皮干时坚硬，遇水易腐，必须用鞣革剂使与蛋白质结合，才可制成柔软丰满，有延展性，不易吸湿及经久耐用的皮革。铬盐是最常用的鞣革剂，例如用于鞣制皮鞋面帮皮、小牛皮、山羊皮、小山羊皮及绵羊皮等。

商品铬鞣革，其中含氧化铬量为3.5~6%。

纯铬鞣与植鞣成革的主要物理性质对比如下：

物理性质	纯铬鞣	植鞣
抗张强度，公斤/厘米 ²	250.0	169.4
撕裂强度，公斤/厘米厚	49.0	22.2
断裂伸张率，%	68.7	31.5
静态吸水率（2小时），%	46.3	114.9
动态吸水率（2小时），%	51.8	78.2
透水汽性，毫克/厘米 ² .小时	11.5	8.5
压缩率（11.6公斤/厘米 ² ），%	19.8	15.6
弹性率（11.6公斤/厘米 ² ），%	70.6	44.3
收缩温度，℃	111.9	81.3

3. 印染

三价铬与六价铬均具有与羊毛中某些有机基团结合的特性。多种铬盐在纺织印染工业中被用作媒染剂及氧化剂。例如：用酸性媒染染料印染毛织品及尼龙时作为媒染剂；用还原染料及靛系染料印染毛织品时用作氧化剂；也可直接作为织物的铬酸盐颜料；棉织品用直接染料及某些硫化染料印染后，铬酸盐作为后处理剂，以增强染色牢度；用作苯胺里的氧化剂；作为毛织品的去色剂；某些铬盐可防止棉织品在印染过程中形成色淀及作为印染棉、丝及尼龙等印染胶的阻凝剂等。