

关于铬矿有钙、少钙、低钙、无钙焙烧的区别

纪 柱

众所周知，铬矿碱性氧化焙烧需使用填料。

铬酸钠生成反应都是在铬尖晶石表面发生的。在 1000 ℃ 左右的高温下，碳酸钠已经熔融，并与先期生成的少量铬酸钠形成 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 二元熔液，这种熔液还可进一步将铬矿其他成分溶于其中，在铬尖晶石表面形成复合多组分 $\text{Na}-\text{Cr}-\text{C}-\text{Si}-\text{Al}-\text{Fe}-\text{Mg}-\text{O}$ 液膜。无论是有钙焙烧还是无钙焙烧，机理研究均证实反应的控制步骤是扩散，即 O_2 到达界面和 CO_2 离开界面是反应速度的最慢一步，是决定铬酸钠生成速度的关键一步。其原因是液膜的存在（及熔液灌进铬尖晶石孔隙）阻碍了 O_2 进入到反应界面，也不利于 CO_2 穿过反应界面离开体系。

填料又称熔盐稀释剂或液膜分散剂，其作用是减少炉料中熔液的相对体积，使覆盖在铬尖晶石表面的液膜减薄，增大 O_2 和 CO_2 的扩散速度。由于熔液相对体积减小，还可避免炉料严重烧结和结圈，保证回转窑正常运行。根据填料的种类及用量可分为有钙、少钙、低钙、无钙焙烧四种。

(-)有钙焙烧法

西方国家称为 lime-based roasting process，独联体国家叫做 dolomite roasting process（直译为白云石焙烧工艺），填料以氧化钙为主体，包括白云石、石灰石、生石灰和熟石灰。其作用有二：同矿中杂质 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 反应形成铁铝酸钙 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、硅酸钙 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，避免它们形成钠盐以降低碱耗；生成的钙化合物熔点均高于反应温度，具有熔盐稀释剂作用。

上世纪五十年代我国开始铬盐生产后，一直沿用苏联的有钙焙烧配方（称为乌拉尔 1958 方程式，参见苏联出版的“铬盐工艺学”），100kg 铬矿加入的 CaO kg 数由下面四式之一计算，式中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 分别为 100kg 铬矿中该氧化物的 kg 数。

$$\text{CaO kg} = 1.88\text{SiO}_2 + 0.91\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.82\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.31\text{Cr}_2\text{O}_3 \quad (1)$$

$$\text{CaO kg} = 1.88\text{SiO}_2 + 0.91\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.82\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.26\text{Cr}_2\text{O}_3 \quad (2)$$

$$\text{CaO kg} = 1.88\text{SiO}_2 + 1.10\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.70\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.31\text{Cr}_2\text{O}_3 \quad (3)$$

$$\text{CaO kg} = 1.88\text{SiO}_2 + 1.10\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.70\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.26\text{Cr}_2\text{O}_3 \quad (4)$$

式 1、3 的 CaO 来自石灰石，但式 1 是铬矿中摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 > 1$ 时的配钙量，式 3 是摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$ 时的配钙量。式 2、4 的 CaO 来自白云石，式 2 是铬矿中摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 > 1$ 时的配钙量，式 4 是摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$ 时的配钙量。

各式前三项系数的理论依据如上所述，是依 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 算得（多余的 Al_2O_3 或 Fe_2O_3 则生成 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ）。第四项则是经验值，这是由于当初苏联有钙焙烧配料时不用或很少用返渣，若品位较高铬矿按前三项加入 CaO 时，熟料中熔液量超过 30%，将出现结圈，故需增大钙量；而实验证明，如果以各式前三项之和为理论量，再增加 CaO 量，则增加的 CaO 量与 Cr_2O_3 之重量比为 0.31（用石灰石）或 0.26（用白云石）时氧化率最大。

利用三种铬矿计算得到的配 CaO 量见下表：

铬矿来源	矿中含量 重 %				100kg 矿配 CaO kg
	Cr_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	
西藏	49.66	7.49	8.22	14.67	48.78
印度	49.31	6.38	9.79	15.29	48.75
南非	46.0	0.98	15.0	29.3	53.11

(二) 无钙焙烧法

西方国家称为 lime-free roasting process，独联体国家叫做 dolomite-free roasting process（直译为无白云石焙烧工艺）。其填料为本流程返渣，不再使用任何钙质填料，由铬矿带来的微量钙无论对主反应亦或副反应均无明显影响。海明斯的英国厂和美国德州厂、南非、土耳其、日本等国铬盐厂及中国民乐县化工厂均用此法。

(三) 低钙焙烧法

西方国家称为 low-lime roasting process。迄今使用低钙焙烧工艺的只有美国卡斯特尔海恩铬盐厂（最早为美国大祥公司所有，后被美国西方化学公司收购，2002 年底又被英国海明斯公司兼并）。其填料主要是本流程返渣（粗渣），但配料时加入铬矿重量 1/26 的氧化钙，即不到前述各式所需 CaO 量的十分之一。此低量钙的作用虽难免同 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 化合形成耐高温的钙盐，但主要是将南非矿含量较多的 V_2O_5 焙烧成为水不溶的钒酸钙 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ ，并在浸取时留在渣中（参见“铬盐技术通讯”总 32 期）。

四少钙焙烧法

国外无此称呼。作者在 1981 年铬盐顾问组会议上介绍铬盐新工艺中美国大祥公司专利时，最先提出“少钙焙烧”一词，随后在“铬盐技术通讯”发表继续用此词（参见 1982 年总 6 期 P15，当年尚不清楚美国卡斯特尔海恩铬盐厂业已用此法于 1972 年投产），以便与纯粹的无钙焙烧和有钙焙烧相区别。后来，长沙矿冶研究院与重庆民丰合成进行造粒焙烧工艺中试时，使用了词汇“少钙焙烧”，济南裕兴化工厂新窑投产后也使用“少钙焙烧”（两者均参考日本技术，用熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 同铬矿、纯碱混合造粒）。民丰后来引进美国阿莱德的两步焙烧工艺时，继续使用少钙焙烧一词（用生石灰 CaO 为钙质填料，采用两段焙烧）。

实际上，民丰和裕兴的工艺按其加钙的目的，都是同 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 化合成相应的钙盐，仍属有钙焙烧，只是略去了上述各式的第四项，大约是按式 1~4 配钙量的 70%。如上所述，卡斯特尔海恩铬盐厂 CaO 的作用是固定钒，其量为铬矿的 3.8% (1/26)，而南非矿按式 3 算得的 CaO 量是铬矿的 53%（见上表），3.8% 仅仅是 53% 的 1/14。由此可见，两者用钙量有本质差别。

为了正确理解有钙、少钙、低钙、无钙焙烧法，作者提出以下建议：

1. 将卡斯特尔海恩铬盐厂与民丰和裕兴的工艺严格区别。考虑国内已接受了民丰和裕兴的工艺为少钙焙烧法的称呼，故今后可继续称其为少钙焙烧工艺，但卡斯特尔海恩铬盐厂的工艺如上所述宜改称低钙焙烧法。

2. 在译为英文时，少钙焙烧宜用 less-lime roasting process, less 有较少的含义，不同于 few 和 little（少许、很少）。低钙焙烧则使用国外文

献已出现过的 low-lime roasting process .

3. 由于有钙焙烧和少钙焙烧的本质相同, 除了少钙焙烧法渣量略低外, 其他有钙焙烧工艺的缺点两者相同 (如铬渣含水溶及酸溶六价铬均高, 治理费用高, 且含有致癌物铬酸钙)。铬盐行业在考虑长远规划和技术进步时, 应同等考虑。

4. 但是, 少钙焙烧与有钙焙烧相比, 由于其钙质填料不用白云石, 只用生石灰或熟石灰, 没有白云石带来的氧化镁, 故排渣量较有钙焙烧法低约 0.4~0.5t/t 红矾钠, 有的厂净排渣已降到了 1.3t/t 红矾钠。因此, 在没有能力实现无钙焙烧改造之前, 可以逐步取消白云石, 改用石灰石并增大返渣量进行配料, 也能够收到明显降低排渣量的效果。天津同生化工厂上世纪八十年代曾有多年只用石灰石、不加白云石, 增加 (已彻底风化细碎的) 返渣量, 不仅排渣量明显减少, 转化率也超过 90%、有的甚至超过 95%, 作者曾不止一次到现场亲自取样化验证实。

5. 无钙焙烧和低钙焙烧的本质相同。但是, 卡斯特尔海恩铬盐厂的低钙焙烧工艺有明显缺点, 首先, 原来是想通过加入铬矿量 3.8% 的 CaO 以固定钒, 但根据美国西方化学公司后来公布的几件脱钒专利, 仅靠焙烧时加入低量钙, 只能部分除去钒, 还必须对浓红矾钠溶液或母液用羟氧化铬 CrOOH 进行吸附脱钒。其次, 低量钙也会生成铬酸钙及其他水不溶钙化合物, 导致卡斯特尔海恩铬盐厂排出的细渣含六价铬以 CrO_4^{2-} 计为 0.75% (以 Cr_2O_3 计为 0.49%), 无疑将增大其危害性和增加治理费用。