

我国铬盐生产状况及发展建议

云南陆良化工实业有限公司 丁 冀

TQ 136.11

摘要: 简要介绍我国铬盐生产的发展过程 工艺状况及铬渣治理状况, 对铬盐生产提出了发展建议。

铬盐是无机盐主要品种之一。主要用于金属电镀、鞣革及铬黄颜料, 也用于制催化剂、木材防腐剂及用作媒染剂、氧化剂、陶瓷、搪瓷着色剂等。

目前, 我国有20余个铬盐生产厂点, 重铬酸钠总生产能力为156kt/a, 1999年总产量为128.831kt。当前国内铬盐生产存在的问题是: 规模小, 厂点分散, 工艺及装备水平较落后且三废污染比较严重, 已阻碍了铬盐生产的进一步发展。本文结合国内外生产发展状况, 提出发展建议。

1 国内铬盐生产状况

1.1 我国铬盐生产的发展过程及现状

我国铬盐生产起步较晚, 1958年上海、天津及济南开始用反射炉土法生产重铬酸钠。1961年上海及天津改用回转窑焙烧铬矿, 1963年上海浦江化工厂采用真空蒸发及真空结晶等设备, 初步实现了机械化、密闭化生产。70年代上海浦江化工采用硫酸法生产重铬酸钠。70年代末至80年代初化工部组织了以治理污染为主的全国攻关会战, 取得多项成果, 硫酸氢钠法及连续蒸发设备等普遍采用, 生产规模有所扩大。90年代济南裕兴化工总厂开发了有钙焙烧工艺; 重庆农化东风厂引进了美国阿莱德公司的有钙焙烧及连续生产铬酸酐等技术, 使我国的铬盐生产上了一个台阶。

经过40余年的努力, 我国铬盐生产取得较大发展, 生产比较正常, 除1989、1990年出现负增长外, 其余年份的产量均有较大幅度增长。各主要厂产量列于表1。

生产厂家	产量: $t \cdot a^{-1}$					
	1994	1995	1996	1997	1998	1999
重庆农化东风厂	13579	14704	17370	21001	21970	22773
济南裕兴化工总厂	8724	12945	15345	16353	18665	21039
义马振兴化工有限公司	1384	3179	2089	4915	10486	14050
绵阳剑南化工厂			6343	7560	9650	12842
湖南长沙铬盐厂	7219	8500	7687	7621	6637	10751
湖北黄石无机盐厂	4229	6567	8007	8521	9878	10049
河北铬盐厂	532	7253	7359	8055	8378	8421
内蒙古黄河皮革化工总厂	3153	3858	4135	6019	8115	8224
新疆联达实业股份有限公司	3968	4834	5081	4671	4572	7180
甘肃民乐铬盐厂		934	1968	2485	3310	3581
云南陆良化工实业有限公司	581	2000	2373	2587	3078	3266
甘肃酒泉祁源化工有限公司	1064	2880	3328			
青海星火铬盐厂	1848	2657		547		2529
甘肃白银铬盐厂	1021	1647	1664	1671	1370	1055
总计/ $kt \cdot a^{-1}$	66.5	84.8	93.0	98.1	109.3	128.891

我国重铬酸钠产量多年不能满足消费需要,近年来每年需进口1万余吨。

1.2 我国重铬酸钠生产的工艺状况

1.2.1 铬矿焙烧工艺

我国是铬矿进口国,目前使用的铬矿品种为:国产西藏矿及进口越南矿、印度矿等。

焙烧工艺除重庆农化公司东风厂为石灰—返渣填充料有钙粉料焙烧，济南裕兴化工总厂采用消石灰—返渣造粒焙烧外，其他厂均为白云石—石灰—返渣复合填充料有钙粉料焙烧工艺。

有钙焙烧工艺需在炉料中配加大量钙质填充料，使排渣量增大。无钙焙烧工艺无上述缺点。有钙焙烧与无钙焙烧技术经济指标对比列于表2。

表2 有钙焙烧与无钙焙技术经济指标

项目		我 国 有钙焙烧	日本有钙 造粒焙烧	美国无钙 粉料焙烧
炉 料 配 比	铬铁矿	100	7	26
	纯 碱	60~75	10~12	23
	液碱(60%)	—	5.8~6	—
	白云石	60~145	—	—
	石灰石	0~62	11.5~20(消石灰)	1(石灰)
	返 渣	70~250	30~35	50
技 术 经 济 指 标	矿耗(Cr_2O_3 50%) $t \cdot t^{-1}$	1.25~1.35	1.125	1.14
	排渣量/ $t \cdot t^{-1}$	2.5~3	<2	0.83
	渣中酸溶六价铬 (Cr_2O_3 计)%	0.5~1		0
	生料总铬(Cr_2O_3 计)%	9~12	>14	>18
	矿利用率/%	74~80	89	88

我国的无钙焙烧工艺尚处于试验研究阶段，80年代初天津化工研究院等以合成铁酸镁代替石灰质填充料焙烧铬矿；90年代又作了促进添加剂造粒试验，矿耗(Cr_2O_3 50%)为1.2t/t，排渣量为0.8t/t，效果较好。

1.2 酸化工艺

重铬酸钠酸化工艺一般为硫酸法及硫酸氢钠法。硫酸氢钠法于80年代起

由长沙铬盐厂等采用。该法用铬酸酐生产过程排出的硫酸氢钠废渣作酸化剂，可解决铬酸酐生产的废渣污染问题，并可综合利用渣中的硫酸及六价铬化合物。每吨铬酸酐产品可回收硫酸400kg及重铬酸钠40kg，具有较好环境效益及经济效益。

70年代上海浦江化工厂曾用碳化法生产重铬酸钠，装置规模为2500t/a。碳化压力为1.2MPa，碳化率可达90%以上。后因残留铬酸钠的分离等原因，而改为碳化—硫酸两段法。两段法碳化压力为0.6~0.8MPa，碳化率为70~75%；然后用硫酸调整酸化率至100%~102%。碳化法与硫酸法技术经济指标见表3。

表3 碳化法与硫酸法的技术经济指标

技术经济指标	硫酸法	碳化法	两段法
硫酸单耗/kg·t ⁻¹	420~480	0	250~300
纯碱单耗/kg·t ⁻¹	900~950	~450	700~750
碳化率/%	100~102 (酸化率)	~95	70~75

1.2.3 产品质量

重铬酸钠商品一般为2水物结晶。2水物经干燥脱除游离水分后，可改善结晶的吸湿性及结块性。我国的重铬酸钠商品以国内自用为主，不进行干燥；美国及日本等国家均为干燥产品。俄罗斯及美国除2水物外，尚生产无水重铬酸钠。重铬酸钠产品质量见表4。

表4 重铬酸钠产品质量

项目	中国		美国		日本		俄罗斯 (无水物)
	优级品	一级品	国标	企业	国标	德山厂	
含量/% (Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O)	99.3	98.3	99.7	100.5	99.5	99.5	112
硫酸盐 (SO ₄ ²⁻)/%≤	0.20	0.30	0.10	0.05	0.20	0.15	0.10
氯化物 (Cl ⁻)/%≤	0.10	0.10	0.06	0.02	0.10	0.10	0.20

2 铬渣治理

我国先后研究成功的铬渣治理方法约有20种，其中铬渣代石灰用于炼铁等10种方法已被采用，经工业化考验，证实为行之有效的办法。现简介主要方法。

2.1 铬渣干法解毒

铬渣与煤屑混和后于800℃还原焙烧，经水淬骤冷，解毒渣 Cr^{6+} 降至 8×10^{-6} ，可堆存或利用。

2.2 铬渣作水泥混合料

10%左右干法解毒渣掺于水泥混合料中，水泥成品含 $\text{MgO} < 3\%$ ，符合规定要求。该法耗渣量较大，适用于水泥原料中镁含量较低的地区。

2.3 铬渣作水泥生料

5%以下的铬渣混于水泥生料中，在高温下六价铬可发生分解及还原。该法耗渣量较大，且铬渣可起熔剂作用，降低水泥的烧成温度。

2.4 铬渣代石灰作熔剂用于炼铁

铬渣、铁精粉、消石灰及煤屑等按比例混合，烧结后用高炉冶炼。该法渣处理量大，六价铬还原彻底，对生铁质量基本无影响。

2.5 铬—硫两渣炼含铬生铁

铬渣、硫渣、返渣及焦屑等按比例加水混合，烧结并破碎后于高炉冶炼，得含 $\text{Cr} 10\% \sim 12\%$ 的含铬生铁。该法渣处理量大，解毒彻底，铬回收率达80%以上，资源化程度较高。

2.6 铬渣制普通粘土砖

5%铬渣与粘土混和，成型并凉干，于隧道窑煅烧。成品砖强度为100~150号。必须用自然消解渣，制品残留 Cr^{6+} 低于 5×10^{-6} 。

2.7 铬渣作绿色玻璃瓶着色剂

玻璃料中加3%~5%铬渣，可制翠绿色玻璃瓶。该法可节约铬矿，且铬渣可起熔剂作用，缩短熔料时间，六价铬解毒彻底，为国内普遍采用的方法。

2.8 铬渣制钙镁磷肥

铬渣成球后代蛇纹石与磷矿、硅石、煤屑混合，于高炉熔融，经水淬骤冷及粉碎制得钙镁磷肥。该法耗渣量大，解毒彻底，但装置投资较大。

2.9 铬渣制铸石

在铸石生产中用铬渣代铬矿作为岩浆结晶促进剂。该法解毒彻底，可节约铬矿，但产品用量有限，投资费用较大。

2.10 旋风炉处理铬渣

铬渣作熔剂与煤粉以1:4比例混和，于发电厂旋风炉中燃烧，熔渣经水淬，解毒渣可安全堆存，也可用作水泥混合料。该法可结合热电综合利用煤渣与铬渣，但投资较大。

除上述方法外，增投入工业化生产的尚有：铬渣湿法解毒及铬渣制青砖等方法，后因存在某些缺点而停产。

此外，研究成功且通过鉴定的方法有：铬渣作人造骨料、铬渣用水泥固封、制彩色水泥、作水泥砂浆料、制矿渣绵、制蒸养砖及提取氧化镁等。这些方法因多种原因未实现工业生产。

除上述治理利用方法外，建造防渗渣池或围堰安全堆存铬渣，对保护环境及水源起一定作用，具有现实意义。

3 发展铬盐生产的建议

针对国内铬盐生产现状、缩小与国际差距，我国铬盐发展必须坚持“大型化、集中化、环保治理规范化”的方针。按照原化工部规划发展设“目前全国铬盐生产能力，已可满足消费需要，不再布新点，老厂扩建也不能走没有技术含量的单纯扩大产量的老路。今后发展重点应放在改革生产工艺、提高装备水平及加强三废治理等方面，使铬盐生产走上一个新台阶”。现就铬盐生产发展提出如下建议：

3.1 焙烧工艺

无钙焙烧可大幅度减少渣量，从根本上解决铬渣污染问题，应尽快加速工业化进程。为做好这项工作应对以下问题引起注意：

(1)无钙焙烧由于不加钙质填充料，因此对铬铁矿的含硅量提出较高要

求。我国是铬矿进口国，近年来西藏矿产量虽有增长，但仍难满足国内需要，至今铬盐生产仍是国产矿与进口矿并用。矿源不固定，铬矿含硅量不易控制。今后采用无钙焙烧工艺，应对铬矿含硅量问题加以重视。

(2)重铬酸钠产品的质量在很大程度上决定于料液中的含硅量，当结晶液含 SiO_2 超过 1.5g/L 时，就难以制得合格产品。考虑产品质量问题，无钙焙烧工艺若用中高含硅量铬铁矿时，必须采取脱硅措施。

(3)无钙焙烧与钙的关系。铬铁矿一般含 CaO 为 $0.5\% \sim 2.7\%$ ，因此绝对无钙的无钙焙烧是不可能的。俄罗斯的铬矿含 SiO_2 量很低， $\text{SiO}_2 < 4\%$ ，因此无钙焙烧不加钙质填充料；但当铬矿含硅量较高时，就另有脱硅措施。美国的无钙焙烧工艺26份铬矿配加1份石灰。若在炉料中配加有限量的石灰，而能简化工艺，达到无钙焙烧同样的效果时，从实际出发也是可取的。

3.2 产品质量

目前国内各厂产品质量虽有一定差距，但济南裕兴化工总厂等单位已出现了部优及省优等优质铬盐产品；随着重庆农化东风厂的铬酸酐连续化生产引进装置的投产，铬酸酐产品质量必须会产生飞跃进展。从总体上讲我国铬盐产品的质量已达到或接近国际先进水平。

国外铬盐生产大国，资源条件优越，对铬矿、纯碱等原料要求严格。我国所用原料质量与国外相比差距较大。特别是我国铬盐生产的装备水平远远落后于国外，所有这些状况，说明了我国铬盐产品的质量现状来之不易。

目前我国重铬酸钠产品质量与先进国家存在的差距，主要在结晶颗粒形状、晶体色泽、结晶的吸湿性与结块性等方面。今后为进一步提高产品质量必须对结晶技术、干燥过程、母液处理工艺及料液脱硅方法等作深入研究。

3.3 铬渣治理

我国已研究成功的铬渣治理方法至今约有20种，方法之多国外也少有。今后重点应从方法研究转向工业实施。为做好铬渣治理应作好以下工作：

(1)改革生产工艺，从工艺着手缩减渣量是积极有效的措施。如在60年代用返渣代替部分白云石的改革，使排渣量从 4t/t 以上，降至 2.5t/t ，效果明显。

我国已着手研究的无钙焙烧工艺,可使排渣量进一步降至1t/t以下,应加速该项工作的进程,使尽早投入工业生产,从根本上解决铬渣的污染问题。

(2)有些铬渣利用方法的资源化程度较高,如铬渣代石灰石作熔剂用于炼铁、铬渣作绿色玻璃瓶着色剂等。为做好资源化工作,应改变观念,必须认识到,对有些可予利用的铬渣,已从废弃物转变成协作利用厂的原辅料。此外,对铬渣的管理也应树立质量意识,不应混入含铬铝泥及硫酸氢钠酸泥等废渣,避免用户不欢迎的被动局面。

(3)铬渣大部分为跨行业利用,由专业化程度较高的协作厂处理铬渣,不仅可节约大量投资,且可利用协作厂的成熟技术,有利于渣的利用。但跨行业协作往往会产生一些困难。近年来随着企业体制改革的深入,出现了不少企业集团。如绵阳剑南化工厂及甘肃祁源化工公司已构成水泥集团,对渣的用于水泥生产提供了方便。再如济南裕兴化工总厂的协作单位水泥原料中镁含量很低,可在水泥料中参加较多的铬渣。这些说明了铬渣利用工作具有较强的地域性,必须贯彻因地制宜方针。

3.4 应用开发

铬砷酸铜等水溶性木材防腐剂,在美国已普遍应用,美国约有70%的铬酸酐耗用于该消费领域,而我国尚基本属于空白。水溶性木材防腐剂可延长木材使用寿命数倍至十余倍。为保护森林资源,减少林木砍伐量,木材防腐工作将日益受重视。在该方面的消费,将是我国今后铬酸酐产品的较大潜在市场。这项工作应提上议事日程,使尽早形成生产能力。

4 结束语

我国的铬盐生产自50年代末投产以来,经40余年努力,取得较大发展,但与国外先进水平比较,仍存在一定差距。只有不断提高工艺和装备水平,扩大生产规模,提高产品质量,切实解决三废污染问题,我国的铬盐生产才能得到进一步发展。

参考文献:

- 李荫昌,中国红矾钠生产现状与市场展望[J],无机盐工业,1997,(3):19
成思危,丁翼等,铬盐生产工艺[M],化学工业出版社,1989

编后语:

近年来,在不少兄弟期刊上陆续刊出了一些与铬盐行业有关的论文,但因订阅面限制,行业内有的看不到,有的同志在得知相关刊物期号后,建议我们能检索收集后选择转载,我们认为此建议很好,着手进行了这方面的工作,确实也查到不少资料。对此,我们向这些同志表示感谢,我们也欢迎广大读者朋友能把您们所看到的其它刊物刊出的对本行业有参考价值的刊物期号或其资料复印件寄给我们,以便我们及时介绍给行业内部的广大读者。另外,在《全国铬盐行业规划发展座谈会论文集》刊登的文章,有的作者朋友提出:在评职称时不予计算;也有的读者提出:其发行面受限制,论文集往往被与会者个人收藏,不利于交流查阅。要求在《铬盐工业》上予以转载。以上建议将在适当时机予以有选择的采纳处理。本期登载的“铬渣综合利用制水泥”、“铬盐转窑生产自动化研究报告”等就是以上建议中的一部分,值得说明的是:(1)能与原作者联系上的,我们都尽可能取得其同意,实在联系不上的,希望见到本刊后,能主动与我们联系;(2)根据有关规定,转载稿酬一般均减半。希望原作者能予以理解。