

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01G 37/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810118960.2

[43] 公开日 2010年3月3日

[11] 公开号 CN 101659444A

[22] 申请日 2008.8.27

[21] 申请号 200810118960.2

[71] 申请人 中国科学院过程工程研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北二条1号

[72] 发明人 郑诗礼 张 洋 徐红彬 王少娜
张 懿

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

[54] 发明名称

一种铬铁矿制备铬酸钠的清洁生产方法

[57] 摘要

本发明涉及一种铬铁矿制备铬酸钠的清洁生产方法。该方法包括铬铁矿在 $\text{NaOH} - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 介质中与氧化性气体进行反应，硝酸钠只作为催化介质，在反应中不被消耗；反应后得到碱液、铬酸钠及铁渣的混合反应产物。经混合反应产物的浸取，碱液与晶渣混合物（铬酸钠晶体与铁渣的混合物）的液固分离，铁渣与铬酸钠混合物的溶解，铁渣与铬酸钠溶液的液固分离，对铬酸钠溶液进行蒸发结晶，并对得到的铬酸钠晶体淋洗与干燥后，最终得到合格的铬酸钠产品；结晶母液与碱液一起进行循环，用于分解铬铁矿。本方法的铬转化率大于99%，渣中含铬率小于0.5%。

1. 一种铬铁矿制备铬酸钠的清洁生产方法，其特征在于：铬铁矿在 NaOH-NaNO₃-H₂O 体系中进行氧化分解，铬酸钠以粗晶形式从浸出浆料中进行分离，溶解后进行蒸发结晶得到铬酸钠产品，硝酸钠在反应中没有损耗，仅作为催化介质，该方法包括以下步骤：
 - (1) 铬铁矿在一定量的 NaOH-NaNO₃-H₂O 体系中与氧化性气体进行反应，反应后得到含碱液、铬酸钠以及铁渣的混合物；
 - (2) 将步骤(1)得到的混合反应产物用步骤(5)得到的铁渣洗涤液进行浸取，得到含有铬酸钠晶体、铁渣、以及碱液的浆料；
 - (3) 将步骤(2)得到的浆料进行液固分离，分别得到铬酸钠粗晶与铁渣的固体混合物、以及碱液；
 - (4) 将步骤(3)得到的铬酸钠粗晶与铁渣的固体混合物用步骤(5)得到的铁渣洗涤液进行溶解，对铬酸钠溶液与铁渣进行液固分离，分别得到铬酸钠溶液与铁渣；
 - (5) 将步骤(4)得到的铁渣用水进行洗涤，洗涤液用作步骤(2)的浸取与步骤(4)的溶解过程；
 - (6) 将步骤(4)得到的铬酸钠溶液蒸发结晶，得到铬酸钠晶体与结晶母液，进行液固分离，铬酸钠晶体加水淋洗，经干燥后即可得到合格的铬酸钠产品；
 - (7) 将步骤(3)得到的碱液与步骤(6)得到的结晶母液进行循环，将其返回步骤(1)用于分解铬铁矿。
2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于 NaOH 与铬铁矿的质量比为 1.5:1~6:1。
3. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于 NaNO₃ 与铬铁矿的质量比为 0.2:1~1:1。
4. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述的氧化性气体可以是空气、氧气、及空气和氧气的混合物。
5. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于铬铁矿的反应温度为 280~400℃。
6. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于反应时间为 1~6 小时。

一种铬铁矿制备铬酸钠的清洁生产方法

技术领域

本发明属于铬盐的生产方法领域，特别涉及一种铬酸钠的清洁生产方法。

背景技术

铬酸钠是重要的工业化学品，主要用于制备其它铬化合物，同时用于墨水、金属缓蚀剂及有机合成氧化剂的制备过程。

铬铁矿是生产铬酸钠的最重要原料。我国现行的由铬铁矿生产铬酸钠的方法主要为有钙焙烧法，有钙焙烧法的特点是利用石灰石、白云石以及部分返渣作为填料，在 1100~1200℃ 下进行反应，反应后熟料经浸取得到铬酸钠碱性液。该方法的铬转化率仅为 75%；过程排渣量大，生产 1 吨产品要产生 2.5~3 吨含铬废渣；铬渣污染严重，铬渣中的 Cr^{6+} 含量 2~3% (以 Cr_2O_3 计)。

日本从二十世纪七十年代起，美国从二十世纪八十年代起相继开始对熔盐氧化法从铬铁矿提取铬的新工艺进行了实验室研究，鉴于新工艺铬的反应转化率高、铬渣量少、具有从源头解决污染问题的前景，日本称该方法为“划时代的铬生产方法”。日本化学工业株式会社研究部和日本东北大学曾对铬铁矿在 NaOH-NaNO_3 熔盐介质中的反应进行了研究，并发表了新工艺的专利（特许昭 49-72200，53-11900，54-5400，56-12256，58-19613），但该技术的碱矿比高达 30:1，碱液的循环成本极高；同时使用硝酸钠作为氧化剂，硝酸钠被大量消耗，极大地提高了工艺成本。

从二十世纪九十年代开始，中国科学院过程工程研究所解决了国外熔盐液相氧化铬铁矿生产铬酸钠技术未能解决的工艺与工程技术难点，开发出熔盐液相氧化铬盐清洁生产技术。中国科学院过程工程研究所专利 CN1226512A 对熔盐液相氧化铬盐清洁生产技术具有详细的叙述。该技术可在氢氧化钠与矿的质量比为 3:1~6:1，反应 1~6 小时的条件下，实现铬的转化率大于 99%；但该工艺的反应温度为 500~550℃，反应温度相对偏高，对设备存在较重腐蚀。本专利是在专利 CN1226512A 基础上的进一步优化和完善。

发明内容

本发明的目的是进一步优化专利 CN1226512A 的工艺方法。

本发明的原理是铬铁矿在 280~400℃的 NaOH-NaNO₃ 体系中与氧化性气体（如氧气、空气及二者的混和物）发生多相反应，铬铁矿中的三价铬被氧化为六价铬，生成铬酸钠。加入体系中的硝酸钠在反应结束后不被消耗，只作为催化介质强化铬铁矿的分解过程。硝酸钠作为催化介质强化铬铁矿分解过程的原理描述如下：硝酸钠作为液相介质，首先将铬铁矿中的三价铬氧化为六价铬，在 <400℃时硝酸钠的还原产物为亚硝酸钠；亚硝酸钠在气液界面与氧气反应生成硝酸钠，实现了氧的传递；生成的硝酸钠经过一系列的扩散步骤扩散到未反应核表面氧化铬铁矿中的三价铬，如此反复循环，直至铬铁矿中的铬完全溶出。

本发明所述的铬酸钠清洁生产方法是：铬铁矿在 NaOH-NaNO₃ 液相流动介质中进行氧化分解，铬酸钠粗晶从浸出浆料中分离后经纯化可得到合格的铬酸钠产品。该方法包括以下步骤：

(1) 铬铁矿在 NaOH-NaNO₃ 体系中与氧化性气体进行反应，反应温度为 280~400℃，反应时间为 1~6 小时，得到含碱液、铬酸钠以及铁渣的混合反应产物；其中 NaOH 与铬铁矿的质量比为 1.5:1~6:1, NaNO₃ 与铬铁矿质量比为 0.2:1~1:1；

(2) 将步骤 (1) 得到的混合反应产物用步骤 (5) 得到的铁渣洗涤液进行浸取，得到含有铬酸钠晶体、铁渣、以及碱液的浆料；

(3) 将步骤 (2) 得到的浆料进行液固分离，分别得到铬酸钠粗晶与铁渣的固体混合物、及碱液；

(4) 将步骤 (3) 得到的铬酸钠粗晶与铁渣的固体混合物用步骤 (5) 得到的铁渣洗涤液进行溶解，对铬酸钠溶液与铁渣进行液固分离，分别得到铬酸钠溶液与铁渣；

(5) 将步骤 (4) 得到的铁渣用水进行洗涤，洗涤液用作步骤 (2) 的浸取与步骤 (4) 的溶解过程；

(6) 将步骤 (4) 得到的铬酸钠溶液蒸发结晶，得到铬酸钠晶体与结晶母液，进行液固分离，铬酸钠晶体加水淋洗，经干燥后即可得到合格的铬酸钠产品；

(7) 将步骤 (3) 得到的碱液与步骤 (6) 得到的结晶母液进行循环，将其返回步骤 (1) 用于分解铬铁矿。

本发明所述步骤 (1) 中的氧化性气体为空气、氧气或空气与氧气的混合物。

本发明提出了在 NaOH-NaNO₃ 体系中分解铬铁矿，由铬铁矿生产铬酸钠的清洁生产方法。与国内外现有的铬盐工业化技术以及专利 CN1226512A 相比，

具有明显的优越性:

(1) 本发明的反应温度为 280~400℃, 与传统焙烧工艺相比降低 700℃, 与专利 CN1226512A 相比, 反应温度降低 100℃ 以上; 铬转化率大于 99%, 渣中含铬总量小于 0.5%;

(2) 本发明主反应步骤不添加辅料, 排渣量大大减少, 铁渣产量为 0.6 吨/吨产品, 仅为有钙焙烧法的 1/4, 且不会产生对环境有害的粉尘与废气;

附图说明

图 1.为本发明的工艺流程示意图。

具体实施方案

实施例 1:

循环返回到反应釜的 NaOH-NaNO₃ 介质, 在补加 NaOH 后升温至 280℃, 加入铬铁矿, 通入氧气, 在完全混合条件下反应 6 小时, 其中 NaOH 与矿的重量比为 4:1, NaNO₃ 与矿的重量比为 1:1。最终得到 NaOH-NaNO₃ 介质、铬盐及铁渣的混合反应产物, 铬转化率为 99%。用铁渣洗涤液浸取混合反应产物, 从浸出浆料中先分离出碱液, 然后将铁渣与铬酸钠浸取液分离; 对铬酸钠溶液进行蒸发结晶, 并用水淋洗晶体, 经干燥后得到铬酸钠晶体的纯度为 99.5%。将铁渣洗涤、干燥后测定其含总铬为 0.4%。

实施例 2:

循环返回到反应釜的 NaOH-NaNO₃ 介质, 在补加 NaOH 后升温至 350℃, 加入铬铁矿, 通入空气, 在完全混合条件下反应 4 小时, 其中 NaOH 与矿的重量比为 2:1, NaNO₃ 与矿的重量比为 0.6:1。最终得到 NaOH-NaNO₃ 介质、铬盐及铁渣的混合反应产物, 铬转化率为 99.5%。用铁渣洗涤液浸取混合反应产物, 从浸出浆料中先分离出碱液, 然后将铁渣与铬酸钠浸取液分离; 对铬酸钠溶液进行蒸发结晶, 并用水淋洗晶体, 经干燥后得到铬酸钠晶体的纯度为 99.0%。将铁渣洗涤、干燥后测定其含总铬为 0.15%。

实施例 3:

循环返回到反应釜的 NaOH-NaNO₃ 介质, 在补加 NaOH 后升温至 400℃, 加入铬铁矿, 通入氧气体积含量为 50% 的空气与氧气的混合气体, 在完全混合条件下反应 1 小时, 其中 NaOH 与矿的重量比为 1.5:1, NaNO₃ 与矿的重量比为 0.2:1。

最终得到 NaOH-NaNO₃ 介质、铬盐及铁渣的混合反应产物，铬转化率为 99.5%。用铁渣洗涤液浸取混合反应产物，从浸出浆料中先分离出碱液，然后将铁渣与铬酸钠浸取液分离；对铬酸钠溶液进行蒸发结晶，并用水淋洗晶体，经干燥后得到铬酸钠晶体的纯度为 98.8%。将铁渣洗涤、干燥后测定其含总铬为 0.08%。

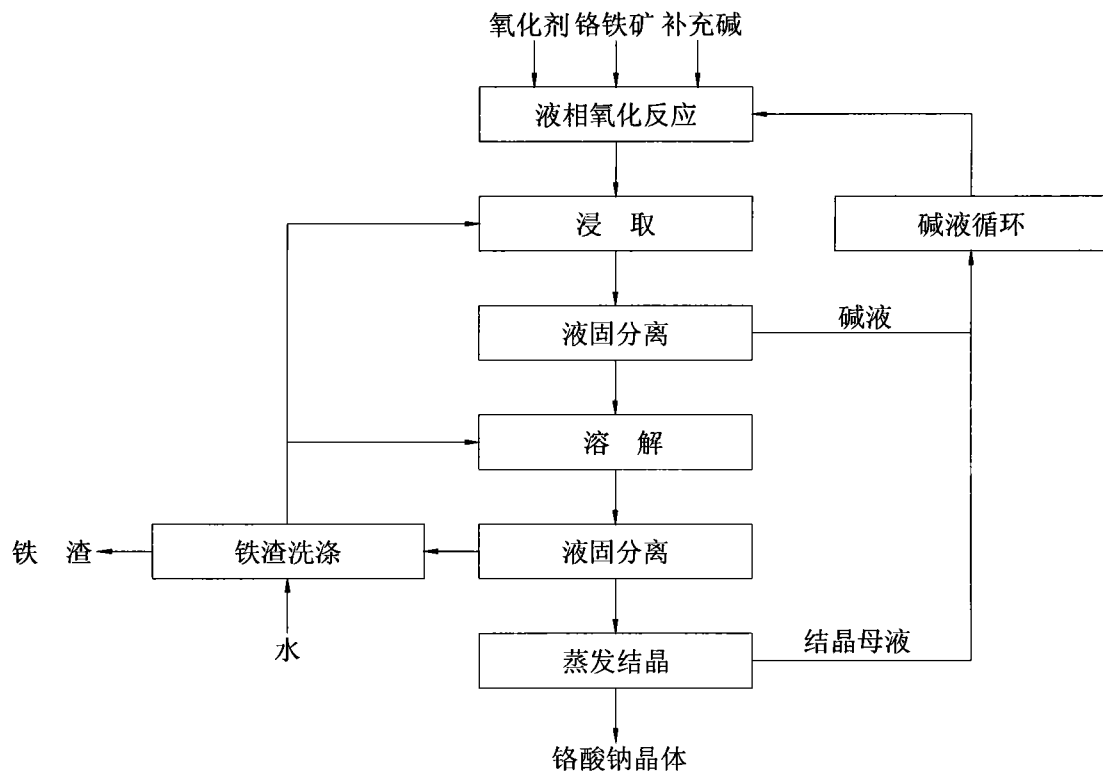


图 1