



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106186068 B

(45)授权公告日 2018.10.26

(21)申请号 201610526890.9

审查员 张超磊

(22)申请日 2016.07.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106186068 A

(43)申请公布日 2016.12.07

(73)专利权人 于广新

地址 300385 天津市西青区大寺镇

专利权人 徐宏军 于佳媛 冯强

(72)发明人 于广新 于佳媛 徐宏军 冯强

(74)专利代理机构 北京知呱呱知识产权代理有限公司 11577

代理人 朱红涛 冯建基

(51)Int.Cl.

C01G 37/14(2006.01)

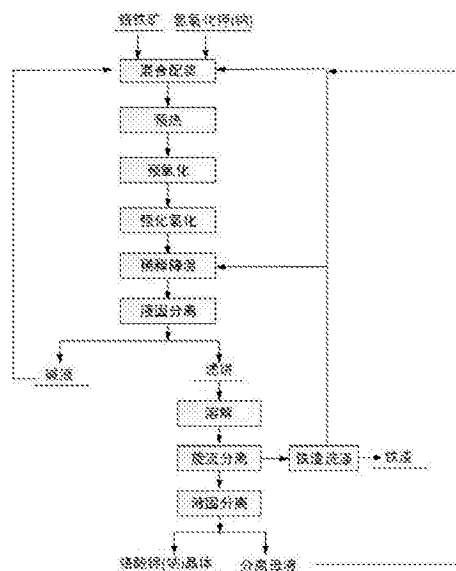
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法

(57)摘要

本发明公开了一种连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法。所述的生产方法以铬铁矿和强碱溶液配制成混合料浆后预热，在卧式旋转反应釜中与氧化性气体进行反应，反应后得到混合产物。混合产物经稀释降温后碱液与晶体混合物液固分离，晶体混合物经溶解后旋流分离出铁渣，余下固液料浆液固分离，对得到的铬酸盐晶体淋洗干燥后得到合格的铬铬酸盐产品。本方法的铬转化率大于99%，铁渣中含铬率小于0.5%，铬铬酸盐纯度大于98%。本发明生产工艺连续、反应体系简单，具有能耗低、无三废排放等优点，在铬酸盐的制备领域具有巨大的推广应用价值。



1. 一种连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法,其特征在于,所述的生产方法包括以下步骤:

一、将铬铁矿加入浓度为30%~70%的强碱溶液,制得混合溶液;

二、将步骤一中的混合溶液预热至50~300℃;

三、将步骤二预热的混合溶液泵入卧式旋转反应釜中,通入氧化性气体,进行预氧化反应;

四、向经过预氧化的混合溶液中通入氧气,进行强氧化反应,得到悬浮液一;

五、将步骤四中所得悬浮液一稀释后,固液分离,所得液相为稀碱液;

六、将步骤五中所得固相加水溶解,得到悬浮液二;

七、将步骤六所得悬浮液二用旋流分离器分离出铁渣,所得铁渣用水洗涤;去除铁渣后的悬浮液二进行固液分离,所得固体为铬酸盐晶体;所述铬酸盐为铬酸钾或铬酸钠;

所述步骤一中强碱溶液为氢氧化钾溶液或氢氧化钠溶液;所述步骤一中铬铁矿与强碱质量比为1:1~1:4;

所述步骤五中所得稀碱液用于配制所述步骤一中的强碱溶液;

所述步骤七中洗涤铁渣后的水用作步骤五中悬浮液一的稀释液,或用于配制所述步骤一中的强碱溶液;

所述步骤七中固液分离后,所得液相用于配制所述步骤一中的强碱溶液。

2. 根据权利要求1所述的连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法,其特征在于:所述步骤三中氧化性气体为氧气、空气、富氧空气中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法,其特征在于:所述步骤三中预氧化反应时,卧式旋转反应釜的温度为300~500℃,预氧化时间为0.5~2h。

4. 根据权利要求1所述的连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法,其特征在于:所述步骤四中强氧化反应时,卧式旋转反应釜的温度为400~800℃,强氧化时间为0.5~1h。

5. 根据权利要求1所述的连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法,其特征在于:所述步骤五中悬浮液稀释后强碱浓度为260~500g/L,稀释后溶液温度为80~120℃。

6. 根据权利要求1所述的连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法,其特征在于:所述步骤六中固相加水后强碱浓度为320~550g/L。

一种连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及铬酸盐的制备领域,具体涉及一种连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法。

背景技术

[0002] 铬酸盐是重要的无机化工产品,主要用于墨水、印染、鞣革及其它铬盐的制备过程。我国现有铬酸盐生产方法为有钙焙烧法和无钙焙烧法。传统有钙焙烧法在冶炼铬铁矿过程中,铬转化率较低,同时在焙烧过程中由于引入了大量钙质填料,存在排渣量大、废渣中铬含量高的问题,而且铬渣对环境污染严重。无钙焙烧法不用添加钙质填料,铬渣排放量小、铬转化率高,但无法突破反应温度高、传质效率低的缺陷,且焙烧过程中炉体结圈严重,国内尚未得到广泛应用。

[0003] 公开号为CN103121717A的中国专利文献公开了一种混炼铬铁矿和铬铁制备铬酸钠的方法及其装置,公开了采用铬铁矿和与纯碱、硝酸钠、过氧化钠混合造粒后和部分返回料进入火焰窑,使铬铁矿和铬铁在熔融状态下反应,得到铬酸钠熟料进行浸取过滤洗涤得到铬酸钠产品。其具有铬转化率高,能够有效改善炉料结窑的优点。但仍存在焙烧温度过高(1510~1900℃)、能耗大的问题。

[0004] 公开号为CN101817561A的中国专利文献公开了一种铬铁矿加压浸出清洁生产铬酸钠的方法,具体公开了铬铁矿在NaOH溶液中与氧化性气体反应,其中NaOH与铬铁矿的质量比为2:1~10:1,NaOH浓度为30%~80%wt,反应时间0.5~10小时,反应压力0.1~5Mpa,反应温度180~320℃。反应后得到铬酸钠、碱液、铁渣的混合物,混合物经过液固后,铬酸钠进入液相,向分离液中加入氧化钙除杂,将除杂液蒸发结晶得到铬酸钠晶体和母液,结晶母液与碱液一起循环用于铬铁矿的分解,铬酸钠晶体经饱和的铬酸钠溶液淋洗、干燥后制得合格产品。其具有反应温度低(180~320℃)、铬转化率高、排渣量少的优点。但仍具有反应时间长、液相蒸发量大、生产工艺复杂的问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法,利用液相氧化反应技术,高效地将铬铁矿中的铬组分转化为铬酸盐。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供了一种连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法。具体地,该生产方法包括如下步骤:

[0007] 一、将铬铁矿加入浓度为30%~70%的强碱溶液,制得混合溶液;

[0008] 二、将步骤一中的混合溶液预热至50~300℃;

[0009] 三、将步骤二预热的混合溶液泵入卧式旋转反应釜中,通入氧化性气体,进行预氧化反应;

[0010] 四、向经过预氧化的混合溶液中通入氧气,进行强氧化反应,得到悬浮液一;

[0011] 五、将步骤四中所得悬浮液一稀释后,固液分离,所得液相为稀碱液;

- [0012] 六、将步骤五中所得固相加水溶解,得到悬浮液二;
- [0013] 七、将步骤六所得悬浮液二用旋流分离器分离出铁渣,所得铁渣用水洗涤;去除铁渣后的悬浮液二进行固液分离,所得固体为铬酸盐晶体;所述铬酸盐为铬酸钾或铬酸钠;
- [0014] 所述步骤一中强碱溶液为氢氧化钾溶液或氢氧化钠溶液;所述步骤一中铬铁矿与强碱质量比为1:1~1:4。
- [0015] 优选地,所述步骤五中所得稀碱液用于配制所述步骤一中的强碱溶液。
- [0016] 优选地,所述步骤七中洗涤铁渣后的水用作步骤五中悬浮液一的稀释液。
- [0017] 优选地,所述步骤七中固液分离后,所得液相用于配制所述步骤一中的强碱溶液。
- [0018] 优选地,所述步骤三中氧化性气体为氧气、空气、富氧空气中的一种或几种。
- [0019] 优选地,所述步骤三中预氧化反应时,卧式旋转反应釜的温度为300~500℃,预氧化时间为0.5~2h。
- [0020] 优选地,所述步骤四中强氧化反应时,卧式旋转反应釜的温度为400~800℃,强氧化时间为0.5~1h。
- [0021] 优选地,所述步骤五中悬浮液稀释后强碱浓度为260~500g/L,稀释后溶液温度为80~120℃。
- [0022] 优选地,所述步骤六中固相溶解后强碱浓度为320~550g/L。
- [0023] 本发明方法具有如下优点:
- [0024] 1、本发明利用液相氧化反应技术,结合铬酸盐在碱溶液中的溶解度特点,高效的将铬铁矿中的铬组分转化为铬酸盐,具有生产工艺连续、安全、生产成本低、能耗低的特点。
- [0025] 2、本发明中的连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法,具有废渣少,无废气、无废水等优点,清洁环保,可广泛用于铬酸盐的生产。
- [0026] 3、本发明中的连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法,生产工艺简单,材料易于取得,具有低成本、易于大规模推广的特点。

附图说明

- [0027] 图1为实施例1的工艺流程图。

具体实施方式

- [0028] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。
- [0029] 实施例1
- [0030] 本实施例连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法如图1所示,按以下步骤进行:
- [0031] 循环返回的稀碱液在补加氢氧化钾后,加入>80%粒径小于74 μ m铬铁矿,在混料器中配制成碱度浓度为30%的混合溶液,其中氢氧化钾(钠)与铬铁矿的质量比为1:3;
- [0032] 将配制好的混合溶液用引流泵泵入预先设置好的预热桶中,将混合溶液预热至100℃;预热后的混合溶液泵入到卧式旋转反应釜的预氧化段,预氧化段温度达到350℃后,通入富氧空气,混合溶液在预氧化段反应1h;
- [0033] 反应结束后混合溶液进入强化氧化段,在800℃条件下继续反应50min;反应结束后得到铬酸钾、氢氧化钾、铁渣的混合物;
- [0034] 取样分析铬铁矿中铬的转化率,同时将混合物稀释降温,其中保持稀释后稀释液

中的碱浓度为300g/L,溶液温度保持110℃;降温稀释结束后将混合物液固分离,固相即为铬酸钾和铁渣的混合物,液相为稀碱液,液相返回混料步骤;

[0035] 将得到的滤饼用水溶解,溶解过程中保持溶液的碱浓度为550g/L,溶解后得到的混合溶液近旋流分离器分离出铁渣,余下混合溶液即为铬酸钾、氢氧化钾的混合溶液;

[0036] 铁渣经逆流洗涤后,洗涤用水返回稀释步骤,铁渣烘干后测定渣中铬元素含量;混合溶液经过滤后滤液返回混料步骤,滤饼即为铬酸钾晶体,晶体经淋洗烘干后即得到合格的铬酸钾晶体。液相氧化反应结束后铬铁矿中铬的转化率99.5%,烘干后测得铬酸钾晶体纯度99%,铁渣中铬含量小于0.20%。

[0037] 实施例2

[0038] 本实施例连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法,按以下步骤进行:

[0039] 循环返回的稀碱液在补加氢氧化钠后,加入>80%粒径小于74μm铬铁矿,在混料器中配制成碱度浓度为50%的混合溶液,其中氢氧化钾(钠)与铬铁矿的质量比为1:5;

[0040] 将配制好的混合溶液用引流泵泵入预先设置好的预热桶中,将混合溶液预热至220℃;预热后的混合溶液泵入到卧式旋转反应釜的预氧化段,预氧化段温度达到500℃后,通入空气,混合溶液在预氧化段反应1.5h;

[0041] 反应结束后混合溶液进入强化氧化段,在700℃条件下继续反应60min;反应结束后得到铬酸钠、氢氧化钠、铁渣的混合物;

[0042] 取样分析铬铁矿中铬的转化率,同时将混合物稀释降温,其中保持稀释后稀释液中的碱浓度为380g/L,溶液温度保持100℃;降温稀释结束后将混合物液固分离,固相即为铬酸钠和铁渣的混合物,液相为稀碱液,液相返回混料步骤;

[0043] 将得到的滤饼用水溶解,溶解过程中保持溶液的碱浓度为450g/L,溶解后得到的混合溶液近旋流分离器分离出铁渣,余下混合溶液即为铬酸钠、氢氧化钠的混合溶液;

[0044] 铁渣经逆流洗涤后,洗涤用水返回稀释步骤,铁渣烘干后测定渣中铬元素含量;混合溶液经过滤后滤液返回混料步骤,滤饼即为铬酸钠晶体,晶体经淋洗烘干后即得到合格的铬酸钠晶体。液相氧化反应结束后铬铁矿中铬的转化率99%,烘干后测得铬酸钠晶体纯度99%,铁渣中铬含量小于0.06%。

[0045] 实施例3

[0046] 本实施例连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法,按以下步骤进行:

[0047] 循环返回的稀碱液在补加氢氧化钠后,加入>80%粒径小于74μm铬铁矿,在混料器中配制成碱度浓度为70%的混合溶液,其中氢氧化钾(钠)与铬铁矿的质量比为1:4;

[0048] 将配制好的混合溶液用引流泵泵入预先设置好的预热桶中,将混合溶液预热至300℃;预热后的混合溶液泵入到卧式旋转反应釜的预氧化段,预氧化段温度达到450℃后,通入工业氧气,混合溶液在预氧化段反应2h;

[0049] 反应结束后混合溶液进入强化氧化段,在400℃条件下继续反应30min;反应结束后得到铬酸钠、氢氧化钠、铁渣的混合物;

[0050] 取样分析铬铁矿中铬的转化率,同时将混合物稀释降温,其中保持稀释后稀释液中的碱浓度为260g/L,溶液温度保持80℃;降温稀释结束后将混合物液固分离,固相即为铬酸钠和铁渣的混合物,液相为稀碱液,液相返回混料步骤;

[0051] 将得到的滤饼用水溶解,溶解过程中保持溶液的碱浓度为400g/L,溶解后得到的

混合溶液近旋流分离器分离出铁渣,余下混合溶液即为铬酸钠、氢氧化钠的混合溶液;

[0052] 铁渣经逆流洗涤后,洗涤用水返回稀释步骤,铁渣烘干后测定渣中铬元素含量;混合溶液经过滤后滤液返回混料步骤,滤饼即为铬酸钠晶体,晶体经淋洗烘干后即得到合格的铬酸钠晶体。液相氧化反应结束后铬铁矿中铬的转化率99.5%,烘干后测得铬酸钠晶体纯度99.5%,铁渣中铬含量小于0.10%。

[0053] 实施例4

[0054] 本实施例连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法,按以下步骤进行:

[0055] 循环返回的稀碱液在补加氢氧化钾后,加入>80%粒径小于74 μ m铬铁矿,在混料器中配制成碱度浓度为60%的混合溶液,其中氢氧化钾(钠)与铬铁矿的质量比为1:1;

[0056] 将配制好的混合溶液用引流泵泵入预先设置好的预热桶中,将混合溶液预热至50 $^{\circ}$ C;预热后的混合溶液泵入到卧式旋转反应釜的预氧化段,预氧化段温度达到400 $^{\circ}$ C后,通入工业氧气,混合溶液在预氧化段反应1h;

[0057] 反应结束后混合溶液进入强化氧化段,在500 $^{\circ}$ C条件下继续反应45min;反应结束后得到铬酸钾、氢氧化钾、铁渣的混合物;

[0058] 取样分析铬铁矿中铬的转化率,同时将混合物稀释降温,其中保持稀释后稀释液中的碱浓度为500g/L,溶液温度保持120 $^{\circ}$ C;降温稀释结束后将混合物液固分离,固相即为铬酸钾和铁渣的混合物,液相为稀碱液,液相返回混料步骤;

[0059] 将得到的滤饼用水溶解,溶解过程中保持溶液的碱浓度为550g/L,溶解后得到的混合溶液近旋流分离器分离出铁渣,余下混合溶液即为铬酸钾、氢氧化钾的混合溶液;

[0060] 铁渣经逆流洗涤后,洗涤用水返回稀释步骤,铁渣烘干后测定渣中铬元素含量;混合溶液经过滤后滤液返回混料步骤,滤饼即为铬酸钾晶体,晶体经淋洗烘干后即得到合格的铬酸钾晶体。液相氧化反应结束后铬铁矿中铬的转化率99%,烘干后测得铬酸钾晶体纯度99.5%,铁渣中铬含量小于0.12%。

[0061] 实施例5

[0062] 本实施例连续液相氧化制备铬酸盐的清洁生产方法,按以下步骤进行:

[0063] 循环返回的稀碱液在补加氢氧化钾后,加入>80%粒径小于74 μ m铬铁矿,在混料器中配制成碱度浓度为40%的混合溶液,其中氢氧化钾(钠)与铬铁矿的质量比为1:4;

[0064] 将配制好的混合溶液用引流泵泵入预先设置好的预热桶中,将混合溶液预热至180 $^{\circ}$ C;预热后的混合溶液泵入到卧式旋转反应釜的预氧化段,预氧化段温度达到300 $^{\circ}$ C后,通入富氧空气,混合溶液在预氧化段反应0.5h;

[0065] 反应结束后混合溶液进入强化氧化段,在600 $^{\circ}$ C条件下继续反应40min;反应结束后得到铬酸钾、氢氧化钾、铁渣的混合物;

[0066] 取样分析铬铁矿中铬的转化率,同时将混合物稀释降温,其中保持稀释后稀释液中的碱浓度为420g/L,溶液温度保持90 $^{\circ}$ C;降温稀释结束后将混合物液固分离,固相即为铬酸钾和铁渣的混合物,液相为稀碱液,液相返回混料步骤;

[0067] 将得到的滤饼用水溶解,溶解过程中保持溶液的碱浓度为320g/L,溶解后得到的混合溶液近旋流分离器分离出铁渣,余下混合溶液即为铬酸钾、氢氧化钾的混合溶液;

[0068] 铁渣经逆流洗涤后,洗涤用水返回稀释步骤,铁渣烘干后测定渣中铬元素含量;混合溶液经过滤后滤液返回混料步骤,滤饼即为铬酸钾晶体,晶体经淋洗烘干后即得到合格

的铬酸钾晶体。液相氧化反应结束后铬铁矿中铬的转化率99.5%，烘干后测得铬酸钾晶体纯度99.5%，铁渣中铬含量小于0.15%。

[0069] 虽然，上文中已经用一般性说明及具体实施例对本发明作了详尽的描述，但在本发明基础上，可以对之作一些修改或改进，这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此，在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进，均属于本发明要求保护的范围。

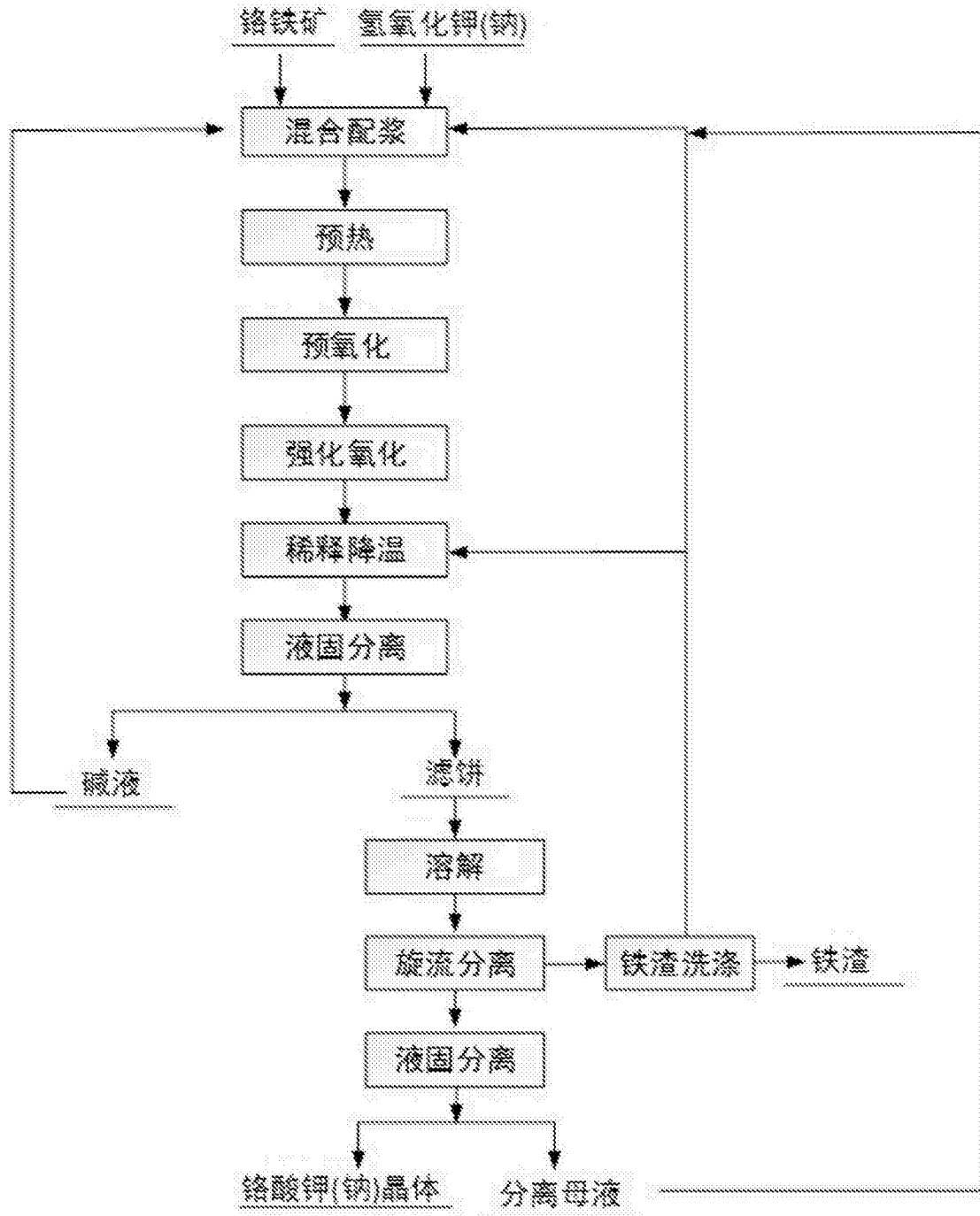


图1