



青海盐湖成盐元素化学与材料研究团队

铬盐化工清洁技术研究国内领先

本报记者 范旭光

2020年12月,由“离子膜电解铬酸钠”与“铬铁碱溶氧化”组合构建的“5万吨/年铬铁碱溶氧化新工艺制铬酸盐清洁生产”项目在青海省甘河工业园区试车成功,工艺全线贯通,获得了结晶形貌良好的二水重铬酸钠结晶产品,达到工业重铬酸钠优级品标准。该项目由青海省博鸿化工科技股份有限公司投资建设,项目的顺利试车标志着中国科学院青海盐湖研究所电合成重铬酸钠绿色循环新工艺关键技术研究获得重大突破,也预示着青海博鸿化工科技股份有限公司迈入铬盐生产国际先进企业行列。

铬盐行业长期被列为我国污染行业之首,铬盐的开发面临种种难题。中科院青海盐湖所“盐湖成盐元素化学与材料”研究团队利用绿色清洁的铬盐电化技术开发铬盐生产新技术,解决污染物零排放的

的大力支持下,该团队先后攻克电合成重铬酸钠闭路循环工艺难题,充分利用工艺副产的氢氧化钠、氢气和氧气,设计形成铬盐生产上下游的对接工艺方案,使生产过程达到污染物零排放的要求;探索建立了准确检测原料和产品中微量离子种类、含量的测试方法,结合原料自身的物化性质,制定了原料液净化方案以及杂质控制指标;解决了阳极和离子交换膜材料的耐受性差和效率低的问题;建立了生产实时监测的重要工艺参数和污染物联锁控制机制。同时,研发成果获得独家授权专利2件,3项生产标准被批准为青海省地方标准。

据了解,目前,我国现行重铬酸钠生产采用的传统工艺主金属铬转化率不足85%,通常情况下每吨红矾钠原料采用硫酸法工艺生产金属铬,需用98%浓硫酸395千克,会副产含铬芒硝1080千克。如果使用铬酐生

化工艺控制指标开展深入研究,引领我国铬化工清洁技术的研发,为改写中国铬盐生产格局提供技术支撑。”董亚萍说,任何一项技术从研发到实现产业化,都离不开前期的技术积累,“离子膜电合成重铬酸钠”技术是在我们研究团队老中青三代研究人员二十多年的共同努力下完成的铬盐生产清洁工艺,凝聚了所有参与该项研究人员的心血。研究成果从实验室到产业化,所走过的路充满了艰辛,能够最终应用于生产实现产业化,是产学研深入结合的结果。”



图为技术人员在自动控制中心观测数据

工艺难题,大大提高了铬盐的附加值。

铬化工行业在我国经济和社会发展中有着不可替代的特殊地位,铬盐是我国无机化工主要系列产品之一,广泛应用于冶金、制革、颜料、染料、香料、金属表的处理、木材防腐、军工等工业中,被列为最具有竞争力的八种资源性原材料产品之一。铬盐主要产品为重铬酸钠(红矾钠)、铬酸酐,重铬酸钠是制备系列铬化合物的基础产品,其他铬盐产品大多以重铬酸钠为母体衍生而来。目前,国内常用的无机铬盐产品包括重铬酸钠(红矾钠)、铬酸酐、重铬酸钾(红矾钾)、氧化铬、碱式硫酸铬(铬粉)、氯化铬,有机铬在内的品种有30多种。

中国科学院青海盐湖研究所研究员董亚萍告诉记者,虽然铬化工产品与国民经济8%~10%的商品息息相关,然而基础铬盐产品生产属于高污染行业,生产过程产生的三废具有难治理及对环境产生长期破坏等问题,是铬化工企业生存和可持续发展的主要制约因素,以至于让人“谈铬色变”。铬化工生产“源头治理”是解决铬盐产业发展“瓶颈”的根本举措。

针对铬化工生产存在的瓶颈问题,青海盐湖研究所“盐湖成盐元素化学与材料”研究团队在李武、董亚萍、冯海涛等人的带领下,在前期研究工作的基础上,自2007年开始全面系统地研究电化学法制备铬盐技术及产业化课题。在中国科学院、青海省科技厅、青海省工业与信息化厅

产工艺,对副产品硫酸氢钠进行中和及酸化,产生的含铬芒硝量更多。这些含铬芒硝在铬盐生产企业内无法消耗,作为商品出售销路不好,进一步提纯成本太高,部分铬盐生产企业因此直接露天堆放,严重污染了环境。副产芒硝中铬的带损是造成铬利用率低的因素之一。

此前,我国铬化工行业所采用的生产技术和工艺并没有从根本上解决铬盐生产对环境造成严重危害的废液、废气和废渣“三废”排放问题。生产过程解决不了污染物排放问题生产企业,在主体生产工艺路线之外,额外投资建设三废综合利用和治理等配套设施又普遍存在成本高、技术附加值低等问题,因此铬盐行业长期被列为我国工业污染行业之首的现状还没有获得根本性的改变。中国科学院青海盐湖研究所“盐湖成盐元素化学与材料”研究团队自主研发的“离子膜电解铬酸钠制取重铬酸钠”新工艺,替代了传统的硫酸酸化铬酸钠制取重铬酸钠工艺,生产全程无含铬废气、含铬芒硝和含铬废水的产生,整个工艺过程实现了闭路循环。

“从2011年开始的首次中试,至2020年建成万吨级生产线,离子膜电解技术均表现出运行稳定、过程可控、产品质量稳定的特点。目前,这一产业化示范项目已经表现出良好的经济效益,后期研究团队将就进一步围绕提升电流效率、增加核心电解耗材的使用寿命、降低生产成本、优



图为技术人员在安装离子膜



图为单台电解槽总览

目前,盐湖成盐元素化学与材料研究团队在完成“电合成重铬酸钠闭路循环工艺关键技术及5万吨产业化”课题攻关的同时,正不断深化电化学法制备系列铬盐产品的研发工作,并与国内铬盐企业建立起长期、稳定、有效的产学研合作关系,将共同扩大近年来研发的系列铬盐生产工艺推广应用范围,并集成包括电化学氧化铬铁制备铬酸钠联产三氧化二铬和三氧化二铁工艺、离子膜电合成重铬酸钠工艺和离子膜电合成铬酸酐等工艺在内的在离子膜电解法制备重铬酸钠技术,在此基础上提出基于电化学法的整套铬盐清洁生产技术,使中科院青海盐湖研究所铬化工技术研究进入国内领先行列。



图为中试装置



图为结晶产品存放区