

铬铁矿中杂质铝和铁对铬氧化率的影响及其机理

周秋生¹, 牛飞¹, 王俊娥^{1,2}, 齐天贵¹, 刘桂华¹, 彭志宏¹, 李小斌¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 紫金矿业集团 矿冶设计研究院, 上杭 364200)

摘要: 以实验室合成的尖晶石型化合物为原料, 系统地研究铬铁矿无钙焙烧体系中杂质铁和铝对 Cr(III)氧化率的影响规律及其机理。结果表明: 铬铁矿中杂质铁对 Cr(III)的氧化率无明显影响; 焙烧过程中 FeO 被氧化后得到的 Fe₂O₃ 先与 Na₂CO₃ 反应生成中间产物 NaFeO₂, 它在体系中仍能起着 Na₂CO₃ 的作用, 使铬的氧化反应继续进行, 整个 Cr(III)氧化过程的反应速率均较快; 而杂质铝能明显抑制 Cr(III)的氧化, 其主要原因是: 在焙烧过程中, Al₂O₃ 与 Cr₂O₃ 和 MgO 反应生成相对稳定、难溶的多元复杂氧化物 MgO·(Cr₂O₃)_{0.5}·(Al₂O₃)_{0.5}。此外, Al₂O₃ 与 Na₂CO₃ 反应生成 Na₂O·Al₂O₃, 但 Na₂O·Al₂O₃ 很难进一步与 MgO·(Cr₂O₃)_{0.5}·(Al₂O₃)_{0.5} 反应生成 Na₂CrO₄。

关键词: 铬铁矿; 氧化焙烧; 杂质; 三氧化二铁; 氧化铝; 机理

中图分类号: TQ136.1

文献标志码: A

Influences of impurities of ferrous oxide and aluminum oxide on oxidation rate of trivalent chromium and its mechanism

ZHOU Qiu-sheng¹, NIU Fei¹, WANG Jun-e^{1,2}, QI Tian-gui¹, LIU Gui-hua¹, PENG Zhi-hong¹, LI Xiao-bin¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Zijin Institute of Mining and Metallurgy, Zijin Mining Group Company, Shanghang 364200, China)

Abstract: The influences of impurities of ferrous oxide and aluminum oxide on the oxidation rate of trivalent chromium and its mechanism were systematically studied using the compounds synthesized in laboratory as the starting materials in the calcium-free oxidative roasting process of chromite ore. The results show that the impurity of ferrous oxide has little effect on the oxidation rate of the trivalent chromium. Ferrous oxide is first oxidized to form ferric oxide, and NaFeO₂ is formed by the preferential reaction of ferric oxide and sodium carbonate, which can further act as the alkali and thus maintain a relatively rapid oxidation rate of trivalent chromium during the whole roasting process of chromite ore. And the impurity of aluminum oxide obviously hinders the oxidation of trivalent chromium. This is mainly attributed to the formation of the complicated insoluble compound of MgO·(Cr₂O₃)_{0.5}·(Al₂O₃)_{0.5}. In addition, the aluminum oxide readily reacts with sodium carbonate to form sodium aluminate which is difficult to further react with MgO·(Cr₂O₃)_{0.5}·(Al₂O₃)_{0.5} to form Na₂CrO₄, resulting in the decrease in the oxidation rate of trivalent chromium.

Key words: chromite ore; oxidative roasting; impurity; ferrous oxide; aluminum oxide; mechanism

虽然近年来对采用熔盐^[1-2]或亚熔盐^[3]液相氧化法以及机械活化-碱浸法^[4]等处理铬铁矿生产铬盐进行了大量的实验研究, 但纯碱氧化焙烧法仍然是目前国内外铬盐工业最主要的生产方法。而铬铁矿氧化焙烧是整个铬盐生产过程的关键工序, 铬氧化率的高低直接影响到原料消耗、生产效率和环境的污染程

度^[5-6]。氧化焙烧按焙烧过程中是否加入钙质填料分为有钙法和无钙法^[7], 国外早在 20 世纪 70 年代就完成了污染较轻的无钙焙烧技术的工业推广^[8], 但由于技术保密等原因, 国内至今仍以污染严重的有钙焙烧法为主, 极少数采用无钙焙烧法的企业也因其机理尚未十分明确, 导致实际生产中存在铬氧化慢(>2 h)、

基金项目: 湖南省科技重大专项资助项目(2009FJ1009)

收稿日期: 2011-02-14; 修订日期: 2011-06-21

通信作者: 齐天贵, 讲师, 博士; 电话: 0731-88877830; E-mail: qitiangui@csu.edu.cn

铬转化率低(约 75%)、铬渣中铬含量高、污染严重^[9-10]等问题。

为解决无钙焙烧法存在的上述问题,需要弄清铬铁矿中各成分对焙烧过程的影响规律,尤其是杂质的影响。SHEN等^[11]和KANARI等^[12]报道了铬铁矿氯化法选择性除铁,SUNGUR和BABA OGLU^[13]研究了氯化焙烧法生产铬盐时焙烧温度、时间和 NaClO_3 添加量等对铬转化率的影响,但均未涉及到矿石中杂质铁、铝对铬氧化过程的影响。SÁNCHEZ RAMOS等^[14]和纪柱^[15]通过研究不同配碱量下铬铁矿氧化焙烧过程中的物相变化,对无钙焙烧过程中铬的氧化机理作了初步探讨,认为铬铁尖晶石中的 FeO 首先被氧化成 Fe_2O_3 ,进而尖晶石中的 Cr^{3+} 被氧化脱离晶格并形成铬酸钠;而杂质铝和硅分别与少部分纯碱反应生成铝酸钠和硅酸钠,高温下二者可进一步反应生成铝硅酸钠;三价铬的氧化率受温度影响较大,而杂质的作用不明显。BROWN和FERGUSON^[16]对存在 Si 和 Na_2SiO_3 的 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 系统进行了热力学分析,认为在纯碱存在的氧化气氛下,杂质硅对 Cr^{3+} 氧化反应的影响分两个阶段:低于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,硅和硅酸盐可促进 Cr^{3+} 的氧化反应;而高于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Na_2SiO_3 和 Cr_2O_3 发生的氧化反应可逆向进行,反应平衡时,生成的 Na_2CrO_4 部分分解,致使铬氧化率降低。李小斌等^[17]则研究了铬铁矿氧化焙烧动力学,提出铬氧化焙烧过程分为初期和后期两个阶段,均受化学反应控制,且受温度影响较大;并认为在氧化反应初期反应快,铬尖晶石与 Na_2CO_3 和氧气直接反应生成 Na_2CrO_4 ,同时杂质 Fe 的化合物也和 Na_2CO_3 反应生成 NaFeO_2 ;在氧化焙烧后期, NaFeO_2 代替 Na_2CO_3 与铬尖晶石发生氧化反应,此过程反应慢且需较高温度才能使铬完全氧化。综上所述,目前关于铬铁矿中铁和铝等主要杂质对铬氧化过程的影响及其机理的研究甚少,且已有研究结果并未形成一致认识。基于此,本文作者以铬铁矿和实验室合成的尖晶石型化合物为主要原料,系统地研究铬铁矿无钙焙烧体系中杂质铁和铝对铬铁矿中三价铬氧化率的影响及其机理,以期对无钙法生产铬盐过程提供理论指导。

1 实验

1.1 实验原料

1) 铬铁矿

铬铁矿取自国内某铬盐厂,主要化学组成列于表1,矿物组成为铬镁(铁)尖晶石和少量橄榄石,实验用

表1 铬铁矿的化学组成

Table 1 Chemical composition of chromite ore (mass fraction, %)

Cr_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	MgO
41.42	22.95	22.29	4.24	8.63

The contents of Cr(VI) and Cr(III) in chromium-bearing materials are presented as Cr_2O_3 .

碳酸钠为分析纯试剂。

2) 试剂和其它原料

SiO_2 以及纯物质合成试验所用 Cr_2O_3 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 Na_2CO_3 均为分析纯试剂。铬酸镁($\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$)是由摩尔比为1:1的 Cr_2O_3 和 MgO 的混合物在马弗炉中于 $1\ 773\text{ K}$ 下焙烧3 h制得;铁酸钠($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)和铝酸钠($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)则是分别由摩尔比为1:1的 Fe_2O_3 和 Na_2CO_3 的混合物以及摩尔比为1:1的 Al_2O_3 和 Na_2CO_3 的混合物在马弗炉中于 $1\ 373\text{ K}$ 下焙烧2 h所得,而铬铝酸镁($\text{MgO}\cdot(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$)则是按摩尔比为2:1:1的 MgO 、 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 的混合物在高温厢式反应炉中分别于 $1\ 423\text{ K}$ 和 $1\ 773\text{ K}$ 下焙烧3 h所得。

1.2 实验设备

实验所用主要设备如下:多功能矿物混合机(长沙索拓科学仪器设备有限公司); SX_2-5-12 型马弗炉和高温厢式反应炉(华新合金机电有限公司),控温精度 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$;V-0.12/8型空气压缩机(天津空气压缩机有限公司);101A-1E型电热鼓风干燥箱(上海试验仪器厂有限公司);Rigaku TTR-III型X射线衍射仪(日本理学公司)。

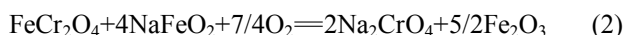
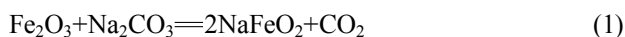
1.3 实验方法

铬铁矿和碳酸钠分别用振动磨磨细至全部过200目分样筛(孔径为 $74\text{ }\mu\text{m}$),将烘干后的铬铁矿和碳酸钠粉体按一定比例称量,装入混料瓶中,在对辊式矿物混料机中混合2 h,使物料混合均匀;混合物料用水喷雾造球,控制球团直径为4~6 mm,将球团在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中烘干1 h后得到干球团物料。每次取10 g左右的干球团物料放入刚玉坩埚中,置于设定温度的马弗炉内,通入压缩空气进行氧化焙烧;纯物质合成实验时,直接取10 g左右按一定摩尔比混合均匀的物料放入刚玉坩埚中,置于一定温度的马弗炉内,通入压缩空气进行氧化焙烧。焙烧所得熟料经磨细混匀后,采用硫酸亚铁铵容量法分析熟料中的六价铬和总铬,并计算出炉料中三价铬(Cr(III))的氧化率;熟料和熟料溶出渣的物相由X射线衍射分析确定。

2 结果与讨论

2.1 杂质铁对铬氧化焙烧过程的影响

铬铁矿中杂质 Fe 以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 形式存在, 在氧化焙烧过程初期, 以 Fe^{2+} 存在的 FeO 逐渐被氧化成为 Fe_2O_3 , 对此已有详细的研究报道^[7], 而氧化产物 Fe_2O_3 和矿石中原有 Fe_2O_3 在铬铁矿无钙焙烧过程中所参与的反应主要有



李小斌等^[17]的研究认为, 反应(1)优先进行, 当焙烧体系中 Na_2CO_3 不足量时(如氧化焙烧后期)进行反应(2); 由于反应(2)的反应速率很小, 从而导致铬铁矿的整个氧化焙烧反应时间长, 反应(2)是铬铁矿中 Cr(III)氧化反应的瓶颈。为此本文作者进行对比试验研究, 用铬铁矿分别与碳酸钠和铁酸钠反应, 以及用合成的铬酸镁分别与碳酸钠和铁酸钠反应, 实验结果如图 1 所示。

由于元素的氧化序列对应其氧化-还原电势, 因此, 在铬尖晶石晶格内, Fe^{2+} 将优先于 Cr^{3+} 的氧化。由 Fe^{2+} 氧化生成的 Fe_2O_3 随即发生反应(1), 由图 1(a)可见, 在氧化反应初期, 铬铁矿与 NaFeO_2 反应时 Cr(III)的氧化速率甚至大于铬铁矿与 Na_2CO_3 反应时 Cr(III)的氧化速率, 表明式(2)的反应速率同式(1)一样均很快; 而在反应后期, Cr(III)氧化速率也基本相当, 这表明铬铁矿中杂质铁对铬的氧化焙烧过程无明显阻碍作用, 反应式(2)并不是铬铁矿氧化焙烧过程的瓶颈所在。同时, 从图 1(b)中亦可看出, 当 NaFeO_2 和 Na_2CO_3 分别与实验室合成的纯铬镁尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) 反应时, 两个反应中 Cr(III)的氧化率随反应时间的变化规律与图 1(a)所示非常类似。图 1 所示结果表明, 矿石中的 Fe_2O_3 (或 FeO 被氧化后生成的 Fe_2O_3) 与炉料中 Na_2CO_3 反应后生成的铁酸钠在铬铁矿焙烧后期仍能起着 Na_2CO_3 的作用, 铬铁矿中杂质铁对无钙焙烧体系中三价铬的氧化无明显影响, 这与文献^[17]的结论不一致。

2.2 杂质铝对铬氧化过程的影响及其机理

与杂质铁类似, 在铬铁矿氧化焙烧过程中, 铬铁矿中杂质铝首先也和纯碱发生反应, 生成中间产物铝酸钠 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)^[18], 反应如式(3)所示, 因此, 研究杂质铝对铬氧化过程的影响必须重点研究铝酸钠所参与的铬的氧化反应。

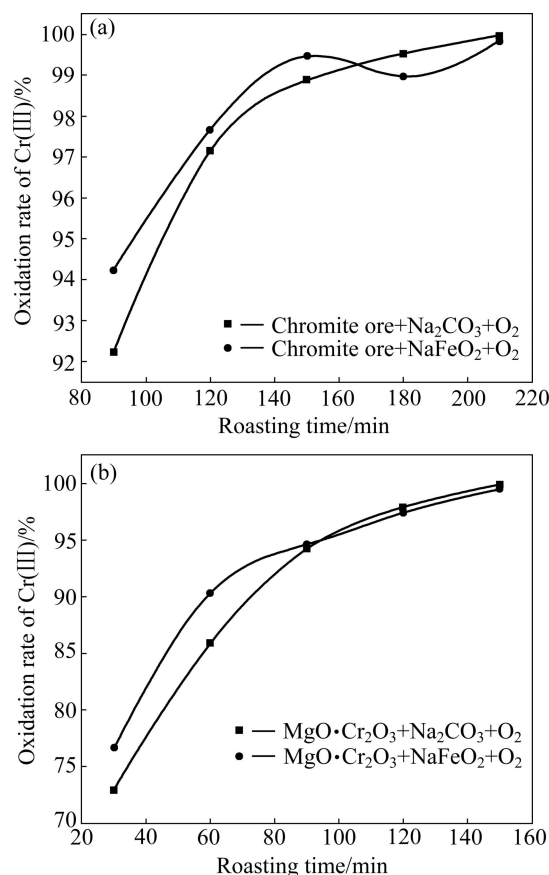
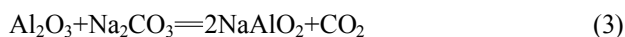


图 1 焙烧时间对铬铁矿铬氧化率的影响(焙烧温度为 1 273 K)

Fig. 1 Influence of roasting time on oxidation rate of Cr(III) in chromite ore (roasting temperature 1 273 K): (a) FeCr_2O_4 ; (b) $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$



为了进一步明确杂质铝所发生的反应, 在实验室条件下合成了 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 并使其与合成的铬酸镁在高温下发生反应, 结果如表 2 所列。

表 2 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的反应实验结果

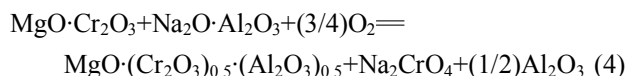
Table 2 Experimental results of reaction of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$

Molar ratio of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ to $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	Oxidation rate of C(III)/%
1:1	47.5
1:2	49.7
1:3	56.2

Roasting temperature 1 000 °C, roasting time 1.5 h.

由表 2 可知: 试验条件下, 不管 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 是多还是少, 铬的氧化率都保持在 50% 左右, 这可能是由于

在 $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 晶体结构中有一半的 Cr_2O_3 被 Al_2O_3 所代替, 形成了一种新的尖晶石结构。也就是说, 在铬铁矿焙烧过程中可能形成了中间产物 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$, 反应方程式如下:



模拟现行铬盐工业上的生产条件, 按摩尔比 $(x(\text{MgO}):x(\text{Cr}_2\text{O}_3):x(\text{Al}_2\text{O}_3)=2:1:1)$ 将物料混合均匀, 置于马弗炉内于 1 423 K 温度下焙烧 3 h, 合成 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$, 并将其与 $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 于 1 373 K 反应 10 h。将所得熟料浸出渣的 XRD 谱进行对比, 结果如图 2 所示。比较图 2 中谱线 a 和 b 可知, 熟料浸出渣中存在 MgCrAlO_4 物相, 即 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ (下同), 表明反应过程中有 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 生成。由此可推测: $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 在熟料烧成和浸出条件下均较稳定, 从而阻碍铬铁矿无钙焙烧体系中三价铬的氧化反应, 致使焙烧过程后期铬的氧化困难。

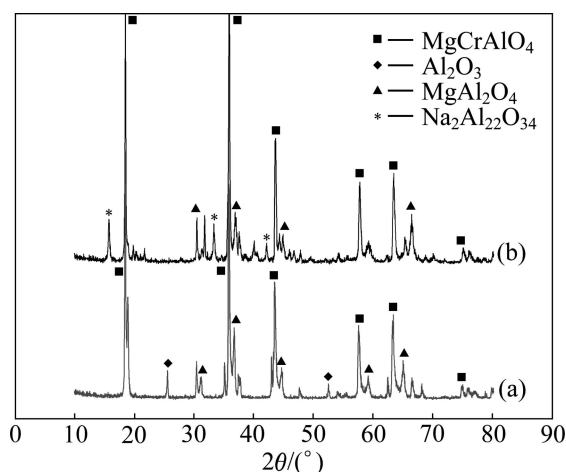


图 2 熟料浸出渣与 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ synthesized at 1 423 K for 3 h and leaching residue of sinter obtained by reaction of $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ at 1 373 K for 10 h: (a) Leaching residue; (b) $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$

为了进一步从理论上进行探讨, 对 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 的生成反应(式(4))以及其分别与 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的反应(式(5)~(9))进行了热力学分析。鉴于 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 的热力学数据在现有热力学数据手册和文献中均未见报道, 本文作者据复杂硅酸盐吉布斯自由能估算方法进行估算^[19], 其他热力学数据来自文献[20~22], 计算所得各反应吉布斯自由能变与温度间的关系如图 3 所

示。由图 3 可看出, 在试验条件下, 除反应式(8)之外, $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 可分别与 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 发生反应, 但生成 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 的反应(式(4))的吉布斯自由能变为最负, 说明热力学上 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 相对最稳定, 这与前面的实验结果和猜想相一致。

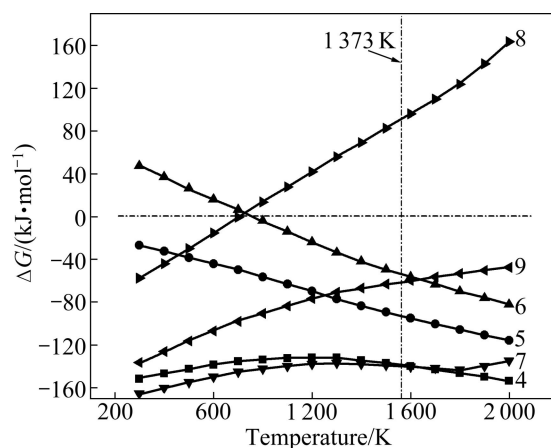
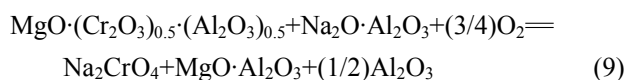
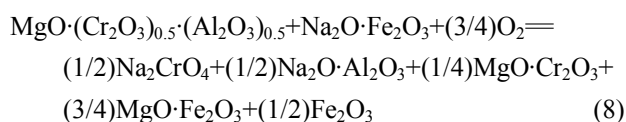
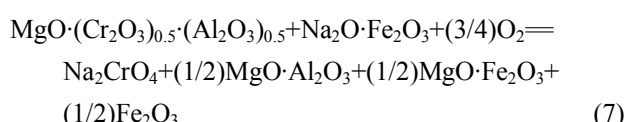
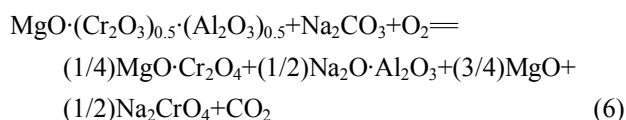
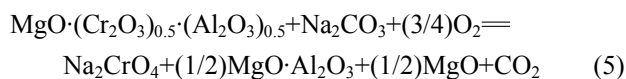


图 3 反应(4)~(9)的吉布斯自由能变与温度的关系
Fig. 3 Variation of Gibbs free energy change of reactions (4)~(9) with temperature

在热力学计算的基础上, 接着用合成的 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 分别与 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 在高温下反应, 试验结果分别列于表 3~5 中。实验所用原料 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 是在 1 773 K 温度下焙烧 3 h 得到的, 目的是为了使产物尖晶石结构更为稳定, 物相组分更加均匀。

由表 3 可知, 当 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 和 Na_2CO_3 的摩尔比为 1:1 时, 升高温度(由 1 100 °C 升高到 1 150 °C)同时延长时间, 铬的氧化率由 60.13%增加

到 62.42%, 变化不明显; 但当增加配料中纯碱的比例时, 铬的氧化率迅速增加到 98% 以上, 这表明配碱量不足时, $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 的存在将在一定程度上抑制铬的氧化, 导致焙烧后期氧化变慢。由表 4 可知, 当温度 $< 1\,373\text{ K}$ 时, 试验条件下增加 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的比例, 铬的氧化率仅为 60% 左右; 而当温度升高到 $1\,423\text{ K}$ 、反应 4 h 时, 铬的氧化率能达到 80% 以上, 说明温度较低时, $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应不充分, 但升高焙烧温度并延长反应时间可氧化完全。从表 5 可看出, 当 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 1:1、在 $1\,373\text{ K}$ 下焙烧 1.5 h 时, 铬的氧化率仅为 13.4%, 说明在此条件下 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 难以发生反应。表 3~5 的实验结果表明, $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 的生成在一定条件下将阻碍铬的氧化过程。

表 3 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 与 Na_2CO_3 反应的实验结果
Table 3 Experimental results of reaction of $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ and Na_2CO_3

Molar ratio of $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ to Na_2CO_3	Roasting temperature/ K	Roasting time/ h	Oxidation rate of Cr(III)/%
1:1	1 373	1.5	60.13
1:1	1 423	4	62.42
1:1.5	1 373	1.5	98.20
1:2	1 373	1.5	99.11

表 4 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应的实验结果

Table 4 Experimental results of reaction of $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ and $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Molar ratio of $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ to $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Roasting temperature/ K	Roasting time/ h	Oxidation rate of Cr(III)/%
1:1	1 373	1.5	26.83
1:1	1 423	4	81.23
1:1.5	1 373	1.5	57.34
1:2	1 373	1.5	64.50

表 5 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 反应实验结果
Table 5 Experimental results of reaction of $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ and $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Molar ratio of $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ to $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Roasting temperature/ K	Roasting time/ h	Oxidation rate of Cr(III)/%
1:1	1 373	1.5	13.40

为验证在铬铁矿氧化焙烧过程中也有 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 物相生成, 将实验用铬铁矿、铬铁矿经氧化焙烧后得到的焙烧铬铁矿以及在 $1\,773\text{ K}$ 下合成的 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 分别进行 X 射线衍射分析, 结果如图 4 所示。从图 4 中的衍射结果可以看出: 实验用铬铁矿的主要物相为铬铁和铬镁尖晶石 $[\text{Fe}, \text{Mg}][\text{Cr}, \text{Fe}]_2\text{O}_4$; 铬铁矿经氧化焙烧后, 焙烧铬铁矿中出现了由铬铁尖晶石分解生成的 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 物相。对比图 4(c) 中合成的 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 的 X 射线衍射谱, 焙烧铬铁矿中还存在 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 物相。此外, 由于图 4 中 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 的合成温度 ($1\,773\text{ K}$) 比图 2 中的合成温度 ($1\,423\text{ K}$) 高, 因而与图 2 相比, 图 4 中合成的 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 的结晶更为完善。

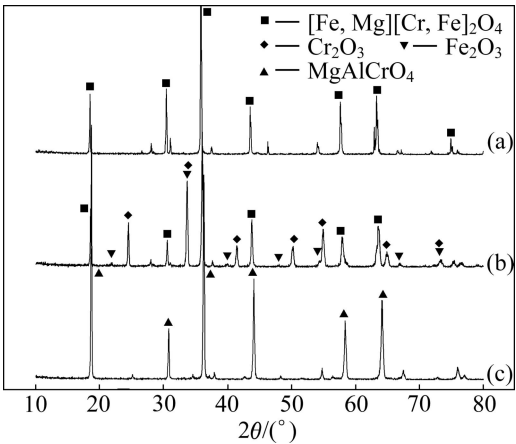


图 4 铬铁矿、焙烧铬铁矿和 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of chromite ore (a), roasted chromite ore (b) and $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ (c)

上述研究结果表明, 当铬铁矿焙烧体系中有铝存在且配碱量不足时, 将生成相对稳定的中间产物 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$, 抑制铬的进一步氧化, 降低铬的氧化率。

3 结论

1) 铬铁矿中杂质铁对三价铬的氧化无明显阻碍作用。在焙烧过程中, 铬铁矿中 Fe^{2+} 被氧化生成的 Fe_2O_3 先与纯碱反应生成中间产物 NaFeO_2 , 随即 NaFeO_2 可代替纯碱继续向体系提供碱, 使得铬的氧化反应能继续进行, 整个焙烧过程中铬的氧化速率都较快。

2) 铬铁矿无钙焙烧过程中, 杂质铝能明显抑制三价铁的氧化, 主要有两方面的原因: ①铬铁矿中 Al_2O_3 与 Cr_2O_3 和 MgO 反应生成相对稳定、难溶的复杂氧化物 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$; ② Al_2O_3 与 Na_2CO_3 反应生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 但 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 难以进一步与 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 反应生成 Na_2CrO_4 。

REFERENCES

- [1] ZHANG Yang, ZHENG Shi-li, XU Hong-bin, DU Hao, ZHANG Yi. Decomposition of chromite ore by oxygen in molten NaOH-NaNO_3 [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2010, 95(1/4): 10–17.
- [2] SUN Zhi, ZHENG Shi-li, XU Hong-bin, ZHANG Yi. Oxidation decomposition of chromite ore in molten potassium hydroxide [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 83(1/2): 60–67.
- [3] SUN Zhi, ZHANG Yi, ZHENG Shi-li, ZHANG Yang. A new method of potassium chromate production from chromite and $\text{KOH-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ binary sub-molten salt system [J]. *AIChE Journal*, 2009, 55(10): 2646–2656.
- [4] ZHANG Yang, ZHENG Shi-li, DU Hao, XU Hong-bin, ZHANG Yi. Effect of mechanical activation on alkali leaching of chromite ore [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(5): 888–891.
- [5] JOHN M, KUBICEK D L. Sodium chromate and sodium dichromate production capacities [J]. *Encyclopedia of Chemical Process and Design*, 1979, 8: 303–323.
- [6] TATHAVADKAR V D, ANTONY M P, JHA A. The physical chemistry of thermal decomposition of south African chromite minerals [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2005, 36B(1): 75–84.
- [7] 纪 柱. 铬铁矿无钙焙烧简介[J]. 铬盐工业, 1996(2): 12–19.
JI Zhu. A brief introduction of calcium-free roasting of chromite ore [J]. *Chromium*, 1996(2): 12–19.
- [8] 丁 翼. 中国铬盐生产状况与展望[J]. 化工进展, 2004, 23(4): 345–348.
DING Yi. Present status and prospect of chromate production in China [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2004, 23(4): 345–348.
- [9] XU Hong-bin, ZHANG Yi, LI Zuo-hu, ZHENG Shi-li, WANG Zhi-kuan, QI Tao, LI Hui-quan. Development of a new cleaner production process for producing chromic oxide from chromite ore [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2006, 14(2): 211–219.
- [10] BROADWAY A, CAVE M R, WRAGG J, FORDYCE F M, BEWLEY R J F, GRAHAM M C, NGWENYA B T, FARMER J G. Determination of the bioaccessibility of chromium in Glasgow soil and the implications for human health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 409(2): 267–277.
- [11] SHEN Shao-bo, BERGERON M, RICHER-LAFLÈCHE M. Effect of sodium chloride on the selective removal of iron from chromite by carbochlorination [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 91(3/4): 74–80.
- [12] KANARI N, ALLAIN E, JOUSSEMET R, MOCHÓN J, RUIZ-BUSTINZA I, GABALLAH I. An overview study of chlorination reactions applied to the primary extraction and recycling of metals and to the synthesis of new reagents [J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 495(1/2): 42–50.
- [13] SUNGUR S, BABAOGLU S. Investigation of the effects of some parameters in the production of chromate from chromite ores in Iskenderun region [J]. *Steel Research*, 2006, 77(7): 492–494.
- [14] SÁNCHEZ-RAMOS S, DOMÉNECH-CARBÓ A, GIMENO-ADELANTADO J V, PERIS-VICENTE J. Analytical and mineralogical studies of ore and impurities from a chromite mineral using X-ray analysis, electrochemical and microscopy techniques [J]. *Talanta*, 2008, 74(5): 1592–1597.
- [15] 纪 柱. 铬铁矿无钙焙烧的反应机理[J]. 无机盐工业, 1997, 18(1): 8–21.
JI Zhu. The reaction mechanism of chromite in non-lime roasting process [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 1997, 18(1): 8–21.
- [16] BROWN D H, FERGUSON D A. Thermal analysis of chromium(III) and chromium(VI) systems with silica and sodium silicate [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1976(9): 79–82.
- [17] 李小斌, 齐天贵, 彭志宏, 刘桂华, 周秋生. 铬铁矿氧化焙烧动力学[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1822–1828.
LI Xiao-bin, QI Tian-gui, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua, ZHOU Qiu-sheng. Kinetics of chromite ore in oxidation roasting process [J]. 2010, 20(9): 1822–1828.
- [18] QI Tian-gui, LIU Nan, LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua, ZHOU Qiu-sheng. Thermodynamics of chromite ore oxidative roasting process [J]. *Journal of Central South University of Technology: English Edition*, 2011, 18(1): 83–88.
- [19] 李小斌, 李永芳, 刘祥民, 刘桂华, 彭志宏, 翟玉春. 复杂硅酸盐矿物 Gibbs 自由能和焓的一种近似算法[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(3): 232–237.
LI Xiao-bin, LI Yong-fang, LIU Xiang-min, LIU Gui-hua, PENG Zhi-hong, ZHAI Yu-chun. A Simple method of estimation of Gibbs free energy and enthalpy of complicate silicates [J]. 2001, 29(3): 232–237.
- [20] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册(第2版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
YE Da-lun, HU Jian-hua. *Applicable thermodynamic handbook of inorganic substances* (2nd edition) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [21] BARIN. Thermodynamic data of pure substances [M]. Weinheim: VCH Verlags Gesellschaft, 1993.
- [22] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. *Thermodynamic data of inorganic substances*, Shenyang [M]. Shenyang: North Eastern University Press, 1993.

(编辑 何学锋)