

# 高碳铬铁盐酸浸出过程工艺及动力学研究

汪鹏<sup>1,2</sup>, 张洋<sup>2</sup>, 范兵强<sup>2</sup>, 何登波<sup>2</sup>, 申长帅<sup>3</sup>, 张贺东<sup>3</sup>, 郑诗礼<sup>2</sup>, 邹兴<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083;

2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190;

3. 郑州中科新兴产业技术研究, 河南 郑州 450000)

**摘要:** 传统铬盐行业生产过程中铬的价态需经过三价到六价再到三价的转化。六价铬的高毒性导致铬成为国家重点防控的重金属。铬盐行业的可持续发展亟需开发避免六价铬产生的新技术, 含铬原料的酸浸为可行的途径。本文提出以高碳铬铁合金为原料, 盐酸为浸出剂的酸性浸出制备三价铬盐新工艺。浸出后的氯化铬和氯化亚铁可制备出三价铬盐产品, 其可作为铁铬液流电池的电解液。本文在对高碳铬铁元素含量、物相组成及形貌等分析的基础上, 系统研究了反应温度、盐酸浓度、搅拌速率和反应时间对铬和铁浸出率的影响规律。结果表明, 在反应温度 100℃, 盐酸浓度 9mol/L, 搅拌速率 250r/min, 反应时间 6h 的条件下, 铬浸出率为 92%, 铁浸出率为 95%。进一步研究了高碳铬铁在盐酸中浸出的动力学。高碳铬铁的浸出过程符合未反应收缩核模型, 铬浸出过程受化学反应控制, 表观活化能  $E_a=65.95\text{kJ/mol}$ ; 铁浸出过程受化学反应控制, 表观活化能  $E_a=63.85\text{kJ/mol}$ 。

**关键词:** 冶金工程; 浸出; 高碳铬铁; 盐酸; 动力学; 铬盐。

**中图分类号:** TF84

## The process and kinetics of hydrochloric acid leaching of high-carbon ferrochromium

WANG Peng<sup>1,2</sup>, ZHANG Yang<sup>2</sup>, FAN Bingqiang<sup>2</sup>, HE Dengbo<sup>2</sup>, SHEN Changshuai<sup>3</sup>,  
ZHANG Hedong<sup>3</sup>, ZHENG Shili<sup>2</sup>, ZHOU Xing<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgy and Ecological Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing, 100083;

2. Key Laboratory of Green Process and Engineering, National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190;

3. Zhengzhou Institute of Emerging Industrial Technology, Zhengzhou, Henan 450003)

**Abstract:** The valence state of chromium in the production process of traditional chromium salt industry needs to go through the transformation of trivalent to hexavalent and then to trivalent. The high toxicity of hexavalent chromium has led to chromium becoming a key heavy metal for national prevention and control. The sustainable development of chromium salt industry urgently requires the development of new technologies to avoid hexavalent chromium generation, and acid leaching of chromium-containing raw materials is a feasible way. In this paper, we propose a new process for the preparation of trivalent chromium salts by acid leaching using high-carbon ferrochrome alloy as raw material and hydrochloric acid as leaching agent. The leached chromium chloride and ferrous chloride can be prepared as trivalent chromium salt products, which can be used as electrolyte for ferrochrome liquid flow battery. In this paper, the effect of reaction temperature, hydrochloric acid concentration, stirring rate and reaction time on the leaching rate of chromium and iron was systematically studied based on the analysis of elemental content, physical phase composition and morphology of high-carbon ferrochrome. The results showed that the chromium leaching rate was 92% and the iron leaching rate was 95% at a reaction temperature of 100℃, a hydrochloric acid concentration of 9mol/L, a stirring rate of 250r/min and a reaction time of 6h. The kinetics of the leaching of high-carbon ferrochrome in hydrochloric acid was further investigated. The leaching process of high-carbon ferric chromium was consistent with the unreacted contraction

**作者简介:** 汪鹏 (1998-), 男, 硕士研究生, 湿法冶金

**通信联系人:** 张洋 (1984), 男, 副研究员, 主要研究方向为: (1) 湿法冶金清洁生产工艺研发; (2) 含有色金属固体废弃物综合利用技术开发. E-mail: yangzhang@ipe.ac.cn

nucleation model, and the chromium leaching process was controlled by the chemical reaction with apparent activation energy  $E_a=65.95\text{kJ/mol}$ ; the iron leaching process was controlled by the chemical reaction with apparent activation energy  $E_a=63.85\text{kJ/mol}$ .

**Key words:** Metallurgical Engineering; leaching; high-carbon ferrochrome; hydrochloric acid; kinetics; chromium salt

## 0 引言

铬盐作为重要的基础化工产品,在国民经济发展中发挥着不可或缺的作用,生产过程涉及到化工和冶金相关重点领域<sup>[1,2]</sup>,其系列产品广泛应用于钢铁冶金、陶瓷、电镀、染料、催化剂和化学储能等领域<sup>[3-9]</sup>。目前工业上生产铬盐的主要方法有无钙焙烧法和亚熔盐液相氧化法<sup>[10]</sup>。无钙焙烧法<sup>[11,12]</sup>是我国铬盐生产的主流工艺,相关技术和设备成熟,其采用铬渣作为填料混入铬铁矿与纯碱中,并在  $1100^\circ\text{C}$  下通入氧气进行焙烧,铬渣排放量少,但存在能耗高、铬渣毒性高等问题。亚熔盐液相氧化法<sup>[13-15]</sup>是将铬铁矿、氢氧化钾和空气在  $320^\circ\text{C}$  下生成铬酸钾,通过水溶、净化和结晶得铬酸钾产品,渣量大幅减少,铬转化率高,但反应无选择性及高能耗等问题限制了其发展。无钙焙烧法及亚熔盐液相氧化法均需先将铬铁矿中的铬氧化为高毒的六价铬,再经还原制备应用广泛的三价铬盐产品,这就导致铬盐生产成为高能耗高污染过程。铬盐行业是国家重点关注的行业。

国内外研究者对于含铬原料不经六价铬而直接制备三价铬盐技术开展过一系列的探索。其基本原理是利用三价铬在酸性条件下极难被氧化的性质,将铬铁矿、或铬铁矿还原冶炼得到的高碳铬铁等与酸混合进行反应,而后对浸出液进行分离,可得到三价铬盐。Vardar<sup>[16]</sup>等研究出硫酸浸出铬铁矿过程的侵蚀机理为  $\text{H}^+$  破坏铬铁矿晶格,使金属离子得以进入溶液中,但存在浸出率较低等问题<sup>[17]</sup>; Zhao<sup>[18-21]</sup>等在硫酸浸出铬铁矿的基础上,添加氧化剂,实现铬铁矿高效浸出,但存在硫酸难以循环利用、浸出液中多种杂质难以分离等问题。田仪娟等<sup>[22]</sup>采用  $\text{HF-HCl}$  混酸进行多段浸出铬铁矿,解决铬铁矿难以浸出问题,避免了  $\text{Cr(VI)}$  的产生,但该方法能耗高,设备要求高,实际生产环境恶劣,限制进一步的发展。由于铬铁矿的尖晶石结构致密、稳定,其很难被酸分解;同时铬铁矿中含有钙、镁、锰、钒、钛等多种金属,金属分离难度大,难以获得合格的三价铬盐产品。高碳铬铁为铬铁矿经火法还原后得到的初级产品,广泛应用于钢铁行业。高碳铬铁主要成分为铬与铁,杂质含量低,且高碳铬铁中的铬铁为零价金属态存在,容易被常见的酸分解。因此,高碳铬铁酸浸制备三价铬盐产品为可行的途径。

王飞等<sup>[23-25]</sup>通过硫酸浸取高碳铬铁获得含铬、铁等元素溶液,浸出液经过除杂、草酸沉铁和调节  $\text{pH}$  后制得氢氧化铬,高温下对氢氧化铬进行煅烧制得氧化铬产品,但由于生产流程长、能耗高和沉淀过程杂质留存较高等问题使得该技术的氧化铬产品成本比传统无钙焙烧技术高,且该技术的氧化铬产品难以用作高附加值的颜料,只能作为冶金级产品。此外,该工艺副产大量的含重金属硫酸钠废盐,极大影响了技术的应用。随着国家“碳中和”国策的推进,与风能、太阳能等清洁能源匹配的化学储能得到前所未有的关注,其中铁

85 铬液流电池作为重要的化学储能体系。铬铁液流电池的电解液为氯化铬与氯化亚铁的混合溶液。如能实现高碳铬铁在盐酸介质中的高效浸出，则可短流程制得铁铬液流电池所用的氯化铬与氯化亚铁溶液，并可避免废盐的产生。

前人在含铬原料酸性浸出方面大多关注硫酸介质，未系统研究含铬原料在盐酸中的浸出行为。本文提出高碳铬铁盐酸浸出新过程，重点考察反应温度、盐酸浓度、搅拌速率和  
90 反应时间对铬和铁浸出率的影响，并根据界面化学反应控制模型下的动力学方程  $1-(1-x)^{1/3}=kt$  和 Arrhenius 方程，进行动力学拟合，计算出反应过程的表现活化能及动力学方程中各项参数。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

95 试验原料由锦州宏达新材料有限公司所提供的粉状高碳铬铁，其化学成分见表 1 所示。由表 1 可知，高碳铬铁合金中主要金属元素为铬和铁，主要杂质为硅、钙、镁、锰、铝、镍、钛等。

表 1 高碳铬铁的化学成分表

Table 1 Table of chemical composition of high-carbon ferrochrome

元素	Cr	Fe	Ca	Mg	Mn	Si	Al	Ni	Ti	其它	总计
含量(%， $\omega$ )	65.79	25.10	0.64	0.35	0.19	0.99	0.16	0.16	0.15	6.46	100

100 高碳铬铁合金的 X 射线衍射仪分析结果如图 1a 所示。其中，高碳铬铁合金中金属元素主要以铬、铁碳化物 ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 、 $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ) 以及铬铁素体 (Cr、Fe) 形式存在，由于其他金属含量较低，阻碍了其他金属物相的定义，其中也包含石墨碳和石英 ( $\text{SiO}_2$ ) 非金属相。根据图 1b 为实验用高碳铬铁的粒度分布。由该图可知，原料粒径  $d_{50}$  为  $39.62\mu\text{m}$ ， $d_{90}$  为  $86.74\mu\text{m}$ 。

105 图 2 为高碳铬铁合金的形貌和主要元素分布图。由图 2 可知，高碳铬铁合金呈不规则的块状，主元素铬和铁分布均匀，锰元素也有一定程度富集，钙和镍等杂质元素分布不均，未呈现出明显富集相。

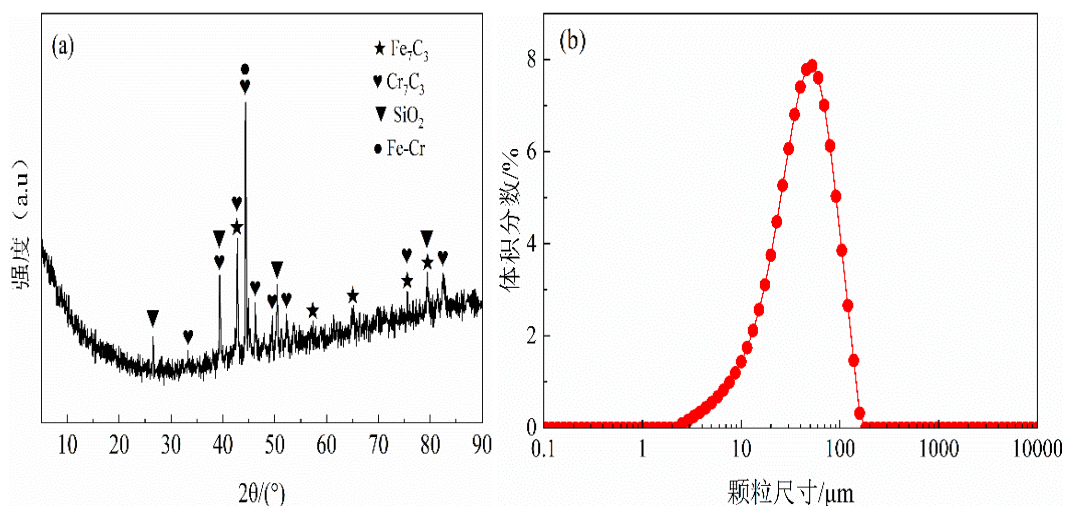


图1 高碳铬铁合金的 XRD 图谱(a)和粒度分布(b)

Fig. 1 XRD pattern (a) and particle size distribution (b) of high-carbon ferrochrome alloys

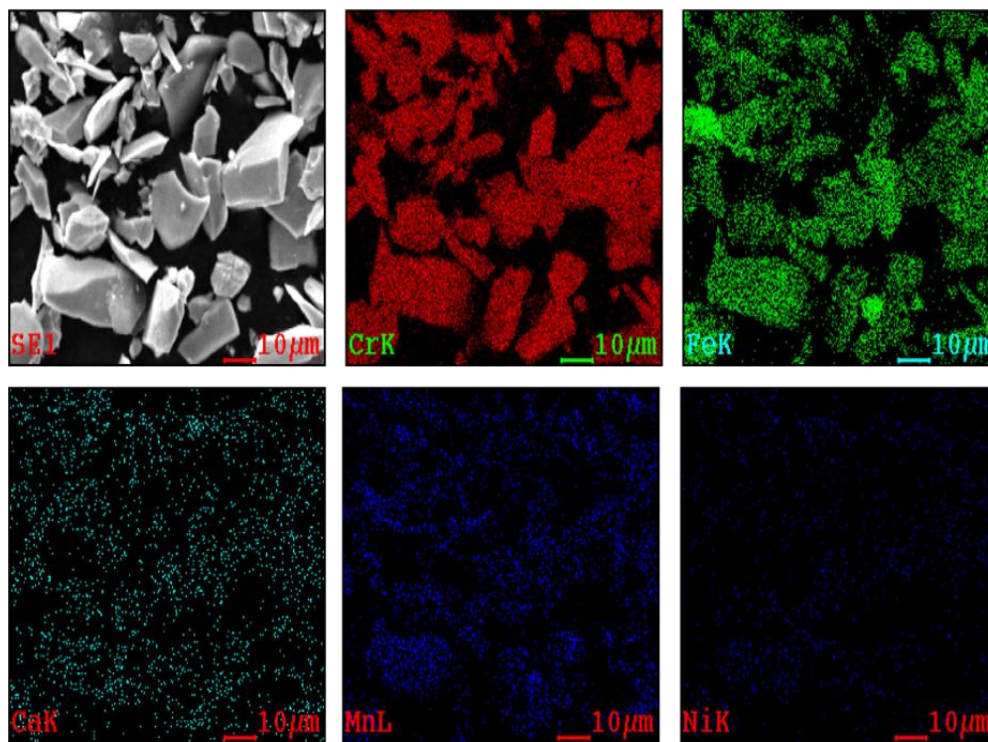
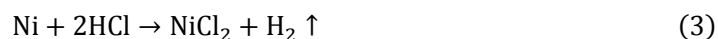
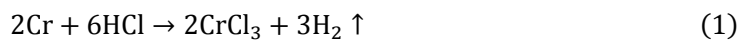


图2 高碳铬铁合金的形貌和主要元素分布

Figure 2 Morphology and main element distribution of high-carbon ferrochrome alloy

## 1.2 实验原理

由 X 射线衍射分析 (图 1a) 和化学成分 (表 1) 可知, 高碳铬铁合金中主要元素绝大部分以金属单质形式存在, 且反应过程不发生钝化现象, 因此易与盐酸反应, 主要反应如下所示:







### 1.3 实验设备与分析仪器

主要仪器设备有 X 射线衍射仪 (XRD), X'Pert PRO MPD 型, 荷兰 PANalytical 公司; 热场发射扫描电子显微镜 (SEM), JSM-7610F 型, 日本 JEOL 公司; 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-OES), Optima 5300DV 型, 美国 Pekin-Elmer 公司; 激光粒度分析仪 (LDPSA), Mastersizer 2000 型, 英国 Malvern 公司; 循环水式多用真空泵 (SHZ-D(III)型), 北京星德精仪实验仪器有限公司; 智能磁力搅拌器 (ZNCL-GS 型), 北京星德精仪实验仪器有限公司; 数显悬臂式恒速强力电动搅拌机, 江阴市保利科研器械有限公司。

### 1.4 实验方法

高碳铬铁盐酸浸出过程按铬、铁元素全部浸出的盐酸量作为理论盐酸用量, 实际盐酸加入量以理论用量为依据增减。油浴锅预先加热至设定温度, 固定三颈筒形烧瓶, 倒入配置好的盐酸加热至设定温度后, 将称取好的 100g 高碳铬铁加入三颈烧瓶中, 以第一次加料开始计时, 设定恒定速率搅拌。采用带过滤头的针筒注射器, 进行取样稀释一定倍数, 用 ICP 测试滤液中各元素含量, 并计算浸出率。

盐酸浸出高碳铬铁过程中, 铬和铁的浸出率  $\eta$  根据(5)式进行计算:

$$\eta = \frac{CV}{m} \times x \quad (5)$$

式中,  $\eta$  为铬或铁的浸出率(%),  $C$  为浸出液中铬或铁的浓度(g/L),  $V$  为滤液体积(L),  $m$  为实验称取高碳铬铁质量,  $x$  为原料中铬或铁的元素占比( $\omega\%$ )。

本实验为常压浸出, 设定反应过程基准条件为: 高碳铬铁合金 100g, 盐酸浓度 9mol/L, 浸出温度 100℃, 搅拌速率 250r/min, 浸出时间 6h。采用控制变量法进行实验, 改变其中某个条件以确定铬和铁的浸出规律。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高碳铬铁盐酸浸出工艺研究

#### 2.1.1 反应温度对铬、铁浸出率的影响

图 3 为不同温度下, 反应温度对铬铁浸出率的影响。由图 3 可知, 在盐酸浓 9mol/L、反应时间 6h、搅拌速率 250r/min 条件下, 随着反应温度提高, 铬和铁浸出率明显增大, 反应温度由 60℃上升至 100℃时, 铬的浸出率提高了 70%左右, 铁的浸出率提高了 50%左右。反应温度达到 100℃时, 铬浸出率达 92%, 铁浸出率达 95%, 继续提高反应温度, 铬

和铁浸出率变化不大，但温度进一步升高时，能耗随之增大，不利于实际生产，且在 100℃时已有较好的浸出率，因此反应温度选择 100℃为宜。温度对铬、铁浸出的影响显著的主要原因为：1) 随着反应温度的升高，能量低的分子逐渐活化，分子间的有效碰撞大幅提升，有利于浸出产物从固体颗粒表面向溶液中扩散；2) 反应温度提高至 80℃以上时，浸出液面会产生“气泡层”，且温度越高气泡层持续时间越久，这是由于温度越高反应越剧烈，释放出更多的气体，进而形成持久的气泡层，该层的出现增大了高碳铬铁与盐酸溶液反应的接触面，进一步促进反应的正向进行。

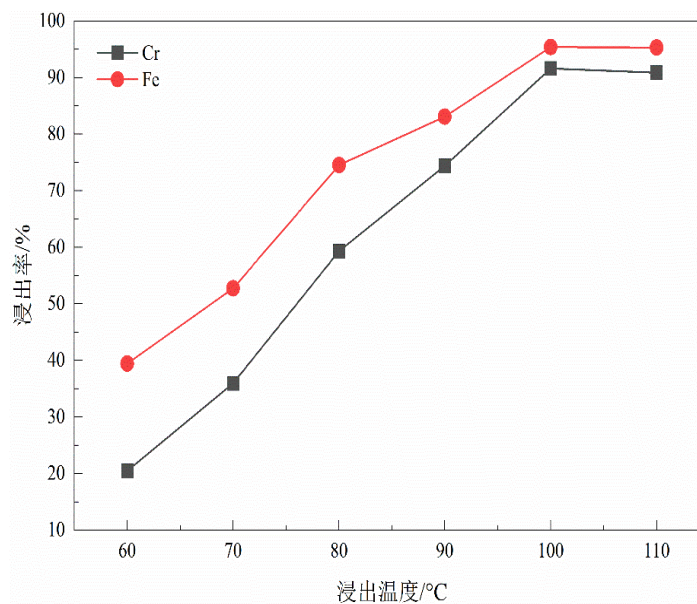


图 3 反应温度对浸出率的影响

Figure 3 Effect of reaction temperature on leaching rate

### 2.1.2 盐酸浓度对铬、铁浸出率的影响

在反应温度 100℃、反应时间 6h、搅拌速率 250r/min 条件下，保持盐酸中氢离子量不变的前提下改变盐酸浓度，考察盐酸浓度对铬、铁浸出率的影响规律。由图 4 可知，铬和铁的浸出率先随酸度增大而升高，盐酸浓度在 9mol/L 时达到最大值，继续提高盐酸浓度，铬和铁浸出率反而下降，这是由于同离子效应的影响所致。在盐酸  $H^+$  总量一定情况下，随着盐酸浓度的增大，浸出液体积变小，溶液中  $Cl^-$  浓度到达一定程度后，抑制  $FeCl_2$  和  $CrCl_3$  的生成，导致盐酸浓度增大时，铬和铁的浸出率降低。因此，最佳浸出盐酸浓度选择 9mol/L。

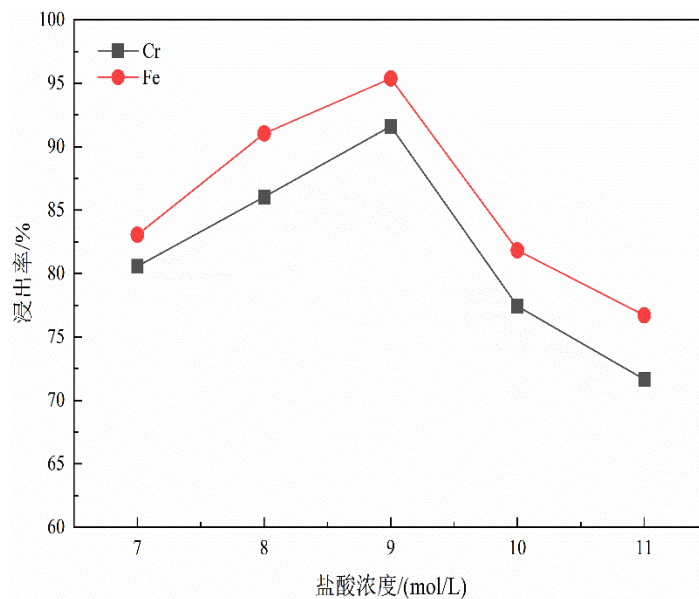


图 4 盐酸浓度对浸出率的影响

Figure 4 Effect of hydrochloric acid concentration on leaching rate

### 2.1.3 搅拌速率对铬、铁浸出率的影响

170

在反应温度 100℃、盐酸浓度 9mol/L，反应时间 6h 条件下，考察搅拌速率对铬、铁浸出率的影响。由图 5 可知，随着搅拌速率的增大，分子间的有效扩散碰撞得到提高，对铬和铁的浸出率有明显促进作用；当搅拌速率进一步增大至 350r/min 时，高碳铬铁物料在烧瓶底部聚集打旋，液固混合不充分，导致铬和铁的浸出率降低，并且搅拌过快会导致液体飞溅，增大能耗，影响浸出过程，因此选择 250r/min 为最佳浸出条件。

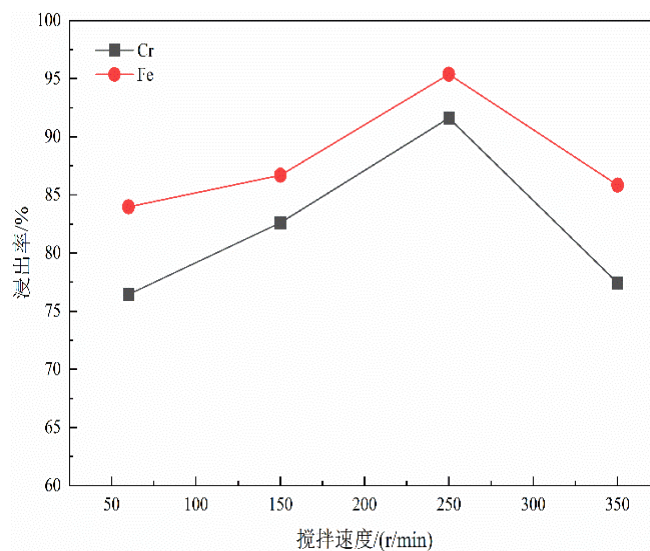


图 5 搅拌速率对浸出率的影响

Figure 5 Effect of stirring rate on leaching rate

### 2.1.4 反应时间对铬、铁浸出率的影响

180

在反应温度 100℃、盐酸浓度 9mol/L，搅拌速率 250r/min 条件下，考察反应时间对铬、铁浸出率的影响规律。由图 6 可知，铬和铁浸出率随时间逐渐增大，反应前 1 小时，两者反

应速率较快, 铬铁浸出率均达到 60% 以上, 当反应时间达到 6h 以后, 浸出反应基本达到平衡, 铬的浸出率达到 92%, 铁的浸出率达到 95%。其原因为反应初期, 各反应物浓度大, 有利于反应的进行, 随着反应物浓度的降低, 金属离子的释放达到平衡, 铬铁浸出率也随之稳定下来, 当反应到达 6h 时铬铁浸出反应基本结束。因此, 选择最佳浸出时间为 6h。

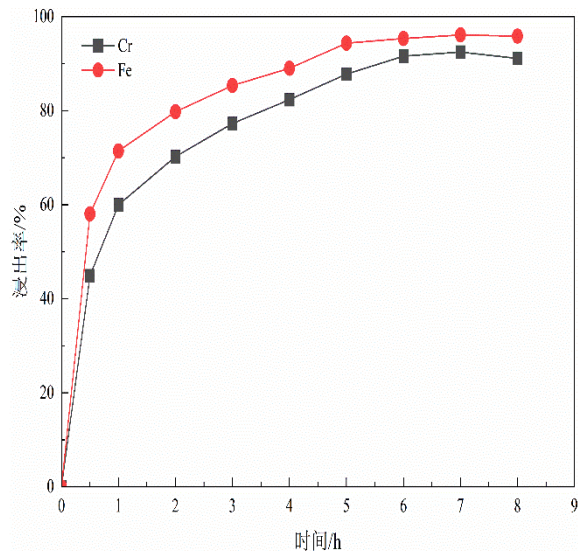


图 6 反应时间对浸出率的影响

Figure 6 Effect of reaction time on leaching rate

## 2.2 浸出渣分析

图 7 为浸出渣 XRD 图。由图 7 可知, 浸出渣的主要物相为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$  和 C, 二氧化硅和碳不与盐酸发生反应, 沉积在渣中, 而铬的碳化物化学性质较为稳定, 也难以被盐酸浸出, 固相中铬铁素体基本反应完全, 未出现单质相, 表明铬和铁浸出良好。

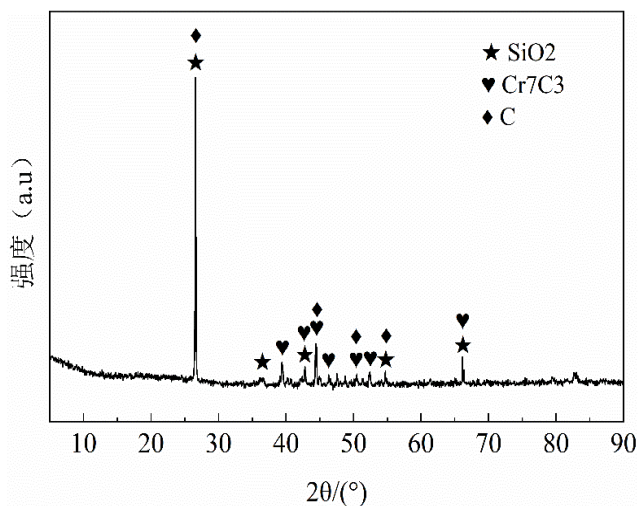


图 7 浸出渣 XRD 分析

Figure 7 XRD analysis of leaching slag

图 8 为高碳铬铁合金(a)与反应 6h 后浸出渣(b)的 SEM 形貌。由图 8 可知, 浸出后的高碳铬铁合金大颗粒占比变小, 颗粒变得更加细碎, 粒度分布更为均匀, 部分颗粒表面呈直径大小不一的凹穴, 这也表面高碳铬铁合金与盐酸的反应较为充分。



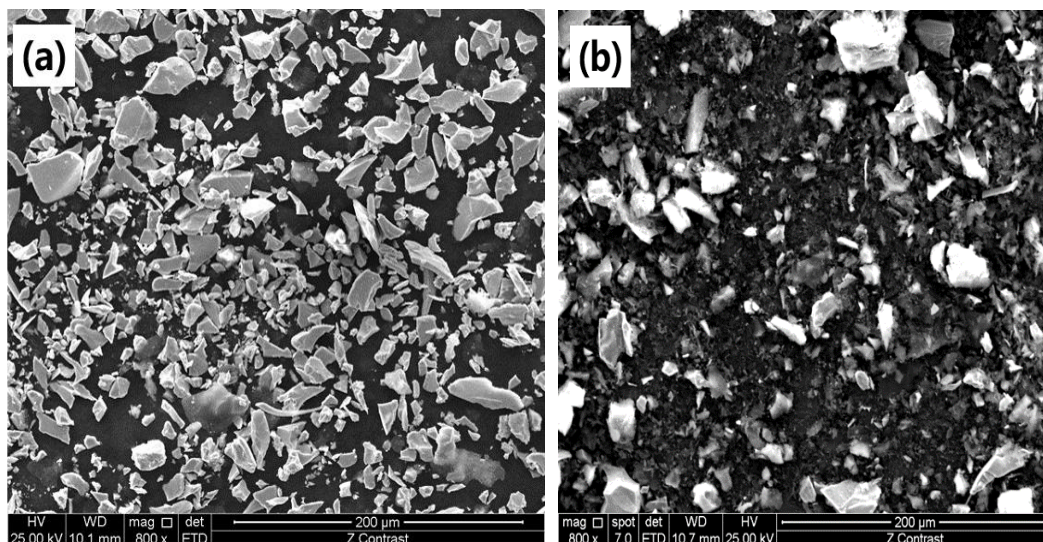


图 8 高碳铬铁合金(a)与浸出渣(b)的 SEM 形貌

Fig. 8 SEM morphology of high-carbon ferrochrome alloy (a) and leaching slag (b)

### 2.3 铬和铁在盐酸中浸出的宏观动力学

根据阿伦尼乌斯公式(6)可知化学反应常数随温度变化关系的关系如下公式所示:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

$k$  为速率常数,  $k_0$  为表征反应分子碰撞的频率因子,  $E_a$  为表观活化能,  $R$  为摩尔气体常量 ( $8.314 \text{ J/mol K}^{-1}$ ),  $T$  为热力学温度。

高碳铬铁的盐酸浸出生成氯化物和氢气, 而二氧化硅等不溶物存在浸出渣中, 固相颗粒的尺寸随反应进行而逐渐减小, 符合未反应核收缩模型。“缩核模型”主要由三种扩散控制组成: (1) 液体反应物或生成物通过固体产物的内扩散控制; (2) 液体反应物和固态反应物界面之间的界面化学反应控制; (3) 内扩散和界面化学反应共同影响混合控制。盐酸浸出高碳铬铁过程的限制性环节, 可能是扩散控制, 也可能是界面化学反应控制; 通过各控制环节模型进行拟合, 计算表观活化能进行对比, 可了解浸出过程化学反应体系的控制步骤。

当浸出过程是界面化学反应控制时, 浸出方程式如下所示:

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = \frac{K_M M C_0}{\delta \rho d_0} = kt \quad (7)$$

式中,  $x$  为金属离子的浸出率(%),  $k_M$  为界面化学反应速率常数,  $M$  为固体的摩尔质量,  $C_0$  为液体浸出剂的浓度,  $\delta$  为化学计量系数,  $\rho$  为固体的密度,  $d_0$  为固体的平均粒度,  $k$  为界面化学反应控制的反应速率常数。

根据不同温度下铬铁浸出率随时间变化关系, 如图 9 所示, 可以计算出盐酸浸出高碳铬铁过程表观活化能。由界面化学反应控制模型方程  $1-(1-x)^{1/3}=kt$  对时间  $t$  进行拟合, 拟合

220

结果如图 10a 和 c 所示；利用图 a 和图 c 所得不同温度下的反应速率常数与阿伦尼乌斯公式的转换式  $\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$  进行拟合,如图 10b 和图 d 所示；盐酸浸出高碳铬铁的动力学方程参数如表 2 和 3 所示。

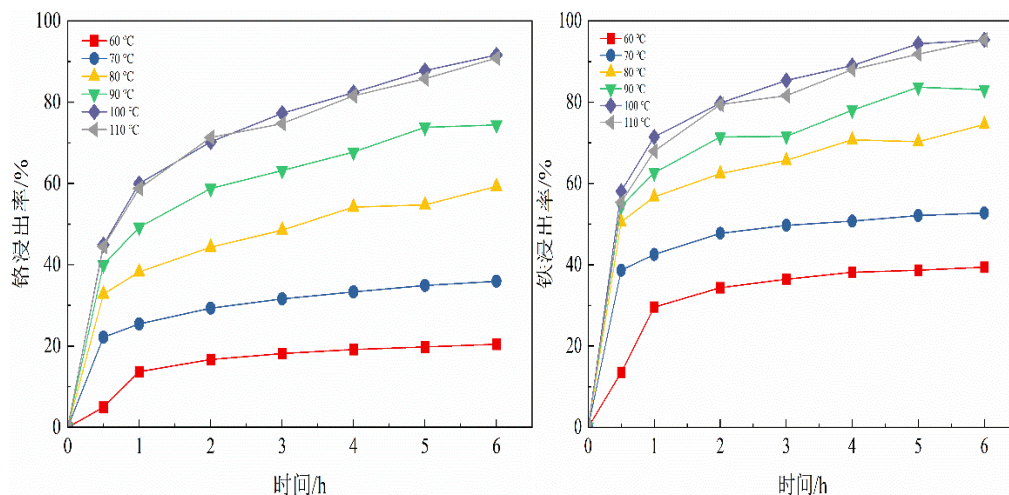
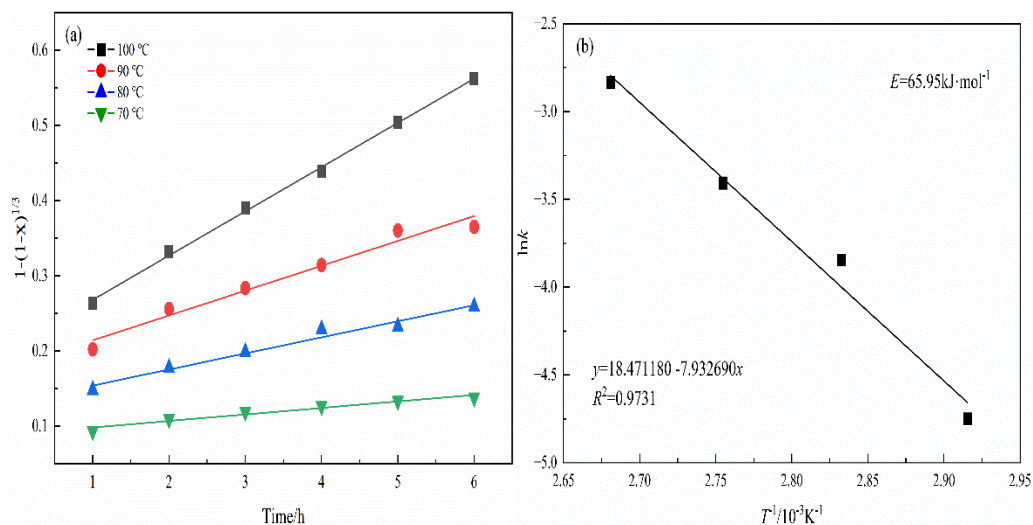


图 9 不同温度下元素铬和铁的浸出率随时间的变化

225

Fig. 9 Variation of leaching rate of elemental chromium and iron with time at different temperatures



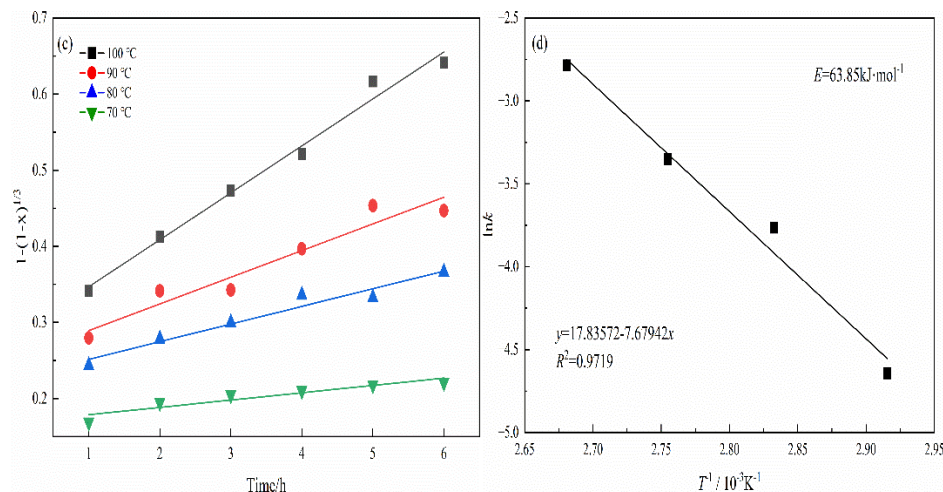


图 10 浸出过程  $1-(1-x)^{1/3}$  与时间关系拟合和 Arrhenius 曲线 : (a, b) 是铬元素, (c, d) 是铁元素

Fig. 10 Leaching process  $1-(1-x)^{1/3}$  vs. time fit and Arrhenius curve : (a, b) for Cr, (c, d) for Fe

230 在反应温度 60℃时, 高碳铬铁中的铬元素难以浸出, 其浸出率低于 20%, 随着反应温  
度的升高铬的浸出才得到进一步提高; 反应温度提升至 110℃时, 铬、铁浸出率基本一致,  
因此 60℃和 110℃下所得数据不能用于盐酸分解高碳铬铁的表现活化能计算。扩散控制具有  
235 较低的活化能, 其值低于 12kJ/mol; 界面化学反应控制下的活化能大于 41.8kJ/mol; 而扩散  
控制和界面化学反应控制共同影响下的混合控制的活化能在 12~41.8kJ/mol 之间<sup>[26]</sup>。在高  
碳铬铁合金 100g, 盐酸浓度 9mol/L, 反应温度 70~100℃条件下, 根据 Arrhenius 曲线拟合  
(图 9), 计算出铬的反应活化能为 65.95kJ/mol, 符合化学反应控制模型, 铬的迁移动力学方  
程为  $1-(1-x)^{1/3} = 1.05 \times 10^8 e^{-65.95/(RT)t}$ ; 铁的反应活化能为 63.85kJ/mol, 符合化学反应控制模型,  
铁的迁移动力学方程为  $1-(1-x)^{1/3} = 5.57 \times 10^7 e^{-65.95/(RT)t}$ 。

表 2 不同温度下铬的反应常数和相关系数

Table 2 Reaction constants and correlation coefficients of chromium at different temperatures

T(K)	$T^{-1}/(10^{-3}K^{-1})$	k	lnk	$R^2$
343	2.92	0.00866	-4.75	0.946
353	2.83	0.02139	-3.84	0.967
363	2.75	0.03309	-3.41	0.961
373	2.68	0.05884	-2.83	0.998

表 3 不同温度下铁的反应常数和相关系数

Table 3 Reaction constants and correlation coefficients of iron at different temperatures

T(K)	$T^{-1}/(10^{-3}K^{-1})$	k	lnk	$R^2$
343	2.92	0.009620	-4.64	0.846
353	2.83	0.023200	-3.76	0.944
363	2.75	0.035030	-3.35	0.915



373

2.68

0.061700

-2.79

0.983

### 3 结论

本文在分析高碳铬铁的主要组成、物相、形貌的基础上,系统的研究了高碳铬铁在盐酸中浸出的工艺与动力学,主要结论如下:

(1) 盐酸浸出高碳铬铁的最佳工艺条件为: 反应温度 100℃, 盐酸浓度 9mol/L, 搅拌速率 250r/min, 反应时间 6h; 在该条件下铬的浸出率为 92%, 铁的浸出率为 95%。

(2) 宏观动力学研究表明, 铬的反应活化能为 65.95kJ/mol, 浸出过程受界面化学反应控制, 动力学方程为  $1-(1-x)^{1/3}=1.05 \times 10^8 e^{-65.95/(RT)t}$ ; 铁的反应活化能为 63.85kJ/mol, 浸出过程受界面化学反应控制, 动力学方程为  $1-(1-x)^{1/3}=5.57 \times 10^7 e^{-63.85/(RT)t}$ 。

### [参考文献] (References)

- [1] 丁翼.中国铬盐生产状况与展望[J].化工进展,2004(04):345-348.
- [2] 李兆业. 我国铬盐现状与展望[J]. 铬盐工业, 2004 (2): 40-50.
- [3] 王永光,杨正吕,张美娜,等.Cr(III)媒染剂在獭兔毛染色中的应用研究[J].皮革科学与工程,2019,29(01):51-56.
- [4] 董喜恩,胡宁播,罗根祥,等.六水合三氯化铬催化蔗糖脱水合成 5-羟甲基糠醛[J].精细石油化工进展,2010,11(04):28-30.
- [5] 郑剑,屠振密,李宁,等.三价铬电镀装饰铬工艺及特性研究[J].材料保护,2008(01):24-27+85.
- [6] 杨林,王含,李晓蒙,等.铁-铬液流电池 250 kW/1.5 MW h 示范电站建设案例分析[J].储能科学与技术,2020,9(03):751-756.
- [7] RUAN W, MAO J, YANG S, et al. Designing Cr complexes for a neutral Fe-Cr redox flow battery[J]. Chemical Communications, 2020, 56(21): 3171-3174.
- [8] WANG S, XU Z, WU X, et al. Excellent stability and electrochemical performance of the electrolyte with indium ion for iron-chromium flow battery[J]. Electrochimica Acta, 2021, 368: 137524.
- [9] ZENG YK, ZHAO TS, ZHOU XL, et al. A hydrogen-ferric ion rebalance cell operating at low hydrogen concentrations for capacity restoration of iron-chromium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, 352: 77-82.
- [10] 纪柱.开发实施中的中国铬酸钠新工艺( I )[J].无机盐工业,2010,42(01):1-4+30.
- [11] 张大威, 李霞, 纪柱. 铬铁矿无钙焙烧工艺参数控制研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(6): 37-39.
- [12] 纪柱. 铬铁矿无钙焙烧的反应机理[J]. 无机盐工业, 1997 (1): 18-21.
- [13] 张懿. 绿色过程工程[J]. 过程工程学报, 2001, 1(1): 10-15.
- [14] ZHANG Y, LI ZH, QI T, et al. Green chemistry of chromate cleaner production[J]. Chinese Journal of Chemistry, 1999, 17(3): 258-266.
- [15] XU HB, ZHANG SL, ZHANG Y, et al. Oxidative leaching of a Vietnamese chromite ore in highly concentrated potassium hydroxide aqueous solution at 300 C and atmospheric pressure[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(5): 527-535.
- [16] Vardar E, Eric R H, Letowski F K. Acid leaching of chromite[J]. Minerals Engineering, 1994, 7(5/6): 605-617.
- [17] 冷启超. 铬铁矿硫酸浸出过程及废渣循环利用研究[D].东北大学,2017.
- [18] Geveci A, Topkaya Y, Ayhan E. Sulfuric acid leaching of Turkish chromite concentrate[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(11): 885-888.
- [19] ZHAO Q, LIU C, SHI P, et al. Sulfuric acid leaching of South African chromite. Part 1: Study on leaching behavior[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 130: 95-101.
- [20] JIANG M, ZHAO Q, LIU C, et al. Sulfuric acid leaching of South African chromite. Part 2: optimization of leaching conditions[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 130: 102-107.
- [21] ZHAO Q, LIU C, SHI P, et al. Sulfuric acid leaching kinetics of South African chromite[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2015, 22: 233-240.
- [22] 田仪娟. 铬铁矿盐酸浸出过程及机理研究[D].重庆理工大学,2022.
- [23] 王飞. 以高碳铬铁合金粉为原料制备三氧化二铬[D].中南大学,2009.
- [24] 王亲猛. 碳素铬铁中元素有效分离及综合利用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [25] 刘继军,林红梅,胡国荣,等.利用铬铁合金生产铬盐的新工艺研究[J].无机盐工业,2021,53(06):156-159.



- [26] 钱龙. 高砷硫化铜精矿硫酸浸出实验研究[D].昆明理工大学,2020.