

DOI:10.12119/j.yhj.201904002

基于电化学法的铬盐清洁生产工艺研究

冯海涛^{1,2},董亚萍^{1,2},梁建^{1,2},李波^{1,2},张波^{1,2},李武¹,郑竹林¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源开发工程技术研究中心,青海 西宁 810008)



作者简介:冯海涛(1980-),男,博士,研究员,专业研究方向:无机化学,工业电化学方向。Email: fenght@isl.ac.cn。

摘要:现有铬盐生产技术阻碍了铬盐行业的清洁化发展,研发新型铬盐生产技术实属必要。中国科学院青海盐湖研究所自行研发出一套以电化学法为基础的铬盐清洁生产工艺,涵盖三条大工艺和四种母系铬盐产品。包括氢氧化钠溶液中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,离子膜电解法从铬酸钠合成重铬酸钠工艺,以及离子膜电解法从重铬酸钠合成铬酸酐工艺。相比现有铬盐生产技术,该技术的优势主要体现在以下五点:温和化、去渣化、高值化、自动化和高效化。目前相关研发工作业已走出实验室,走过产业化中间试验,正向产业化示范线迈进。

关键词:电化学方法;铬酸钠;三氧化二铬;重铬酸钠;铬酸酐;清洁工艺

中图分类号:TQ136.11

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2019)04-0009-09

铬盐是工业领域的“味精”,具有不可替代的地位。主要产品包括铬酸钠、重铬酸钠、铬酸酐、三氧化二铬和碱式硫酸铬^[1]。我国是全球最大的铬盐生产和消费国,产量约占全球40%^[2]。现有的工艺每生产一吨铬酸钠排出1.0~1.5 t的含铬危废,这些废弃物容易进入周围的土壤、地下水和空气,破坏有机体,带来严重环境污染,铬盐行业也因此被列入重污染行业之首^[3]。

我国从21世纪初就出台了一系列政策要求铬盐企业按照“科学选址、技术先进、资源节约、安全环保”的可持续发展原则进行产业升级^[4-9],在此期间产生了三种代表性新技术:钾系亚熔盐液相氧化法^[10]、铬铁碱溶氧化法^[11]和电化学氧化法^[12-15]。其中电化学法具有排渣量极小、自动化控制、利用效率高的优势,极具应用前景。

电化学法制备铬盐产品的研究起步于20世纪60年代^[16],采用离子膜电解的方式从铬酸钠合成重铬酸钠或铬酐,20世纪80年代随着离子

膜氯碱技术突破后,该技术的研发进度明显加快^[17-25]。1996年美国ELEMENTIS公司建成首套由离子膜电解生产重铬酸钠的装置,年生产能力 5.5×10^4 t,2009年LANXESS公司在南非Newcastle建成 2×10^4 t规模的离子膜电解铬酸酐生产线,上述膜系电化学制备铬盐技术由生产企业严密掌控,对中国实施严密的技术封锁。

我国科研人员对电化学法制备铬盐技术的研究工作起步于20世纪末,文献报道不多,主要研究单位有中科院青海盐湖研究所^[26]、天津化工设计研究院^[27]、中科院过程工程研究所^[13]和郑州大学^[28]。

1 电化学法制备铬盐

1999年中国科学院青海盐湖所郑竹林团队成功实现了离子膜电解法从工业铬酸钠制备重铬酸钠,拉开了中国学者研究电化学法制备铬盐产品的序幕。初步探索结果令人满意,但并未引起

收稿日期:2019-10-15

基金项目:青海省科技厅基础科研项目(2017-ZJ-786);青海省重大科技专项(2016-GX-A10)

国内铬盐企业的关注和重视。2007 年青海本地铬盐企业在面临着环保和发展双重压力下,主动与青海盐湖所合作,期望将电化学法制备铬盐技术引入铬盐生产中。在此后的 12 年里,青海盐湖所不断深化电化学法制备铬盐产品的研发工作,并与铬盐企业建立长期、稳定、有效的合作关系,将新工艺的开发研究逐步推广应用,在离子膜电解法制备重铬酸钠技术的基础上提出基于电化学法的整套铬盐清洁生产技术,主要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^[14-15,29-34],离子膜电合成重铬酸钠工艺^[26,35-42]和离子膜电合成铬酸酐工艺^[43-44],并建立了产品中微量离子准确检测方法^[45-49]。

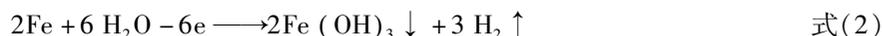
1.1 电化学氧化铬铁制备铬酸钠联产三氧化二铬和三氧化二铁技术

1) 技术原理 铬在自然界中以铬铁矿形式存在,铬铁矿经过高温炉还原冶炼得到铬铁,产品中 Cr 的含量从 27% 提高至 50% 以上,矿石中的

杂质含量降低 44% 以上,除此之外铬铁具有良好的导电性,在电解液中铬能够优先氧化形成铬氧阴离子,基于以上两点考虑,通过电化学方法利用铬铁为原料制备铬酸盐具有很好的科学意义和实用价值。

青海盐湖所“绿色铬化工技术团队”经过前期探索,选择氢氧化钠为电解液的技术路线,研发出铬铁电化学氧化溶出制备铬酸钠工艺。即以铬铁为阳极,不锈钢为阴极,氢氧化钠溶液为电解液,通入直流电后铬铁中的铬被氧化生成铬酸钠进入液相,铁被氧化得到氢氧化铁成为固相,固液分离得到含铬酸钠的溶液和氢氧化铁^[14]。其中,氢氧化铁经过洗涤干燥,再经过热分解得到氧化铁红颜料^[31]。铬酸钠电解液中含有碳素,利用其还原性可以将部分铬酸钠在水热的条件下还原成氢氧化铬,经过固液分离后,分别得到铬酸钠溶液^[32-33]和羟基氧化铬固体,对固相进行高温煅烧,可以得到三氧化二铬产品^[30],铬铁电化学氧化反应方程式如下。

电化学阳极反应:



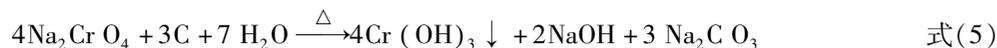
电化学阴极反应:



热分解制三氧化二铁反应:



碳素水热还原制备三氧化二铬反应:



2) 工艺设计思路 根据技术原理,设计工艺流程如图 1 所示,以铬铁和氢氧化钠溶液为原料通过电解、分离、水热、分离操作获得铬酸钠溶液,同时副产氢气、三氧化二铁和三氧化二铬。

3) 工艺研发现状 工艺的研发工作从 2012 年底开始,经历小试、扩大实验,于 2018 年在青海西宁建成 100 t 铬酸钠中试装置,稳定运行 566 h,分别获得质量合格的铬酸钠、三氧化二铬和三氧

化二铁产品,对三种产品进行了晶型表征和组成分析,从图 2、图 3、图 4 以及表 1、表 2 和表 3 的检测结果看,产品结晶形貌良好。对照现有标准发现,铬酸钠产品纯度高于 HG/T 4312-2012 一等品指标,三氧化二铬主含量高于 HGT 2775-2010 工业优等品指标,三氧化二铁主含量达到 GBT1863-2008 标准颜料红 A 级要求(颜色索引号:颜料红 10177491)。

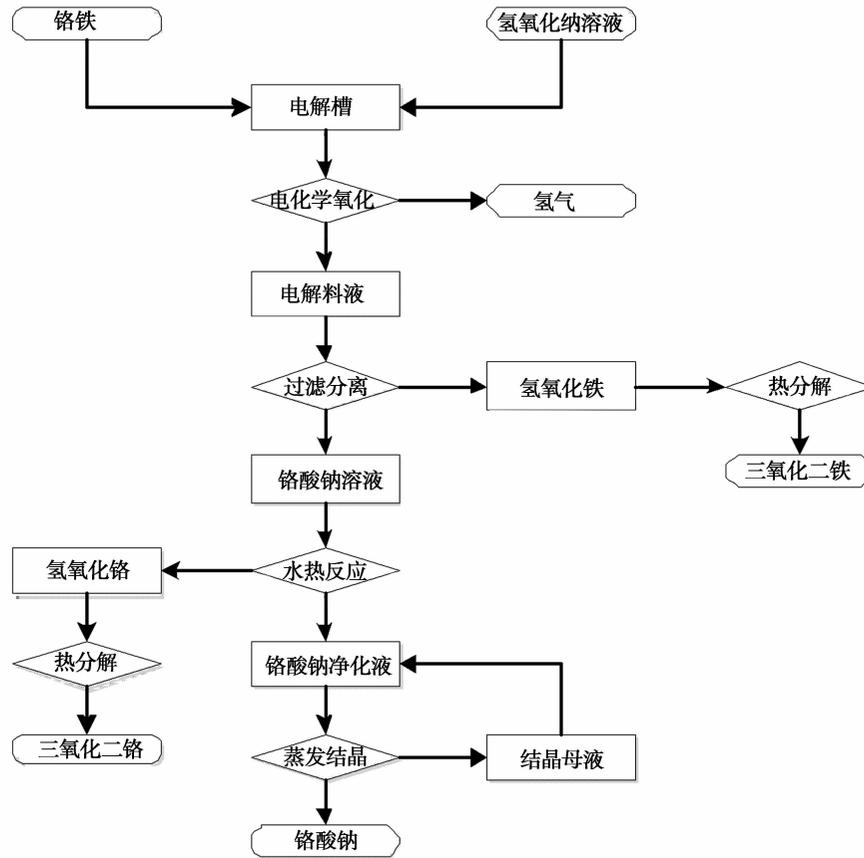


图1 电化学氧化铬铁制备铬酸钠联产三氧化二铬和三氧化二铁工艺流程

Fig. 1 Flow chart of chromium dichromate and chromium oxide and ferric oxide by electrochemical oxidation of ferrochrome

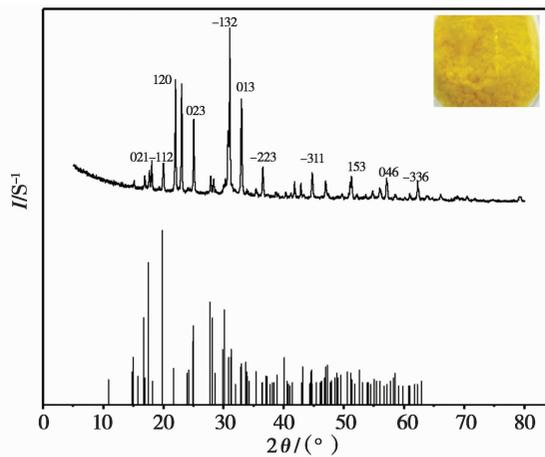


图2 铬酸钠产品的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of sodium chromate

表1 铬酸钠产品的组成

Table 1 Elemental composition of sodium chromate

%

组分	Na ₂ CrO ₄	S	V	Si	Cl	K	Ba	Al
含量	99.64	0.095	0.084	0.059	0.045	0.025	0.025	0.022

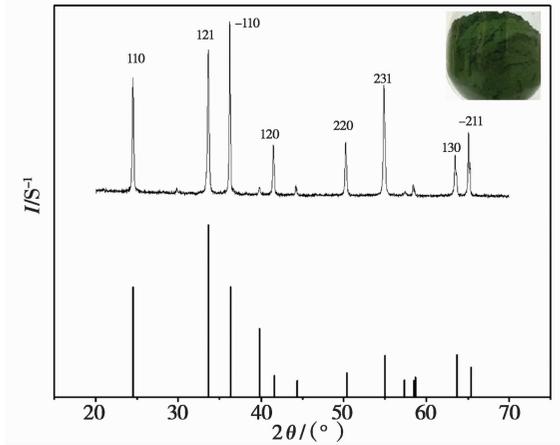


图 3 三氧化二铬产品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of chromium oxide

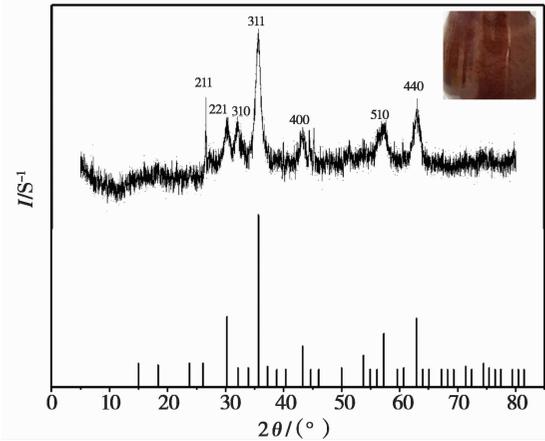


图 4 三氧化二铁产品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of ferric oxide

表 2 三氧化二铬产品的组成

Table 2 Chemical composition of chromium oxide

组 分	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅
含 量	99.04	0.527	0.265	0.084	0.049	0.044

表 3 三氧化二铁产品的组成

Table 3 Chemical composition of ferric oxide

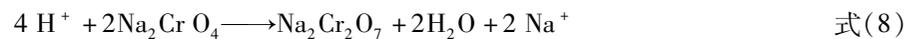
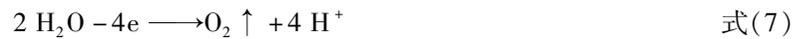
组 分	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	其它
含 量	95.06	1.978	0.935	0.883	0.592	0.244	0.121	0.057	0.049	0.081

1.2 离子膜电合成重铬酸钠技术

1) 技术原理 在一膜两室的电解单元中,分别向阳极室通入铬酸钠溶液,向阴极室通入氢氧化钠溶液,接通直流电后,水在阳极失去电子发生电解,得到氧气和氢离子,氢离子与铬酸根结合生成重铬酸根,多余的钠离子通过阳离子交换膜进

入阴极室;与此同时阴极室也发生水的电解,得到氢气和氢氧根,迁移至阴极室的钠离子与氢氧根结合成氢氧化钠^[26,38,40]。通过控制反应时间将铬酸根完全转化成重铬酸根,阳极完成液经蒸发浓缩后得到二水重铬酸钠产品^[38,43,48-49],反应过程可用下列方程式表示。

阳极反应:



阴极反应:



总反应方程式:



2) 工艺设计思路 依据离子膜电合成重铬酸钠的反应原理,设计工艺流程如图5所示,工艺过程可划分为三个步骤,原料净化、离子膜电合成和蒸发结晶。

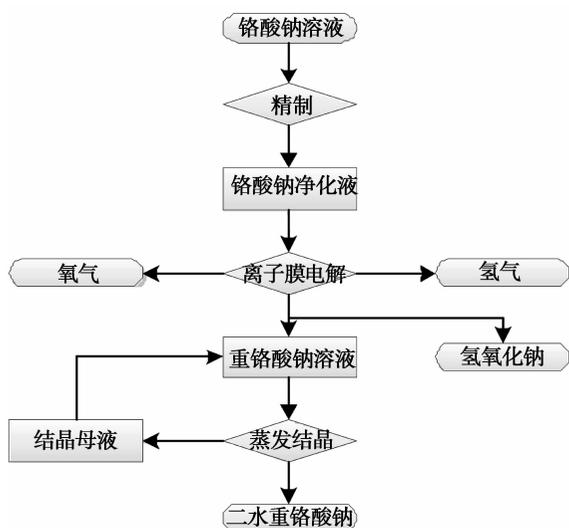


图5 离子膜电合成重铬酸钠工艺流程图
Fig. 5 Flow chart of sodium dichromate dihydrate prepared by ion-exchange membrane electrolysis

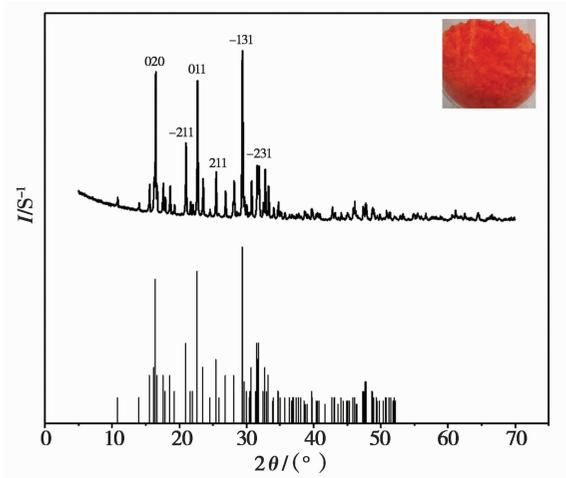
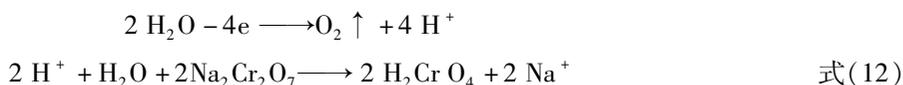


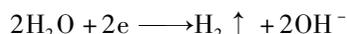
图6 二水重铬酸钠产品 XRD 图谱
Fig. 6 XRD pattern of sodium dichromate dihydrate product

3) 工艺研发现状 离子膜电合成重铬酸钠

阳极反应:



阴极反应:



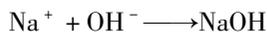
工艺经过多年的潜心研究,前后完成了500 t/a和1 000 t/a中试,解决了关键技术难点,已在铬盐企业推广应用,目前正在青海博鸿进行年产 5×10^4 t规模的产业化建设。图6和表4是中试得到产品的晶型和组成分析结果,从中可以看出产品颜色鲜艳、纯度高,达到国标GB1611-2014工业优等品要求,尤其是硫酸根和氯根含量远低于现有工业优等品。

表4 二水重铬酸钠产品的组成
Table 4 Chemical composition of sodium dichromate dihydrate %

组分	Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	SO ₄	Cl	K ₂ O	其它
含量	99.5	0.10	0.02	0.02	0.25

1.3 离子膜电合成铬酸酐技术

1) 技术原理 离子膜电合成铬酸酐技术原理类似于电合成重铬酸钠技术,在一膜两室的电解单元中,阳极室通入重铬酸钠溶液,阴极室通入氢氧化钠溶液,接通直流电后阴阳极分别发生水的电解,在阳极室不断生成的氢离子与重铬酸根结合并水解成铬酸,钠离子通过离子交换膜迁移至阴极室,阳极伴有氧气析出,阴极伴有氢气析出^[44]。由于铬酸的电导率很小,浓度不断升高的铬酸会持续增大工作电压,降低电流效率,工艺稳定运行的关键点是需要控制电解液中铬酸的浓度在合适的范围内,既要保障电流效率,又能顺利分离出铬酐,经过多次的实践最终确定了阳极液中Na:Cr摩尔比为1:2。最终得到的完成液是由重铬酸钠和铬酸组成的混合溶液,根据两者溶解度的差异,以热溶冷结晶的方式将铬酸酐分离出来,经过洗涤最终得到纯度大于99%的铬酸酐产品^[43]。



总反应方程式:



2) 工艺设计思路 离子膜电合成铬酸酐实施的技术途径可分为三个阶段, 工艺流程图如图 7 所示。第一阶段, 对原料液进行精制; 第二阶段, 将部分重铬酸钠电合成为铬酸, 控制阳极液中钠铬摩尔比为 1:2; 第三阶段, 在结晶器中分离出铬酸酐。

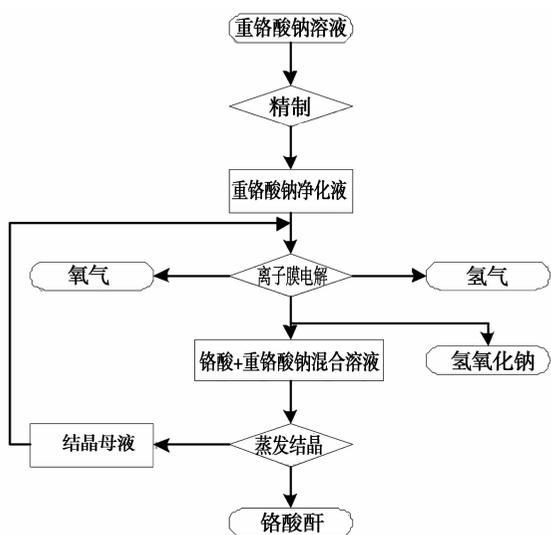


图 7 离子膜电合成铬酸酐工艺流程图

Fig. 7 Flow chart of chromic anhydride

3) 工艺研发现状 相对重铬酸钠工艺, 电合成铬酸酐技术对于核心设备的要求更为苛刻, 阳

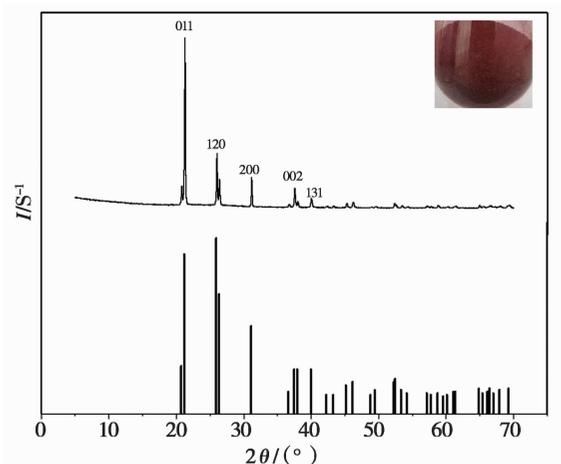


图 8 离子膜电合成铬酸酐产品 XRD 图谱

Fig. 8 XRD pattern of chromic anhydride prepared by ion-exchange membrane electrolysis

极液的强酸性、强氧化性对阳极涂层和离子膜要求更高, 选择具有工业化意义的核心设备成为该工艺推广的关键制约点。经历长期的实验室考察、扩大实验考察以及中试考察最终选定工艺设备, 获得优化工艺数据, 目前已经着手进行产业化设计。图 8 和表 5 是中试得到铬酸酐产品的晶型和组成分析结果, 可以看出产品形貌为颗粒状, 相对现有的片状铬酐产品, 在流动性和溶解性方面更具优势, 产品纯度达到国标 GB1610-2009 工业铬酸酐优等品的指标。

表 5 铬酸酐产品的组成

Table 5 Chemical composition of chromic anhydride products

组 分	anhydride products				%
	CrO ₃	SO ₄	Na	水不溶物	
含 量	99.8	0.015	0.034	0.028	0.123

2 基于电化学法的铬盐生产新工艺

2.1 工艺流程

上述三条工艺联合起来形成了一条完整的电化学法制备铬盐产品的总工艺, 具体工艺流程如图 9 所示。

2.2 工艺特点

整体工艺具有以下 5 个方面的特点。

1) 生产条件温和。工艺中采用的电化学方法均在常温常压下进行, 生产全过程密闭, 一方面节约能耗、降低设备投资, 另一方面极大地改善生产环境, 将含铬废气排放量降至最低。

2) 实现了铬盐生产的内部循环。氢氧化钠在整个工艺过程中自给自足, 铬铁电氧化所消耗的氢氧化钠在后续两段工艺中全部收回, 实现了钠的原子经济, 彻底消除钠盐副产品的产生。

3) 副产品具有较高的经济价值。工艺中的副产品包括三氧化二铁、氢气和氧气, 每生产一吨

铬酸酐将副产三氧化二铁 480 kg, 氢气 896 Nm³, 氧气 112 Nm³, 其中三氧化二铁的纯度已经达到颜料级别, 用于铁红颜料行业, 氢气和氧气既可在

企业内部使用又可作为工业品出售, 副产品均具有可观的经济价值。

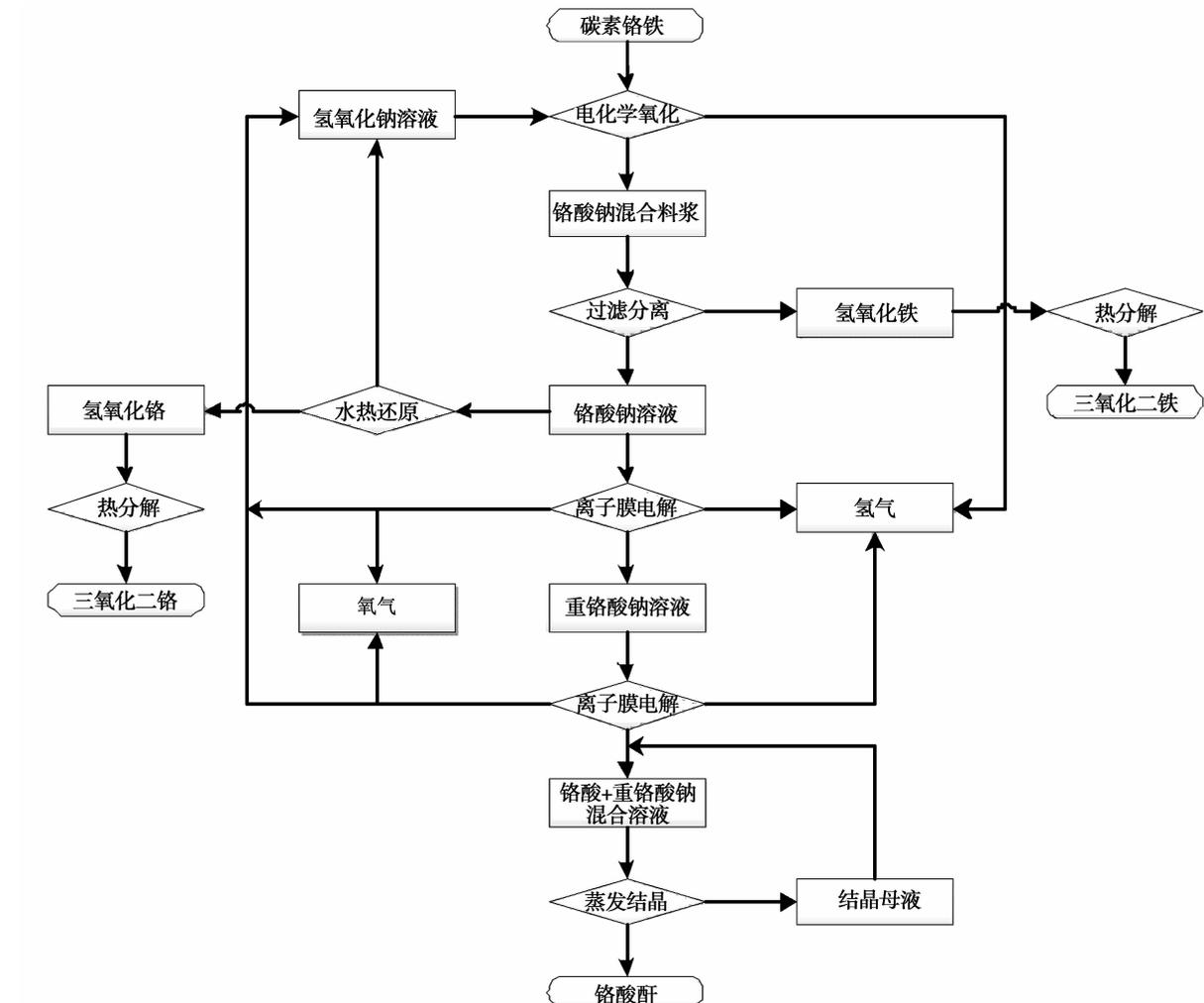


图 9 基于电化学法的铬盐清洁生产工艺流程图

Fig. 9 Flow chart for clean production of chromium compounds based on electrochemical method

4) 生产全过程自动化控制, 容易实现集成化、规模化生产。电化学法具有灵活的操控, 能够及时调整反应进程, 避免产品质量波动, 辅之于联锁装置, 可以实现更加有效、安全的生产, 符合国家产业政策中主张的铬盐生产面向集成化、规模化。

5) 提高了生产效率。由于电化学的高选择性, 反应过程中电流效率较高, 铬的利用率理论上可达 100%, 从根本上解决铬转化率的问题。

3 结 论

中国科学院青海盐湖研究所通过 20 年的潜心研究, 自主研发出一套基于电化学方法的铬盐

清洁生产工艺, 制备出质量上乘的铬盐产品, 并从源头消除含铬副产品的产生, 同时实现了闭路循环工艺。经过大量的实验研究, 获取了用于支持产业化设计的详细数据, 目前这些工艺均已进入产业化设计或建设阶段, 在铬盐行业中产生了强烈的示范效应。

参考文献:

[1] 丁翼, 纪柱. 铬化合物生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
 [2] 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(1): 1-4.
 [3] 纪柱. 铬铁矿无钙焙烧工艺试验的经验[J]. 铬盐技术通

- 讯,1992(2):40-68.
- [4] 关于印发铬盐等 5 个行业清洁生产技术推广方案的通知[EB/OL]. 中华人民共和国工业和信息化部. [2011-08-24]. <http://www.miit.gov.cn/n11293472/n11295091/n11299329/14101806.html>.
- [5] 关于印发铬盐行业清洁生产实施计划的通知[EB/OL]. 中华人民共和国工业和信息化部. [2012-3-13]. <http://www.miit.gov.cn/n11293472/n11293832/n11293907/n11368223/14494455.html>.
- [6] 关于征求《铬盐工业污染防治技术政策》(征求意见稿)意见的函[EB/OL]. 中华人民共和国生态环境部. [2013-3-19]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201303/t20130328_250067.htm.
- [7] 关于加强铬化合物行业管理的指导意见[EB/OL]. 中华人民共和国工业和信息化部. [2013-10-11]. <http://www.miit.gov.cn/n11293472/n11293832/n12843926/n13917027/15656309.html>.
- [8] 2013 年我国铬盐产业洗牌将加剧[EB/OL]. 中国产业信息网. [2013-10-28]. <http://www.chyxx.com/industry/201310/222318.html>.
- [9] 关于发布《重点行业二噁英污染防治技术政策》等 5 份指导性文件的公告[EB/OL]. 中华人民共和国生态环境部. [2015-12-24]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201512/t20151228_320552.htm.
- [10] 张懿. 绿色化学与铬盐工业的新一代产业革命[J]. 化学进展,1998,2(2):172-178.
- [11] 梅海军,王劲松,宋卫国,等. 铬酸盐的高效、节能、清洁的制造方法:中国,200810152476.1[P]. 2008-10-24.
- [12] 波格达洛夫. 盐酸酞制法:RU,2349551[P]. 2009-03-20.
- [13] 郑诗礼,杜浩,王中行,等. 一种氢氧化钾溶液中电化学分解铬铁矿提取铬的方法:中国,201210592788[P]. 2012-12-29.
- [14] 冯海涛,梁建,郑竹林,等. 利用电解法制备铬酸钠溶液的装置和方法:中国,201310672022.8[P]. 2013-12-11.
- [15] 冯海涛,李波,董亚萍,等. 利用电解法制备铬酸钾溶液的装置和方法:中国,201310674678.3[P]. 2013-12-11.
- [16] Carlin W W. Electrolytic production of dichromates: US, 3305463[P]. 1962-03-16.
- [17] William E, Nicholas S, Andrew D. Production of chromic acid using two-compartment and three-compartment cells: US, 4273628[P]. 1981-06-16.
- [18] Nicholas S, Andrew D. Production of chromic acid in a three-compartment cell: US,4384937[P]. 1983-05-24.
- [19] Rainer W, *et al.* Process for the production of alkali dichromates and chromic acid employing an anode of valve metal activated by electrodepositing noble metals from melts: US, 4981573[P]. 1991-01-01.
- [20] Hans D, Bernd M, Helmut K, *et al.* Electrochemical process for the production of chromic acid: US,5068015[P]. 1991-11-26.
- [21] Helmut K, Hans D, Rainer W, *et al.* Process for the preparation of chromic acid: US,5071522[P]. 1991-12-10.
- [22] Helmut K, Hans D, Rainer W, *et al.* Processes for the preparation of alkali metal dichromates and chromic acid: US,5094729[P]. 1992-03-10.
- [23] Russell J, Morgan, Robert L, *et al.* Efficient electrolytic method of making chromic acid from sodium bichromate: US,5122238[P]. 1992-01-16.
- [24] Helmut K, Rainer W, Norbert L, *et al.* Process for the preparation of alkali metal dichromates and chromic acid by electrolysis: US,5127999[P]. 1992-07-07.
- [25] Helmut K, Rainer W, Norbert L, *et al.* Dimensionally stable anodes and their use in the preparation of alkali metal dichromates and chromic acid: US,5128000[P]. 1992-07-07.
- [26] 冯海涛,董亚萍,陈美达,等. 离子膜电解法制备二水重铬酸钠的方法:中国,200910001674.2[P]. 2009-07-15.
- [27] 孙洋洲,梅海军,姚沛,等. 电解法制取红矾钠的研究[J]. 无机盐工业,2002,34(6):4-5,9.
- [28] 李未成. 铬盐清洁生产集成技术中电催化制备铬酸酐过程基础研究[D]. 郑州:郑州大学,2007.
- [29] 董亚萍,冯海涛,李武,等. 电解铬铁联合生产氧化铬绿、氧化铁红和高纯铬酸盐的方法:中国,201710801801.1[P]. 2017-09-07.
- [30] 董亚萍,冯海涛,李武,等. 利用铬铁制备氧化铬绿的方法:中国,201710801830.8[P]. 2017-09-07.
- [31] 董亚萍,冯海涛,李武,等. 利用铬铁制备氧化铁红的方法:中国,201710801316.4[P]. 2017-09-07.
- [32] 董亚萍,冯海涛,李武,等. 制备高浓度铬酸盐溶液的装置和方法:中国,201710802293.9[P]. 2018-01-16.
- [33] 冯海涛,董亚萍,李波,等. 利用铬铁制备高纯度铬酸盐的方法:中国,201710801836.5[P]. 2017-09-07.
- [34] 张波. 水溶液中铬电氧化还原过程及铬系材料的制备[D]. 北京:中国科学院大学,2017.
- [35] 董亚萍,陈美达,冯海涛,等. 重铬酸钠结晶液的连续制备装置:中国,201020261741[P]. 2010-07-14.
- [36] 陈美达,冯海涛,史建斌,等. 离子膜电解法制重铬酸钠阳极材料性能比较[J]. 无机盐工业,2010,42(5):42-44.
- [37] 陈美达. 电催化法制取重铬酸钠实验设备选材研究[D]. 北京:中国科学院研究生院,2010.
- [38] 冯海涛. 工业铬酸钠电合成重铬酸钠的研究[D]. 北京:中国科学院研究生院,2011.
- [39] 冯海涛,董亚萍,李武,等. 电合成重铬酸钠用析氧阳极的研究进展[J]. 无机盐工业,2011,43(11):9-11.
- [40] 冯海涛,董亚萍,李武,等. 一种阳离子膜电解法生产重铬酸钠的方法:中国,201310525165.6[P]. 2013-10-30.
- [41] 冯海涛,董亚萍,李海聪,等. 电催化合成重铬酸钠过程中氯离子的变化规律[J]. 应用化工,2015,44(9):1671-1673.
- [42] 冯海涛,董亚萍,李波,等. 利用铬铁制备重铬酸盐的方法:中国,201710802268.0[P]. 2017-09-07.

- [43] 王立平. 铬酸盐体系结晶过程研究[D]. 北京:中国科学院大学,2016.
- [44] 冯海涛,董亚萍,李波,等. 利用铬铁制备铬酸酐的方法:中国,201710802271.2[P]. 2018-01-16.
- [45] 董亚萍,王立平,冯海涛,等. 铬盐中微量离子的测定方法:中国,201310342781.8[P]. 2013-08-08.
- [46] Wang L P, Peng J Y, Li L L, *et al.* Solubility and Metastable Zone Width of Sodium Chromate Tetrahydrate[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(11):3165-3169.
- [47] 王立平,冯海涛,董亚萍,等. 标准加入 ICP-AES 法测定铬酸钠中杂质元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(2):9-11.
- [48] Wang L P, Feng H T, Peng J Y, *et al.* Solubility, Metastable Zone Width, and Nucleation Kinetics of Sodium Dichromate Dihydrate[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 60(1):185-191.
- [49] Wang L P, Feng H T, Dong Y P, *et al.* Solubility and metastable zone width of aqueous sodium dichromate dihydrate solutions in the presence of sodium chromate additive[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, 454(2016):105-110.

Study on the Green Production Process of Chromate based on Electrochemical Method

FENG Hai-tao^{1,2}, DONG Ya-ping^{1,2}, LIANG Jian^{1,2}, LI Bo^{1,2}, ZHANG Bo^{1,2}, LI Wu¹, ZHENG Zhu-lin¹

(1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;*

2. *Qinghai Engineering and Technology Research Center of Salt Lake Resources Development, Xining, 810008, China*)

Abstract: The existing production technology hinders the development of the chromate industry, and it is necessary to develop new chromate production technology. With the successful experience of membrane electrochemical method, Qinghai Institute of Salt Lakes of the Chinese Academy of Sciences has developed a set of chromate cleaning production process based on electrochemical method, covering three large processes and four maternal chromium compounds. Such as preparation of sodium chromate by electrochemical method using high carbon ferrochrome as raw material and co-production of chromium oxide and ferric oxide, synthesis of sodium dichromate from sodium chromate by ion-exchange membrane electrolysis, and synthesis of chromic anhydride from sodium dichromate by ion-exchange membrane electrolysis. Compared with the existing chromate production technology, the advantages of this technology are mainly reflected in the following five points: mild, de-slag, high value, automation and high efficiency. At present, relevant research and development work has gone out of the laboratory, passed the intermediate test of industrialization, and is moving towards the industrialization demonstration line.

Key words: Electrochemical method; Sodium chromate; Chromium oxide; sodium dichromate; chromic anhydride; cleaning process