



2007年,万吨级铬盐清洁生产技术及其产业化示范项目通过验收。

张懿(坐者)和团队成员研讨科研进展。



20世纪90年代,全国许多化工厂为生产铬盐而留下一座座高耸的铬渣山。这些铬渣山逢下雨便会流出黄水,使高毒性六价铬离子渗入土壤,通过饮用水和食物链进入人体,严重影响人畜健康。整个铬盐行业都在呼吁生产工艺重大变革。

1996年至2007年间,中国科学院院士、中国科学院过程工程研究所(以下简称过程工程所)研

究员张懿带领科研团队,先后在重庆和河南完成工业试验和产业化示范,率先把资源与材料化学化工的研究方法和成果融合渗透到环境工程领域,开拓了绿色化学—清洁生产工艺与技术研究新领域,为我国铬盐工业铬渣源头削减提供了技术支持。

在当年的工程现场,科研人员不仅勇闯科学技术的“无人区”,而且与一系列现实困难持续搏斗:

有人睡在车间里的凉椅上与工人一起三班倒,有人冒着被高温、强碱灼伤的危险抢修管道,有人一直忍受着对厂区相关生产原料中重金属严重过敏的折磨……

如今,作为张懿生活上的伴侣和事业上的战友,过程工程所研究员李佐虎回忆起这段经历时却十分淡然:“要做成这件事情,这点辛苦不算什么!”

# 革新铬盐生产工艺 源头治理铬渣污染

■本报记者 甘晓

## 1 无处安放的铬渣山

1995年,齐涛来到中国科学院化工冶金研究所(过程工程所的前身,以下简称化冶所)开启博士后阶段研究工作。加入张懿团队,他第一站就来到位于沈阳的一家化工厂。在那里,他亲眼目睹了堆积如山的铬渣。

“整个厂区都是黄色的,铬渣到处都是。”触目惊心的场景,让齐涛深受震撼。

当时,国家“八五”科技攻关项目任务下达不久,化冶所科研团队与当地化工厂计划开展技术合作,完成“万吨级连续液相氧化法生产铬酸钠”工业试验。

铬盐是我国无机化工主要产品之一,广泛应用于制革、颜料、金属表面处理等工业过程中。然而,传统工艺在将铬铁矿转化为工业用铬盐的过程中,不仅需要高温氧化,还需要加入大量固体辅料,铬回收率低,产生的废渣中含有大量六价铬,造成严重的环境污染。

“像这样的铬渣,整个化工行业每年大概要产生几十万吨,在全国各地堆积如山,总量达到几百万吨之多。”张懿深知,铬盐行业的重污染不仅让业内人头疼,而且关乎国家可持续发展、人民生命健康。

联合国1992年通过的《21世纪议程》指出,开发“清洁技术”是一项重要方向。我国也将“清洁生产技术”列为资源环境领域的重点发展方向。

不过,当时“清洁生产技术”还是一种乌托邦式的存在。过程工程所研究员郑诗礼于1997年师从张懿攻读博士学位,他经常听到张懿提起“清洁生产”四个字,感觉是前瞻性很强的学术思想。

“当整个化工行业还在考虑如何处理铬渣这类污染物时,张老师就开始琢磨怎么样用‘源头治理’替代‘末端治理’革新生产过程,不产生污染物了。”郑诗礼说。

## 2 拓展“湿法冶金”

彻底革新工艺,必须从新化学反应体系出发,这是张懿擅长的领域。1958年,她在东北工学院(现东北大学)冶金物理化学专业学习,毕业后被分配到化冶所湿法冶金研究室,在我国著名湿法冶金学家陈家镛院士指导下开展工作。

陈家镛曾采用“氨浸法”回收尾矿中的铜,开创“湿法冶金”工艺先河,解决了将矿石“吃干榨净”这道世界难题。

传统冶金的原理是将矿石在高温下进行化学转化,氧化或还原得到金属或金属化合物,矿石分解过程中没有水溶液加入,被称为“火法冶金”。与之相对应,“湿法冶金”则是一种在液体溶剂作用下从矿石中提取和分离金属的方法。

20世纪80年代,张懿开始在“湿法冶金”领域崭露头角。她开发了镍基合金电解泥资源化利用技术,并在贵州工厂完成示范,解决了我国航空发动机涡轮叶片生产中的环境污染问题。

沿着“湿法冶金”的思路,张懿对革新铬盐生产工艺有了明确思路:“传统工艺是气体和固体的反应,反应传质效果差,必然导致反应效率低,产生大量废渣。消除这种痼疾,正是‘湿法冶金’的优势。”

张懿认为,只要在反应体系中引入高化学活性的液体参与反应,并增加反应物之间接触的表面积,就可以提高反应效率。她带领科研团队重新设计了化学反应体系,将氢氧化钠加热熔化成液态作为反应介质,让空气和铬铁矿在其中充分接触并反应。这构成了“液相氧化法生产铬酸钠”的核心创新。

新化学反应体系的创立为团队后续实现“清洁生产”迈出了关键一步,也是对“湿法冶金”思想和理论的传承与发扬。

1995年前后,化冶所科研团队在沈阳完成了相关工业试验的基础工作。不过,这些先期尝试要真正应用在工厂的生产线上,还需要付出更多努力。

为此,科研团队一直张罗另行选址继续推进。张懿和团队成员都铆足一股劲:“下决心用科学技术为化工行业摆脱重污染的困扰。”



张懿在重庆工程现场。

## 4 原创亚熔盐新概念

1999年下半年,科研团队再次转场,这次的目的地是河南义马。为了顺利开展工业试验,张懿带着老同事王治宽和博士生郑诗礼、徐红彬等研究人员,回到实验室开展了一系列小规模实验。

他们先搭建了一套简易装置。将约2升的敞口不锈钢罐作为反应容器,中间加一根搅拌棒,外面再套一层用来加热的电炉套筒。实验人员将铬铁矿、氢氧化钾置于容器中,加热电炉套筒至氢氧化钾熔融。反应结束后,实验人员取出反应器降温,观察实验结果。

其间,他们注意到一个新奇现象:氢氧化钾熔融之后,操作温度降低时,反应体系变得特别黏稠,很难把物料从反应器中取出来。对此,张懿建议,要高度关注反应体系的“流动性”。

根据这条建议,科研人员开始往反应体系中少量加水以提高流动性。他们意外发现,当氢氧化钾浓度在70%至75%左右时,反应效果竟然比无水的氢氧化钾还要好!这种介于溶液和熔融状态之间的高浓度水溶液从此走进他们的视野。

张懿将这种非常规、临界状态的化学反应介质命名为“亚熔盐”。2000年,科研团队在《化工进展》上发表论文,首次报道了这一原创概念。他们期待,采用亚熔盐这种介质,能够更加高效、清洁地从矿石中提取铬盐等人们所需要的产物。

2007年至2017年,科研人员对亚熔盐介质为何能转化金属、如何转化等科学问题展开研究,揭示了亚熔盐发挥作用的科学奥秘,相关研究技术达到国际领先水平。张懿指出,亚熔盐是活性氧的理想载体,能够突破传统气-液-固三相反应的热力学和动力学瓶颈。

此后,基于这些科学认识,科研团队创建了“气泡纳微化”等一系列以活性氧调控为核心的矿物转化新方法,陆续应用于其他两性金属矿物资源。

河南义马的工业试验取得成功,科研团队又遇到了新的挑战。

按照起初给厂方设计的产品结构,每年生产重铬酸钾产品7000吨、氧化铬1500吨。“重铬酸钾产品的市场太小了,加上作为生产原料的氢氧化钾比较贵,导致整个产品的生产成本很高。”徐红彬表示。

怎么解决这个问题?张懿和李佐虎再次提出大胆设想——用氢气还原铬酸钾!在工艺流程中增加氢气还原的环节,直接得到氢氧化钾和氧化铬。这样,氢氧化钾“循环再生”,氧化铬成为主产品销售,一举两得!

2003年前后,经费困难的科研团队得到一个好消息:中国科学院党组专门设立重大产业化项目,筹措并下拨经费,为科研人员不断拓展新技术,继续攀登科学高峰提供了坚实的条件保障。

优化完善铬化工清洁生产的技术集成,在河南义马化工厂内持续展开。2005年完成工业试验,2006年完成设计,2007年开车成功……如同“升级打怪”,科研团队逐一“过关”。

## 3 初步跑通新技术

1997年12月底,工业试验终于取得核心技术的重大突破,千吨级规模铬盐清洁生产技术主体工程基本建成。1998年2月,该项目通过中国科学院主持的技术鉴定,得到同行高度评价:“这是铬盐行业的革命性创新技术。”

1999年8月,示范工程第二次开车。数据显示,采用新反应工艺后,工业废渣中的铬含量从此前传统焙烧工艺的5%左右,降低到0.5%至0.7%,渣量降为原来的1/5。这意味着,铬回收率超过99%,这套新技术“跑通了”!

2001年9月,有了亚熔盐技术这项“看家本领”,科研团队继续抓紧开展实验室工艺优化与工程放大。“虽然钾和钠只有一字之差,但工艺方案、分离原理、产品体系差别很大。”过程工程所研究员李会泉说,“我们一鼓作气,直接从实验室干到了工业化。”

对此,时任义马振兴化工厂负责人尚志军回忆:“我们工厂方面对这个项目没有多大把握,但想到这个项目的未来生命力,我们还是愿意与科学家一起去探索。我们相信张院士!”

科研团队没有辜负这样的信任,设计、订货、到货、安装、调试、运行涉及诸多具体困难,他们都亲力亲为逐一解决。张懿带领工艺团队,专门针对氢氧化钾反应体系进行了持续优化。李佐虎则带着10多名学生,在现场组织工程

## 6 “化工清洁生产”不再是梦

这些成绩取得的背后,是他们在化工厂里与危险相伴的长期坚守。李会泉在河南义马的工程现场前后共待了3年多,最长的一次有9个月。其间,他因为用受伤的手接触铬盐,导致全身过敏。“过敏最严重的时候,不能闻到那种气味,一进车间浑身就发痒。”

齐涛差点发生安全事故。一次,反应器出了故障,为了保证生产,留给科学家的维修时间只有几个小时。他急着想钻进去一探究竟。这时,李佐虎喝住他:“太危险了!300多摄氏度的强碱,人进去就得化掉!”

郑诗礼则“损失”了不少头发。一次,他正在反应物料输送管道下方的晶体沉积槽里操作,不知道什么原因头顶上管道的碱液漏了,碱液滴到头上,他用手一摸,头发都被烧掉了。

徐红彬最大的感受是孤独。“我们白天和厂里的技术人员、工人一块儿上班,可下班之后他们都回家了,我们只能回集体宿舍。”所幸,团队成员的相互关心和鼓励给了他温暖和力量。

2012年,河南义马化工厂区内,曾经无处安放的铬渣山消失不见了,洁净的厂区道路、绿油油的草地、欢快的小鸟,充满生机和活力。在科研团队的倡议下,附近初步建成了“煤气厂二氧化碳废气—铬盐清洁生产示范工程—水泥厂”区

可就科研团队计划乘胜追击开展万吨级放大试验时,核心设备经长期运行后出了问题:反应器因为难以承受长时间的高温 and 强碱腐蚀,被烧穿了。

对此,李佐虎提出一个大胆的想法——改成氢氧化钾反应体系,这个想法一方面来自对高锰酸钾生产工艺的借鉴,另一方面在于钾的反应活性比钠更高,也许可以使反应温度进一步下降。

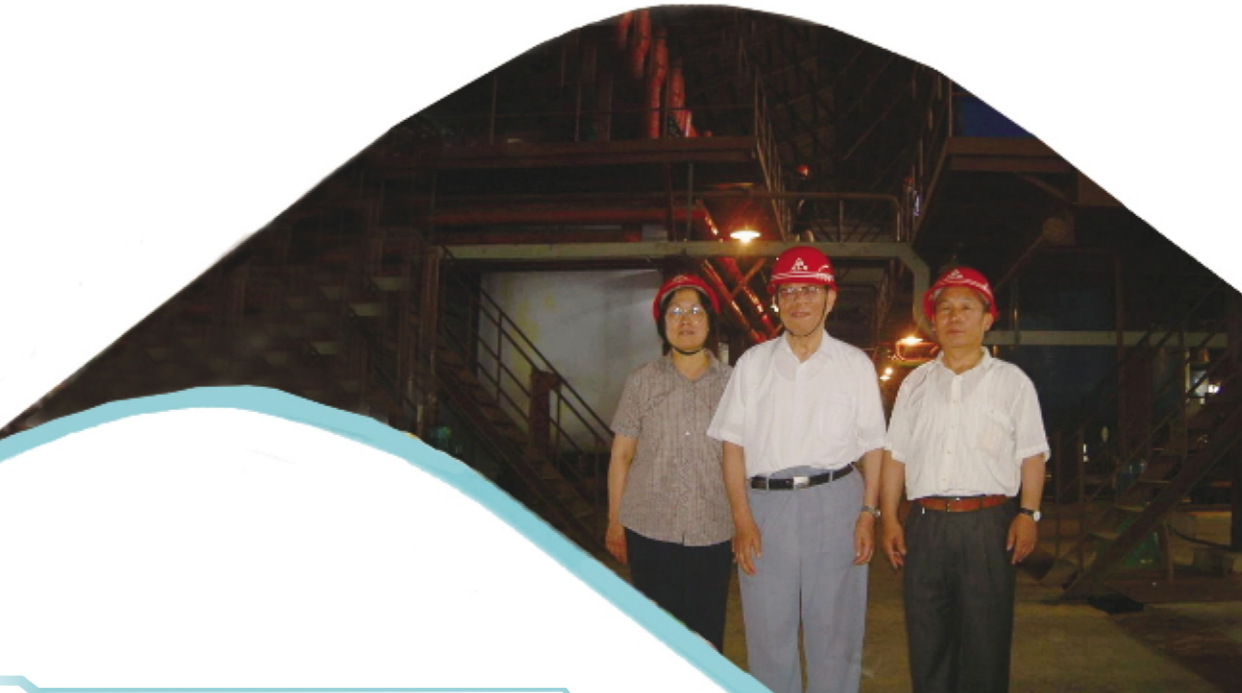
科研团队当机立断,又投入到对氢氧化钾反应体系的探索中。

设计、工人培训、安装调试。

2002年4月,齐涛从日本访学回国后不久,一头扎进工程现场,一待就是4个月。他回忆说:“特别是工程装置开工前后的两三个星期,在车间里把嗓子都喊哑了。”

过程工程所研究员徐红彬1999年加入团队、攻读博士学位,2001年参与义马项目。“我们把反应介质调整到氢氧化钾亚熔盐体系后,反应温度、碱的浓度都降了下来,意味着我们完全解决了此前氢氧化钠体系面临的工业放大问题。”

科研人员与厂方研发团队一起不断改进完善,工业试验得以顺利开展并很快取得突破。2002年5月,年产1万吨规模的示范生产线主体工程建成,工业试车的主要技术指标全部达标或超过预定指标。



张懿、陈家镛、李佐虎(从左至右)在车间留影。

域性生态工业园。

行走在厂区内,张懿感到十分欣慰:“把废渣变成有用价值的原料提供给其他工业,原先污染环境的废品变成资源,这个过程模拟了自然界的生态循环。”这便是她在化工行业提出的“生态化”思想,首次将资源节约和环境污染治理两个领域统一起来,把“清洁生产”与“循环经济”的梦想变成了现实。

此后,科研团队陆续在铝、钛、钒冶金清洁工艺方面发展了一系列新的核心技术,在全国各地的化工厂实现了多种两性金属的清洁生产,将高水平研究论文写在祖国大地上。

如今,多位亲历者已经成长为绿色过程与工程领域的骨干力量。站在历史的新起点上,他们决心继承前辈深厚的理论基础、前瞻的学术思想以及浓厚的家国情怀,紧紧围绕环境保护、工业降碳与绿色发展中的关键科学问题开展探索,为国家实现“双碳”目标贡献智慧与力量。

过程工程所供图 蒋志海制版