

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.20190353

铬铁矿无钙焙烧渣盐酸浸出

叶鹏¹, 全学军¹, 秦险峰¹, 封承飞¹, 李纲¹, 鹿存房¹, 齐学强¹, 蒋丽²(¹重庆理工大学化学化工学院, 重庆 400054; ²重庆电子工程职业学院人工智能与大数据学院, 重庆 401331)

摘要: 铬渣是铬铁矿生产铬盐剩下的尾矿, 因含有大量铬铁铝镁元素, 也是一种二次资源。采用湿法冶金工艺回收铬渣中铬、铁、铝、镁, 以浓盐酸作为浸提剂, 考察了液固比、浸出温度以及时间对铬、铁、铝、镁浸出效果的影响。结果表明, 最佳浸出条件为: 盐酸浓度 $12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 液固比 $5.6 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$, 浸出温度 110°C , 时间 6 h , 该条件下铬浸出率为 67.76% , 同时铁铝镁浸出率分别达到 89.89% 、 93.99% 和 95.21% 。铬、铁、铝、镁在铬渣中存在物相不同造成了其浸出率之间的差异。此外, 铬、铁、铝、镁浸出过程均符合未反应缩核模型, 且主要受界面化学反应控制, 其表观活化能分别为 102.31 、 78.10 、 66.44 和 $81.66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 铬渣; 盐酸; 浸取; 回收; 动力学

中图分类号: TF 803.21

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 0438-1157(2019)11-4428-09



Leaching of chromite ore processing residue from non-calcium roasting with hydrochloric acid

YE Peng¹, QUAN Xuejun¹, QIN Xianfeng¹, FENG Chengfei¹, LI Gang¹, LU Cunfang¹,
QI Xueqiang¹, JIANG Li²

(¹Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China; ²Artificial Intelligence and Big Data College, Chongqing College of Electronic Engineering, Chongqing 401331, China)

Abstract: Chromite ore precessing residue is the remaining tailings of chromite produced by chromite. It is also a secondary resource because it contains a lot of ferrum, chromium, aluminum and magnesium. In this work, a hydrometallurgy process was introduced to recover chromium, ferrum, aluminum and magnesium by using hydrochloride acid as a lixiviant and three variables were studied namely, liquid-solid ratio, leaching temperature and period. The results indicated that chromium, ferrum, aluminum and magnesium can successfully be recovered from COPR and the optimum leaching conditions were at the liquid-solid ratio of 5.6 with 110°C and 6 h period. Simultaneously, the leaching efficiencies of chromium, ferrum, aluminum and magnesium reached 67.76% , 89.89% , 93.99% and 95.21% , respectively. A shrinking core model with the surface chemical reaction control can be used to describe the leaching kinetics of chromium, ferrum, aluminum and magnesium from COPR in the concentrated hydrochloride acid solution at $90\text{--}110^\circ\text{C}$, where the apparent activation energy are 102.31 , 78.10 , 66.44 and $81.66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. The analysis of particle size distribution also showed a reduction in particle size, indicating

收稿日期: 2019-04-04 修回日期: 2019-07-10

通信作者: 全学军(1963—), 男, 博士, 教授, hengjunq@cqu.edu.cn

第一作者: 叶鹏(1995—), 男, 硕士研究生, 1241947365@qq.com

基金项目: 重庆市高校优秀成果转化项目(KJZH17128); 重庆市社会民生保障科技创新项目(cstc2017shmsA100009)

引用本文: 叶鹏, 全学军, 秦险峰, 封承飞, 李纲, 鹿存房, 齐学强, 蒋丽. 铬铁矿无钙焙烧渣盐酸浸出[J]. 化工学报, 2019, 70(11): 4428-4436

Citation: YE Peng, QUAN Xuejun, QIN Xianfeng, FENG Chengfei, LI Gang, LU Cunfang, QI Xueqiang, JIANG Li. Leaching of chromite ore processing residue from non-calcium roasting with hydrochloric acid[J]. CIESC Journal, 2019, 70(11): 4428-4436

the dissolution of the solid particles. The application of Toxic Leaching Characteristic Procedure (TLCP) showed nearly no Cr^{6+} in the effluent, indicating that the residue will not contaminate the environment through leaching, and can be used for load bearing or backfill material.

Key words: COPR; hydrochloride acid; leaching; recovery; kinetics

引言

铬盐生产以铬铁矿、纯碱、白云石为原料,经高温氧化焙烧,铬尖晶石转化成水溶性铬酸钠,水浸后剩下的尾矿为铬渣^[1-2]。铬渣中仍残留铬约10%(以 Cr_2O_3 计),且含有水溶性、迁移性以及致癌性 Cr^{6+} ,对环境存在危害^[3-5]。目前针对铬渣的处理,大多是还原/固化后填埋^[6-8],但仍存在环境隐患,且浪费资源。因此寻求合适方法从铬渣中回收铬得到重视。

目前,已见报道的回收方法主要有氧化钠化焙烧法^[9]、氯化焙烧法以及浸提法。其中氧化钠化焙烧法报道最多,即将铬渣与钠盐高温氧化焙烧,使铬转化成水溶性铬酸钠,随后水浸回收铬。该法的主要缺点是能耗高,且将铬渣中 Cr^{3+} 转化成毒性更高的 Cr^{6+} 加以回收,安全隐患增加。基于此,郑敏等^[10]提出氯化焙烧法以 CrCl_3 形式回收铬,即将铬渣、碳粉、氯化钙高温焙烧,铬渣中原有 Cr^{6+} 被还原成 Cr^{3+} ,同时所有铬转化成水溶性 CrCl_3 ,每处理1 t铬渣,能回收33 kg CrCl_3 。该法虽然避免了 Cr^{6+} 产生,但1200℃高温条件使得能耗过大,经济可行性欠佳。

相比于氧化钠化焙烧法和氯化焙烧法,浸提法操作条件相对温和,常温下即可实现铬回收。如高怀友等^[11]采用 CO_2 浸提-交换法处理有钙焙烧铬渣, Cr^{6+} 回收率达到96.7%,将其制成重铬酸钠产品,每处理1 t铬渣可获利18.6 CNY。张忠诚等^[12]采用蒸馏水淋浸有钙焙烧铬渣,得到淋浸液,并制备出优质铬黄颜料。但上述浸提剂只针对铬渣中水溶性 Cr^{6+} ,若要进一步实现铬回收,则需要提供酸性环境,破坏铬渣物相,释放出 Cr^{3+} 。赵备备等^[13]采用硫酸加压浸出铬盐无钙焙烧渣,在硫酸浓度65%(质量),反应温度120℃,铬酸酐10%(质量),搅拌速率 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下反应2 h,铬浸出率高达97.73%。但采用硫酸作浸提剂,价格高,腐蚀性强,剩余酸回收困难,因此采用价格相对低廉、回收相对容易的盐酸作为浸提剂浸出铬渣,研究金属元素浸出行为,具有重要意义。

1 实验材料和方法

1.1 材料

本实验所用铬渣取自重庆某铬盐生产厂,是铬

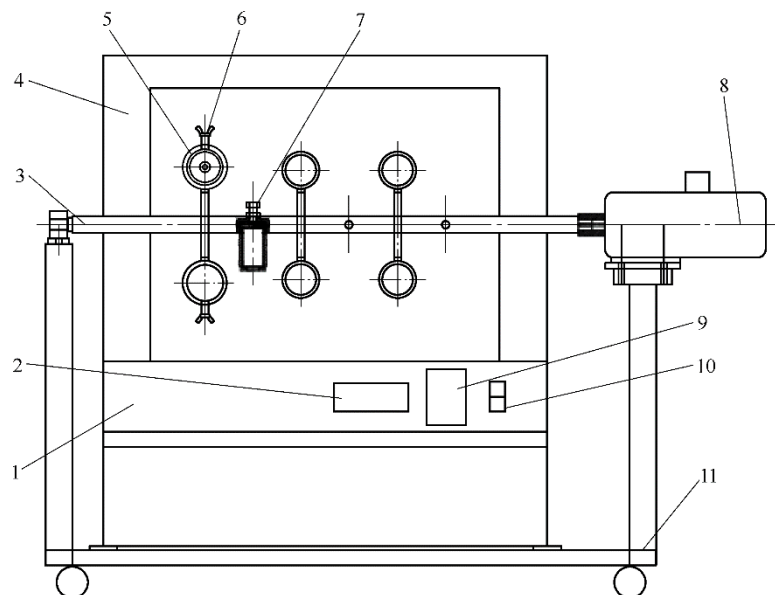


图1 均相反应器

Fig.1 Homogeneous reactor

1—控制系统;2—温度表;3—转动轴;4—箱体;5—卡圈;6—羊角螺丝;7—水热合成反应釜;8—电机;9—变频器;10—开关;11—支架

铁矿、纯碱、尾矿混合物高温氧化焙烧、水浸后余下的残渣。将其在 105℃ 下烘焙 12 h 去除水分,冷却后筛分,收集粒径为 100~150 目(106~150 μm)铬渣样品进行酸浸实验。采用浓盐酸(12 mol·L⁻¹)作浸出剂,所有试剂均为分析纯。

1.2 方法

酸浸实验在均相反应器中进行,装置如图 1 所示,主要由数控显示系统、动力及传动系统以及加热系统组成。首先,把均相反应器升温到预定温度(90、100、110、120℃),随后,将浓盐酸和铬渣样品(5 g 固定不变)以一定液固比(2.8~7 ml·g⁻¹)装入 50 ml 反应釜,迅速密封后,固定到均相反应器中,调节转速至 40 r·min⁻¹(转速太小,固液混合不充分;而过大,在离心力作用下,铬渣样品沉积在反应釜底部,不利于反应进行),反应适当时间后取出,水冷至室温。采用真空泵抽滤器和 0.45 μm 滤膜过滤浸出泥浆,将母液和清洗液(清洗残渣三次)混合并定容到 100 ml 容量瓶,滤饼在 105℃ 下干燥 12 h 后表征分析。同时,铬、铁、铝、镁浸出率为滤液中量与初始铬渣样品中量之比。

1.3 表征分析手段

分别采用 X 射线荧光光谱仪(XRF-1800 型)和 X 射线衍射仪(XRD-7000,日本岛津公司)分析铬渣及浸出渣化学成分和物相组成,激光粒度分布仪(Bettersize 2000)测试铬渣及浸出渣粒径分布;分别采用《固体废物 总铬的测定 硫酸亚铁铵滴定法》(GB/T 15555.8—1995)、《化学试剂 铁测定通用方法》(GB/T 9739—2006)、《生活饮用水标准检验方法 金属指标 铬天青 S 分光光度法》(GB/T 5750.6—2006)以及《水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法》(GB/T 7477—1987)测定浸出液中铬、铁、铝、镁浓度。

2 结果与讨论

2.1 过程参数对铬、铁、铝、镁浸出率的影响

该样品属于铬铁矿无钙焙烧渣,除铬含量偏高外,铁铝镁含量也较高。若在回收铬同时,考察铁铝镁回收情况,更有助于了解铬渣特性,为其资源化利用提供更多依据。因此,本研究考察了铬渣中铬、铁、铝、镁在盐酸溶液中的浸出行为。

2.1.1 液固比 为考察液固比对铬、铁、铝、镁浸出率的影响,将铬渣在温度为 100℃ 盐酸溶液(12 mol·

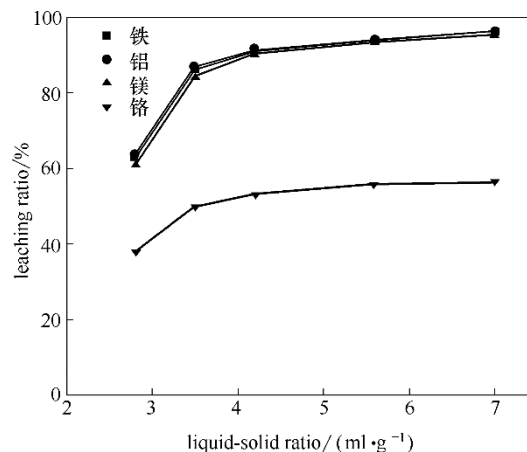


图 2 液固比对铬、铁、铝、镁浸出率的影响

Fig.2 Effect of liquid-solid ratio on leaching of chromium, ferrum, aluminum and magnesium

L⁻¹)中浸出 6 h。液固比设定为 2.8、3.5、4.2、5.6、7 ml·g⁻¹,结果如图 2 所示。

图 2 表明,液固比从 2.8 增加到 4.2 ml·g⁻¹,铬、铁、铝、镁浸出率分别从 38.00%、62.78%、63.33% 以及 60.86% 急剧增加到 53.32%、90.97%、91.33% 和 90.33%;进一步增加液固比到 7 ml·g⁻¹,铬、铁、铝、镁浸出率维持在恒定水平。同时注意到,铁、铝、镁浸出率远高于铬。

增大液固比等同于增大液相主体和反应界面之间浸出产物浓度差(即增大传质推动力)^[14-16],有利于铬、铁、铝、镁浸出,然而当液固比达到 5.6 ml·g⁻¹时,液固反应趋近完全,此时进一步提高液固比不能有效促进铬、铁、铝、镁浸出,且造成浸出剂浪费。因此,综合考虑铬、铁、铝、镁浸出率与盐酸有效利用,后续实验在液固比 5.6 ml·g⁻¹条件下进行。此外,铬渣中铬、铁、铝、镁存在物相不同是造成其浸出率差异的主要原因^[17],铁、铝、镁主要以复合氧化物相存在,酸性条件下,复合氧化物容易被破坏而释放出铁、铝、镁,然而铬则部分存在于尖晶石结构中^[18],如铬铁矿、铬镁尖晶石,酸性条件下相对稳定。因此,铁、铝、镁浸出率远高于铬。

2.1.2 浸出温度和反应时间 固定液固比为 5.6 ml·g⁻¹,研究浸出温度和时间对铬、铁、铝、镁浸出率的影响,浸出温度设定为 90~120℃,时间设定为 1~8 h,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,铁、铝、镁浸出趋势大体相同,且铁、铝、镁最大浸出率明显高于铬。当浸出温度为 90℃时,铁、铝、镁浸出率随反应时间迅速增大,反应 8 h 后,其浸出率分别为 75.50%、67.36% 和 80.83%,

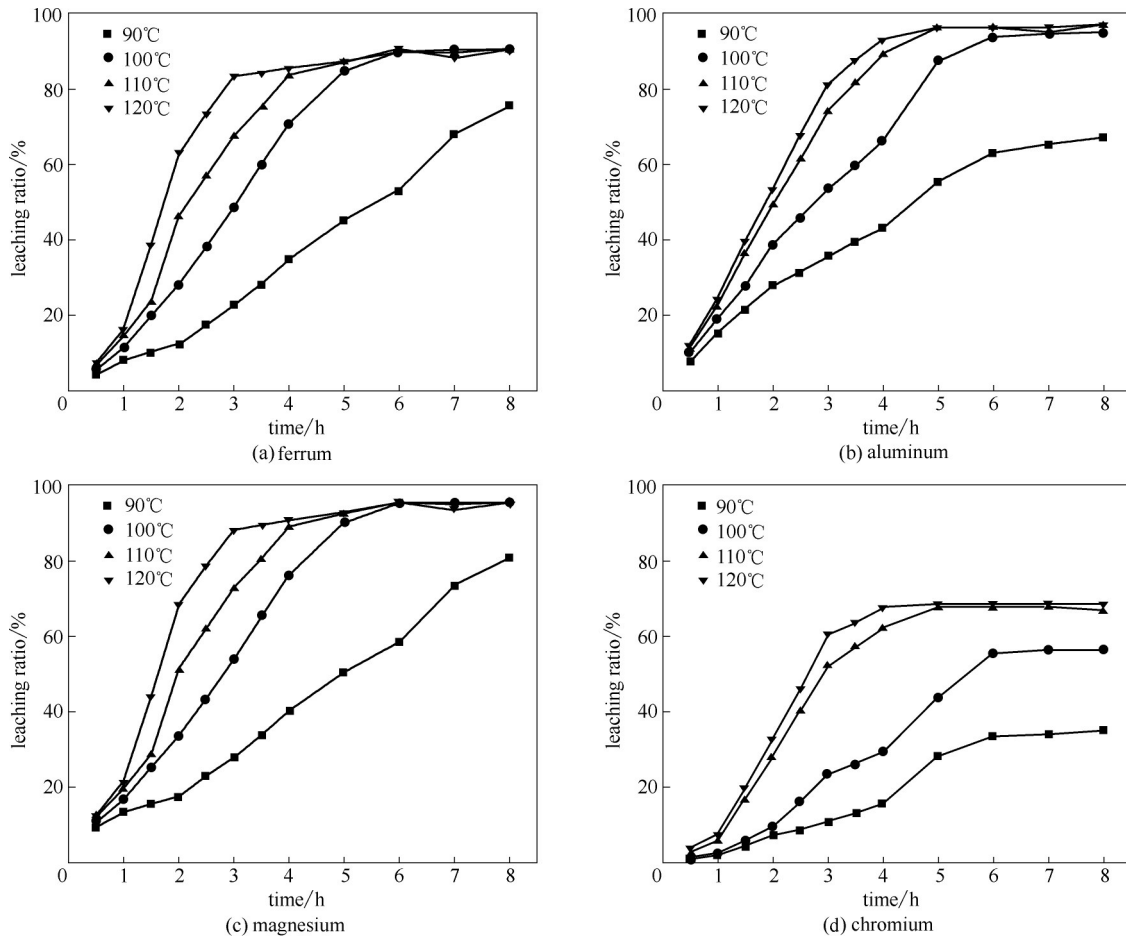


图3 浸出温度和时间对铬、铁、铝、镁浸出率的影响

Fig.3 Effect of temperature along with reaction time on leaching of ferrum, aluminum, magnesium and chromium

未达到最大浸出率。当浸出温度提高到100、110、120℃，铁、铝、镁均能达到最大浸出率90.38%、96.87%和95.74%，且反应时间分别缩短为6、5和4 h。对于铬，当浸出温度为90~110℃时，随浸出温度升高，其浸出率增大，反应6 h后，分别达到35.16%、56.72%和66.80%，进一步提高浸出温度到120℃，其最大浸出率也仅为68.48%，但反应时间缩短为4 h。同时发现，其余实验条件相同时，铬达到最大浸出率所需温度高于铁、铝、镁。

温度升高增加了液相中活化分子数量，且促进其运动加剧，强化了传质，因此反应进行更迅速更彻底^[19-20]，铬、铁、铝、镁浸出率增加。然而，提高浸出温度，能耗相应增加，降低了经济可行性。因此，综合考虑铬、铁、铝、镁有效浸出和能耗，选取最佳浸出温度和时间分别为110℃和6 h。最佳浸出条件下(12 mol·L⁻¹ HCl, 110℃, 40 r·min⁻¹, 6 h, L/S=5.6 ml·g⁻¹)，铬渣溶解率达87.94%，且所得浸出液成分如表1所示。

表1 酸浸液成分

Table 1 Composition of leaching solution/(mol·L⁻¹)

Cr ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	HCl
0.05	0.24	0.31	0.12	1.31

2.2 浸出动力学

湿法冶金工艺中，确定浸出过程的关键因素和控制步骤至关重要。本文研究了盐酸溶液体系，铬、铁、铝、镁从铬渣中浸出的动力学。

该过程属于固液非均相反应，常用缩核模型描述^[21-25]，赵备备等^[13]也采用该模型分析硫酸溶液体系中无钙焙烧铬渣浸出规律。铬、铁、铝、镁浸出由以下三步构成^[26-28]：

- (1) 反应物从液相主体扩散到固体表面；
- (2) 反应物与固体进行化学反应；
- (3) 固体反应区域表层生成产物，并扩散到液相主体。

缩核模型中，总反应过程受其中阻力最大步骤控制。对于液膜扩散传质控制、界面化学反应控制和产

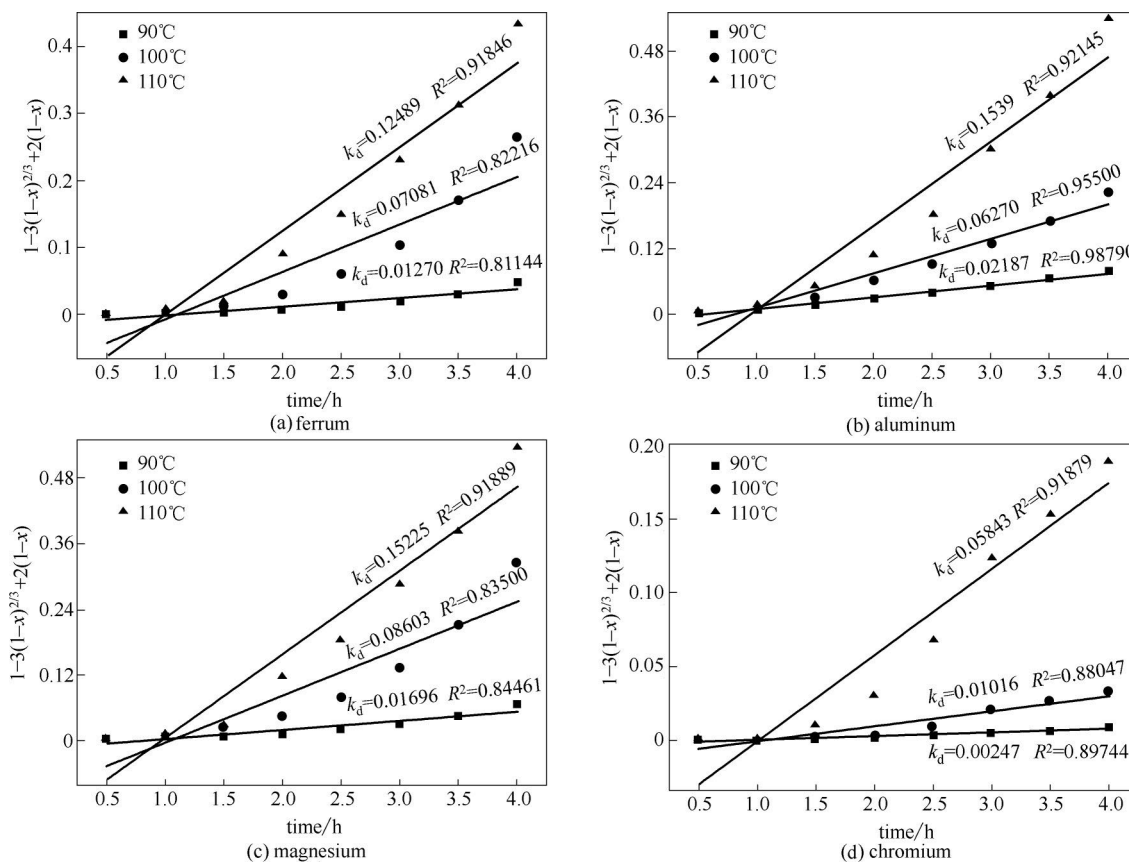


图 4 铬、铁、铝、镁产物层扩散控制动力学模型

Fig.4 Diffusion through product layer controlled kinetics model of leaching of ferrum, aluminum, magnesium and chromium at various temperatures

物层扩散传质控制,其反应动力学表达式分别为

$$x_i = k_i t \tag{1}$$

$$1 - (1 - x_i)^{1/3} = k_a t \tag{2}$$

$$1 - 3(1 - x_i)^{2/3} + 2(1 - x_i) = k_d t \tag{3}$$

其中, x_i 为金属元素 i 浸出率, k_i 为液膜扩散表观速率常数, k_a 为界面化学反应表观速率常数, k_d 为产物层扩散表观速率常数, t 为反应时间。

浸出实验温度较高,液相分子运动剧烈且固液相之间存在相对运动,此外,盐酸溶液黏度较低,故液膜扩散阻力可忽略不计。因此,为确定铬、铁、铝、镁浸出动力学参数以及控制步骤,采用浸出温度为 90、100 和 110°C 得到的铬、铁、铝、镁浸出率与两种控制模型进行数据拟合,结果如图 4、图 5 所示。

从图 4、图 5 可以看出,铬、铁、铝、镁动力学数据与化学反应控制模型拟合良好,其相关系数 R^2 均大于 0.93,且大部分位于 0.96 以上;然而,采用产物层扩散控制模型进行数据拟合时,其相关系数半数以上小于 0.93,表明界面化学反应控制模型更适合用来描述该浸出过程。同时,与该浸出过程无固体产

物层生成现象相符。此外,拟合直线斜率即为表观速率常数,其随温度升高逐渐增大,表明升高温度有利于铬、铁、铝、镁浸出。

参考 Arrhenius 公式线性表达形式[式(4)]^[29-32], 90~110°C 温度范围内,以温度倒数 $1/T$ 为横坐标,对应 $\ln k_i$ 为纵坐标作图,进行线性拟合,结果如图 6 所示。

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \tag{4}$$

其中, k 为表观速率常数, T 为反应热力学温度, R 为通用气体常数, A 为指前因子, E_a 为表观活化能。

根据图 6 中拟合直线斜率,计算出铬、铁、铝、镁浸出表观活化能分别为 102.31、78.10、66.44 以及 81.66 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,均大于 41.80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在缩核模型中,活化能大于 41.80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表明该过程受界面化学反应控制^[33-35]。这与图 5 中采用化学反应控制模型进行数据拟合得出的结论一致。另一方面,铬浸出表观活化能明显高于铁、铝、镁,说明在其余实验条件相同时,使铬达到浸出平衡所需温度高于铁、

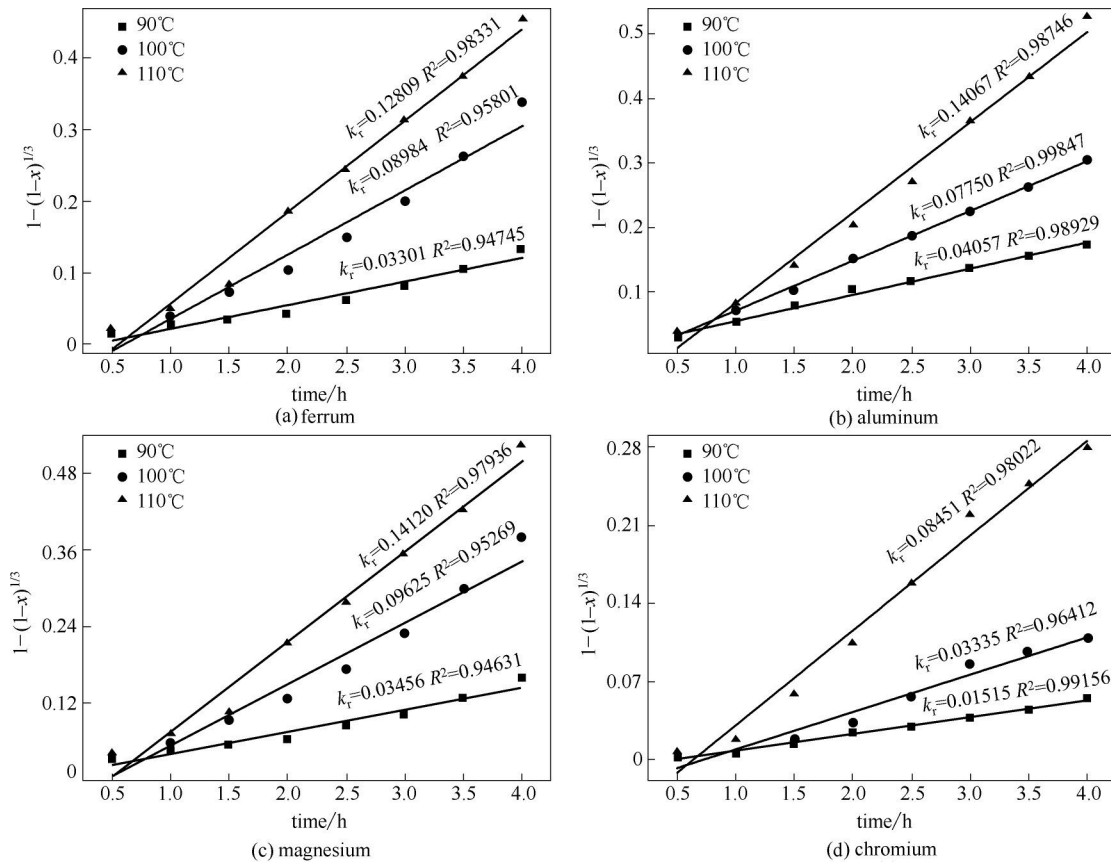


图5 铬、铁、铝、镁化学反应控制动力学模型

Fig.5 Chemical reaction controlled kinetic model of leaching of ferrum, aluminum, magnesium and chromium at various temperatures

铝、镁,这也与图3中现象一致。

2.3 表征分析

2.3.1 化学成分和物相组成 铬渣及浸出渣化学成分和物相组成如表2和图7所示。

表2 铬渣及浸出渣组成

Table 2 Composition of COPR and leaching residue/% (mass)

样品	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Other
铬渣	11.34	39.49	31.55	10	3.4	2.69	1.35	0.22	0.16
浸出渣	4.11	2.41	0.28	2.35	2.31	82.81	2.35	0.25	0.24

图7可知,铬渣浸出后,未出现衍射峰消失现象,但其强度略有增加,结合铬、铁、铝、镁浸出结果及表2,可知复合氧化物相可能溶解完全,而仅在酸性条件下,铬铁矿与铬镁尖晶石溶解较少^[36-39],部分留存于浸出渣中。因三种物相衍射峰重叠,未观察到复合氧化物相衍射峰消失。同时,浸出渣中未观察到二氧化硅衍射峰,可能因为二氧化硅为无定形,因此,通过高温(1100°C)煅烧,将无定形二氧化硅转化为晶态^[40],出现其衍射峰,结果如图8所示。

2.3.2 粒径分布 由图9可知,酸浸前,铬渣粒径呈正态分布,106~150 μm范围内铬渣约占85%,而酸浸后,该范围内颗粒比例减少到25%,反之粒径小于100 μm颗粒比例增加到75%。同时铬渣平均粒径 D_{50} 由129.54 μm减少到68.21 μm,粒径明显减小,证实了采用缩核模型描述铬渣酸浸过程的合理性^[41];然而铬渣颗粒组成物相不均一造成浸出渣粒径未呈正态分布,因此采用缩核模型模拟酸浸过程时,其相关系数略小于文献[13]的研究结果。

2.3.3 毒性浸出实验 根据《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)对铬渣和浸出渣(12 mol·L⁻¹ HCl, 110°C, 40 r·min⁻¹, 6 h, L/S=5.6 ml·g⁻¹)中Cr⁶⁺进行毒性评价,结果表明,铬渣毒性浸出液中Cr⁶⁺浓度为160.14 mg·L⁻¹,而浸出渣毒性浸出液中Cr⁶⁺浓度仅为0.39 mg·L⁻¹,低于国家规定的毒性浸出液中Cr⁶⁺质量浓度限制5 mg·L⁻¹,实现铬渣解毒。

同时铬渣酸浸液中未检测出Cr⁶⁺,因为铬渣中存在Fe²⁺,酸浸后,Fe²⁺从固相转移到液相,与Cr⁶⁺接触概率增大,同时高温酸性实验环境,使Fe²⁺还原活

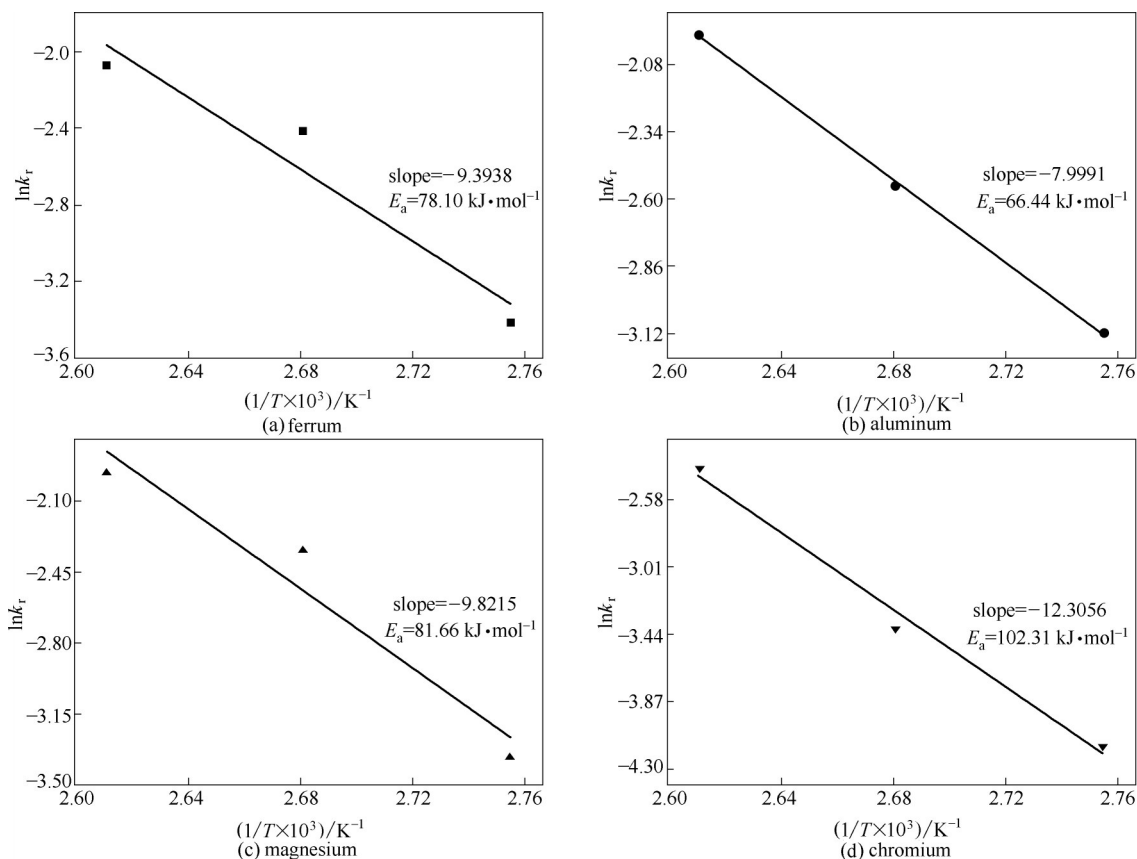


图 6 铬、铁、铝、镁浸出 Arrhenius 图

Fig.6 Arrhenius plot for leaching of ferrum, aluminum, magnesium and chromium

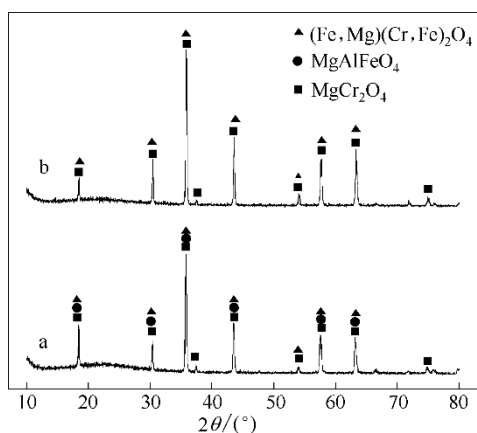


图 7 铬渣、浸出渣 XRD 谱图

Fig.7 XRD patterns of COPR (a) and leaching residue (b) (12 mol·L⁻¹ HCl, 110°C, 40 r·min⁻¹, 6 h, L/S=5.6 ml·g⁻¹)

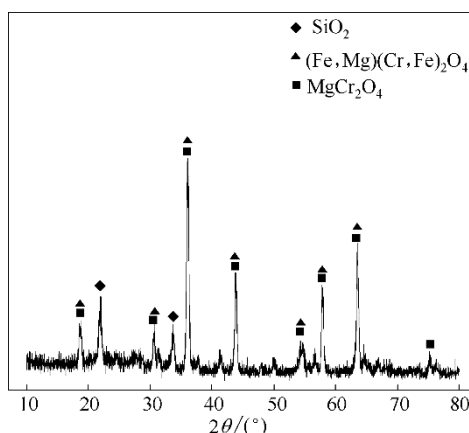


图 8 浸出渣 1100°C 煅烧后 XRD 谱图

Fig.8 XRD pattern of leaching residue after 1100°C calcination

性与 Cr⁶⁺ 氧化活性增强, 更容易发生反应, 因此 Cr⁶⁺ 被还原成 Cr³⁺, 这也与吴俊^[17] 的研究结果一致。

3 结 论

采用浓盐酸作为浸提剂回收铬渣中的铬、铁、铝、镁, 确定了最佳浸出条件, 即盐酸浓度 12 mol·

L⁻¹、液固比 5.6 ml·g⁻¹、浸出温度 110°C 以及时间 6 h, 该条件下, 铬、铁、铝、镁浸出率分别达到 67.76%、89.89%、93.99% 和 95.21%。铬、铁、铝、镁在铬渣中存在物相不同造成了其浸出率之间的差异, 铁、铝、镁主要存在于复合氧化物相, 而铬部分存在于尖晶石结构, 仅在酸性条件下, 复合氧化物相溶解完全, 而尖晶石结构溶解较少。此外, 铬、铁、铝、镁浸出

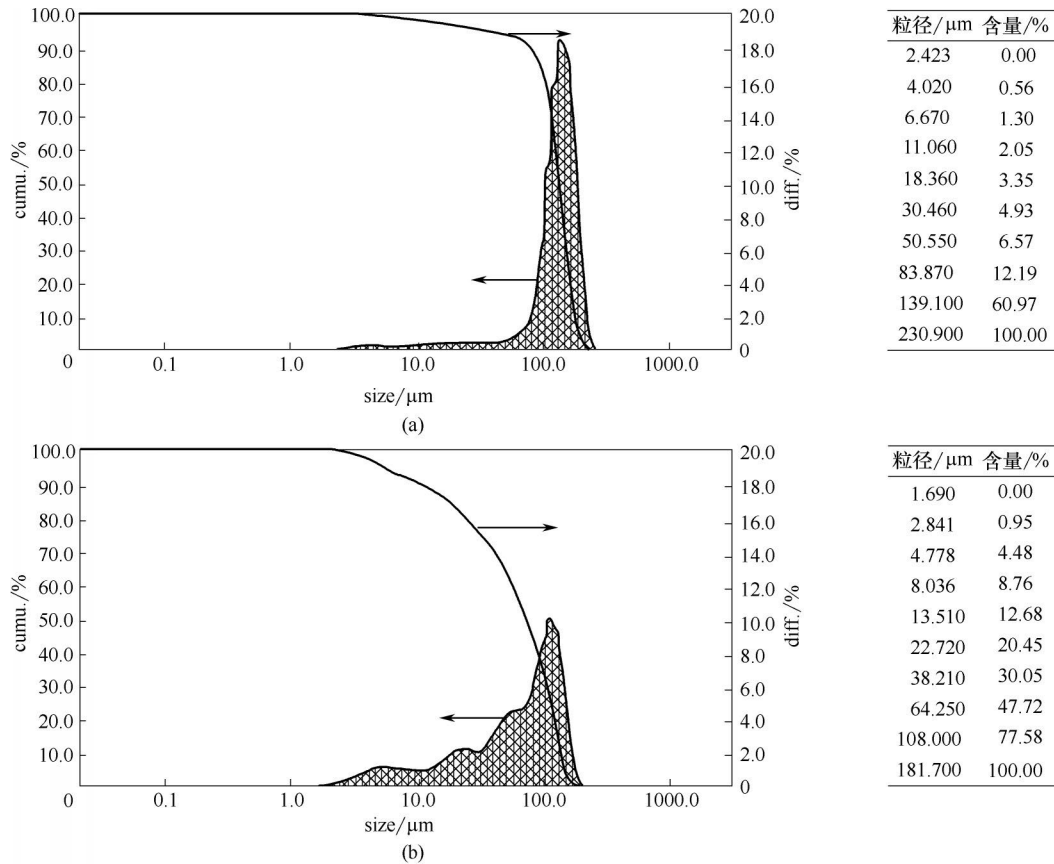


图9 铬渣和浸出渣粒径分布

Fig.9 Particle size distribution of COPR (a) along with leaching residue (b)

过程均符合未反应缩核模型,且主要受界面化学反应控制,其表观活化能分别为 102.31、78.10、66.44 和 81.66 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

参考文献

[1] Wang T, He M, Pan Q. A new method for the treatment of chromite ore processing residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **149**(2): 440.
 [2] 李小斌, 齐天贵, 彭志宏, 等. 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 X B, Qi T G, Peng Z H, et al. Kinetics of chromite ore in oxidation roasting process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, **20**(9): 1822-1828.
 [3] Matern K, Kletti H, Mansfeldt T. Chemical and mineralogical characterization of chromite ore processing residue from two recent Indian disposal sites[J]. Chemosphere, 2016, **155**: 188-195.
 [4] Deakin D, West L J, Stewart D I, et al. The leaching characteristics of chromite ore processing residue[J]. Environmental Geochemistry & Health, 2001, **23**(3): 201-206.
 [5] Thompson C M, Kirman C R, Proctor D M, et al. A chronic oral reference dose for hexavalent chromium-induced intestinal cancer [J]. Journal of Applied Toxicology, 2014, **34**(5): 525-536.
 [6] Li Y, Cundy A B, Feng J, et al. Remediation of hexavalent chromium contamination in chromite ore processing residue by sodium dithionite and sodium phosphate addition and its

mechanism[J]. Journal of Environmental Management, 2017, **192**: 100.
 [7] Li J, Chen Z, Shen J, et al. The enhancement effect of pre-reduction using zero-valent iron on the solidification of chromite ore processing residue by blast furnace slag and calcium hydroxide [J]. Chemosphere, 2015, **134**: 159-165.
 [8] Huang X, Zhuang R, Muhammad F, et al. Solidification-stabilization of chromite ore processing residue using alkali-activated composite cementitious materials[J]. Chemosphere, 2017, **168**: 300-308.
 [9] 余学, 罗琳, 李巧巧. 利用铬渣制备重铬酸钠[J]. 化工环保, 2012, **32**(1): 49-52.
 Yu X, Luo L, Li Q Q. Preparation of sodium dichromate from chromium slag[J]. Environment Protection of Chemical Industry, 2012, **32**(1): 49-52.
 [10] 郑敏, 李先荣, 孟艳艳, 等. 氯化焙烧法回收铬渣中的铬[J]. 化工环保, 2010, **30**(3): 61-64.
 Zheng M, Li X R, Meng Y Y, et al. Recovery of chromium from chromium slag by chloridizing roasting process[J]. Environment Protection of Chemical Industry, 2010, **30**(3): 61-64.
 [11] 高怀友, 漆玉邦. 浸提-交换法处理铬渣的研究[J]. 农业环境科学学报, 1998, (6): 260-262.
 Gao H Y, Qi Y B. Study on chromium slag treatment by leaching-exchange method [J]. Agro-environmental Protection, 1998, (6): 260-262.
 [12] 张忠诚, 王信东. 利用铬渣制备铬酸铅的研究[J]. 山东大学学

- 报(工学版), 2001, **31**(6): 554-557.
- Zhang Z C, Wang X D. Preparation of lead chromate by using chromate sludge[J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2001, **31**(6): 554-557.
- [13] 赵备备, 王少娜, 郑诗礼, 等. 铬盐无钙焙烧渣加压硫酸浸出[J]. 过程工程学报, 2014, **14**(6): 915-922.
- Zhao B B, Wang S N, Zheng S L, et al. Pressure leaching of chromium-containing slag from non-calcium roasting with sulfuric acid[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2014, **14**(6): 915-922.
- [14] Luo M J, Liu C L, Xue J, et al. Leaching kinetics and mechanism of alunite from alunite tailings in highly concentrated KOH solution[J]. Hydrometallurgy, 2017, **174**: 10-20.
- [15] Mamo S K, Elie M, Baron M G, et al. Leaching kinetics, separation, and recovery of rhenium and component metals from CMSX-4 superalloys using hydrometallurgical processes[J]. Separation and Purification Technology, 2019, **212**: 150-160.
- [16] Liu C C, Liu S C, Qin Y H, et al. The intensified leaching behavior of potassium from phosphorus-potassium associated ore in HCl-CaF₂ system with surfactant(Part I): Kinetics and modelling[J]. Separation and Purification Technology, 2019, **212**: 89-100.
- [17] 吴俊. 铬铁矿无钙焙烧渣的解毒及浸出研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2018.
- Wu J. Detoxification and leaching behaviour of chromite ore processing residue (COPR)[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2018.
- [18] Hillier S, Roe M J, Geelhoed J S, et al. Role of quantitative mineralogical analysis in the investigation of sites contaminated by chromite ore processing residue[J]. Science of the Total Environment, 2003, **308**(1/2/3): 195-210.
- [19] Peng H, Guo J, Zheng X G, et al. Leaching kinetics of vanadium from calcification roasting converter vanadium slag in acidic medium[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, **6**: 5119-5124.
- [20] Zhou X, Chen Y, Yin J, et al. Leaching kinetics of cobalt from the scraps of spent aerospace magnetic materials[J]. Waste Management, 2018, **76**: 663-670.
- [21] Sohn H Y, Wadsworth M E. Rate Processes of Extractive Metallurgy[M]. New York: Plenum Press, 1979.
- [22] Tkáčová K, Baláž P, Mišura B, et al. Selective leaching of zinc from mechanically activated complex Cu Pb-Zn concentrate[J]. Hydrometallurgy, 1993, **33**(3): 291-300.
- [23] Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering[M]. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [24] Habbache N, Alane N, Djerad S, et al. Leaching of copper oxide with different acid solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **152**(2/3): 503-508.
- [25] Li N, Zhang Y, Kong D, et al. Fluid particle group reaction model and experimental verification[J]. Advanced Powder Technology, 2013, **24**(1): 200-206.
- [26] Wang H H, Li G Q, Zhao D, et al. Dephosphorization of high phosphorus oolitic haematite by acid leaching and the leaching kinetics[J]. Hydrometallurgy, 2017, **171**: 61-68.
- [27] Qin S Y, Yin B W, Zhang Y F, et al. Leaching kinetics of szaibelyite ore in NaOH solution[J]. Hydrometallurgy, 2015, **157**: 333-339.
- [28] 马荣骏. 湿法冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 110-113.
- Ma R J. Principle on Hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 110-113.
- [29] 天津大学物理化学教研室. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009: 353-357.
- Physical Chemistry Teaching and Research Department of Tianjin University. Physical Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2009: 353-357.
- [30] An J, Yang W Q, Yin J G, et al. Kinetics of phosphorus removal from high-phosphorus iron ores by HCl leaching[J]. Advanced Materials Research, 2014, **868**: 455-458.
- [31] Chi R A, Zhu G C, Tian J. Leaching kinetics of rare earth from black weathering mud with hydrochloric acid[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2000, **10**(4): 531-533.
- [32] Demirkiran N, Künkül A. Dissolution kinetics of ulexite in perchloric acid solutions[J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, **83**(1/2): 76-80.
- [33] Deventer J S J V. Kinetics of metallurgical processes[J]. Minerals Engineering, 1999, **13**(3): 329-330.
- [34] Ashraf M, Zafar Z I, Ansari T M. Selective leaching kinetics and upgrading of low-grade calcareous phosphate rock in succinic acid [J]. Hydrometallurgy, 2005, **80**(4): 286-29.
- [35] Li Y, Kawashima N, Li J, et al. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite[J]. Adv. Colloid Interface Sci., 2013, **197/198**(9): 1-32.
- [36] Vardar E, Eric R H, Letowski F K. Acid leaching of chromite[J]. Minerals Engineering, 1994, **7**(5/6): 605-617.
- [37] Geveci A, Topkaya Y, Ayhan E. Sulfuric acid leaching of Turkish chromite concentrate[J]. Minerals Engineering, 2002, **15**(11): 885-888.
- [38] Jiang M F, Zhao Q, Liu C J, et al. Sulfuric acid leaching of South African chromite(Part 2): Optimization of leaching conditions[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, **130**(4): 102-107.
- [39] 冷启超. 铬铁矿硫酸浸出过程及废渣循环利用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2016.
- Leng Q C. Study on sulfuric acid leaching process of chromite and waste residue recycling[D]. Shenyang: Northeastern University, 2016.
- [40] Kittipongpatana O S, Kittipongpatana N. Preparation and physicochemical properties of co-precipitated rice starch-colloidal silicon dioxide[J]. Powder Technology, 2012, **217**: 377-382.
- [41] Mashifana T, Ntuli F, Okonta F. Leaching kinetics on the removal of phosphorus from waste phosphogypsum by application of shrinking core model[J]. South African Journal of Chemical Engineering, 2019, **27**: 1-6.