

化学

铬酸钠碱性液中氢氧化钠的高效分离研究

李先荣 陈 宁 董明甫 谢友才 黄玉西 袁小超

(四川省银河化学股份有限公司, 绵阳 622656)

摘要 为实现铬铁矿碱溶得到的铬酸钠碱性液中 Na_2CrO_4 和 NaOH 的高效分离, 研究了铬酸钠碱性液体系的蒸发结晶过程工艺, 通过条件优化得到: 碱性液的蒸发至碱度为 47.67% (w%), 结晶温度为 40 °C 时, 保温 1 h 后过滤, 可以实现铬酸钠与氢氧化钠的有效分离。

关键词 蒸发结晶 清洁生产 铬酸钠 分离

中图分类号 O611.65; **文献标志码** A

铬盐为国家重要战略性资源, 铬盐产品是化工、轻工以及高级合金材料的重要基础材料^[1], 我国传统的铬盐生产方法落后, 不仅铬铁矿的利用率低, 并且还存在着大量的铬渣, 对环境污染相当严重。中国工业和信息化部发布的《铬盐行业清洁生产实施计划》提出, 为尽可能减少铬渣产生量和降低铬渣毒性, 2013 年年底前, 中国将全面淘汰有钙焙烧落后生产工艺, 鼓励推广无钙焙烧、亚熔盐液相氧化、富氧液相氧化等清洁生产技术。

天津派森科技有限责任公司专利“铬酸盐的高效、节能、清洁的制造方法”中采用铬铁矿为原料, 在高温高压碱溶液中进行氧化溶出; 中国科学院化工冶金研究所“铬酸钠的清洁生产方法”中采用氢氧化钠氧化分解铬铁矿; 中国科学院过程工程研究所“一种铬铁矿加压浸出清洁生产铬酸钠的方法^[2]”中铬铁矿在 NaOH 中氧化分解等, 但在这些清洁化生产的方法中, 最大的难题是铬铁矿反应后, 怎么样对料液中 Na_2CrO_4 、 NaOH 进行分离, 以及严重过量的 NaOH 的循环利用。

通过对 Na_2CrO_4 碱液蒸发增浓或降温结晶, 利用 NaOH 和 Na_2CrO_4 在不同温度时的溶解性或结晶温度差异, 进行结晶分离^[3], 滤出碱液返回配料, 循环使用; 分离出来的 Na_2CrO_4 、铝酸钠混合粗晶可通过中和除杂、酸化制备红矾钠, NaOH 的分离可实现减少酸化剂用量, 以降低成本。

结晶机理^[4,5]分两步, 第一步是成核, 第二步是

晶体生长, 对于蒸发结晶, 溶剂的蒸发速率直接影响过饱和度的产生速率, 进而对结晶成核、生长、聚结等产生重要影响。若过饱和度过大, 即生成新相的推动力过大, 将导致大量 Na_2CrO_4 细晶生成, 晶体较细时, 所包裹夹带其他物质就多, 给下游分离工艺造成不利影响, 本文主要讨论在 Na_2CrO_4 - NaOH - NaAlO_2 - Na_2SiO_3 - H_2O 体系中, 蒸发速率、结晶温度、溶剂蒸发量对 Na_2CrO_4 粗晶的影响。

1 实验部份

1.1 实验装置及药品

表 1 装置或药品名称

Table 1 Equipments and reagents

装置/药品名称	型号/规格	产地
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF—101	巩义市予华仪器有限公司
电子天平	AL—204	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
实验室正压过滤器	SHXB—2—3	上海信步科技有限公司
四水铬酸钠		四川省银河化学股份有限公司
氢氧化铝	AR500g	成都科龙化工试剂厂
九水硅酸钠	AR500g	成都科龙化工试剂厂
氢氧化钠	AR500g	成都科龙化工试剂厂

1.2 实验步骤

根据铬铁矿碱溶得到的碱性液, 测出其中各个组分的质量百分含量, 再配出近似的碱液, 具体数据为: $w(\text{H}_2\text{O}) = 41.66\%$ 、 $w(\text{Na}_2\text{CrO}_4) = 10\%$ 、 $w(\text{NaOH}) = 42\%$ 、 $w(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1.5\%$ 、 $w(\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 4.66\%$, 实验中皆以此为原始料液。

2014年3月8日收到

第一作者简介: 李先荣 (1950—), 男, 高级工程师。研究方向: 铬盐无机产品生产。E-mail: 29108690@qq.com。

取 1 200 g 料液,加入到 2 000 mL 的烧杯中,将烧杯放入集热式恒温加热磁力搅拌器中,于 130 ℃ 加热蒸发,蒸发出不同重量的溶剂,降温到不同温度下冷却结晶,采用正压过滤器保温过滤,分析滤饼及滤液的组成。

1.3 分析方法

Na_2CrO_4 含量的测定:称取一定质量的 Na_2CrO_4 样品,加水溶解后,加 10 mL 硫磷混酸(1 + 1 + 2),3 滴二苯胺磺酸钠(5 g/L)指示剂,硫酸亚铁铵标准溶液($c = 0.200 \text{ mol/L}$)滴定,计算方法如下:

$$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{w}\%) = \frac{(V/1\ 000)cM}{m} \times 100。$$

式中: c 为硫酸亚铁铵标准滴定溶液的物质的量浓度, mol/L; V 为滴定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积, mL; m 为称取样品的质量, g; M 为四水铬酸钠($1/3\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M = 78.01$)。

NaOH 含量的测定:称取一定质量的样品,加水溶解后,加入 10 mL 中性 BaCl_2 (100 g/L) 溶液和 3 滴酚酞(10 g/L) 指示剂,用标准盐酸($c = 0.050 \text{ mol/L}$) 滴定,计算公式如下:

$$\text{NaOH}(\text{w}\%) = \frac{0.040cV}{m} \times 100。$$

式中: c 为盐酸标准滴定溶液的物质的量浓度, mol/L; V 为滴定时分别消耗盐酸标准滴定溶液体积, mL; m 为称取样品的质量, g; 0.040 为与 1.00 mL 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的 NaOH 的质量, g。

氢氧化铝及九水硅酸钠采用行业标准检测。

2 结果与分析

2.1 蒸发速率对晶体的影响

分别用 1 h、2 h、3 h 蒸发出 140 g 水份(1 200 g 溶液 + 烧杯重量 - 蒸发后的总重量), 此时 $w(\text{NaOH}) = 46.77\%$, 冷却至 40 ℃, 保温 1 h, 保温过滤, 得到的实验数据如下:

表 2 蒸发速率对晶体的影响

Table 2 Influence of evaporation rate on crystal

蒸发时 间/h	粗晶中各物质含量/w%			
	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	NaOH	NaAlO_2	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
1	55.18	27.51	10.54	12.06
2	67.40	21.75	9.76	9.64
3	67.63	21.50	10.27	10.33

从表 2 中可以看出,当蒸发程度相同时,随着蒸发时间的延长,得到的铬酸钠粗晶中 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的含量增高, NaOH 含量下降,在过饱和度和较

小时,形成的晶体较大,所得到的粗晶中 NaOH 的含量就减少;对比蒸发时间为 1 h、2 h,后者晶体中 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的含量明显增加,但比较蒸发时间为 2 h、3 h 的两个实验,在数据上未有显著改善,所以最优蒸发时间为 2 h。

2.2 结晶温度对晶体的影响

蒸发温度为 130 ℃, 2 h 蒸发出 140 g 水份(1 200 g 溶液 + 烧杯重量 - 蒸发后的总重量), 冷却至 40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃, 在相对应的温度保温 1 h, 保温过滤, 得到的实验数据见表 3、表 4。

表 3 结晶温度对晶体的影响

Table 3 Influence of evaporation temperature on crystal

过滤温 度/℃	粗晶中各物质含量/w%			
	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	NaOH	NaAlO_2	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
30	52.45	29.79	8.69	12.21
40	68.81	20.49	8.46	10.84
50	60.26	27.96	10.36	9.32
60	50.74	29.66	10.40	12.25
70	46.77	33.06	8.10	6.48

由表 3 可知结晶温度对铬酸钠粗晶的影响比较大,当结晶温度为 30 ℃ 时,在低温条件下,碱液中各种物质的溶解度随之下降低,所以 NaOH 析出较多,粗晶中 NaOH 的含量达到了 29.79%,当 NaOH 析出多时,其他物质析出就相对比较少, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的含量只有 52.45%; 而当结晶温度为 40 ℃ 时, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 析出较多,晶体较大, NaOH 含量也较少;当温度上升时,温度越高, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的晶体越小,在析出时所包裹夹带的物质越多, NaOH 的含量也随之增高;而铝和硅主要受 Al/Si 比影响;结晶温度为 40 ℃ 时,粗晶中 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 含量最高, NaOH 的含量最低,同时低温条件下也有利于操作,所以 40 ℃ 是最优结晶温度。

表 4 结晶温度对滤液的影响

Table 4 Influence of evaporation temperature on filtrate

过滤温 度/℃	滤液中各物质含量/w%			
	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	NaOH	NaAlO_2	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
30	6.46	46.18	1.29	5.91
40	5.68	50.80	1.32	5.96
50	6.90	48.56	0.20	6.00
60	6.96	46.49	0.47	4.82
70	7.02	45.47	0.11	8.56

由表 4 中可以看出,当过滤温度为 30 ℃ 时,溶液中 NaOH 的含量为 46.18%, 所以有大量 NaOH 析出,而当温度从 40 ℃ 增加到 70 ℃ 时,溶液中的 NaOH 浓度减少,是因为温度升高,形成的铬酸钠晶体减小,包裹夹带的 NaOH 越多,和析出的 Na_2CrO_4

粗晶中各物质的含量正好吻合。

而关于 Al、Si 在 $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ 体系的溶解行为比较复杂,初步的实验研究表明 Al 单独存在或 Al、Si 共存时 Al 在该体系的溶解度很低,而 Si 的浓度与 Al/Si 比有关,当 Al/Si 比较低时, Si 的浓度相对较高,对铝、硅在 Na_2CrO_4 碱性液体系溶解行为的初步实验研究表明,在同时加入铝、硅时,液相 Al、Si 含量表现出与水热法沸石生成过程中硅铝酸盐凝胶生成、晶化及陈化过程^[6]液相组分相似的变化规律。

2.3 溶剂蒸发量对晶体的影响

蒸发温度为 130 °C,蒸发出不同重量的水份(1 200 g 溶液 + 烧杯重量 - 蒸发后的总重量),冷却至 40 °C 后保温 1 h,保温过滤,得到的实验数据如表 5 所示。

表 5 溶剂蒸发量对晶体的影响

Table 5 Influence of evaporation capacity on filtrate

溶剂蒸发重量/g	晶体重量/g	粗晶中各物质含量/w%	
		$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	NaOH
140	78	68.81	20.49
150	84	67.63	21.75
160	105	67.48	23.78
170	114	55.57	27.67

前面分析了 Al、Si 主要受 Al/Si 的影响,表 5 中不再列出晶体中 Al、Si 的含量,在结晶温度为 40 °C 时,随着溶剂蒸发量从 140 g 增加至 170 g 时,析出的晶体从 78 g 增加到 114 g,但是粗晶中 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的含量从 68.81% 下降到 55.57%, NaOH 的含量从 20.49% 上升到 27.67%;虽说在蒸发较少溶剂时,晶体中 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 含量高, NaOH 含量低,但是不具有工业生产价值,所以选取溶剂蒸发量为 160 g [$w(\text{NaOH}) = 47.67\%$] 最为合适,既能得到较多的晶体,且晶体中 NaOH 的含量也仅为 23.78%。

3 结论与建议

研究了 $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaOH-NaAlO}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的蒸发-冷却结晶的工艺条件,发现蒸发时间延长,有利于 Na_2CrO_4 粗晶的生长,但考滤到工业经济

效益,蒸发 2 h 最为合适;结晶温度对晶体含量的影响较大,温度越高时,晶体越细,引出的杂质越多,当结晶温度较低时,体系中各种物质的溶解度下降,将有大量的物质析出,最优结晶温度为 40 °C;蒸发出越多水份,得到的晶体越多,但晶体中 NaOH 的含量将大量上升,蒸发出少量的水份,得到的晶体中不仅 NaOH 的含量低, Na_2CrO_4 的含量高,但不具有工业经济效益,最优蒸发量为蒸发出 160 g 水份 [$w(\text{NaOH}) = 47.67\%$] 效果最好,可以有效的将 Na_2CrO_4 与 NaOH 分离。

实验研究表明 Al 单独存在或 Al、Si 共存时, Al 在该体系的溶解度很低,而 Si 的浓度与 Al/Si 比有关,当 Al/Si 比较低时, Si 的浓度相对较高,鉴于此领域的复杂性,作者未展开详细研究。建议进一步完善 $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaOH-NaAlO}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系或子体系的相图研究,以及铝硅胶状物动态转化的基础研究,以明确铝硅固相存在的条件。

参 考 文 献

- 1 丁翼,纪柱,李萌昌,等. 铬化合物生产与应用. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1—6
Ding Yi, Ji Zhu, Li Mengchang, *et al.* Production and application of chromium compound. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 1—6
- 2 Zhang Yi, Li Zuohu, Qi Tao, *et al.* Green manufacturing process of chromium compound. Environmental Progress, 2005; 24(1): 44—50
- 3 杜春华,张懿,郑诗礼,等. 铬酸钾-碳酸钾高效分离研究. 相图分析与溶解度计算. 化工科技, 2007; 14(5): 1—5
Du Chunhua, Zhang Yi, Zheng Shili, *et al.* Study on the effective separation of potassium chromate and potassium carbonate. Phase diagram analysis and solubility calculation. Science & Technology in Chemical industry, 2007; 14(5): 1—5
- 4 时钧,汪家鼎,余国宗,等. 化学工程手册. 北京: 化学工业出版社, 1996
Shi Jun, Wang Jiading, Yu Guozong, *et al.* Chemical engineering handbook. Beijing: Chemical Industry Press, 1996
- 5 Mullin J W. Crystallization. 4th ed. Butterworth-Heinemann; Woburn M A, 2001
- 6 徐如人,庞文琴. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004
Xu Ruren, Pang Wenqin. Chemistry-zeolites and porous materials. Beijing: Science Press, 2004

- DZ/T 0145—94. The specification of geochemical soil survey. Beijing, Geological and Mineral Industry Standard of the People's Republic of China, 1995
- 4 黑龙江省第一区域地质调查所. 双鸭山幅 L-52-(18)1:200 000 区域地质调查报告, 1988
Heilongjiang Province Institute of Regional Geology Survey. Shuang-yashan map L-52-(18)1:200 000 regional geological survey report, 1988
- 5 衣存昌, 臧恩光. 黑龙江老柞山金矿成矿规律及深部找矿探讨. 黄金科学技术, 2010; 18(4): 58—61
Yi Cunchang, Zang Enguang. Discussion on the deep prospecting and mineralization regularity of Laozuoshan Gold Mine in Heilongjiang Province. Gold Science and Technology, 2010; 18(4): 58—61

Geochemistry Characteristics of Guokuishan Area and Prospecting Targets in Heilongjiang Province

LI Ying-li, ZHANG Guang-chun

(Fourth Geological Exploration Institute of Heilongjiang Province, Harbin 150036, P. R. China)

[**Abstract**] The Heilongjiang province BaoQingXianGuoKui mountain geological characteristics is introduced. The point that the ore rock is mainly skarn is pointed out. The major ore with gold, lead, copper, lead and zinc ore, lead ore, zinc ore, copper ore, such as five types, a star point, infect structure construction. Through the analysis of GuoKui mountain geological background, combined with the region's gold lead-zinc polymetallic element geochemical anomaly characteristics, the direction for prospecting in the region is provided.

[**Key words**] GuoKui mountain geochemistry characteristics geochemical prospecting targets Heilongjiang

(上接第 182 页)

Research on the Effective Separation of Sodium Hydroxide from Sodium Chromate Alkaline Solution

LI Xian-rong, CHEN Ning, DONG Ming-fu, XIE You-cai,
HUANG Yu-xi, YUAN Xiao-chao

(Sichuan Yinhe Chemical Co. Ltd., Mianyang 622655, P. R. China)

[**Abstract**] In order to implement the high efficient separation of Na_2CrO_4 and NaOH in sodium chromate alkaline solution, which can be prepared by the oxidation of chromite in alkaline solution, the evaporating crystallization process of sodium chromate alkaline solution was researched. Through the optimization of technological conditions, it can be found that, if the alkalinity of sodium chromate alkaline solution reaches 47.67% (w%), recrystallization temperature is 40 °C, oven for one hour, the effective separation of Na_2CrO_4 and NaOH can be achieved by filtration process.

[**Key words**] evaporation crystallization cleaner production sodium chromate separation