

重铬酸钠生产过程中 铬酸钠碱性液中和去铝工艺研究

严峻 梁群环 杨玉清
 (内蒙古黄河皮革化工总厂)

TQ136.11

1 概述

铬酸钠碱性液中含有不定量的铝酸钠、游离碱及微量硅酸钠等杂质,其典型组合如下:

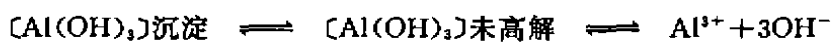
铬酸钠(以 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计) 280—350g/l

铝酸钠(以 Al_2O_3 计) 2~10g/l

游离碱(以 Na_2CO_3 计) 15~25g/l

为防止产品被铅污染,铬酸钠碱性液中的铝必须完全除去。

铬酸钠碱性液用硫酸或重铬酸钠母液中和时,铝酸钠发生水解作用,此时氢氧化铝沉淀,未离解的分子和三价铝离子之间保持平衡,其离解式为:



氢氧化铝的溶度积为:

$$[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} \cdot \text{KH}_2\text{O}$$

式中: $\text{KH}_2\text{O} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

氢氧化铝沉淀的溶度积不仅与铝离子的浓度有关,且受氢离子的浓度影响,当工艺条件稳定时,铬酸钠碱性液中铝离子的浓度一般变化不大,因此,氢氧化铝的溶度积主要由氢离子浓度决定,即由溶液的 PH 值所决定。在中和过程中除铝离子发生沉淀外,溶液中的三价铁及三价铬离子也随着一起共沉。

有关金属离子氢氧化物沉淀的 PH 值如表 1 所示

表 1

金属离子 (0.01M)	PH 值		氢氧化物 KSP 值
	开始沉淀	完全沉淀	
Fe^{3+}	2.7	3.7	1.1×10^{-36}
Fe^{2+}	7.6	9.6	1.6×10^{-14}
Al^{3+}	3.7	4.7	3.1×10^{-33}
Cr^{3+}	4.6	5.6	7×10^{-31}
Mg^{3+}	9.3	10.8	5×10^{-12}

2 影响去铝工艺的因素

在重铬酸钠生产过程中,若去铝工艺条件控制不当,会造成料液中的铝、硅等杂质分离不

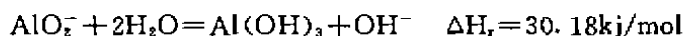
净,而使硫酸钠晶体颗粒变小,造成分离困难,增高铬的带损,甚至可影响产品的质量。由于硅铝等杂质共存于铬酸钠碱性液中,而影响料液中铝离子的脱除程度。准确控制铬酸钠不成性液的去铝工艺条件,尽可能降低料液中的杂质含量,是提高产品质量的一项较为有效的措施。现对铬酸钠不成性液去铝工艺经实践,研究总结如下:

2.1 铬酸钠溶液浓度

中和反应时对铬酸钠碱性液的浓度提出一定的要求,若料液浓度过高,反应时将生成极分散的氢氧化铝胶状颗粒,使过滤速度变慢,并使滤饼含铬带损率增高,而影响收率。但从节能及提高水质的角度出发,又希望铬酸钠碱性液具有较高的浓度,这样不仅可以平衡氢氧化铝洗液量及减少蒸发水量,且可保证溶液质量。因在熟料浸取过程中碱性液中难免不住入钙离子,它主要以可溶性铬酸钙的形态存在于碱性液中,它的溶解度随着铬酸钠溶液浓度的增高而下降,即增高料液浓度可减少溶于液相中的铬酸钙量,这对提高成品质量及防止蒸发器加热面的结垢均是有益的。碱性液在一般情况下浓度为 30~35Rt',中和反应时应先加入氢氧化铝洗液将碱性液稀释。中和反应的浓度要求为 28~32Rt',铬酸钠中性液的含铬量为 300~350g/t(以 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计)。

2.2 中和反应温度

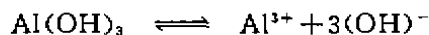
铝酸钠水解反应为吸热反应,升高温度对水解反应有利,水解反应方程式如下:



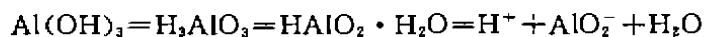
此外,提高中和反应温度,可促使氢氧化铝沉淀形成;并且可降低滤液的粘度,可加快滤液的过滤速度。但若过度的加热煮沸中性液(悬浮液)能使氢氧化铝絮状沉淀产生分散。将不利于铝的分离。中和反应的最佳温度为 90~95℃。

2.3 中和反应的 PH 值

氢氧化铝为两性化合物,在 $\text{PH} < 4.7 \sim 5$ 时;铝以 Al^{3+} 形态存在于酸性溶液中,此时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 按下式解离:



当 $\text{PH} > 12$ 时,铝以 AlO_2^- 形态住入溶液,在碱性介质中按下式解离:



在酸性介质中解离的解离常数为

$$\frac{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3}{\text{Al}(\text{OH})_3} = 10^{-33}$$

在碱性介质中解离常数的差距甚大,其值为 $10^{-23} \sim 10^{-8}$ (25℃)为使铬酸钠碱性液中的铝离子彻底去除,应控制中和反应的 PH 值为 6.8~7.8。

2.4 硅酸钠对去铝工艺的影响

若住入重铬酸钠生产系统的硅酸钠过多时,将影响硫酸钠的分离,使芒硝带损增高,而影响质量。因此对系统中的硅酸根离子应引起充分注意。这就要求在炉料焙烧过程中特别重视,尽量减少硅酸根离子住入碱性液中(铬酸钠溶液),但要绝对杜绝硅酸根离子住入溶液,在工业生产过程中是有困难的,在正常生产条件下铬酸钠碱性液中的含硅量约为 0.5 克/kg ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),左右(以 SiO_2 计),若焙烧不良,或培料配比不准,溶液中含硅量将明显增高。以硅酸钠形态存在于碱性液中的硅在中和过程中部分可与铝共同沉淀,但含硅量过高时将直接影响氢氧化铝絮状沉淀的成长,而形成分散性较高的细粒沉淀,即使在氢氧化铝量不多的情况下,也可使过滤速度变的十分缓慢,此时滤饼的含铬带损也将明显增高。

此外,当铬酸钠溶液含硅量过高时,可使铝酸钠的稳定性增高,即使溶液的PH值正确控制在范围之内,仍可使部分铝以 AlO_2^- 或 Al^{3+} 离子的形态溶于中性液中,在以后的操作过程中当溶液的浓度、温度、PH值发生变化时这些铝离子将逐渐沉淀出来。为稳定生产、定期排出中性液贮槽中的沉淀物甚为必要。

2.5 氢氧化铝溶液的陈化与铬酸钠溶液的脱硅

从铬酸钠碱性液中新鲜沉淀出的铝胶极其分散,保温陈化可使铝胶转化为三水铝石 $Al(OH)_3$,转化速度随温度的升高而加快,保温陈化可促使氢氧化铝颗粒粗大,密实从而改善铝渣的过滤性能。

此外,铬酸钠中性悬浮液在较长时间的保温陈化过程中尚具有脱硅作用,可使溶液中的硅酸钠转化为铝硅酸钠。

由此可见:铬酸钠碱性液在中和去铝过程中具有明显的脱硅作用,但必须指出,这种脱硅作用往往是不彻底的,产品质量仍然随着铬酸钠碱性液含硅量的高低而波动。

2.6 铬酸钙的溶出

铬酸钠碱性液中含有铬酸钙固体悬浮物,在去铝过程中住入氢氧化铝滤渣中,在高温状态下形成的无水铬酸钙溶解度甚小;但在浸取过程中由游石灰与铬酸钠反应形成的二水物 $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$ 具有明显的溶解度,用热水洗涤铝渣时可使 $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$ 沉淀物重新溶解。因此在铝洗涤液中钙量有所增高,碱度也相应上升,即氢氧化铝洗涤液含钙量高于铬酸钠中性液的含钙量。

表 2 铬酸钠中性液中组分与氢氧化铝洗液组分对比

项 目	铬酸钠中性液	氢氧化铝洗涤液
含铬量(以 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 计)g/l	320~350	40~55
PH 值	6.8~7.8	8~8.5

为保证铬酸钠中性液的质量,氢氧化铝洗涤液不宜直接混入铬酸钠中性液中,而应返回中和工段使洗液的PH值及浓度重新得到调整,以避免洗涤液中的硅、铝及钙等杂质住入中性液中。

2.7 搅拌速度

在中和过程中形成氢氧化铝颗粒大小的因素,尚受搅拌速度的影响。显然长期剧烈搅拌可破坏氢氧化铝颗粒,而使颗粒变小过滤速度变慢,根据生产实践经验,一般中和反应器搅拌浆的圆周线速度以 3~4 米/秒比较适宜。

参 考 文 献

- [1] 邢文卫、田景群编《分析化学》 化学工业出版社 1985,第 611 页
- [2] 铬盐协作组、铬盐环保协作网编《铬盐工业》
- [3] 上海浦江化工厂编《铬盐》