

# 铬酸钾碳酸化回收钾碱的初步研究

杨仁春<sup>1</sup>, 何立惠<sup>2</sup>, 李佐虎<sup>1</sup>, 张懿<sup>1</sup>

(1. 中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080; 2. 河南省南阳市环境保护监测站, 河南 南阳 473000)

**摘要:**探讨了铬酸钾碳酸化制备钾碱的反应过程中铬酸钾初始浓度、二氧化碳分压和反应温度对碳酸化结果的影响。结果表明,在铬酸钾浓度为40%、二氧化碳分压0.6 Mpa、反应终点温度18°C的条件下,所得碳酸氢钾的浓度可达225 g/L以上。并推导了其反应机理和动力学方程。

**关键词:**铬酸钾; 碳酸化; 钾碱; 动力学

中图分类号: TQ132.3 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2001)04-0422-05

## 1 前言

铬铁矿经过氢氧化钾低温(300°C)亚熔盐流动介质的连续氧化-高浓介质单向分离,得到中间产物铬酸钾晶体,与传统的焙烧法(1100°C)相比,能耗及铬渣排放量大大减少,且铬渣成份简单,易于综合利用<sup>[1]</sup>。与氢氧化钠液相氧化(500°C)相比,反应温度低,能耗及设备腐蚀性小,且钾离子溶液比钠离子溶液粘度小,从而使碱铬分离、粗晶除杂等纯化操作简单。铬酸钾经过碳酸化,钾离子转化为碳酸氢钾,实现了钾碱的再生,所得重铬酸钾既可作为产品,又能成为制备红矾钠、铬酸酐、氧化铬的原料<sup>[2]</sup>。反应介质在系统内循环使用,废弃物排放量为0,达到了清洁生产的目的。由于氢氧化钾价格昂贵,钾碱能否再生循环利用,是决定该清洁工艺原子经济效益的关键因素。铬酸钾碳酸化可实现钾碱的再生和循环利用,但其工艺研究及工程应用未见详细报道。本文对铬酸钾碳酸化过程及其动力学进行了研究,为碳酸化的工程操作及反应器设计提供了参考数据。

## 2 实验材料和方法

### 2.1 主要试剂与仪器

铬酸钾(C.P.)、二氧化碳(99%)、硫酸亚铁铵(C.P.), 90F-05型高压反应釜(0.5 L,  $\phi=60$  mm, 大连自动控制设备厂)、电动搅拌机、真空泵、1 ml 微量取样器、美国 DIONEX 2120 型离子色谱仪。

### 2.2 实验方法

准确称取一定量的铬酸钾,配制成一定浓度的溶液,取300 ml 倒入高压反应釜中,控制在一定的温度下,通入二氧化碳,二氧化碳流速为50~60 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h),并保持反应釜内压力稳定,在剧烈搅拌条件下进行反应。不同时间取样分析碳酸化溶液中的Cr(VI)和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量。

溶液中Cr(VI)的含量采用硫酸亚铁铵标准溶液滴定法测定,以0.2%的苯代邻氨基苯甲酸作指示剂,滴定终点由棕色变为亮绿色。溶液中HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的含量由离子色谱仪测定。

## 3 结果与讨论

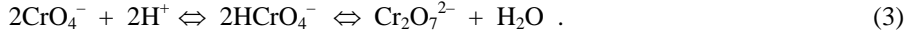
### 3.1 铬酸钾初始浓度对碳酸氢钾平衡浓度的影响

铬酸钾碳酸化过程在液相中主要进行以下化学反应<sup>[2-5]</sup>:

收稿日期: 2000-12-11, 修回日期: 2001-05-15

基金项目: 中国科学院重大和特别基金资助项目(编号: KZ95T-05)

作者简介: 杨仁春(1972-), 男, 河南省南阳市人, 博士, 化学工程与技术专业; 本工作在动力学分析方面得到中科院化工冶金研究所毛在砂研究员的帮助。



铬酸钾的平衡转化率由溶解在液相的重铬酸钾量所决定, 增加铬酸钾的初始浓度, 可降低重铬酸钾的溶解度, 对提高碳酸氢钾的平衡浓度有利. 图 1 是铬酸钾初始浓度对碳酸氢钾平衡浓度的影响. 由图可知, 碳酸氢钾的平衡浓度随铬酸钾初始浓度的增大而增加, 当铬酸钾浓度达 40% 以上, 曲线呈平缓状态, 碳酸氢钾浓度基本恒定在 225~230 g/L. 由于碳酸氢钾对重铬酸钾的盐析作用, 溶液中 Cr(VI) 的平衡浓度随铬酸钾初始浓度的增加而减少.

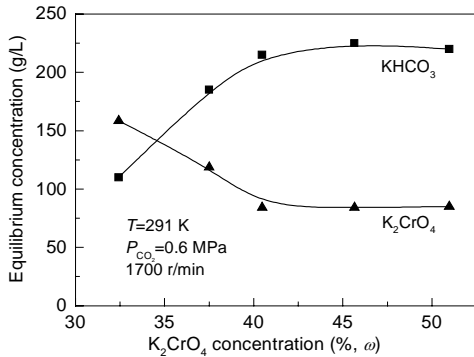


图 1 铬酸钾初始浓度对碳酸氢钾平衡浓度的影响  
Fig.1 Effect of the K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> concentration on KHCO<sub>3</sub> equilibrium concentration

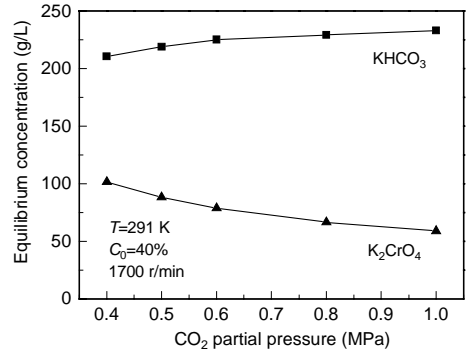


图 2 二氧化碳分压对碳酸氢钾平衡浓度的影响  
Fig.2 Effect of the CO<sub>2</sub> pressure on KHCO<sub>3</sub> equilibrium concentration

### 3.2 二氧化碳分压对碳酸氢钾平衡浓度的影响

图 2 是二氧化碳分压对碳酸氢钾平衡浓度的影响. 由图可知, 随二氧化碳分压的增加, 铬酸钾的平衡浓度逐渐下降, 碳酸氢钾的平衡浓度逐渐增大. 这是因为液相中 H<sup>+</sup> 浓度由二氧化碳溶解度决定, 当二氧化碳分压达到 0.6 MPa 时, 碳酸氢钾的平衡浓度达 225 g/L 以上, 再增大压力, 对工艺操作和设备提出更高要求, 而碳酸氢钾平衡浓度增大幅度却很小, 所以二氧化碳分压以 0.6 MPa 为宜.

### 3.3 温度对碳酸氢钾平衡浓度的影响

重铬酸钾和碳酸氢钾的溶解度都随温度降低而减小, 二氧化碳的溶解度随温度的下降而增大, 所以温度是铬酸钾碳酸化效果好坏的一个重要影响因素. 图 3 是不同温度下达到平衡时溶液中碳酸氢钾和铬酸钾的含量, 由图可知, 18°C 时, 碳酸氢钾的平衡浓度达到最大值.

综上所述, 铬酸钾碳酸化的适宜条件是: 铬酸钾浓度 40%, 二氧化碳分压 0.6 MPa, 碳酸化反应的终点温度约 18°C.

从碳酸化动力学上考虑, 在反应初期, 适当提高反应温度, 由于降低了溶液的饱和度和

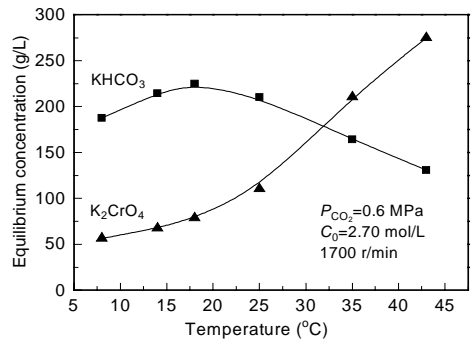


图 3 温度对碳酸氢钾平衡浓度的影响  
Fig.3 Effect of the temperature on KHCO<sub>3</sub> equilibrium concentration

粘度,有利于二氧化碳的液膜传质.在碳酸化后期降低温度,由于重铬酸钾的溶解度降低,导致二氧化碳的传质推动力增大,使碳酸化反应速度加快,同时又能获得较高的平衡碳酸化率.因此,在碳酸化过程中,开始采用较高的碳酸化温度,以后再逐渐冷却降温,对碳酸化反应的速度及平衡均有利.从重铬酸钾产率式<sup>[6]</sup>

$$Y = \frac{1}{1 + \frac{K_3 \sqrt{K_4 b}}{K_{Al} HP_g}} - \frac{2b}{C},$$

可以看出,降低温度以减小重铬酸钾的溶解度  $b$ ,可提高产率.

## 4 动力学分析

$CO_2$  与  $OH^-$  的反应是二级可逆反应,与  $H_2O$  的反应是准一级可逆反应,其反应速率表达式<sup>[6]</sup>分别为

$$R_1 = K_2 C_{OH^-} C_A - K_2 C_{OH^-} C_A^{**} = K_2 C_{OH^-} (C_A - C_A^{**}), \quad (4)$$

$$R_2 = K_1 (C_A - C_A^*). \quad (5)$$

二氧化碳在碱性溶液中吸收主要是液膜扩散为控制步骤,气膜阻力可以忽略不计,根据双膜理论和 Herry 定律,二氧化碳通过膜扩散的吸收速率<sup>[6-11]</sup>为

$$Ra = K_L a (HP_g - C_A). \quad (6)$$

二氧化碳通过膜扩散的量等于液相主体中化学反应所消耗的量,即  $Ra = R_1 + R_2$ ; 又因为二氧化碳的吸收速率  $Ra$  等于溶液中铬酸钾的消耗速率,所以

$$Ra = -dC/dt = K_L a (HP_g - C_A) = K_2 C_{OH^-} (C_A - C_A^{**}) + K_1 (C_A - C_A^*). \quad (7)$$

铬酸钾碳酸化过程是一个从碱性到酸性变化的过程,随着碳酸化的进行,二氧化碳在液相中主要的化学反应也由式(1)转向式(2).式(7)的未知参数较多且关系复杂,求解计算比较困难,因此,根据  $R_1$  和  $R_2$  的大小关系,对式(7)进行简化处理:

(1) 当  $R_1 \gg R_2$  时,  $Ra = R_1 + R_2 \approx R_1$ , 即:

$$-dC/dt = K_L a (HP_g - C_A) = K_2 C_{OH^-} (C_A - C_A^{**}). \quad (8)$$

式(3)是快速反应,在溶液中很快达到平衡,所以:

$$C_{OH^-} = K_w / C_{H^+} = K_w C / K_3 (K_4 b)^{1/2}. \quad (9)$$

式(1)可以看作不可逆反应,即  $C_A - C_A^{**} \approx C_A$ , 所以

$$-dC/dt = mC / (n+C), \quad (10)$$

其中  $m = K_L a HP_g$ ,  $n = K_L a K_3 (K_4 b)^{1/2} / K_2 K_w$ . 因为  $n \approx 10^{-3}$ ,  $C > 0.5$ , 所以  $n + C \approx C$ . 简化式(10)得铬酸钾碳酸化的动力学表达式<sup>[6]</sup>:

$$-dC/dt = m, \quad (11)$$

积分式(11)得:

$$C = C_0 - mt, \quad (12)$$

其中  $C_0$  为铬酸钾的初始浓度.

(2) 当  $R_2 \gg R_1$  时,  $Ra = R_1 + R_2 \approx R_2$ , 即

$$-dC/dt = K_L a (HP_g - C_A) = K_1 (C_A - C_A^*). \quad (13)$$

根据式(2),由离子反应平衡关系得:

$$C_A^* = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+] / K_{A1} \quad (14)$$

联立式(13), (14)得:

$$-dC/dt = M - N/C \quad (15)$$

积分式(15)得:

$$M^2(t-t_1) = M(C_1 - C) - N \ln \left[ \frac{MC_1 - N}{MC_1 - N} \right] \quad (16)$$

表 1 是在转速为 1700 r/min、碳酸化反应温度为 25°C、二氧化碳压力为 0.6 MPa、铬酸钾初始浓度  $C_0 = 2.70 \text{ mol/L}$  的条件下, 实验测定的溶液中 Cr(VI) 随时间的变化情况。将表 1 的数值与式(12)和式(16)拟合, 求得  $m=8.84 \times 10^{-4}$ ,  $M=6.40 \times 10^{-4}$ ,  $N=3.28 \times 10^{-4}$ ,  $t_1=2025 \text{ s}$ , 所以在碳酸化过程中铬酸钾浓度  $C$  (mol/L) 和时间  $t$  (s) 的关系式为

$$C = C_0 - 8.84 \times 10^{-4} t \quad (17)$$

$$t = 4.17 \times 10^3 - 1.56 \times 10^3 C - 801 \ln(6.40C - 3.28) \quad (18)$$

根据式(17), (18)和表 1 的动力学数据, 绘制出铬酸钾碳酸化的动力学曲线, 如图 4。由图可知, 模型曲线与实验数据吻合良好。

表 1 Cr(VI) 随时间的变化关系

Table 1 The relationship of Cr(VI) concentration and time (25°C)

|                                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Time (min)                      | 0    | 2    | 3    | 3.4  | 5    | 7    | 9    | 11   | 14   | 15   | 15.5 | 18.5 |
| Concentration of Cr(VI) (mol/L) | 2.70 | 2.68 | 2.50 | 2.54 | 2.45 | 2.40 | 2.21 | 2.11 | 2.02 | 1.95 | 1.83 | 1.75 |
| Time (min)                      | 19   | 22   | 23   | 25   | 27   | 30   | 32.5 | 35   | 38.5 | 40   | 45   | 48.7 |
| Concentration of Cr(VI) (mol/L) | 1.65 | 1.55 | 1.49 | 1.35 | 1.31 | 1.15 | 1.02 | 0.90 | 0.88 | 0.77 | 0.76 | 0.75 |
| Time (min)                      | 53.5 | 56   | 58   | 62   | 68   | 72   | 75   | 83   | 86   | 90   | 106  |      |
| Concentration of Cr(VI) (mol/L) | 0.68 | 0.64 | 0.60 | 0.60 | 0.58 | 0.56 | 0.54 | 0.54 | 0.52 | 0.51 | 0.51 |      |

## 5 结论

(1) 铬酸钾经碳酸化可将钾离子以碳酸氢钾的形式回收, 实现钾碱的再生与循环利用, 碳酸化的适宜条件是: 铬酸钾浓度 40%, 二氧化碳分压 0.6 MPa, 碳酸化反应的终点温度约 18°C。

(2) 在碳酸化前期, 其动力学方程为  $-dC/dt=m$ , 在碳酸化后期, 其动力学方程为  $-dC/dt=M-N/C$ 。

符号表:

|                   |   |           |  |
|-------------------|---|-----------|--|
| $a$               | 有效气液界面面积 ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )    | $C_A^*$   | 式(2)在溶液中平衡时二氧化碳的假想浓度 (mol/L)                               |
| $b$               | 重铬酸钾的溶解度 (mol/L)                        | $C_{A1}$  | 二氧化碳在气液界面的溶解度 (mol/L)                                      |
| $C$               | 铬酸根的瞬时浓度 (mol/L)                        | $K_1$     | 二氧化碳与水的一级反应速率常数 ( $\text{s}^{-1}$ )                        |
| $C_0$             | 铬酸钾的初始浓度 (mol/L)                        | $K_2$     | 二氧化碳与氢氧根的二级反应速率常数 [ $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ] |
| $C_1$             | $t_1$ 时刻铬酸钾的浓度 (mol/L)                  | $K_3$     | 铬酸氢根离子的电离常数 (mol/L)  |
| $C_{\text{H}^+}$  | 氢离子的平衡浓度 (mol/L)                        | $K_4$     | 重铬酸根离子的水解常数 (mol/L)  |
| $C_{\text{OH}^-}$ | 氢氧根离子的平衡浓度 (mol/L)                      | $K_w$     | 水的离子积常数 ( $\text{mol/L}^2$ )                               |
| $C_A$             | 二氧化碳在液相主体中的浓度 (mol/L)                   | $K_{A1}$  | 碳酸的一级电离常数 (mol/L)  |
| $C_A^{**}$        | 式(1)在溶液中平衡对 $\text{CO}_2$ 的假想浓度 (mol/L) | $K_{L,a}$ | 二氧化碳的液膜传质分系数 ( $\text{s}^{-1}$ )                           |

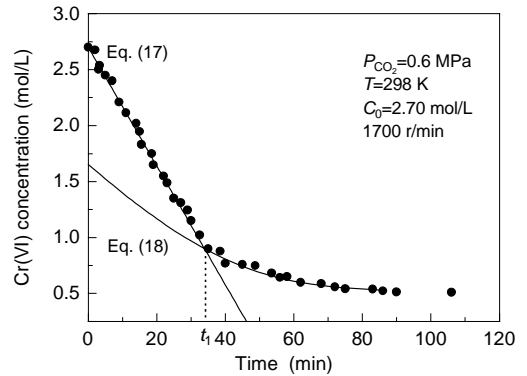


图 4 铬酸钾碳酸化动力学曲线模型

Fig.4 Kinetic curve model of the  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  carbonation

|       |                                |       |                            |
|-------|--------------------------------|-------|----------------------------|
| $H$   | 二氧化碳的 Herry 系数 [mol/(L·atm)]   | $Ra$  | 二氧化碳的吸收速率 [mol/(L·s)]      |
| $M$   | 比例常数 [mol/(L·s)]               | $R_1$ | 二氧化碳与水的反应速率 [mol/(L·s)]    |
| $N$   | 比例常数 [(mol/L) <sup>2</sup> /s] | $R_2$ | 二氧化碳与氢氧根的反应速率 [mol/(L·s)]  |
| $m$   | 比例常数 [mol/(L·s)]               | $t$   | 反应时间 (s)                   |
| $P_g$ | 二氧化碳在气相主体中的分压 (atm)            | $t_1$ | 图 4 中式(17)与式(18)交点的时间值 (s) |

## 参考文献：

- [1] 张懿, 李佐虎, 王志宽, 等. 绿色化学与铬盐工业的新一代产业革命 [J]. 化学进展, 1998, 10(2): 172–178.
- [2] 成思危, 丁翼, 杨春荣. 铬盐生产工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1987. 282–314.
- [3] 拉姆 B M. 气体吸收, 第二版 [M]. 刘凤志, 林肇信, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1985. 41–98.
- [4] 史密斯 J M. 化工动力学, 第三版 [M]. 王建华, 许学书, 黄世英, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1988. 26–65.
- [5] 张芳. 气液反应和反应器 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1985. 50–56.
- [6] 杨仁春. 铬盐清洁生产中碱的再生循环和产品精制 [D]. 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 2001. 72–90.
- [7] Juvaker V A, Sharma M M. Absorption of CO<sub>2</sub> in Suspension of Lime [J]. Chemical Engineering Science, 1973, 28(3): 825–837.
- [8] Ramachandran P A, Sharma M M. Absorption with Fast Reaction in a Slurry Containing Sparingly Soluble Fine Particle [J]. Chemical Engineering Science, 1969, 24(11): 1681–1686.
- [9] Roberts D, Danckwerts P V. Kinetic of CO<sub>2</sub> Absorption in Alkaline Solution — I [J]. Chemical Engineering Science, 1962, 17(12): 961–969.
- [10] Richards G M, Ratcliff G A, Danckwerts P V. Kinetic of CO<sub>2</sub> Absorption in Alkaline Solution — II [J]. Chemical Engineering Science, 1963, 18(2): 63–72.
- [11] Richards G M, Ratcliff G A, Danckwerts P V. Kinetic of CO<sub>2</sub> Absorption in Alkaline Solution — III [J]. Chemical Engineering Science, 1964, 19(5): 325–328.

## Preliminary Study on the Carbonation of K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> for Recovery of Potassium Alkali in Alkaline Solution

YANG Ren-chun<sup>1</sup>, HE Li-hui<sup>2</sup>, LI Zuo-hu<sup>1</sup>, ZHANG Yi<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Environmental Protection Monitoring Station, Nanyang, Henan 473000, China)

**Abstract:** The effects of the K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> concentration, CO<sub>2</sub> pressure and temperature on equilibrium concentration of KHCO<sub>3</sub> were investigated respectively during the K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> carbonation with kinetic equations derived. Experimental results showed that the equilibrium concentration of KHCO<sub>3</sub> was above 225 g/L under the optimal conditions of 40% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> concentration, 0.6 MPa CO<sub>2</sub> pressure and 18°C temperature. The kinetic equation was derived and its parameter was confirmed by experimental data .

**Key words:** K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>; carbonation; potassium alkali; kinetics