

# 重铬酸钠溶液分解碳酸钙制取铬酸钙

王天贵<sup>1,2</sup>, 李佐虎<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080; 2. 河南工业大学化学化工系, 河南 郑州 450052)

**摘要:**介绍了一种制取铬酸钙的新方法, 利用重铬酸钠溶液分解碳酸钙, 可以得到高纯度的铬酸钙. 实验表明, 温度和浓度是影响碳酸钙分解的关键因素, 当重铬酸钠浓度大于 60%、重铬酸钠与碳酸钙摩尔比大于 1.05:1 时, 常压沸腾条件下即可完全分解碳酸钙, 制得纯度 99.5% 的铬酸钙, 收率接近 100%. 分解过程中产生的二氧化碳气体可用于碳化分离铬酸钙后的铬酸钠溶液再生重铬酸钠, 循环利用. 新方法工艺简单、产品纯度和收率都较高, 无环境污染.

**关键词:** 铬酸钙; 碳酸钙; 重铬酸钠; 分解; 制备

**中图分类号:** TQ136.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2005)02-0166-04

## 1 前言

铬酸钙常用作金属底漆、防腐剂、防腐涂料添加剂、电池极化抑制剂等及其相关的用途<sup>[1-5]</sup>, 已知的铬酸钙制取方法有如下几种:

(1) 铬酸水溶液先与氨水溶液反应生成铬酸铵, 然后再加入石灰乳沉淀出铬酸钙<sup>[6,7]</sup>. 该方法虽然可以制得纯度较高的铬酸钙, 但其平均收率只有 70% 左右, 此外, 除了氨可以回收循环利用外, 分离铬酸钙后的母液需蒸发, 还需处理固体废渣, 既会造成环境污染, 也不经济.

(2) 碱土金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐与铬铁矿一起高温焙烧, 得到含有碱土金属铬酸盐的焙烧矿. 冷却到 20℃, 用含有氨和二氧化碳的水溶液浸取, 固液分离后得到含有铬酸钙和铬酸铵的水溶液, 加入石灰, 在 20℃ 下搅拌反应 2 h, 得到可溶的铬酸钙水溶液, 升温至 90℃ 沉淀出铬酸钙固体<sup>[8]</sup>. 该方法流程长, 产生大量废渣, 污染环境.

(3) 铬酸钠与氯化钙在水溶液中反应沉淀出铬酸钙<sup>[9]</sup>. 该方法虽然工艺简单, 但难以得到高纯度的铬酸钙, 而且所使用的反应液浓度不高, 会产生大量废液.

(4) 铬酸钠与硝酸钙在水溶液中反应, 加热沉淀出铬酸钙<sup>[10]</sup>. 该方法需处理生成的硝酸钠溶液, 并需与铬铁矿焙烧结合起来, 且消耗硝酸, 要得到无水铬酸钙沉淀需要加压升温至 180℃ 以上, 工艺复杂.

(5) 铬酸水溶液与氢氧化钙在 20℃ 以下反应生成铬酸钙水溶液, 然后加热升温沉淀出铬酸钙<sup>[11]</sup>. 该方法先要求冷却冷冻移去反应热, 然后又需加热升温至沸腾以沉淀铬酸钙, 浪费能量, 而且收率和纯度都不高.

除此之外, 还有一些类似的方法<sup>[12,13]</sup>, 但都存在不足之处. 本实验提供了一种制取铬酸钙的新方法, 不仅工艺简单、收率高、纯度高, 而且绿色环保无污染. 其反应原理如下:



碳酸钙与重铬酸钠溶液在常压沸腾状态下反应, 生成铬酸钙沉淀并放出 CO<sub>2</sub>, 用传统的方法固液分离、洗涤、干燥之后, 可得高纯度铬酸钙. 铬酸钠水溶液经 CO<sub>2</sub> 碳化或其他方法酸化再生后可以循环使用. 与已有的铬酸钙制取工艺相比, 本方法只需一步反应即可制得高纯度的铬酸钙, 因而工艺简单, 流程短; 碳酸钙的分解可以在常压水溶液中进行, 不需高温, 无需冷冻; 若原料碳酸钙有足够高的纯度, 产品铬酸钙含量可达 99% 以上, 收率几乎 100%, 而且无三废排放和污染.

## 2 实验

### 2.1 原料

Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O (分析纯, 含量 ≥ 99.5%), CaCO<sub>3</sub> (分析纯, 含量 ≥ 99%, 平均粒径 21.54 μm).

### 2.2 主要设备

WHFK-2 型 2 L 反应釜 (威海自控反应釜有限公司), 回流冷凝器和加压过滤器 (自制), 干燥箱, 常规分析仪器等.

### 2.3 实验步骤

取适量 Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶入水中, 配成不同浓度的重铬酸钠溶液, 另取适量碳酸钙一起加入反应器中, 密闭反应釜, 加热、搅拌升温. 打开回流冷凝器冷却水和出口阀, 让 CO<sub>2</sub> 放出, 防止水被气体带出. 在预定温度下搅拌反应一定时间或反应至气泡放出很慢时为止. 反

收稿日期: 2004-03-01, 修回日期: 2004-04-27

基金项目: 中国科学院知识创新工程重大项目 (编号: KCCX1-SW-22)

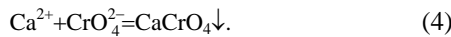
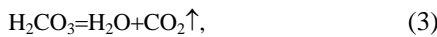
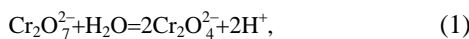
作者简介: 王天贵 (1962-), 男, 河南省延津县人, 博士, 副教授, 化学工艺专业, E-mail: tgwang@home.ipe.ac.cn.

应结束，趁热过滤并洗涤，滤饼在 110℃干燥后，采用硫酸亚铁铵还原滴定法分析 Cr<sup>6+</sup>含量，计算碳酸钙分解率。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 反应温度对碳酸钙分解率的影响

图 1(a)是常压下碳酸钙分解率随温度的变化情况。随着反应温度的升高，碳酸钙分解率明显增加，但常压下最多只能达到该溶液浓度的沸腾温度，要想进一步提高分解温度，就必须在压力下进行，图 1(b)是压力存在下碳酸钙的分解情况。可以看出，对于 20%以上的重铬酸钠溶液，在沸腾温度附近有突变，而对于 10%的重铬酸钠溶液，碳酸钙分解率几乎与温度呈直线关系，说明温度对碳酸钙分解影响很大，在重铬酸钠溶液中，碳酸钙的分解过程可以认为由如下反应组成：



反应达到平衡时

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{CrO}_4^{2-}}}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (5) \quad K_2 = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{H}^+}^2}, \quad (6)$$

$$K_3 = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}, \quad (7) \quad K_{\text{sp,CaCrO}_4} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CrO}_4^{2-}}, \quad (8)$$

式中  $K_1, K_2, K_3$  是反应平衡常数， $K_{\text{sp,CaCrO}_4}$  是铬酸钙的溶度积， $a_i$  是  $i$  组分的活度， $p$  是压力。综合以上各式可得

$$K_1 = \frac{K_{\text{sp,CaCrO}_4} a_{\text{CrO}_4^{2-}} p_{\text{CO}_2}}{K_2 K_3 a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}} = \frac{K_{\text{sp,CaCrO}_4} \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}} p_{\text{CO}_2} C_{\text{CrO}_4^{2-}}}{K_2 K_3 \gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}},$$

或 
$$\frac{C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{C_{\text{CrO}_4^{2-}}} = \frac{K_{\text{sp,CaCrO}_4} \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}} p_{\text{CO}_2}}{K_1 K_2 K_3 \gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}},$$

$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$  和  $C_{\text{CrO}_4^{2-}}$  分别是溶液中重铬酸根和铬酸根的浓度。Palmer 等<sup>[14]</sup>的实验表明，在离子强度 0.1~5.0 范围内，温度从 75℃变化到 125℃时， $-\lg K_1$  仅变化 0.1~0.2， $\lg K_1$  的绝对值约为 13~15，因此  $K_1$  可以认为不随温度变化， $K_3^{-1}$  是二氧化碳亨利系数，温度越高，亨利系数越小， $K_{\text{sp,CaCrO}_4}$  随温度升高而减小， $\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}/\gamma_{\text{CrO}_4^{2-}}$  可以认为不随温度而变化，经计算，反应(2)的焓变为 -35.56 kJ/mol， $K_2$  不会随温度剧烈变化，因此平衡转化率随温度升高而增大，升高温度有利于反应的进行。

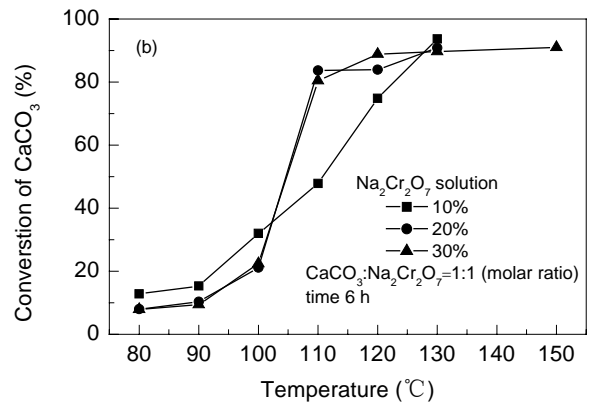
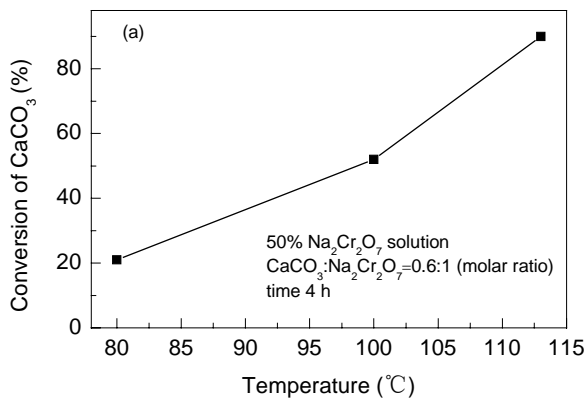


图 1 温度对碳酸钙转化率的影响  
Fig.1 Effect of temperature on the conversion of calcium carbonate

#### 3.2 重铬酸钠溶液浓度对碳酸钙分解率的影响

图 2 是常压沸腾及 100℃条件下不同浓度重铬酸钠溶液中碳酸钙分解率变化情况。由图可以看出，随着重铬酸钠浓度的提高，碳酸钙分解率明显增加。主要是由于浓度增加，沸点升高，反应温度增加，从而促进了碳酸钙的分解。从 100℃时碳酸钙分解率随重铬酸钠溶液浓度的变化情况可以看出，此时碳酸钙分解率存在一个最小值，大约在重铬酸钠浓度 20%~35%之间。低于此浓度时，一方面水的饱和蒸汽压升高，另一方面传递阻力较小，都使 CO<sub>2</sub> 容易放出，有利于反应进行。而高于此

浓度时，尽管对 CO<sub>2</sub> 放出不利，但铬酸钙更容易沉淀析出，能连续不断地推动反应进行。在进行碳酸钙分解动力学实验时发现，铬酸钙的沉淀析出需经历一个明显的过饱和过程，因此可以认为，重铬酸钠浓度 35%以下碳酸钙分解率低的主要原因就是铬酸钙难以突破过饱和和限制，一旦突破此限制，分解率就会明显增加，直到 CO<sub>2</sub> 放出成为新的制约因素。事实上，图 1(b)已经表明，只要温度升高到一定程度，20%和 30%重铬酸钠溶液中碳酸钙分解率都可以达到 90%以上，因此温度是影响碳酸钙分解率的主要因素。为了促进碳酸钙分解，反应宜

在较高浓度下进行, 较高的重铬酸钠浓度还可以保证反应后得到较高的铬酸钠浓度, 有利于铬酸钠回收处理、循环利用, 从而降低生产成本. 但是, 重铬酸钠的浓度也不可过大, 否则, 液固比太小也会给生产操作造成不利影响.

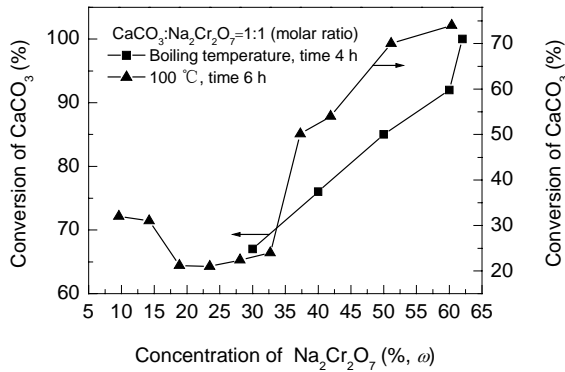


图2 重铬酸钠溶液浓度对碳酸钙转化率的影响  
Fig.2 Effect of Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> concentration on conversion of calcium carbonate

### 3.3 碳酸钙与重铬酸钠摩尔比对其分解率的影响

碳酸钙与重铬酸钠摩尔比对其分解率的影响如图3所示. 在其他条件相同的情况下, 碳酸钙与重铬酸钠摩尔比越小, 液固比越大, 也就意味着随着反应进行, 溶液中铬酸根浓度和氢离子浓度下降越慢, 越有利于碳酸钙的分解. 但是, 碳酸钙与重铬酸钠摩尔比的减小意味着相同条件下生产能力的下降, 因此, 在保证铬酸钙含量的前提下, 重铬酸钠适当过量即可, 碳酸钙与重铬酸钠摩尔比以 1:1.05 为宜.

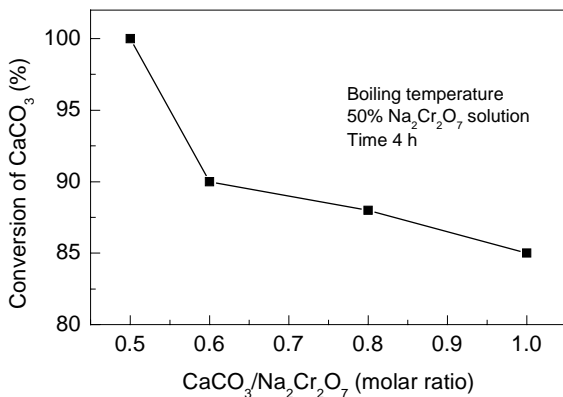


图3 反应物摩尔比对碳酸钙转化率的影响  
Fig.3 Effect of molar ratio of reactants on the conversion of calcium carbonate

### 3.4 反应时间对碳酸钙分解率的影响

碳酸钙分解率随反应时间的变化见图4. 随着反应时间延长, 碳酸钙分解率增加. 反应初期, 分解率随时间增加较快, 随后逐渐减慢, 到了3 h左右, 增加非常

缓慢. 一般认为, 碳酸钙在水溶液中的溶解过程大致划分为3个区域<sup>[15,16]</sup>, 图5是分区示意图, 在区域1中, 碳酸钙溶解速率与溶液主体的氢离子活度成正比, 与CO<sub>2</sub>分压无关, 溶解过程受氢离子从溶液主体向边界层的扩散控制. 在区域2中, 碳酸钙溶解速率取决于pH和CO<sub>2</sub>分压. 在区域3中, 碳酸钙溶解速率与pH无关, 主要受产物的边界层扩散和一级表面化学反应控制. 高温下, 边界层扩散起主要作用; 低温下, 表面化学反应起主要作用. 实验已经证明<sup>[15-18]</sup>, 扩散控制溶解速率远远大于表面反应控制溶解速率. 反应开始时, 溶液酸性较强(pH=1~2), 反应是扩散控制, 随反应进行, pH迅速升高, 反应进入扩散和表面反应联合控制阶段, 反应速率减慢, 最后反应完全由表面反应控制, 溶解速率进一步减慢. 另外, 碳酸钙溶解与其表面积有关, 反应进行到一定程度, 有效反应表面积减小, 也会导致反应速率下降. 因此, 要想获得较高的碳酸钙分解率, 得到纯度较高的铬酸钙, 需要有足够的反应时间.

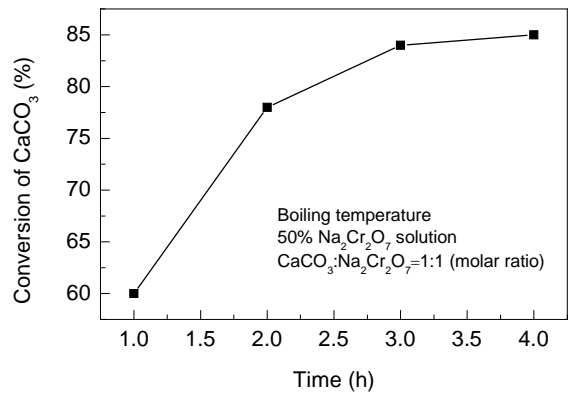


图4 反应时间对碳酸钙转化率的影响  
Fig.4 Effect of reaction time on the conversion of calcium carbonate

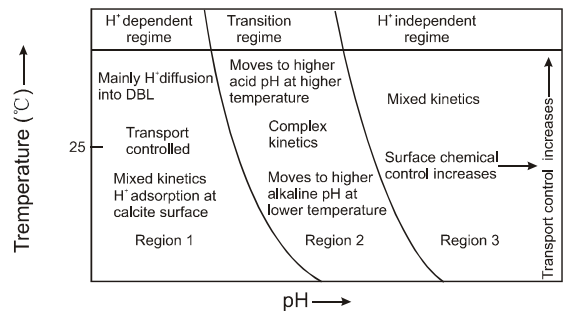


图5 反应机理变化示意图<sup>[18]</sup>  
Fig.5 Schematic drawing of dissolution mechanism of calcium carbonate<sup>[18]</sup>

## 4 产品表征

铬酸钙产品经粒度分析, 平均粒径为 3.032 μm, 粒

度分布见图 6. BET 表面积测定约为  $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ , X 射线衍射分析证实产品确实为无水铬酸钙.

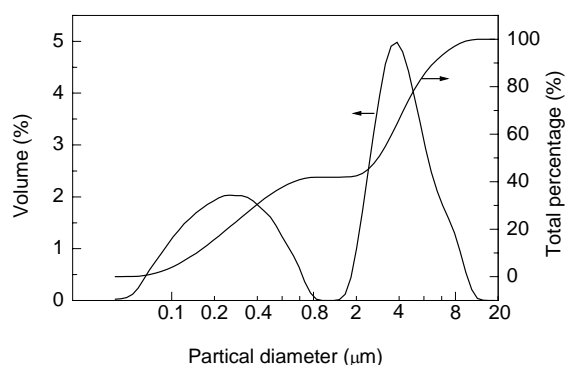


图 6 铬酸钙产品粒度分布图

Fig.6 Particle distribution diagram of calcium chromate

## 5 结论

在重铬酸钠溶液中, 碳酸钙能完全分解转化为铬酸钙沉淀和铬酸钠水溶液, 经固液分离, 可以得到高收率和高纯度的铬酸钙产品, 铬酸钠溶液可以碳化再生重铬酸钠溶液. 温度和重铬酸钠溶液浓度是影响碳酸钙分解的关键因素, 在常压沸腾条件下, 浓度越高, 分解温度就越高, 碳酸钙分解越完全. 若原料采用分析纯试剂, 在重铬酸钠浓度 60% 以上、重铬酸钠与碳酸钙摩尔比为 1.05:1 条件下, 即可得到纯度 99.5% 的铬酸钙, 收率近 100%, 无废物排放.

### 参考文献:

- [1] 丁翼, 纪柱. 铬化合物生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 209.
- [2] Lee Y M, Nassaralla C L. Heat Capacities of Calcium Chromate and Calcium Chromite [J]. Thermochim. Acta, 2001, 371(1): 1-5.
- [3] Jacob K T, Kale G M, Abraham K P. Electrochemical Determination of Gibbs Energies of Formation of Calcium Chromite and Chromate

- [J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139(2): 517-520.
- [4] Guidotti R A, Roth E P. Specific Heats of  $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ca}_2\text{CrO}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ , and  $\text{CaCrO}_4$  at Elevated Temperature [J]. J. Chem. Eng. Data, 1985, 30(3): 328-329.
- [5] Clark R P, Gallagher P K, Dillard B M. Thermoanalytical Investigation of Calcium Chromate [J]. Thermochim. Acta, 1979, 33(2): 141-155.
- [6] Dillard B M. Calcium Chromate Synthesis Process [J]. Chemica Scripta, 1977, 11(3): 111-116.
- [7] Dillard B M, Welbon. Process for Making Calcium Chromate [P]. US Pat.: 4029735, 1977-06-14.
- [8] Vessey C A, Farquhar J T. Process for the Production of Calcium Chromate [P]. US Pat.: 3371987, 1968-03-05.
- [9] Dunn H E, Crafon, O'Brien E J. Process of Precipitating Substantially Anhydrous Calcium Chromate [P]. US Pat.: 2745715, 1956-05-15.
- [10] MacColl E A, Marie S S. Production of Calcium Chromate [P]. US Pat.: 2368481, 1945-01-30.
- [11] Brocq L F L, Farnham, Cole H G. Manufacture of Calcium Chromate [P]. US Pat.: 2346493, 1944-04-11.
- [12] Novikova O N, Garkushin I K, Trunin A. Process for Preparing Calcium Tungstate or Calcium Molybdate or Calcium Chromate [P]. SU Pat.: 1730040, 1992-04-30.
- [13] Sundram M, Guruviah S N, Rajagopalan K S, et al. Improvements in or Relating to Preparation of Pigment Grade Calcium Chromate [P]. IN Pat.: 143659, 1978-01-14.
- [14] Palmer D A, Wesolowski D, Mesmer R E. A Potentiometric Investigation of the Hydrolysis of Chromate (VI) Ion in NaCl Media to 175 °C [J]. J. Solution Chem., 1987, 16(6): 443-463.
- [15] Plummer L N, Wigley T M L, Parkhurst D L. The Kinetics of Calcite Dissolution in  $\text{CO}_2$ -Water System at 5 °C to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm  $\text{CO}_2$  [J]. Am. J. Sci., 1978, 278(2): 179-216.
- [16] Sjoberg E L, Rickard D T. Temperature Dependence of Calcite Dissolution Kinetics between 1 and 62 °C at pH 2.7 to 8.4 in Aqueous Solutions [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, 48(4): 485-493.
- [17] Morse J W, Arvidson R S. The Dissolution Kinetics of Major Sedimentary Carbonate Minerals [J]. Earth-Sci. Rev., 2002, 58(1): 51-84.
- [18] Morse J W. The Kinetics of Calcium Carbonate Dissolution and Precipitation [J]. Rev. Mineral., 1983, 11(3): 227-264.

## Manufacture of Calcium Chromate from Decomposition of Calcium Carbonate in Aqueous Sodium Dichromate Solution

WANG Tian-gui<sup>1,2</sup>, LI Zuo-hu<sup>1</sup>

(1. Inst. Process Eng., CAS, Beijing 100080, China;

2. Dept. Chem. Chem. Eng., Henan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450052, China)

**Abstract:** There are various processes known for production of calcium chromate, which suffer from inherent disadvantages such as poor quality and severe pollution. A novel process for the manufacture of calcium chromate was presented in this paper. It is shown that calcium carbonate can be decomposed in aqueous sodium dichromate solution and transformed to calcium chromate at ambient pressure and boiling temperature. Both reaction temperature and concentration of sodium dichromate are the main factors controlling the decomposition of calcium carbonate. Under the conditions of the concentration of sodium dichromate  $\geq 60\%$  and the molar ratio of sodium dichromate to calcium carbonate  $\geq 1.05:1$ , the purity of calcium chromate can reach 99.5% and the yield approaches to 100%. The carbon dioxide and aqueous sodium chromate solution produced during the decomposition of calcium carbonate can be recycled and no waste is discharged.

**Key words:** calcium chromate; calcium carbonate; sodium dichromate; decomposition; preparation