

Na₂CrO₄-NaHCO₃-H₂O 体系的相平衡和溶液物化性质 *

崔金兰 张 懿

(中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080)

摘 要 采用等温溶解度法研究了 Na₂CrO₄-NaHCO₃-H₂O 体系 25 和 40 ℃ 的相关性以及 25 ℃ 平衡液相的物化性质 (密度、粘度、电导率和 pH 值), 并用经验和半经验公式计算了平衡液相的密度, 与实验值较为一致。

关键词 铬酸钠, 相图, 密度计算

中图法分类号 O642.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)10-1062-03

STUDY ON SOLUBILITIES AND PROPERTIES OF SOLUTION IN Na₂CrO₄-NaHCO₃-H₂O SYSTEM

CUI Jinlan, ZHANG Yi

Institute of Chemical Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

Correspondent: CUI Jinlan, E-mail: yizh@home.icm.ac.cn

Manuscript received 1999-05-25, in revised form 1999-07-19

ABSTRACT The solubilities and properties (density, viscosity, conductivity and pH) of solution in the system of Na₂CrO₄-NaHCO₃-H₂O were studied at 25 ℃ and 40 ℃ by isothermal method. And density of the equilibrium liquid phase has been calculated. The results are in agreement with the experiments.

KEY WORDS sodium chromate, phase diagram, density calculation

铬盐是国民经济不可缺少的基础化工产品, 广泛应用于冶金、化工、轻工、医药、电子、机械及军工等诸多工业部门。据有关部门统计, 铬盐与我国 10% 商品品种的生产有关。仅上海一地, 使用铬盐的工厂就有 600 余家^[1]。然而铬渣的污染是一个亟待解决的环保难题, 人们提出了各种治理方案, 而根本的出路是建立清洁生产新技术。本文对中国科学院化工冶金研究所提出的铬盐清洁生产集成技术^[2]中涉及的 Na₂CrO₄-NaHCO₃-H₂O 体系作了相平衡和溶液物化性质基础研究, 对该清洁生产工艺的介质循环使用和深层研究具有理论和实际意义。

1 实验方法

实验所用主要仪器为: HZQ-C 型空气浴振荡器, DDS-11A 型电导率仪, JC 302 型数字式酸度计, 品氏毛细管粘度计, 婆梅氏比重计以及德国西门子 D-500 型 X 射线衍射仪。实验所用试剂为铬酸钠 (Na₂CrO₄·4H₂O, 分析纯) 以及碳酸氢钠 (分析纯)。

将铬酸钠、碳酸氢钠和去离子水按一定比例混合, 置于恒温振荡器中。分别在 25 和 40 ℃ 进行恒温振荡至液相组成经分析不再随时间变化为止, 平衡时间 20—24 h。平衡后保温放置澄清, 分别取上层清液和下层湿固相进行化学分析, 并对固相粉末晶体进行 X 射线衍射分析。同时, 在保温条件下测定 25 ℃ 时平衡液相的密度、粘度、电导率和 pH。

分析方法是: 以 N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂, 用硫酸亚铁铵溶液滴定 CrO₄²⁻, 用酸碱滴定与电位滴定相结合的方法测定 HCO₃⁻, 用原子吸收法测定 Na⁺ 的含量^[3,4]。

2 实验结果

本研究测定了 25 和 40 ℃ 时 Na₂CrO₄-NaHCO₃-H₂O 体系的相平衡数据以及 25 ℃ 时平衡液相的物化性质, 结果分别列于表 1, 2。图 1 为 25 ℃ 的相图。

由图 1 可见, 该体系 25 ℃ 时溶解度等温线有两条分支, 分别对应于 Na₂CrO₄·4H₂O 和 NaHCO₃ 两个结晶区。由于两种原始组分在水中的溶解度相差甚远, 而且在三元体系中, 由于同离子效应, Na₂CrO₄ 对 NaHCO₃ 有强烈的盐析作用, 故 NaHCO₃ 结晶区占有较大的面积, 而 Na₂CrO₄·4H₂O 的结晶区则很小。两种原始组分间没有形成复盐或固溶体, 体系属简单共饱型。以上研究结果可见, 以 NaHCO₃ 形式脱 Na, 进行碱性铬盐向酸式盐的转化应

* 中国科学院“九·五”资源环境特别支持项目资助 KZ95T-05
收到初稿日期: 1999-05-25, 收到修改稿日期: 1999-07-19
作者简介: 崔金兰, 女, 1971 年生, 博士生

表 1 25 ℃ 时 $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系溶解度数据及液相物性常数
 Table 1 Solubilities and properties of solution in the $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 25 ℃

| No. | Compound of liquid phase | | | Density 10^3 kg/m^3 | Viscosity mm^2/s | Conductivity | | Equilibrium solid phase |
|----------|---------------------------|------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------|------|----------------------------------------------------------------------|
| | mass fraction, % | | | | | 10^3 S/m | pH | |
| | Na_2CrO_4 | NaHCO_3 | H_2O | | | | | |
| <i>E</i> | 46.00 | 0.00 | 54.00 | 1.502 | 5.905 | 0.128 | 9.30 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 1 | 45.15 | 0.41 | 54.44 | 1.492 | 5.557 | 0.130 | 9.12 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 2 | 44.92 | 0.50 | 54.58 | 1.489 | 5.220 | 0.131 | 9.08 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 3 | 44.53 | 0.84 | 54.63 | 1.483 | 5.185 | 0.133 | 9.02 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| <i>P</i> | 44.16 | 1.16 | 54.68 | 1.489 | 5.026 | 0.134 | 9.06 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$ |
| 4 | 43.62 | 0.92 | 55.46 | 1.478 | 5.081 | 0.124 | 8.52 | NaHCO_3 |
| 5 | 42.41 | 1.02 | 56.57 | 1.458 | 4.842 | 0.122 | 8.35 | NaHCO_3 |
| 6 | 41.86 | 1.18 | 56.96 | 1.446 | 4.739 | 0.120 | 8.23 | NaHCO_3 |
| 7 | 39.44 | 1.40 | 59.16 | 1.418 | 2.942 | 0.105 | 8.16 | NaHCO_3 |
| 8 | 37.46 | 2.58 | 59.96 | 1.405 | 2.631 | 0.102 | 8.15 | NaHCO_3 |
| 9 | 36.02 | 2.85 | 61.13 | 1.388 | 2.441 | 0.100 | 8.07 | NaHCO_3 |
| 10 | 28.91 | 3.25 | 67.84 | 1.320 | 1.940 | 0.083 | 8.07 | NaHCO_3 |
| 11 | 26.62 | 3.82 | 69.56 | 1.295 | 1.766 | 0.077 | 8.14 | NaHCO_3 |
| 12 | 17.37 | 4.36 | 78.27 | 1.212 | 1.225 | 0.054 | 8.17 | NaHCO_3 |
| 13 | 9.86 | 5.25 | 84.89 | 1.134 | 1.077 | 0.038 | 8.25 | NaHCO_3 |
| 14 | 2.44 | 8.89 | 88.67 | 1.095 | 0.968 | 0.029 | 8.30 | NaHCO_3 |
| <i>D</i> | 0.00 | 9.40 | 90.60 | 1.066 | 0.913 | 0.020 | 8.36 | NaHCO_3 |
| <i>F</i> | 69.21 | 0.00 | 30.79 | - | - | - | - | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |

表 2 40 ℃ 时 $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系溶解度数据
 Table 2 Solubilities of $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 40 ℃

| No. | Compound of liquid phase | | | Equilibrium solid phase | No. | Compound of liquid phase | | | Equilibrium solid phase |
|----------|---------------------------|------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------|------------------|----------------------|-----------------------------------------------------|
| | mass fraction, % | | | | | mass fraction, % | | | |
| | Na_2CrO_4 | NaHCO_3 | H_2O | | | Na_2CrO_4 | NaHCO_3 | H_2O | |
| <i>E</i> | 48.97 | 0.00 | 51.03 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 14 | 38.16 | 3.31 | 58.53 | NaHCO_3 |
| 1 | 48.69 | 0.56 | 50.75 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 15 | 37.79 | 3.43 | 58.78 | NaHCO_3 |
| 2 | 48.35 | 0.75 | 50.90 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 16 | 34.63 | 3.87 | 61.50 | NaHCO_3 |
| 3 | 47.95 | 1.00 | 51.05 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 17 | 30.49 | 4.27 | 65.24 | NaHCO_3 |
| 4 | 47.73 | 1.14 | 51.13 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 18 | 29.77 | 4.48 | 65.75 | NaHCO_3 |
| 5 | 47.45 | 1.16 | 51.39 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 19 | 24.70 | 5.00 | 70.30 | NaHCO_3 |
| 6 | 46.93 | 1.40 | 51.67 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 20 | 22.83 | 5.16 | 72.01 | NaHCO_3 |
| 7 | 46.60 | 1.63 | 51.77 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 21 | 20.83 | 5.34 | 73.83 | NaHCO_3 |
| 8 | 45.93 | 2.14 | 51.93 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 22 | 14.01 | 5.65 | 80.34 | NaHCO_3 |
| 9 | 45.35 | 2.37 | 52.29 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 23 | 12.45 | 7.20 | 80.35 | NaHCO_3 |
| 10 | 45.14 | 2.67 | 52.19 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 24 | 9.73 | 8.95 | 81.32 | NaHCO_3 |
| 11 | 44.69 | 2.84 | 52.47 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 25 | 2.34 | 10.97 | 86.69 | NaHCO_3 |
| <i>P</i> | 44.31 | 3.01 | 52.68 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$ | <i>D</i> | 0.00 | 11.30 | 88.70 | NaHCO_3 |
| 12 | 43.00 | 2.93 | 54.07 | NaHCO_3 | <i>F</i> | 69.21 | 0.00 | 30.79 | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 13 | 42.01 | 3.11 | 54.88 | NaHCO_3 | | | | | |

是可行的。40 ℃ 时的相图与图 1 类似, 此处不再赘述。

图 2 列出了 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 X 射线衍射图谱。

3 平衡液相密度的理论计算

Эрохи^[5] 曾以经验公式 $\lg(d/d_0) = \sum A_i w_i$ 来计

算海水体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 中饱和溶液的密度与组成的关系。这一公式同样适用于本研究的三元体系, 其饱和溶液的密度可用下式计算

$$\lg(d^{25}/d_0^{25}) = A \times w_{\text{Na}_2\text{CrO}_4} + B \times w_{\text{NaHCO}_3}$$

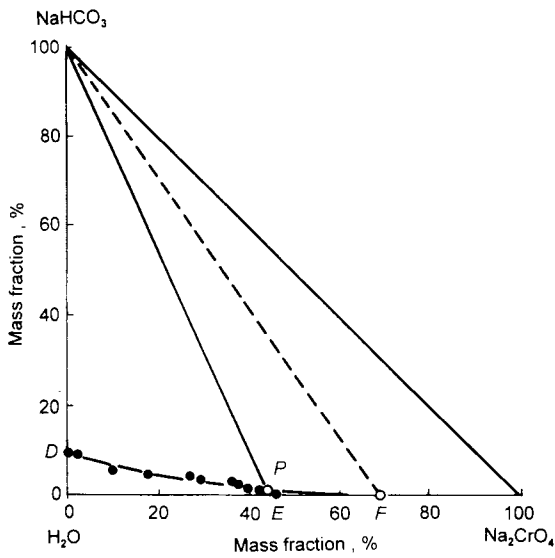


图1 25 °C时 Na₂CrO₄-NaHCO₃-H₂O 体系相图

Fig.1 Phase diagram of Na₂CrO₄-NaHCO₃-H₂O system at 25 °C

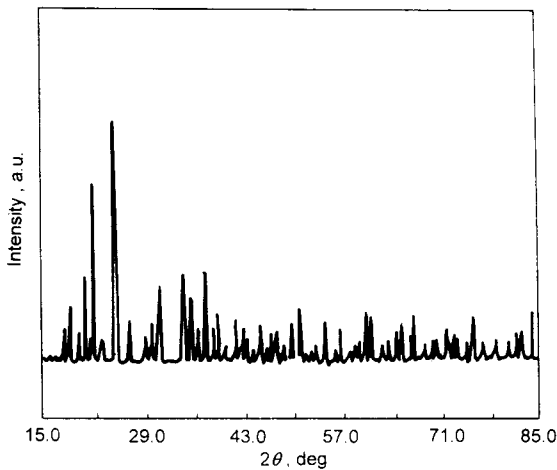


图2 Na₂CrO₄·4H₂O 的 XRD 图谱

Fig.2 The XRD pattern of Na₂CrO₄·4H₂O (Fe K α)

式中, d^{25} 和 d_0^{25} 分别为三元体系饱和溶液及纯水 25 °C 时的密度, $d_0^{25}=0.997\times 10^3$ (kg/m³); A 由 Na₂CrO₄-H₂O 二元体系饱和点的密度和组成值得, 为 38.69×10^{-4} ; B 采用文献 [6] 给出的值, 为 31.19×10^{-4} . 利用这些系数和溶液组成计算本体系溶液的密度, 并将结果与实验值比较, 相对偏差小于 1.0%. 结果列于表 3.

4 结论

(1) 测定了 Na₂CrO₄-NaHCO₃-H₂O 体系 25 和 40 °C 时的平衡溶解度和 25 °C 时的溶液物化性质 (密度、粘度、

表 3 Na₂CrO₄-NaHCO₃-H₂O 体系平衡液密度的计算值与实验值的比较

Table 3 Comparison of calculated values ($d_{cal.}$) with experimental values ($d_{exp.}$) of solution density in the Na₂CrO₄-NaHCO₃-H₂O system at 25 °C

| No. | $d_{exp.}$ | $d_{cal.}$ | Absolute error | Relative error % |
|-----|------------|------------|----------------|------------------|
| E | 1.502 | - | - | - |
| 1 | 1.492 | 1.495 | 0.003 | 0.20 |
| 2 | 1.489 | 1.493 | 0.004 | 0.27 |
| 3 | 1.483 | 1.491 | 0.008 | 0.54 |
| P | 1.489 | 1.490 | 0.001 | 0.07 |
| 4 | 1.478 | 1.480 | 0.002 | 0.14 |
| 5 | 1.458 | 1.465 | 0.007 | 0.48 |
| 6 | 1.446 | 1.460 | 0.014 | 0.96 |
| 7 | 1.418 | 1.431 | 0.013 | 0.91 |
| 8 | 1.405 | 1.418 | 0.013 | 0.92 |
| 9 | 1.388 | 1.402 | 0.014 | 0.99 |
| 10 | 1.320 | 1.320 | 0.000 | 0.000 |
| 11 | 1.295 | 1.298 | 0.003 | 0.23 |
| 12 | 1.212 | 1.201 | -0.011 | -0.92 |
| 13 | 1.134 | 1.130 | -0.004 | -0.35 |
| 14 | 1.095 | 1.086 | -0.009 | -0.83 |
| D | 1.066 | 1.067 | 0.001 | 0.09 |

电导率及 pH 值), 并绘制了相图, 为铬盐清洁生产 Na 循环与分离的进一步研究提供了基础数据和理论依据.

(2) 平衡溶液密度的理论计算值与实验结果相符, 对同类研究具有理论指导意义.

参考文献

- [1] Cheng S W, Ding Y, Yang C R. *Chromate Production Process*. Beijing: Chemical Industry Press, 1987: 4 (成思危, 丁翼, 杨春荣. 铬盐生产工艺. 北京: 化学工业出版社, 1987: 4)
- [2] Zhang Y, Li Z H, Wang Z K, Chen J Y. *Prog Chem*, 1998; 10: 172 (张懿, 李佐虎, 王志宽, 陈家镛. 化学进展, 1998; 10: 172)
- [3] Institute of Qinghai Salt-Lake, The Chinese Academy of Sciences. *Analytical Methods of Brines and Salts*. Beijing: Science Press, 1988: 215 (中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法. 北京: 科学出版社, 1988: 215)
- [4] Dai S G. *Instrument Analyses*. Beijing: Higher Education Press, 1987: 43 (戴树桂. 仪器分析. 北京: 高等教育出版社, 1987: 43)
- [5] Эзрохи Д Д. *Труды внииг*, 1959; 36: 16
- [6] Fang C H. *J Salt Lake Sci*, 1990; 2: 15 (房春晖. 盐湖研究, 1990; 2: 15)