

淀粉水热还原铬酸钠过程动力学研究

徐文彬^{1,2} 李斌¹ 李小斌^{1*} 彭志宏¹ 刘桂华¹ 周秋生¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 中国铝业股份公司 山东分公司, 山东 淄博 255051)

摘要: 为避免传统氧化铬工艺所产生的含铬副产物对环境的污染, 本文提出了用淀粉水热还原铬酸钠生产氧化铬的新工艺。在对水热还原过程的反应规律及反应机理进行分析的基础上, 对淀粉水热还原铬酸钠过程的动力学进行了研究, 调查了影响六价铬还原转化率的因素。结果表明, 反应温度、反应物浓度和反应时间是主要因素。选择等温、恒容、不可逆反应动力学模型来描述其反应过程, 其动力学方程为: $r = -d[\text{Cr(VI)}]/dt = 1.367 \times 10^{13} e^{\frac{-100.566 \times 1000}{RT}} [\text{Cr(VI)}][\text{St}]$, 即指前因子、表观活化能和总反应级数分别为 $1.367 \times 10^{13} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ 、 100.566 kJ/mol 和二级或拟二级。该反应属化学反应控制, 对 Cr(VI) 和淀粉均表现为一级或拟一级。

关键词: 淀粉; 铬酸钠; 水热还原; 六价铬; 氧化铬; 动力学

中图分类号: TK791

引言

当前, 工业生产氧化铬的方法主要有两种: 重铬酸盐与硫酸铵热分解法和铬酸酐热分解法。这两种方法的基本原料都是重铬酸盐, 在重铬酸盐和氧化铬生产过程中会产生大量的含铬硫酸钠、硫酸氢钠副产品, 这些副产品不能在铬盐生产系统循环利用, 严重污染生态环境和危害人身健康^[1]。利用有机物还原六价铬盐制备氧化铬是新兴的氧化铬清洁生产方法之一。它是利用有机物将六价铬还原成三价铬, 同时有机物被氧化成碳酸钠或碳酸氢钠等钠碱, 钠碱可直接返回铬铁矿焙烧工序, 从而实现铬盐生产过程碱的循环利用, 从源头上避免了传统氧化铬生产过程含铬硫酸钠或硫酸氢钠的污染。

目前, 对于利用有机还原六价铬盐制备氧化铬的研究主要集中在小分子有机物还原六价铬方面, 而对于利用高分子有机物如淀粉还原铬盐的研究还未见报道。Zeller、张鹏、宁桂玲、姚芝茂等^[2-6]以蔗糖、甲醛、甲酸、甲醇等作还原剂在水热条件下将六价铬还原成三价铬, 但上述小分子有机物, 除蔗糖外, 都需要工业合成, 且资源不可再生, 严重制约该方法的工业应用。本文作者对利用淀粉水热还原铬

酸钠进行了研究, 发现在比较宽松的条件下, 六价铬的还原转化率可以达到 99% 以上, 这为氧化铬清洁生产提供了又一途径。为进一步明确来源丰富、价格低廉且可再生的淀粉还原六价铬盐生产氧化铬过程的反应规律, 本文对淀粉作还原剂水热还原铬酸钠过程的动力学进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

四水铬酸钠为分析纯; 玉米淀粉为工业级, 含淀粉 85.9%, 含水 13.5%, 含蛋白质等杂质 0.6%。自制高、低压反应釜, 控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$, 分别配有 1 组 6 个或 8 个体积均为 150 mL 的高、低压钢弹。

1.2 实验方法

配制 2 L 不同浓度的铬酸钠溶液并进行标定。每次用 100 mL 移液管准确移取 100 mL 的铬酸钠溶液, 加入钢弹中, 再加入一定量的淀粉, 并放入 3 颗直径为 10 mm 的钢珠以加强过程搅拌作用, 钢弹的旋转速度保持在 135 r/min。在反应釜温度达到相应的温度后开始计时, 在不同的反应时刻, 从反应釜中依次取出相应的钢弹, 立即用冷水冷却到室温, 然后开弹进行液固分离, 滤液待测。滤液中六价铬的分析按照国家标准 GB/T1611—2003 执行。

1.3 淀粉过量系数 S_{ec} 和晶种系数 S_c 的计算

S_{ec} 为淀粉实际加入量与理论用量的差值再除以淀粉理论用量。 S_c 为实际加入的氢氧化铬的量除以溶液中氢氧化铬的量, 其中溶液中的铬以氢氧

收稿日期: 2009-01-09

第一作者: 男, 1972 年生, 博士生

* 通讯联系人

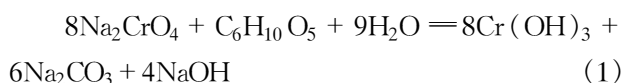
E-mail: X. B. Li@mail. csu. edu. cn

化铬计。

2 结果与讨论

2.1 水热还原过程及其机理分析

淀粉是由 α -D-吡喃葡萄糖通过 α -(1-4)-糖苷键和 α -(1-6)-糖苷键连接而成的多糖分子,其基本组成单位是脱水葡萄糖残基—— $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$,在残基上有 C-2 位、C-3 位、C-6 位 3 个羟基。基于淀粉的以上结构特性,淀粉具有以下性质:(1)糖苷键断裂,淀粉分子降解;(2)具有醇类物质的化学性质;(3)淀粉分子共价键均裂,形成淀粉自由基。淀粉水热还原 Cr(VI) 过程中,首先是淀粉分子中的 α -(1-4)-糖苷键和 α -(1-6)-糖苷键在 Cr(VI) 的强氧化作用下水解断裂,使淀粉大分子变成小分子^[7],小分子淀粉经过一系列的化学反应,最终被 Cr(VI) 氧化脱碳。若以脱水葡萄糖残基—— $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 来表示淀粉分子式,淀粉还原铬酸钠总的反应方程式可表示为



析出的无定型氢氧化铬经高温焙烧后生成晶体氧化铬,两者的 XRD 图谱见图 1。

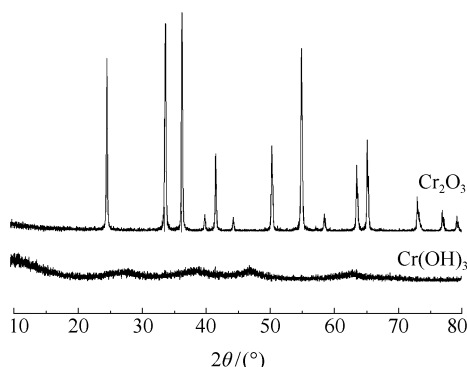
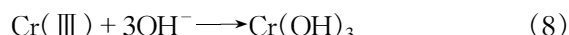
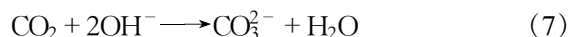
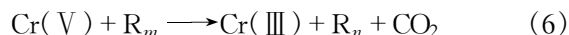
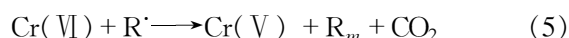
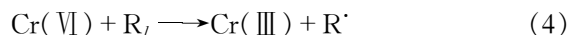
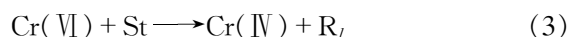


图 1 氢氧化铬和氧化铬的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of chromium hydroxide and chromia

关于有机物还原 Cr(VI) ,前人先后提出了许多机理,其中单电子转移机理和双电子转移机理得到了学术界的认可^[8]。Westheimer 等提出在酸性水介质中醇类还原 Cr(VI) 的过程中有 Cr(IV) 和 Cr(V) 中间产物生成; Cr(VI) 转化成 Cr(IV) 的基元反应最慢,是整个反应的控制步骤。Roček 等认为醇类等有机物还原 Cr(VI) 过程中还有自由基的生成,自由基是单电子转移的结果; Cr(IV) 对有机物中的 C—C 键的断裂非常有效,而 Cr(V) 主要导致 C—H 键的断裂。由于淀粉与醇类物质的性质相似,在淀

粉还原铬酸钠过程中,可能遵循以下步骤:



其中, Cr(VI) 表示 CrO_4^{2-} 或 HCrO_4^- , St 表示淀粉, R^\cdot 表示反应过程产生的自由基, R_l 表示淀粉氧化过程产生的含不同碳原子数的中间产物。

在还原过程中,溶液中的 Cr(VI) 先与水解后的小分子淀粉(St)发生双电子转移,产生 Cr(IV) 和 R_l ; Cr(IV) 使 R_l 中的 C—C 键断裂,发生单电子转移,生成 Cr(III) 和自由基 R^\cdot ; 自由基 R^\cdot 被 Cr(VI) 氧化脱碳放出 CO_2 并转化成碳原子数较少的 R_m , 同时 Cr(VI) 转化为 Cr(V) ; Cr(V) 使 R_m 中的 C—H 键断裂并使其氧化成脱碳放出 CO_2 , R_m 转化为碳原子数更少的 R_n , 同时 Cr(V) 被还原成 Cr(III) ; 反应产生的 CO_2 迅速与 OH^- 离子作用生成 CO_3^{2-} 和 H_2O ; OH^- 离子一部分与 Cr(III) 作用生产 Cr(OH)_3 , 多余的 OH^- 以游离的形式存在^[9-10]。反应过程中,由 Cr(VI) 与淀粉生成 Cr(IV) 和 R_l 的反应(式 3)最慢,为整个反应的控制步骤,所以淀粉水热还原 Cr(VI) 的速率方程可表示为

$$r = -\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = K[\text{Cr(VI)}][\text{St}]$$

2.2 温度等因素对六价铬还原转化率的影响

反应温度(T)、淀粉过量系数(S_{ec})、 Cr(VI) 初始浓度($[\text{Cr(VI)}]_0$)、反应时间(t)和晶种系数(S_c)对 Cr(VI) 还原转化率的影响,见图 2~5。由图 2~5 可知,温度越高、淀粉过量系数和六价铬初始浓度越大,反应速率越大;随着反应时间的延长 Cr(VI) 还原转化率也越大。氢氧化铬晶种(D_{50} 为 $1.02 \mu\text{m}$, 无定型)对 Cr(VI) 还原速率和转化率无明显影响,这与有关文献^[11]的结论一致。说明反应温度、淀粉过量系数、六价铬初始浓度和反应时间是影响 Cr(VI) 还原转化过程的主要因素。

2.3 水热还原过程动力学模型的建立

通过上述实验可知,温度、反应物浓度和反应时间是影响 Cr(VI) 还原转化率的主要因素。Park 等^[12-15]在研究褐藻在酸性水溶液中还原 Cr(VI) 时,

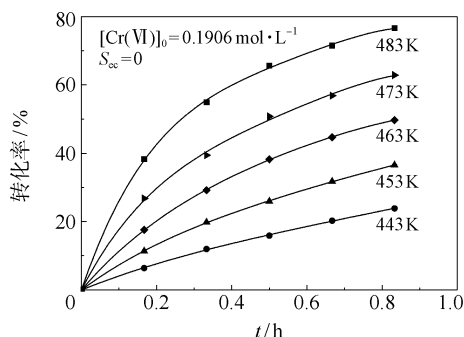


图2 不同温度下 Cr(VI)还原转化率与反应时间之间的关系

Fig.2 Relation between the rate of reduction of Cr(VI) and the reaction time at different temperatures

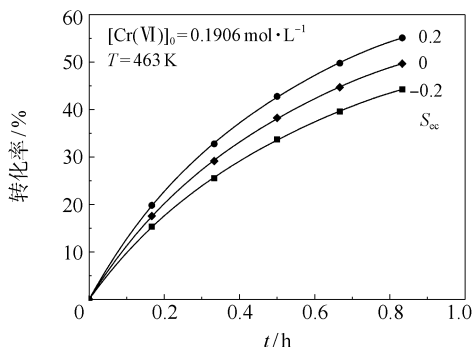


图3 不同淀粉过量系数下 Cr(VI)还原转化率与反应时间之间的关系

Fig.3 Relation between the rate of reduction of Cr(VI) and the reaction time for different excess coefficients of starch

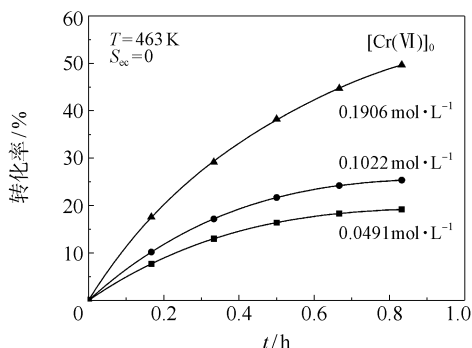


图4 不同初始 Cr(VI)浓度下 Cr(VI)还原转化率与反应时间之间的关系

Fig.4 Relation between the rate of reduction of Cr(VI) and the reaction time at different initial Cr(VI) concentrations

发现 Cr(VI)还原转化与溶液中 Cr(III)的浓度无关, 因而认为该反应是不可逆的。如果忽略 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的析出对溶液体积的影响, 则反应在恒容中进行。

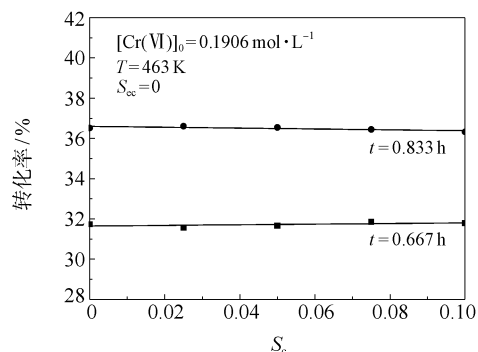


图5 Cr(VI)还原转化率与晶种系数之间的关系

Fig.5 Relation between the rate of reduction of Cr(VI) and the seed coefficient

这样, 就可以选择等温、恒容、不可逆反应动力学模型来描述其反应过程。

假设总反应级数为 n , 反应对 Cr(VI) 的反应级数为 α , 反应对 St 的反应级数为 β , 则反应速率方程式可表示为

$$r = -\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = K_n [\text{Cr(VI)}]^\alpha [\text{St}]^\beta \quad (9)$$

式中, r 为以 $[\text{Cr(VI)}]$ 表示的反应速率, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{h})$; K_n 为速率常数, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{h})$; α, β 分别为 Cr(VI) 和 St 的反应级数; n 为总反应级数, $n = \alpha + \beta$ 。

2.4 Cr(VI)反应级数的确定

采用孤立法来确定 Cr(VI) 反应级数。当淀粉过量系数很大时, 反应过程中的消耗淀粉可以忽略不计, 即淀粉浓度可以认为是一个常数。

$$r = -\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = K_n [\text{Cr(VI)}]^\alpha [\text{St}]^\beta = K_1 [\text{Cr(VI)}]^\alpha \quad (10)$$

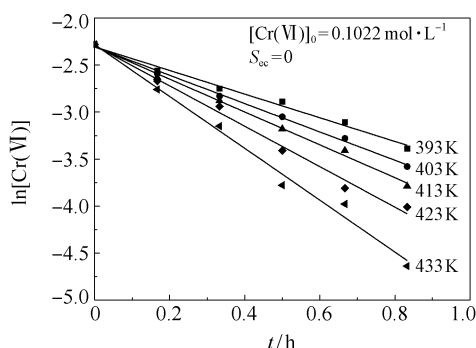
在淀粉过量系数 S_{ec} 为 159 的条件下进行实验, 所得实验数据 $\ln[\text{Cr(VI)}]$ 对时间 t 作图, 如图 6。由图 6 可知, 对所得实验数据进行直线拟合, 都得出一条直线(相关系数 R 大于 0.97), 符合一级反应的特点, 表明该反应对 Cr(VI) 为一级或拟一级, 即 $\alpha = 1$ 。

2.5 总反应级数、表观活化能、速率常数的确定

采用微分法来确定总反应级数、表观活化能和速率常数。淀粉与铬酸钠按式(1)中的化学计量比配制进行反应, 此时, 式(9)转化为单组分 n 级反应速率方程式。

$$[\text{St}]_0 = [\text{Cr(VI)}]_0 / 8 \quad (11)$$

$$[\text{St}] = [\text{St}]_0 - ([\text{Cr(VI)}]_0 - [\text{Cr(VI)}]) / 8 = [\text{Cr(VI)}] / 8 \quad (12)$$

图6 $\ln[\text{Cr(VI)}]-t$ 关系曲线Fig. 6 Plot of $\ln[\text{Cr(VI)}]$ against reaction time

$$r = -\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = K_n[\text{Cr(VI)}]^a[\text{St}]^\beta = K_n/8^\beta$$

$$[\text{Cr(VI)}]^{\alpha+\beta} = K_n/8^\beta[\text{Cr(VI)}]^n \quad (13)$$

式(11)~(13)中, $[\text{Cr(VI)}]_0$ 、 $[\text{St}]_0$ 分别表示六价铬和淀粉的初始浓度, $[\text{Cr(VI)}]$ 、 $[\text{St}]$ 分别表示六价铬和淀粉的残留浓度, mol/L。

根据 Arrhenius 公式 $K = Ae^{-E_a/RT}$ 得

$$r = -\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = Ae^{-E_a/RT}/8^\beta[\text{Cr(VI)}]^n \quad (14)$$

式(14)中, A 为指前因子, mol/(L·h); E_a 为表观活化能, kJ/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为反应温度, K。

对式(14)两边同时取自然对数有

$$\ln r = \ln A - E_a/R \cdot (1/T) - 3\beta \ln 2 + n \ln [\text{Cr(VI)}] \quad (15)$$

由图 2 的同组实验数据, 按 $f(t) = at^4 + bt^3 + ct^2 + dt + e$ 函数对 $[\text{Cr(VI)}]$ 与反应时间(t)之间的关系进行拟合, 拟合曲线见图 7, 其相关系数 R 都大于 0.98, 并且进行求导, 有 $r = 4at^3 + 3bt^2 + 2ct + d$ 。

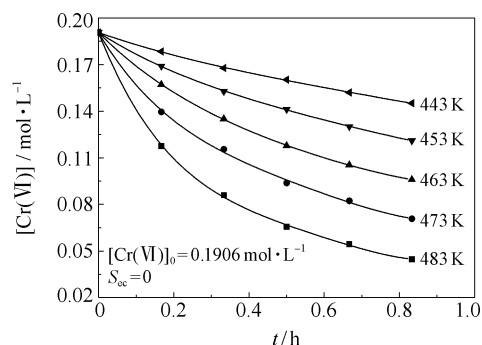
将图 7 中的 30 组数据按照 $\ln r$ 对 $1/T$ 、 $\ln[\text{Cr(VI)}]$ 进行多元线性回归, 得到结果为 $\ln A = 30.246$, $E_a/R = 12.096$, $n = 2.10$ 。复相关系数 $R = 0.9854 > R_{\min} = 0.506$, 检验值 $F = 452.79 > F_{0.01}(3, 26) = 26.57$, 所以线性相关性十分显著。

将 n 圆整到 2, $\beta = 2 - 1 = 1$, 所以该反应对于 Cr(VI) 也是一级或拟一级, 总反应级数为二级或拟二级。

$$A = e^{30.246} = 1.367 \times 10^{13} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{h}),$$

$$E_a = 12.096 \times 1000 \times 8.314 = 100.566 \text{ kJ/mol}.$$

所以, 淀粉水热还原铬酸钠过程的动力学方程可表

图7 $[\text{Cr(VI)}]$ 与 t 曲线拟合结果Fig. 7 Results of fitting of equations for the variation of $[\text{Cr(VI)}]$ with time

示为

$$r = 1.367 \times 10^{13} e^{-\frac{100.566 \times 1000}{RT}} [\text{Cr(VI)}][\text{St}],$$

这与上述机理分析一致。

3 结论

(1) Cr(VI) 还原转化率随温度的升高、淀粉过量系数的增大、铬酸钠浓度的增加和反应时间的延长而提高。晶种对 Cr(VI) 还原转化率无明显影响。

(2) 淀粉水热还原 Cr(VI) 的动力学模型为: $r = 1.367 \times 10^{13} e^{-\frac{100.566 \times 1000}{RT}} [\text{Cr(VI)}][\text{St}]$, 指前因子为 $1.367 \times 10^{13} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{h})$, 反应对六价铬和淀粉均表现为一级或拟一级, 总反应级数为二级或拟二级。

(3) 在水热条件下, 该反应的表观活化能 E_a 为 100.566 kJ/mol, 属化学反应控制。

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: 11-234.
Ding Y, Ji Z. Production and application of chrome compounds[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 11-234. (in Chinese)
- [2] Zeller R L, Seper K W, Morgan R J. Method of making chromic oxide: US, 5215727[P]. 1993-06-01.
- [3] 张鹏, 曹宏斌, 郑诗礼, 等. 一种采用水热还原铬酸盐制备氧化铬粉体的方法: 中国, 100999335A[P]. 2007-07-08.
Zhang P, Cao H B, Zheng S L, et al. China, 100999335A[P]. 2007-07-08. (in Chinese)
- [4] 宁桂玲, 林源, 李云恒. 一种粒径可调的球形氧化铬粉体制备方法: 中国, 1454850A[P]. 2003-11-12.
Ning G L, Lin Y, Li Y H. China, 1454850A[P]. 2003-11-12. (in Chinese)

- [5] 姚芝茂, 张懿, 李佐虎. 采用湿法还原重铬酸钾或重铬酸钠制备三氧化二铬的方法: 中国, 1410357A[P]. 2003-04-16.
Yao Z M, Zhang Y, Li Z H. China, 1410357A[P]. 2003-04-16. (in Chinese)
- [6] 姚芝茂, 张懿, 李佐虎. 采用预碳酸化湿法还原铬酸钾或铬酸钠制备氧化铬的方法: 中国, 1410356A[P]. 2003-04-16.
Yao Z M, Zhang Y, Li Z H. China, 1410356A[P]. 2003-04-16. (in Chinese)
- [7] 金征宇, 顾正彪, 童群义, 等. 碳水化合物化学—原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 306 – 374.
Jin Z Y, Gu Z B, Tong Q Y, et al. Carbohydrate Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 306 – 374. (in Chinese)
- [8] Mitewa M, Bontcher P R. Chromium(V) Coordination Chemistry[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1985, 61: 241 – 272.
- [9] Drljaca A, Spiccia L. Early stages of the hydrolysis of chromium(III) in aqueous solution-X. Kinetics of formation of trimer from monomer and dimer[J]. Polyhydron, 1995, 14(12): 1653 – 1660.
- [10] Drljaca A, Spiccia L. Early stages of hydrolysis of the hydrolysis of chromium(III) in aqueous solution-III. Kinetics of cleavage of the trimer and tetramer in acidic solution[J]. Polyhydron, 1996, 15(24): 4373 – 4385.
- [11] 杨俊香. 硫化物还原六价铬反应动力学及其影响因素研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2005.
Yang J X. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2005. (in Chinese)
- [12] Park D, Yun Y S, Cho H Y, et al. Chromium biosorption by thermally treated biomass of the brown seaweed *Ecklonia* sp. [J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43: 8226 – 8232.
- [13] Park D, Yun Y S, Park J M. Reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 4860 – 4864.
- [14] Park D, Yun Y S, Park J M. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp. [J]. Chemosphere, 2005, 60: 1356 – 1364.
- [15] Park D, Yun Y S, Ahn C K, et al. Kinetics of the reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass [J]. Chemosphere, 2007, 66: 939 – 946.

Investigation of the kinetics of the hydrothermal reduction of sodium chromate with starch

XU WenBin^{1,2} LI Bin¹ LI XiaoBin¹ PENG ZhiHong¹ LIU GuiHua¹ ZHOU QiuSheng¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha Hubei 410083;

2. Shandong Branch, Aluminum Corporation Limited of China, Zibo Shandong 255051, China)

Abstract: In order to avoid environmental pollution caused by by-products containing chromium(VI), which are produced by conventional chromium oxide technology, this paper presented a new production process for preparing chromium oxide by hydrothermal reduction of sodium chromate using starch as a reductive. On the basis of analyzing reaction mechanism, the kinetics of hydrothermal reduction of sodium chromate by starch(St) have been studied and the affecting factors for the rate of reduction of Cr(VI) have been investigated. The results show that reaction temperature, reaction time and reactant concentration are the main factors affecting the rate of reduction of Cr(VI). A constant-temperature, constant-volume and irreversible reaction kinetic model was selected to describe its reaction process and the kinetic equation can be expressed as: $r = -d[\text{Cr(VI)}]/dt = 1.367 \times 10^{13} e^{-\frac{100.566 \times 1000}{RT}} [\text{Cr(VI)}][\text{St}]$, i.e., the pre-exponential constant, apparent activation energy and overall reaction order are $1.367 \times 10^{13} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{h})$, 100.566 kJ/mol and second-order or pseudo-second-order, respectively. The reaction is of the chemical reaction controlled type and the reaction order is first-order or pseudo-first-order with respect to Cr(VI) and starch.

Key words: starch; sodium chromate; hydrothermal reduction; hexavalent chromium; chromium oxide; kinetics