

# 铬酸酐与硝酸钾联产清洁工艺的相图分析

陈恒芳, 李佐虎, 张懿, 李会泉

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

**摘要:**以实验测得的  $K_2Cr_2O_7-CrO_3-KNO_3-HNO_3-H_2O$  四元体系相图为依据, 对用硝酸酸化重铬酸钾联产铬酸酐和硝酸钾工艺过程进行分析, 确定了铬和钾利用率最大时的操作条件. 通过对先析硝酸钾的四步循环法 1 个算例的工艺过程的物料衡算, 得到此过程优化的工艺参数. 原料初始配料量  $K_2Cr_2O_7:HNO_3$  (摩尔比) 确定为 1:4.95, 单次循环析出  $KNO_3$  和  $CrO_3$  各 0.1276 mol, 与实验结果一致. 实验也证实了此工艺过程可实现物料平衡, 从而为实现此工艺的清洁生产奠定了基础.

**关键词:** 清洁工艺; 相图; 铬酸酐; 硝酸钾; 硝酸

**中图分类号:** TQ110.6; TQ136.1+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2004)06-0577-06

## 1 前言

铬盐是重要的无机基础原料, 是涉及国民经济 10% 的商品品种<sup>[1]</sup>. 传统铬盐生产工艺由于污染严重及资源利用率低, 已无法适应当今化学工业可持续发展的要求. 中国科学院过程工程研究所提出的亚熔盐液相氧化法铬盐清洁生产工艺集成技术<sup>[2]</sup>, 把解决环境问题与合理利用资源统一起来. 新技术分别以钠碱和钾碱液相氧化两条路线, 从生产源头解决铬盐行业污染问题, 首次实现了无有毒铬渣排放和铬资源多组分深度利用的生态工业新模式<sup>[3,4]</sup>, 目前已建产业化示范工程.

钾系集成技术甚至不需用钾碱作原料, 而是直接以更初级的  $KCl$  (或  $K_2SO_4$ ) 作原料, 并实现碱在系统内部的循环与再生. 与索尔维制碱法相比, 无需氨介质的循环和苛化蒸氨、吸氨这些高能耗的复杂操作, 使重铬酸钾等铬盐生产成本大幅度下降.

铬酸酐生产也因此摆脱了过去重铬酸钾成本高而只用重铬酸钠作原料<sup>[5]</sup>的禁锢. 李佐虎等<sup>[6]</sup>开发了用硝酸酸化重铬酸钾联产铬酸酐和硝酸钾的清洁工艺, 已申请专利. 本工作从实验测得的  $K_2Cr_2O_7-CrO_3-KNO_3-HNO_3-H_2O$  四元体系相图<sup>[7]</sup>出发, 从化学工艺角度对原料重铬酸钾和硝酸的加入配比及分离铬酸酐和硝酸钾晶体母液的返回量等影响因素进行了分析计算, 为该工艺提供可行性依据.

## 2 工艺流程原理及相图描述

硝酸分解重铬酸钾法联产铬酸酐和硝酸钾新工艺的化学原理如下:



这一过程的实现是以硝酸为介质, 根据每种盐在不同温度下溶解度的差别来进行结晶分离的.  $CrO_3$  在溶液中实际以  $H_2CrO_4$  形式存在, 在酸性环境下分子间极易结合形成  $H_2Cr_2O_7$ .  $K_2Cr_2O_7$ ,  $HNO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $CrO_3$  四种化合物用四元水盐体系相互盐对形式相图来表示, 其中  $K_2Cr_2O_7-HNO_3$  与

收稿日期: 2003-11-28, 修回日期: 2004-02-09

基金项目: 国家 863 计划资助项目(编号: 2001AA6407010)

作者简介: 陈恒芳(1975-), 女, 湖北省石首市人, 博士, 化学工艺专业; 李佐虎, 通讯联系人.

$\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  互为盐对。虽然  $\text{HNO}_3$  不能以盐的形式析出，但可以通过加热挥发或外部加入而改变其在体系中的含量。

图1是实验测得的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-CrO}_3\text{-KNO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  四元体系  $0^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  溶解度相图。在以前文章<sup>[7]</sup>中已有详细描述。图中曲线1, 2, 3分别是  $0^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  三个温度下  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  与  $\text{KNO}_3$  的共饱和线, 曲线4, 5, 6分别是  $0^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  三个温度下  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  与  $\text{CrO}_3$  的共饱和线(其它图同)。体系中析出的固相  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  与  $\text{CrO}_3$  容易结合形成  $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$  晶体形态, 使真实相图较为复杂。这里采用相对简化的相图形式, 以便更清楚地描述工艺原理。从图中可以看出  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的结晶区最大, 而且随着温度的降低而增大, 而  $\text{CrO}_3$  和  $\text{KNO}_3$  的结晶区都随着温度的降低而减小到  $0^\circ\text{C}$  时最小。

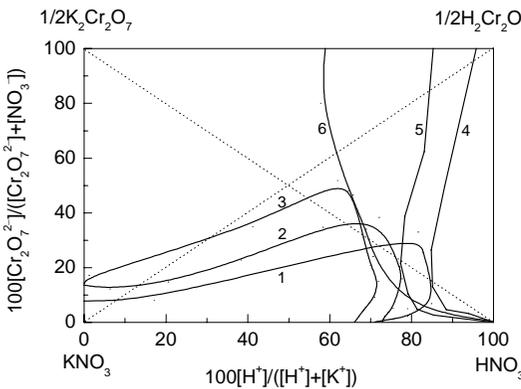


图1  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-CrO}_3\text{-KNO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  四元体系  $0^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  溶解度相图  
Fig.1 Phase diagram of  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-CrO}_3\text{-KNO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  system at  $0^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$  and  $45^\circ\text{C}$

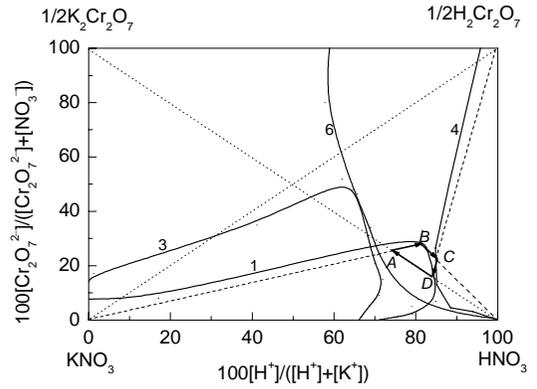


图2 铬酸酐与硝酸钾联产四步循环法工艺流程相图  
Fig.2 Flow path of four-step cycle method for jointly producing  $\text{CrO}_3$  and  $\text{KNO}_3$  expressed on phase diagram

基于  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-CrO}_3\text{-KNO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  四元体系相图, 铬酸酐与硝酸钾联产工艺可通过多种路线实现, 可以先分离出硝酸钾或铬酸酐, 循环操作时实际上是一致的。

从分离硝酸钾开始, 分析铬酸酐与硝酸钾联产的四步循环法, 其具体路线见图2。工艺过程探索性实验<sup>[8]</sup>得出的结论分别是在  $45^\circ\text{C}$  和  $0^\circ\text{C}$  分离  $\text{CrO}_3$  和  $\text{KNO}_3$  产品,  $25^\circ\text{C}$  的溶解度相图不再描绘。沿着  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HNO}_3$  对角线进行不等量的配盐, 使体系组成点落在干盐图上的A点, 加水量应与  $0^\circ\text{C}$  时  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $\text{KNO}_3$  共饱和线上B点的饱和盐溶液中的水量大致相当, 溶盐的温度为  $90^\circ\text{C}$  左右。然后逐渐降温到  $0^\circ\text{C}$ , 此时体系组成点落入  $\text{KNO}_3$  结晶区内, 固体  $\text{KNO}_3$  析出, 液相组成沿结晶向量线A-B方向移动到共饱和线上, 此时  $\text{KNO}_3$  结晶量达到最大。如果保持原有水量继续降温, 将使  $\text{KNO}_3$  和  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  二盐共析。此时溶液B已落入  $45^\circ\text{C}$  下  $\text{CrO}_3$  的结晶区, 通过蒸发浓缩母液, 冷却到稍高于  $45^\circ\text{C}$  后加入浓硝酸调节溶液内酸浓度, 使体系组成点为C, 此时将会不断有  $\text{CrO}_3$  结晶出来, 液相组成点沿结晶向量线C-D方向移动到D点, 完成  $\text{CrO}_3$  的结晶过程。此时液相组成点D落在  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HNO}_3$  对角线上, 再加入  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  进行配盐, 开始第2个循环操作, 如此重复进行完成  $\text{CrO}_3$  和  $\text{KNO}_3$  的联产。其流程示意如图3。

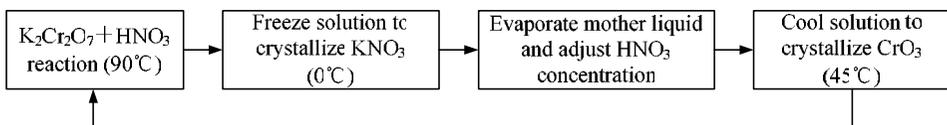


图3 铬酸酐与硝酸钾联产四步循环法工艺流程示意图  
Fig.3 Schematic diagram of four-step cycle method for jointly producing  $\text{CrO}_3$  and  $\text{HNO}_3$

### 3 工艺计算

#### 3.1 铬和钾利用率的相图分析

设某一酸化母液的干盐组成为图 4 中的  $Q$  点, 自  $Q$  点向  $\text{KNO}_3\text{-HNO}_3$  组成边引垂线, 垂足为  $E_Q$  点; 自  $Q$  点向  $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  组成边引垂线, 垂足为  $F_Q$  点. 令溶液中阴阳离子总数分别为 1 mol. 因为  $E_QQ$  与  $F_Q\text{-KNO}_3$  相等, 所以线段  $E_QQ$  代表母液中  $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的摩尔数,  $E_Q\text{-HNO}_3$  代表母液中  $\text{K}^+$  的摩尔数.

铬利用率定义为目标产物中铬占反应物中铬的摩尔分数, 即

$$U_{\text{Cr}} = n_{\text{P}, 1/2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} / n_{\text{R}, 1/2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

如果用纯  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  与硝酸反应, 并以铬酸酐从反应产物体系中初步分离出来开始, 由于每生成 1 mol 的  $1/2 \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{CrO}_3)$  沉淀, 在溶液中必然同时生成等摩尔的  $\text{KNO}_3$ , 因此用母液中物质的组成表示铬利用率:

$$U_{\text{Cr}} = n_{\text{M}, \text{KNO}_3} / n_{\text{M}, \text{K}^+}$$

在母液中存在  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  四种离子, 可以假定母液是由  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  三种化合物和水组成, 那么母液中  $\text{KNO}_3$  摩尔数应等于  $\text{K}^+$  的摩尔数与  $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  摩尔数之差, 因此铬利用率也可表示为

$$U_{\text{Cr}} = (n_{\text{M}, \text{K}^+} - n_{\text{M}, 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}) / n_{\text{M}, \text{K}^+} = 1 - n_{\text{M}, 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} / n_{\text{M}, \text{K}^+} = 1 - \overline{E_QQ} / \overline{E_Q\text{-HNO}_3} = 1 - \overline{\text{KNO}_3 - S_Q} / \overline{\text{KNO}_3 - \text{HNO}_3} = \overline{S_Q - 1/2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} / \overline{\text{KNO}_3 - 1/2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

同理, 如果以硝酸钾从反应产物体系中分离出来开始, 根据钾利用率定义可知:

$$U_{\text{K}} = n_{\text{P}, \text{KNO}_3} / n_{\text{R}, 1/2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = n_{\text{M}, 1/2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} / n_{\text{M}, 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = (n_{\text{M}, 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} - n_{\text{M}, \text{K}^+}) / n_{\text{M}, 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 1 - n_{\text{M}, \text{K}^+} / n_{\text{M}, 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 1 - \overline{PF_p} / \overline{\text{HNO}_3 - F_p} = 1 - \overline{S_p - 1/2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} / \overline{\text{HNO}_3 - 1/2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \overline{1/2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - S_p} / \overline{1/2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 1/2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

由图 4 可以看出, 只有  $Q$  点在  $\text{HNO}_3\text{-}1/2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  线左侧与  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-CrO}_3$  共饱和线相切处, 铬利用率最高; 同样也只有  $P$  点在  $\text{HNO}_3\text{-}1/2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  线右侧与  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-KNO}_3$  共饱和线相切处, 钾利用率最高, 由此可确定反应初始配料量. 但在一个循环流程中, 铬利用率和钾利用率不一定能同时保证最高.

#### 3.2 工艺物料衡算

以下结合图 2 给出一个首先析出  $\text{KNO}_3$  工艺过程的平衡计算算例. 为了确保单次循环有最高的钾利用率, 体系液相点  $A$  和  $B$  的组成由相图确定(图 2).

在工艺过程中, 除了严格控制操作温度和水量外, 配料量也非常重要. 加入体系的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $\text{HNO}_3$  的总量要与产出的  $\text{CrO}_3$  和  $\text{KNO}_3$  量相等, 才能维持系统平衡. 体系液相点  $A$  和  $B$  的组成可从图 2 中读出,  $\text{KNO}_3$  析盐量和溶液  $B$  的组成可根据物料平衡求出. 为了实现系统平衡, 其余过程中加入和析出盐量的摩尔数应与  $\text{KNO}_3$  析出的摩尔数相等. 所以, 液相点组成及总量应在此基础上由物料衡算推出, 而不能任意选择.

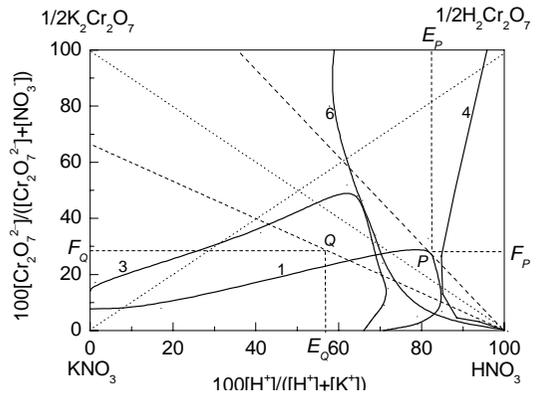


图 4 工艺过程中铬和钾利用率分析图  
Fig.4 Diagram for analyzing use ratio of Cr and K in technological process

(1) 过程 A B, 结晶温度 0°C, 析出 KNO<sub>3</sub>.

$$F_A X_A = W_B X_B + S_{\text{KNO}_3} [\text{KNO}_3]$$

$$F_A \begin{bmatrix} \text{K}^+:0.2879 \\ \text{H}^+:0.7121 \\ \text{NO}_3^-:0.7121 \\ 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}:0.2879 \end{bmatrix}_{\text{A溶液}} = W_B \begin{bmatrix} \text{K}^+:0.1837 \\ \text{H}^+:0.8163 \\ \text{NO}_3^-:0.67 \\ 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}:0.33 \end{bmatrix}_{\text{B溶液}} + S_{\text{KNO}_3} \begin{bmatrix} \text{K}^+:1.0 \\ \text{H}^+:0.0 \\ \text{NO}_3^-:1.0 \\ 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}:0.0 \end{bmatrix}_{\text{KNO}_3}$$

令  $F_A=1.0$  mol 盐单位, 联立方程解得:  $W_B=0.8724$  mol,  $S_{\text{KNO}_3}=0.1276$  mol.

(2) 过程 B C, 蒸发浓缩, 加浓硝酸调整酸浓度.

$$\begin{cases} W_B X_B + S_{\text{HNO}_3} [\text{HNO}_3] = W_C X_C \\ W_B + S_{\text{HNO}_3} = W_C \end{cases}$$

其中,  $S_{\text{HNO}_3}=S_{\text{KNO}_3}=0.1276$  mol.

$$W_B \begin{bmatrix} \text{K}^+:0.1837 \\ \text{H}^+:0.8163 \\ \text{NO}_3^-:0.67 \\ 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}:0.33 \end{bmatrix}_{\text{B溶液}} + S_{\text{HNO}_3} \begin{bmatrix} \text{K}^+:0.0 \\ \text{H}^+:1.0 \\ \text{NO}_3^-:1.0 \\ 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}:0.0 \end{bmatrix}_{\text{HNO}_3} = W_C \begin{bmatrix} \text{K}^+:1 - X_{\text{CH}^+} \\ \text{H}^+:X_{\text{CH}^+} \\ \text{NO}_3^-:1 - X_{\text{C}(1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} \\ 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}:X_{\text{C}(1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} \end{bmatrix}_{\text{C溶液}}$$

联立方程解得:  $W_C=1.0$  mol,  $X_{\text{CH}^+}=0.8397$ ,  $X_{\text{C}(1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}=0.2879$ .

(3) 过程 C D, 结晶温度 45°C, 析出 CrO<sub>3</sub>.

$$\begin{cases} W_C X_C = W_D X_D + S_{1/2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} [1/2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] \\ W_C = W_D + S_{1/2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \end{cases}$$

其中,  $W_C=1.0$  mol,  $S_{1/2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}=S_{\text{KNO}_3}=0.1276$  mol.

$$W_C \begin{bmatrix} \text{K}^+:0.1603 \\ \text{H}^+:0.8397 \\ \text{NO}_3^-:0.7121 \\ 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}:0.2879 \end{bmatrix}_{\text{C溶液}} = W_D \begin{bmatrix} \text{K}^+:1 - X_{\text{DH}^+} \\ \text{H}^+:X_{\text{DH}^+} \\ \text{NO}_3^-:1 - X_{\text{D}(1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} \\ 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}:X_{\text{D}(1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} \end{bmatrix}_{\text{D溶液}} + S_{1/2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \begin{bmatrix} \text{K}^+:0.0 \\ \text{H}^+:1.0 \\ \text{NO}_3^-:0.0 \\ 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}:1.0 \end{bmatrix}_{1/2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

联立方程解得:  $W_D=0.8724$  mol,  $X_{\text{DH}^+}=0.8163$ ,  $X_{\text{D}(1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}=0.1837$ .

(4) 过程 D A, 加入 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 使体系恢复到初始状态, 进行下一轮循环操作.

$$\begin{cases} W_D X_D + S_{1/2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} [1/2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = F_A X_A \\ W_D + S_{1/2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = F_A \end{cases}$$

其中,  $W_D=0.8724$  mol,  $S_{1/2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}=S_{\text{KNO}_3}=0.1276$  mol.

$$W_D \begin{bmatrix} \text{K}^+:0.1837 \\ \text{H}^+:0.8163 \\ \text{NO}_3^-:0.8163 \\ 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}:0.1837 \end{bmatrix}_{\text{D溶液}} + S_{1/2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \begin{bmatrix} \text{K}^+:1.0 \\ \text{H}^+:0.0 \\ \text{NO}_3^-:0.0 \\ 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}:1.0 \end{bmatrix}_{1/2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = F_A \begin{bmatrix} \text{K}^+:1 - X_{\text{AH}^+} \\ \text{H}^+:X_{\text{AH}^+} \\ \text{NO}_3^-:1 - X_{\text{A}(1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} \\ 1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}:X_{\text{A}(1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} \end{bmatrix}_{\text{A溶液}}$$

联立方程解得:  $F_A=1.0$  mol,  $X_{\text{AH}^+}=0.7121$ ,  $X_{\text{A}(1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}=0.2879$ .

从物料衡算可知,加入体系的盐量与移出体系的盐相等时,体系可以回到初始状态,各点的液相组成及总量与实验结果比较见表1.

表1 铬酸酐与硝酸钾联产工艺操作过程组成计算值与实验值比较

Component in solution	Calculated content by mole fraction				Experimental content by mole fraction			
	A	B	C	D	A	B	C	D
K <sup>+</sup>	0.2879	0.1837	0.1603	0.1837	0.3006	0.1927	0.1742	0.1944
H <sup>+</sup>	0.7121	0.8163	0.8397	0.8163	0.6994	0.8073	0.8258	0.8056
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.7121	0.67	0.7121	0.8163	0.6994	0.6626	0.7352	0.7920
1/2Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0.2819	0.33	0.2879	0.1837	0.3006	0.3374	0.2648	0.2080
Total	1.0	0.8724	1.0	0.8724	1.0	0.8663	1.0	0.8647

由表可见,原料初始配料量 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:HNO<sub>3</sub>(摩尔比)为 1:4.95 时,钾利用率能达到最大,单次循环析出 KNO<sub>3</sub> 和 CrO<sub>3</sub> 各 0.1276 mol. 实验结果也证实,原料加入配比为 200 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 与 400 mL 浓度为 40%(ω)的 HNO<sub>3</sub>,即表中 A 点的实验组成点时,冷冻分离 KNO<sub>3</sub> 的效果最佳,结晶出的 KNO<sub>3</sub> 为 75.5 g,其中 KNO<sub>3</sub> 75.9%, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 7.3%, H<sub>2</sub>O 16.8%,即表中 B 点的实验组成.过程 B→C 通过先将母液蒸发浓缩到 65%,再加入 95%浓硝酸调节溶液中酸的浓度.为了保证加入体系的盐量与移出体系的盐相等,体系可以实现循环,过程 C→D 析出 CrO<sub>3</sub> 晶体量为 82.6 g,其中 CrO<sub>3</sub> 69.9%, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 4.7%, H<sub>2</sub>O 25.4%,CrO<sub>3</sub> 并未最大程度地析出,即 D 点是 CrO<sub>3</sub> 的过饱和溶液.工艺实验的结果与由相图预测的工艺路线一致.

在实际操作中,原料投入量、硝酸和水的加入量和蒸发量、冷却温度等因素都会对生产造成一定的影响,过多或过少地投入某种原料都会影响母液循环量和结晶量.各工艺过程中体系水量的变化应结合水图作进一步分析.进入体系的酸、盐和水的物料总量应该等于移出体系的物料总量.操作过程中硝酸和水的加入和蒸发起着溶盐和调节溶液浓度的作用,从溶液中蒸发的硝酸和水可以实现回收后循环使用,盐的交换最终是靠能量交换来实现的.另外, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 工业原料中一般都含有一定量的 Cl<sup>-</sup>,随着母液循环次数的增加,杂质会不断积累.本工艺由于与铬盐清洁生产工艺相衔接,并以上游工艺生产的 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 作为本工艺的原料,整个体系不含 Cl<sup>-</sup>,因此未作考虑.

## 4 结论

(1) 硝酸分解重铬酸钾联产铬酸酐和硝酸钾的工艺在配料时过多或过少加入 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 或 HNO<sub>3</sub> 都会造成循环体系的不平衡.应在控制加水量(硝酸初始浓度)和冷却温度的基础上,以 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-CrO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 四元体系相图为基础,利用物料衡算的方法来确定配盐量,优化工艺参数.

(2) 此工艺可实现循环生产,整个过程物料能达到平衡,这为实现此工艺过程的清洁生产奠定了基础,最终与亚熔盐液相氧化法铬盐清洁生产工艺集成技术上游工艺相接.

符号表:

$U_{Cr}$	铬利用率	$U_K$	钾利用率
$n_{R,i}$	反应物中组分 $i$ 的摩尔数 (mol)	$n_{P,i}$	产物中组分 $i$ 的摩尔数 (mol)
$n_{M,i}$	母液中组分 $i$ 的摩尔数 (mol)	$F$	原料的总摩尔数 (不计水, mol)
$W$	析出固相时母液的总摩尔数 (不计水, mol)	$S$	析出固相的总摩尔数 (mol)
$X$	摩尔分率		

## 参考文献：

- [1] 丁翼, 纪柱, 李荫昌, 等. 铬化合物生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 6.
- [2] 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.
- [3] Zhang Y, Li Z H, Qi T, et al. Green Chemistry of Chromate Cleaner Production [J]. Chin. J. Chem. (English Edition), 1999, 17(3): 258-266.
- [4] 张懿. 绿色过程工程 [J]. 过程工程学报, 2001, 1(1): 10-15.
- [5] 纪柱. 已工业化的铬酐生产工艺 [J]. 无机盐工业, 2002, 34(3): 15-17.
- [6] 李佐虎, 陈恒芳, 张懿, 等. 一种铬酐的生产工艺 [P]. 中国专利: 02146178.3, 2002-09-07.
- [7] Chen H F, Li Z H, Zhang Y. Solubility in the  $K_2Cr_2O_7$ - $CrO_3$ - $KNO_3$ - $HNO_3$ - $H_2O$  System [J]. J. Chem. Eng. Data, 2004, 49(1): 143-147.
- [8] 陈恒芳, 李会泉, 李佐虎, 等. 铬酸酐与硝酸钾联产清洁工艺的研究 [J]. 化工进展, 2004, 23(3): 307-310.

## Phase Diagram Analysis of a New Cleaner Process for Making Chromium Trioxide and Potassium Nitrate Simultaneously

CHEN Heng-fang, LI Zuo-hu, ZHANG Yi, LI Hui-quan

*(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)*

**Abstract** : A new technology for making chromium trioxide and potassium nitrate simultaneously by using nitric acid to decompose potassium dichromate has been analyzed according to phase diagrams of the  $K_2Cr_2O_7$ - $CrO_3$ - $KNO_3$ - $HNO_3$ - $H_2O$  quaternary system at 0°C, 25°C and 45°C based on experimental results. The equilibrium components of operation points have been determined by analyzing the maximum use ratio of Cr and K. An example of material balance of the four-step cycle method starting at precipitating  $KNO_3$  is provided and the reasonable conditions of the proposed technology are suggested. The initial mole proportion of raw materials  $K_2Cr_2O_7$ : $HNO_3$  is 1:4.95 and the amounts of precipitated  $KNO_3$  and  $CrO_3$  are both 0.1276 mol, which is proved to coincide with the experimental result. The components of each operation point can achieve mass balance, which lays a good foundation for the cleaner process for jointly producing  $CrO_3$  and  $KNO_3$ .

**Key words**: cleaner process; phase diagram; chromium trioxide; potassium nitrate; nitric acid