

# 由铬酸钾制备铬酸钠结晶分离过程研究

高毅颖<sup>1,2</sup>, 张翊<sup>3</sup>, 徐红彬<sup>1,2</sup>, 张懿<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 2. 湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190; 3. 天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:**以铬酸钾中间体制为原料, 系统地研究了采用结晶分离等常规手段制备铬酸钠产品的清洁制备方法。应用等温法分别测定了  $\text{KNO}_3$  在  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  水溶液中和  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  在  $\text{KNO}_3$  水溶液中的相平衡数据, 绘制了溶解度曲线, 确定采用先冷却结晶后蒸发结晶的方法制备铬酸钠晶体产品。考察了冷却结晶终点温度和物料配比, 分析了分步蒸发结晶产品, 确定了结晶最佳操作条件:  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  与  $\text{NaNO}_3$  的质量比在 1: (0.9 ~ 1.2), 冷却结晶的终点温度控制在  $4^\circ\text{C}$ 。提出铬酸钾通过结晶方式转化为铬酸钠的整体工艺流程, 并进行了全流程循环实验。采用重结晶法对铬酸钠产品进行精制, 获得高纯度的铬酸钠晶体, 质量分数由 81.4% 提高到 92.2%, 且粒径较大, 粒度均匀。

**关键词:** 铬酸钾; 铬酸钠; 清洁制备; 结晶分离

中图分类号: TQ136.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2012)01-0080-06

## Preparation of sodium chromate from potassium chromate via crystallization process

GAO Yi-ying<sup>1,2</sup>, ZHANG Yi<sup>3</sup>, XU Hong-bin<sup>1,2</sup>, ZHANG Yi<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, IPE, Beijing 100190, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** To achieve the conversion of chromate products from potassium salts to sodium salts, the clean manufacturing process of sodium chromate was systematically investigated with potassium chromate as the raw materials. With isothermic method, the phase diagrams of potassium nitrate in aqueous sodium chromate solution and sodium chromate in aqueous potassium nitrate solution were plotted according to the experimental data. Through investigating the solubility of potassium nitrate and sodium chromate, the cooling crystallization and evaporating crystallization method of sodium chromate preparation was designed. The terminal temperature of cooling crystallization and material ratio were studied, and the sodium chromate crystals getting by stepwise evaporating crystallization were analyzed. The optimal operating conditions of crystallization process were determined, with the mass ratio of potassium chromate and sodium nitrate from 1:0.9 to 1:1.2, and the terminal temperature of cooling crystallization of  $4^\circ\text{C}$ . The integrated technology of the  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  preparation from  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  through crystallization was proposed. The circulation process for  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  preparation was studied. The good purity of sodium chromate products is obtained by recrystallization, which is increased from 81.4% to 92.2%. The final sodium chromate crystal is uniform with larger size.

**Key words:** potassium chromate; sodium chromate; cleaner process; crystallization

铬盐为国民经济不可缺少的基础化工产品之一, 在冶金、化工、电镀、机械、材料、催化和油脂精制等领域具有广泛用途<sup>[1]</sup>。国内铬盐生产行业均采用传统高温焙烧工艺, 其铬渣污染问题一直受到社会的广泛关注<sup>[2]</sup>。中国科学院过程工程研究所提出了一种新的清洁生产工艺<sup>[3]</sup>, 为铬盐清洁生产新工艺全流程实现零排放和资源综合利用奠定了基础, 开辟了资源高效-清洁-循环利用的新的生态工业模式<sup>[4-7]</sup>。亚熔盐清洁工艺为钾系铬盐产品, 而钠系铬盐产品为当前市场主流产品, 因此实现钾系

向钠系产品的转化就成为一个重要的研究课题。

亚熔盐铬盐清洁工艺从钾系产品向钠系产品的转化, 有 2 个主要途径: 一是用氢氧化钠代替氢氧化钾作反应介质; 二是将铬酸钾中间产品转化为铬酸钠或者重铬酸钠产品。考虑到以氢氧化钾作为反应介质的亚熔盐清洁工艺已建成了万吨级示范生产线并实现了良好运转, 在相对温和的条件下, 采用钾系亚熔盐拟均相反应制备出铬酸钾中间产品, 然后通过化学化工常规方法(复分解反应、冷却结晶、蒸发结晶、离子交换等), 将铬酸钾产品转化为市场需求

收稿日期: 2011-07-19

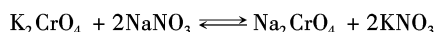
基金项目: 国家自然科学基金项目(50904058); 国家“863”计划项目(2011AA060702); 国家“973”计划项目(2007CB613501)

作者简介: 高毅颖(1975-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向为化学工程; 徐红彬(1974-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为化学工程, 通讯联系人, 010-82544810, hbxu@home.ipe.ac.cn。

广泛的钠系铬盐产品这一研究方案更为可行。

徐红彬等<sup>[8-9]</sup>研究了以铬酸钾和硫酸钠为原料酸性体系中转化生产重铬酸钠的工艺,以及以重铬酸钾为原料采用结晶法生产铬酸酐的工艺,拓展了亚熔盐法铬盐工艺的产品种类。

本文提出了以铬酸钾和硝酸钠为原料采用分步结晶法生产铬酸钠的工艺<sup>[10]</sup>,并对其进行了深入的研究。铬酸钾和硝酸钠混合后,溶液中存在复分解反应:



利用硝酸钾在水中溶解度随温度降低而明显减小这一特性,采用冷却结晶方式推动反应向右进行,除去硝酸钾,再采用蒸发结晶获得铬酸钠产品。为了取得最佳的分离效果,本文对  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+ \parallel \text{NO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  四元水盐体系进行相平衡研究;还对  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  与  $\text{NaNO}_3$  的配比和冷却结晶终点温度进行研究;深入研究蒸发结晶过程不同阶段得到的晶体。

## 1 实验试剂与方法

### 1.1 实验试剂

四水铬酸钠,分析纯,北京化工厂;铬酸钠,分析纯,北京化工厂;硝酸钠,分析纯,北京化工厂;铬酸钾,分析纯,汕头市西陇化工厂;硝酸钾,分析纯,北京化工厂;硫酸,AR级,北京化工厂;硫酸亚铁铵,AR级,北京化工厂;实验中所用的水为高纯水,美国 MilliPore 公司 Milli2Q 型纯水机自制。

### 1.2 主要仪器

AE163 型电子天平,精度 0.0001 g,瑞士 Mettler 公司;HH-501 型超级恒温水浴,控温精度  $\pm 1^\circ\text{C}$ ,常州国华电器有限公司;HZ-9612K 型高温振荡培养箱,太仓市科教器材厂;SHB-III 型循环水式多用真空泵,长城科工贸有限公司;Optima 5300 DV 型 ICP-AES,美国 PerkinElmer 公司;DIONEX2120 型离子色谱仪,美国 DIONEX 公司;X'Pert PRO MDP 型衍射仪,Panalytical 公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 溶解度测定

一定的温度下,配制不同浓度的水溶液,加入过量的待测溶解度的物质恒温振荡,振荡速率为 190 r/min。待固液平衡后(约 12 h),停止振荡,取上层清液进行分析。取样后继续恒温振荡 2 h,取上层清液分析。2 次分析结果误差小于 1 g/L,认为固液达到平衡。将剩余固液混合物过滤分离,干燥后取固

体进行 XRD 分析。

#### 1.3.2 结晶分离

铬酸钾晶体和硝酸钠晶体按一定质量比加入去离子水中加热搅拌,完全溶解后控制溶液在  $80^\circ\text{C}$  稳定 30 min 后降温,降至  $40^\circ\text{C}$  加入硝酸钾晶种,继续降温至设定温度后恒温保持 30 min,抽滤分离,粗晶用水淋洗后干燥。结晶母液升温至  $90^\circ\text{C}$  蒸发增浓,冷却至  $20^\circ\text{C}$  加入硝酸钾晶种,抽滤分离,粗晶用水淋洗后干燥。剩余母液蒸发结晶,每蒸出 80 mL 的水过滤分离晶体。蒸发结束后,各步得到的铬酸钠粗晶用水淋洗后干燥进行 XRD 分析。

#### 1.3.3 离子分析

$\text{CrO}_4^{2-}$  的总量可由化学滴定法分析  $\text{Cr}^{6+}$  求得; $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  浓度:美国 Perkin-Elmer 公司的 Optima 5300 DV 型 ICP 仪器分析; $\text{NO}_3^-$  浓度:DIONEX2120 型离子色谱仪仪器分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 溶解度数据分析及实验原理

图 1 为  $20^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$  下  $\text{KNO}_3$  在  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  水溶液中的溶解度等温线。

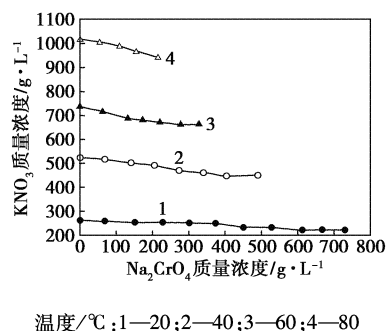
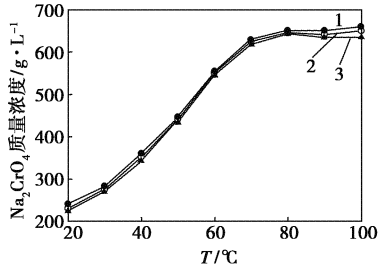


图 1 不同温度下  $\text{KNO}_3$  在  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  溶液中的溶解度等温线

由图 1 可知,当温度一定时, $\text{KNO}_3$  在  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  水溶液中的溶解度基本不随  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  的质量浓度的变化而变化。当溶液中  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  的质量浓度一定时, $\text{KNO}_3$  在  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  水溶液中的溶解度随温度变化较显著,并随温度的降低显著下降。当  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  质量浓度为 200 g/L,温度从  $80^\circ\text{C}$  降至  $20^\circ\text{C}$  时, $\text{KNO}_3$  的溶解度从 950 g/L 降至 250 g/L。

图 2 为  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  在质量浓度分别为 170、250、360 g/L 的  $\text{KNO}_3$  水溶液中的溶解度曲线。由图 2 可以看到溶液中  $\text{KNO}_3$  的质量浓度对  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  溶解度几乎没有影响。当溶液中  $\text{KNO}_3$  的质量浓度相同,温度在  $20 \sim 60^\circ\text{C}$  时, $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  在  $\text{KNO}_3$  存在的水

溶液中的溶解度随温度升高而升高;当温度在 70 ~ 100℃ 时,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  在  $\text{KNO}_3$  存在的水溶液中的溶解度达到最大值并几乎不受温度影响。



质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ : 1—170; 2—250; 3—360

图2  $\text{KNO}_3$  水溶液中  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  的溶解度曲线

冷却法的结晶过程基本上不去除溶剂,而是使溶液冷却降温,成为过饱和溶液。此法适用于溶解度随温度的降低而显著下降的物系。蒸发法是去除一部分溶剂的结晶法,它使溶液在加压、常压或减压下加热蒸发而浓缩以达到过饱和,主要适用于溶解度随温度的降低而变化不大的物系或具有逆溶解度的物系<sup>[11]</sup>。通过对不同温度下  $\text{KNO}_3$  在  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  水溶液中溶解度的测定和  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  在  $\text{KNO}_3$  溶液中的溶解度的测定,可知硝酸钾在铬酸钠水溶液中的溶解度随着温度降低显著降低,利用这一特性可以采用冷却结晶的方法将硝酸钾从铬酸钾和硝酸钠的混合溶液中结晶分离出来。在 70 ~ 100℃ 时,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  在  $\text{KNO}_3$  存在的水溶液中的溶解度达到最大值并几乎不受温度影响。利用这一特性可以在 80℃ 蒸发结晶将铬酸钠从去除了硝酸钾的母液中分离出来。

因此在  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液中加入  $\text{NaNO}_3$  媒介溶解后,从混合溶液中通过冷却结晶的方式分离出  $\text{KNO}_3$ ,再通过蒸发结晶的方式得到铬酸钠晶体,由铬酸钾清洁制备铬酸钠的清洁转化这一工艺完全可行。图3为初步设计的铬酸钠生产工艺流程图。

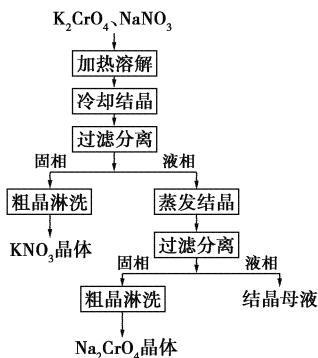


图3 铬酸钠生产工艺流程初步设计图

### 2.2 冷却结晶温度深度的确定

冷却结晶终点温度对结晶产品的收率会有影响,同时因为是多元体系,冷却终点温度过低会进入其他产品的结晶区域,也会对结晶产品的纯度有影响。

图4为冷却结晶终点温度对晶体质量和母液组成的影响。由图4可知,随着冷却深度的增加,析出的  $\text{KNO}_3$  粗晶量逐渐增加,剩余母液中的  $\text{K}^+$  含量逐渐减少,但冷却终点温度过低会进入  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  结晶区,过滤后得到的  $\text{KNO}_3$  粗晶中会夹带大量的  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  晶体,使  $\text{KNO}_3$  粗晶纯度大幅下降,也造成  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  大量损失。考虑到上述原因及设备问题,选取 4℃ 为冷却结晶终点温度。

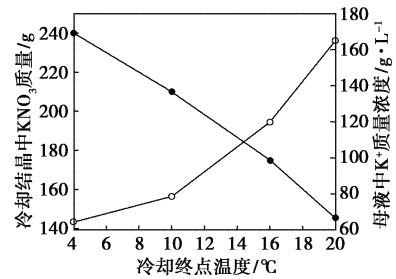
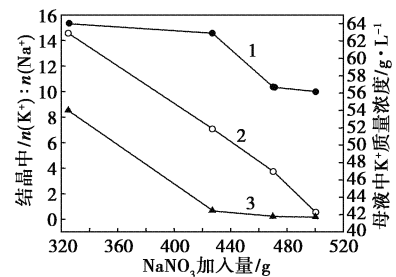


图4 冷却结晶终点温度对晶体和母液组成的影响

### 2.3 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 与 $\text{NaNO}_3$ 配比的确定

在  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  反应量为 325 g, 溶解温度 80℃, 冷却结晶分离终点温度为 4℃ 的条件下,不同  $\text{NaNO}_3$  加入量对 2 次冷却结晶的  $\text{KNO}_3$  粗晶和剩余母液的影响见图5。



1—第一次冷却结晶中  $n(\text{K}^+)/n(\text{Na}^+)$ ;  
2—两次冷却结晶后母液  $\text{K}^+$  含量;  
3—第二次冷却结晶中  $n(\text{K}^+)/n(\text{Na}^+)$

图5  $\text{NaNO}_3$  量对  $\text{KNO}_3$  晶体质量和母液组成的影响

由图5可知,随着  $\text{NaNO}_3$  加入量的增大,二次冷却结晶后母液中  $\text{K}^+$  含量逐渐减小,第一、二次冷却结晶中  $n(\text{K}^+)/n(\text{Na}^+)$  也呈现减小趋势。在  $\text{NaNO}_3$  加入量大于 420 g 时,第一次冷却结晶中

$n(K^+)/n(Na^+)$ 明显下降。因此要得到高品质的  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$  加入量应在 300 ~ 400 g,  $K_2CrO_4$  与  $NaNO_3$  的配比应控制在 1: (0.9 ~ 1.2)。

经过研究,结晶起始温度和终了时的温度分别选定 80 和 4℃; 铬酸钾和硝酸钠加入量均选取为 325 g/600 mL 水。冷却结晶操作得到的  $KNO_3$  产品中质量分数较高,在 94% 左右。

### 2.4 铬酸钠的蒸发结晶产品分析

对冷却结晶后的液相进行分步蒸发结晶以获得铬酸钠晶体,对每一步的晶体和母液都取样分析,可以得出试验中各个量随着蒸发深度的变化情况。

分 5 步蒸发结晶取出晶体产品,各步获得的晶体组成都不相同。图 6 ~ 图 8 分别为第一、三、五步蒸发结晶产品。

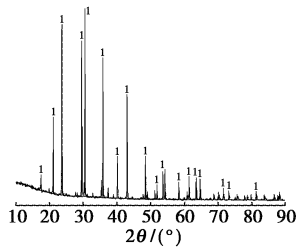


图 6 1#晶体的 XRD 图谱

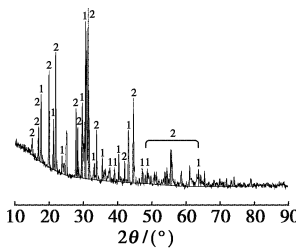


图 7 3#晶体的 XRD 图谱

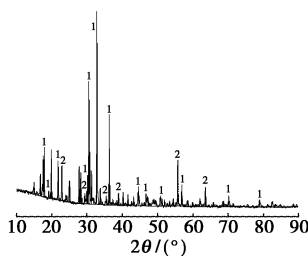


图 8 5#晶体的 XRD 图谱

图 6 为蒸发结晶 1# 晶体,主要为  $K_3Na(CrO_4)_2$  复盐;图 7 为蒸发结晶 3# 晶体,主要为  $K_3Na(CrO_4)_2$  复盐和  $Na_2CrO_4(H_2O)_4$  晶体;图 8 为蒸发结晶 5# 晶

体,主要为  $Na_2CrO_4$  晶体和  $NaNO_3$  晶体。

结合图 6 ~ 图 8 的分析结果,蒸发结晶开始蒸出的晶体(结晶 1# 和结晶 2#)主要为  $K_3Na(CrO_4)_2$  复盐晶体,随着蒸发深度的增加,晶体中钾离子含量逐渐减小,钠离子含量逐渐增加,开始有  $Na_2CrO_4(H_2O)_4$  晶体析出。溶液中  $NO_3^-$  的浓度随着蒸发深度的增加不断增大,当  $NO_3^-$  达到饱和时开始逐渐析出,因此蒸发后期的晶体(结晶 3#、结晶 4# 和结晶 5#)中开始出现硝酸钠晶体。

因此结晶 3#、结晶 4# 和结晶 5# 是下一步铬酸钠纯化比较理想的原料。而结晶 1#、结晶 2# 中铬酸钠的含量比较低,可以在工业生产中返回最初溶解阶段作原料。

### 2.5 铬酸钾通过结晶方式转化为铬酸钠全流程循环研究

根据前面的研究结果,确定了铬酸钾通过结晶方式转化为铬酸钠的工艺流程,如图 9。通过全流程循环实验,对工艺过程得到的低纯度铬酸钠晶体、蒸发结晶母液及粗晶淋洗液的物流走向进行了优化设计,实现了由铬酸钾向铬酸钠的清洁制备。

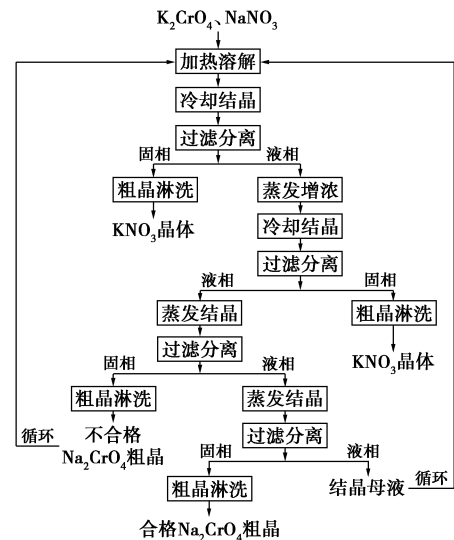


图 9 铬酸钠工业循环生产工艺流程图

按图 9 铬酸钠循环生产工艺流程图进行 5 次循环实验。每个循环中各组分的系统总量、硝酸钾产品的组成以及铬酸钠产品的组成如表 1 所示。由表 1 中铬酸钠产品的组成,可以看出钾离子含量均处于较低水平,基本达到了由铬酸钾转化为铬酸钠的目的。通过冷却结晶和蒸发结晶的方法,已经将大部分硝酸钾与铬酸钠分离,得到的铬酸钠产品中铬酸钠质量分数在 75% ~ 90%,钠钾摩尔比由原先的 1.1:1 升到 15.3:1。全流程循环实验的研究结果为

此工艺的进一步产业化提供了理论依据。

表1 5次循环实验液相及固相的组成

系统总量/ mol	硝酸钾产品			铬酸钠产品		
	KNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>
循环1						
K <sup>+</sup>	3.35					
Na <sup>+</sup>	3.82	2.85	0.11	0.03	0.19	0.03
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.82	93.0	5.5	1.5	85.5	7.2
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.68	以K <sup>+</sup> 计占总KNO <sub>3</sub> 85.2%		以CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 计占总Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 11.3%		
循环2						
K <sup>+</sup>	3.02					
Na <sup>+</sup>	4.12	2.08	0.01	0.05	0.24	0.02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.82	96.7	1.3	1.9	87.3	3.7
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.67	以K <sup>+</sup> 计占总KNO <sub>3</sub> 68.9%		以CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 计占总Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 14.4%		
循环3						
K <sup>+</sup>	2.61					
Na <sup>+</sup>	4.54	1.93	0.01	0.10	0.16	0.04
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.82	95.2	0.5	4.2	86.1	10.6
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.66	以K <sup>+</sup> 计占总KNO <sub>3</sub> 74.0%		以CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 计占总Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 9.6%		
循环4						
K <sup>+</sup>	2.31					
Na <sup>+</sup>	4.80	1.54	0.02	0.09	0.18	0.02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.81	94.2	0.2	4.8	91.3	5.3
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.67	以K <sup>+</sup> 计占总KNO <sub>3</sub> 67.0%		以CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 计占总Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 10.8%		
循环5						
K <sup>+</sup>	2.22					
Na <sup>+</sup>	4.92	1.47	0.02	0.01	0.19	0.01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.80	98.0	0.9	1.1	90.1	3.6
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.67	以K <sup>+</sup> 计占总KNO <sub>3</sub> 66.2%		以CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 计占总Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 11.4%		

注: NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为质量分数/%。

## 2.6 铬酸钠精制

通过冷却结晶和蒸发结晶的方法,得到的铬酸钠产品中铬酸钠质量分数在75%~90%,仍然混有少量K<sup>+</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,为了得到高值化的高纯铬酸钠产品,还需进一步精制。本文采用重结晶法对铬酸钠产品进行精制。

称取40g的铬酸钠粗晶加入小烧杯中,加入40

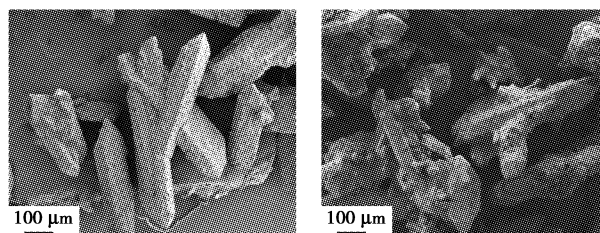
mL去离子水,搅拌至溶解。在加热炉上蒸发结晶后停止加热,抽滤,分析滤液和固体中各物质的成分。

蒸发速率的快慢会对晶体的生长速率、成核速率产生影响,从而导致晶体产品的形貌发生变化,如粒度大小以及粒度分布宽窄等。

本文研究了快速蒸发和缓慢蒸发2种方式。快速蒸发时控制溶液温度维持在110℃以上,缓慢蒸发时控制溶液温度维持在90℃左右。表2为用来纯化的铬酸钠粗晶组成以及在2种不同蒸发速度下再次蒸发结晶所得结晶组成。图10为分别通过快速蒸发和缓慢蒸发得到的晶体产品电镜图。

表2 铬酸钠晶体组成 质量分数/%

晶体	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
蒸发所用晶体	3.7	25.9	14.1	58.3	81.4
快速蒸发得到结晶	2.1	26.2	7.3	63.3	88.4
缓慢蒸发得到结晶	0.1	26.1	2.3	66.0	92.2



(a) 缓慢蒸发得到晶体

(b) 快速蒸发得到晶体

图10 缓慢和快速蒸发制得晶体的电镜图

由表2可以看出,快速蒸发和缓慢蒸发结晶纯化后得到的晶体中铬酸钠的质量分数都有明显提高,分别为88.4%和92.2%。由图10可以看到缓慢蒸发得到的晶体形态粒度均一并且没有聚结现象。快速蒸发结晶时,蒸发速率快导致爆发成核,晶体粒度较小,过滤困难。同时溶液温度较高,在过滤分离时,晶体颗粒表面的溶液还未来得及抽滤掉便由于温度下降析出,附着于颗粒表面,产生聚结。因此快速蒸发结晶的产品粒度不均一且有明显聚结现象。而缓慢蒸发会减少结晶过程中的爆发成核,过饱和度产生的推动力主要作用于晶体生长,形成晶核较少,得到的晶体粒度大,且由于生长速度较慢晶体生长得较为完美,从而过滤时晶体夹带液相比较少,得到的晶体产品粒度均一且纯度较高。所以,降低蒸发结晶时的速率和温度有利于得到质量较好的晶体,缓慢蒸发的效果要优于快速蒸发。

### 3 结语

作者以  $\text{NaNO}_3$  作为媒介,采用结晶的手段实现铬酸钾向铬酸钠的转化过程研究。主要内容和结论如下:

(1)应用等温法获得了  $\text{KNO}_3$  在  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  溶液中和  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  在  $\text{KNO}_3$  溶液中的相平衡数据,绘制了溶解度曲线。通过相图分析,采用冷却结晶的方法先将硝酸钾从铬酸钾和硝酸钠的混合溶液中分离出来,再利用蒸发结晶的方法获得铬酸钠晶体产品。

(2)确定了冷却结晶最佳操作条件, $\text{K}_2\text{CrO}_4$  与  $\text{NaNO}_3$  的质量比在 1:(0.9~1.2),冷却结晶的终点温度控制在  $4^\circ\text{C}$ 。在  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  与  $\text{NaNO}_3$  的质量比为 1:1 的情况下,硝酸钾收率为 85%,质量分数可达 95%。在蒸发结晶过程中,前期蒸发得到晶体中主要组分为  $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$  复盐,后期得到的晶体主要成分为铬酸钠,是下一步铬酸钠纯化比较理想的原料。

(3)确定了铬酸钾通过结晶方式转化为铬酸钠的工艺流程,对铬酸钠转化工艺进行全流程循环模拟实验,生产过程达到稳定状态后,硝酸钾收率在 66% 左右,铬酸钠质量分数可达 90%。

(4)采用重结晶法对铬酸钠产品进行精制。铬酸钠粗晶在  $90^\circ\text{C}$  蒸发,重结晶纯化后所得到的铬酸

钠晶体的质量分数可由 81.4% 提高到 92.2%,且粒径较大,粒度均匀。重结晶过程中降低蒸发速率和温度进行缓慢蒸发有利于得到形态较好的晶体。

### 参考文献

- [1] 丁翼,纪柱,李萌昌,等. 铬化合物生产与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [2] 纪柱. 铬渣的危害及无害化处理综述[J]. 无机盐工业,2003,35(3):1-4.
- [3] Zhang Yi, Li Zuohu, Qi Tao, et al. Green manufacturing process of chromium compounds[J]. Environmental Progress, 2005, 24(1): 44-50.
- [4] 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.
- [5] 张懿. 绿色过程工程[J]. 过程工程学报,2001,1(1):10-15.
- [6] Zhang Yi, Li Zuohu, Qi Tao, et al. Green Chemistry of Chromate Cleaner Production[J]. The Chinese Journal of Chemistry, 1999, 17(3):258-266.
- [7] 杨仁春. 铬盐清洁生产中的碱的再生和产品精制[D]. 北京:中国科学院过程工程研究所,2001:72-90.
- [8] 徐红彬,张懿,高毅颖,等. 一种以铬酸钡为中间体由铬酸钾制备重铬酸钠的方法:中国,201010621822.3[P]. 2010-12-27.
- [9] 徐红彬,张懿,李慧慧,等. 一种由重铬酸钾制备铬酸酐的方法:中国,201010622887.X[P]. 2010-12-29.
- [10] 徐红彬,张翊,高毅颖,等. 一种由铬酸钾生产铬酸钠的方法:中国,201010163726[P]. 2010-01-29.
- [11] 丁绪淮,谈遵. 工业结晶[M]. 北京:化学工业出版社,1985:25-28. ■

### 华大基因利用英伟达™ (NVIDIA®) Tesla™ GPU 解决 DNA 海量数据问题

华大基因是全球最大的基因组研究机构,英伟达™ (NVIDIA®)公司2011年12月14日宣布,该研究机构利用基于英伟达™ Tesla™ GPU 的服务器群大幅缩短了工作时间,使分析大批 DNA 序列数据的时间从将近4d缩短至短短6h。

研究人员需要以负担得起的价格确定携带遗传信息 DNA 的碱基对序列,这一速度提升在这方面迈出了关键性的一步。对基因组学行业实现1000美元基因组的目标来说,这一点至关重要。如果实现这一目标,基因组学即可用于临床诊断试验,成为病患治疗的日常手段。

华大基因高性能计算应用主管王丙强表示:“我们正淹没在高通量测序仪每天所产生的基因数据当中。由于基因组分析应用程序实现了 GPU 加速,因此我们的科学家能够以史无前例的速度完成对这些数据的处理,深入了解细菌、植物以及人类的基因奥秘。它让专业的研究人员以及医疗工作者能够找出行之有效且负担得起的个性化药物以及治疗方法。”

华大基因的研究人员与合作人员已经开发出3款基因组数据分析应用程序,这些应用程序均可由英伟达™ Tesla™ GPU 来加速:①SOAP3 比对应用程序。将测序仪产生

的短 DNA 序列与现有的参考基因组序列进行比较。通过 GPU 加速,SOAP3 比对程序在数十秒内即可在每100万次解码中找出3个不匹配的比对,而未实现 GPU 加速时,该过程需要耗时数分钟之久。为了对比之前已定序和研究过的基因组,研究人员需要对单个基因组进行测序和拼装。这种加速意味着,可以快速执行单个基因组的测序分析,以了解潜在的未来疾病状态和治疗方法。②GSNP(SNP 检测)。它是 SOAPsnp 软件的 GPU 加速版本,该软件应用广泛,可检测基因组 DNA 中单个核苷酸多态性(SNP)的变种。这些变种可用来研究人们生病的差异以及对细菌、病毒和药物的反应。③GAMA(高分辨率基因型分析工具)——找出特定基因变种的发生分布或频率,例如一组基因中的眼睛颜色或前列腺癌倾向。

英伟达™ Tesla™ 事业部经理 Sumit Gupta 表示:“科学界想要实现1000美元基因组这一里程碑,唯一的方法是利用合适的技术,这些技术能够令 DNA 数据分析变得更轻松、更快速、价格更低。GPU 计算让研究人员能够在自己的科学应用中实现改变行业面貌的速度提升,有助于为各类关键研究项目降低成本和复杂度。(杨冲)