

氯化钾与硫酸钠制硫酸钾 工艺的优化

屠兰英¹, 赵启文²

(1. 青海化工厂, 青海 西宁 810015; 2. 青海大学化工系, 青海 西宁 810016)

摘要: 根据 K^+ , $Na^+ // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 体系相图, 提出了氯化钾与芒硝制备硫酸钾工艺中新的工业化生产循环和解决钾芒硝富集问题的具体方案, 取得良好效果。

关键词: 相图; 硫酸钾; 钾芒硝

中图分类号: TQ443.2 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2000)03-0032-08

硫酸钾是无氯钾肥的主要品种。随着我国农业经济的发展, 许多忌氯作物如烟草、茶叶、柑桔、甜菜、亚麻等经济作物的种植量逐年增加, 对硫酸钾的需求量也逐年呈现上升趋势。长期的施用效果表明, 它不仅能提高作物的产量, 还能提高作物的质量。目前, 制备硫酸钾的方法有很多, 如“曼海姆法”、“缔置法”、“萃取法”以及复分解法中的芒硝法、硫酸铵转化法、Messo法、硫酸钙法、硫酸亚铁法等等。在诸多方法之中, 尤以芒硝法较为适用于青海化工企业。青海省有着丰富的氯化钾和芒硝资源, 并且产量及质量均居全国之首。合理利用这些资源, 对推动青海省经济发展有现实意义。近年, 作者对用氯化钾和芒硝生产硫酸钾工艺进行了优化研究, 并取得一定进展。目前, 国内外对于芒硝法(即硫酸钠法)制硫酸钾, 多采用德国 Messo 公司的 Messo 工艺。Messo 工艺的特点是: 采用特殊设计的“管轴式”(draft tube)反应器控制物料加入点从而控制过饱和度。Messo 工艺具有能用工业废 Na_2SO_4 或其水合物为原料, 室温 ($25^\circ C$) 下反应, 生产纯度较高的 K_2SO_4 产品 (96.0% ~ 98.0%) 和 $NaCl$ 副产品。物料可全部利用, 无废液排出等特点。但缺点是需要特殊设计反应器, 才能达到足够的反应时间生产出合格的产品。对于一个 $5 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ t/a 的装置, 需要 $300 \sim 350 m^3$ 的反应器。这样, 使反应器的制作、安装、操作的造价和能耗增大。且对钾芒硝中 K_2O 比例要求很高, 同时要求使 K_2O 收率最大和钾芒硝母液中 $NaCl$ 浓度最大, 使过程复杂。而作者通过对芒硝法优化研究后, 在吸收 Messo 工艺优点的同时, 对其缺点有突破性的改进。即通过调节钾芒硝母液点和提高反应温度 ($30 \sim 60^\circ C$), 使溶液过饱和度减小利于晶体陈化。在减小了吸附和吸留杂质同时, 即使不控制加料方式和过饱和度也能产出合格的 K_2SO_4 产品。此优化工艺对钾芒硝要求也不高, 制取钾芒硝可一步完成, 使反应器的设计简单化, 大大降低了装置造价成本和操作成本。

收稿日期: 1999-11-30

作者简介: 屠兰英 (1969-), 女, 助理工程师, 学士, 主要从事应用化学研究。

1 水—盐体系相图

氯化钾和芒硝制取硫酸钾的反应过程,是液—固两相之间的复分解反应,系 $K^+, Na^+ // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 四元交互体系。反应式为 $2KCl + Na_2SO_4 = K_2SO_4 + 2NaCl$, 反应温度 $25^\circ C$ 时的溶解度数据,列于表 1,并制成图 1

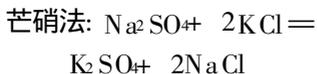
表 1 $K^+, Na^+ // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O (25^\circ C)$ 溶解度数据表
Table 1 Solubility of $K^+, Na^+ // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ at $25^\circ C$

代 号	液相 $w_B / \%$					耶涅克指数			固 相
	NaCl	Na ₂ SO ₄	KCl	K ₂ SO ₄	H ₂ O	2K ⁺	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	
0	24.12	4.42	0.62	70.84	16.35	85.42	1937	Na ₂ SO ₄ ° 10H ₂ O° 3K ₂ SO ₄ ° Na ₂ SO ₄	
6.18	20.11	4.40	0	69.31	13.17	63.21	1717	Na ₂ SO ₄ ° 10H ₂ O° Na ₂ SO ₄ ° 3K ₂ SO ₄	
8.79	19.09	4.12	0	68.00	11.64	56.66	1591	Na ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄ ° 10H ₂ O+ 3K ₂ SO ₄ ° Na ₂ SO ₄	
14.59	12.19	4.67	0	68.55	12.94	35.47	1573	Na ₂ SO ₄ + 3K ₂ SO ₄ ° Na ₂ SO ₄	
B	19.58	7.66	5.49	0	67.27	14.25	20.88	1446	NaCl+ Na ₂ SO ₄ + 3K ₂ SO ₄ ° Na ₂ SO ₄
23.52	0	1.62	6.33	68.53	19.0	14.61	1531	NaCl+ 3K ₂ SO ₄ ° Na ₂ SO ₄	
20.99	0	8.77	2.92	67.32	29.62	6.58	1464	NaCl+ KCl+ 3K ₂ SO ₄ ° Na ₂ SO ₄	
11.34	0	16.13	2.14	70.39	55.4	5.65	1796	3K ₂ SO ₄ ° Na ₂ SO ₄ + KCl	
E	7.38	0	19.11	2.01	71.5	68.89	5.67	1957	Na ₂ SO ₄ ° 3K ₂ SO ₄ + KCl+ K ₂ SO ₄
3.28	0	22.86	1.54	72.32	85.23	4.63	2110	KCl+ K ₂ SO ₄	
6.35	0	12.82	4.05	76.78	66.79	14.19	2606	3K ₂ SO ₄ ° Na ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄	
5.16	0	5.28	7.89	81.67	64.66	36.30	3632	3K ₂ SO ₄ ° Na ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄	
0	5.87	3.08	7.66	83.39	61.04	80.47	4366	3K ₂ SO ₄ ° Na ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄	
0	5.66	0	11.03	83.31	61.28	100.0	4476	3K ₂ SO ₄ ° Na ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄	
14.5	14.5	0	0	71.0	0	45.14	1742	Na ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄ ° 10H ₂ O	
22.65	7.06	0	0	70.29	0	20.41	1602	NaCl+ Na ₂ SO ₄	
20.4	0	11.15	0	68.45	30.0	0	1524	NaCl+ KCl	

根据相图,氯化钾与硫酸钠复分解反应分两步进行。首先制取钾芒硝 ($Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$), 然后再将钾芒硝与氯化钾反应制取硫酸钾。在图 1 中 Na_2SO_4 (H 点) 与 $2KCl$ (C 点) 按一定比例混合到 O 点, 生成 B 母液与 $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ (A 点)。分离 B 母液后, 再将 $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ (A 点)

与 2KCl (C点)按一定比例混合到 f 点,生成母液 E和 K₂SO₄(d点)

2 工艺流程



生产复盐钾芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, 一般通过下述两步来完成:

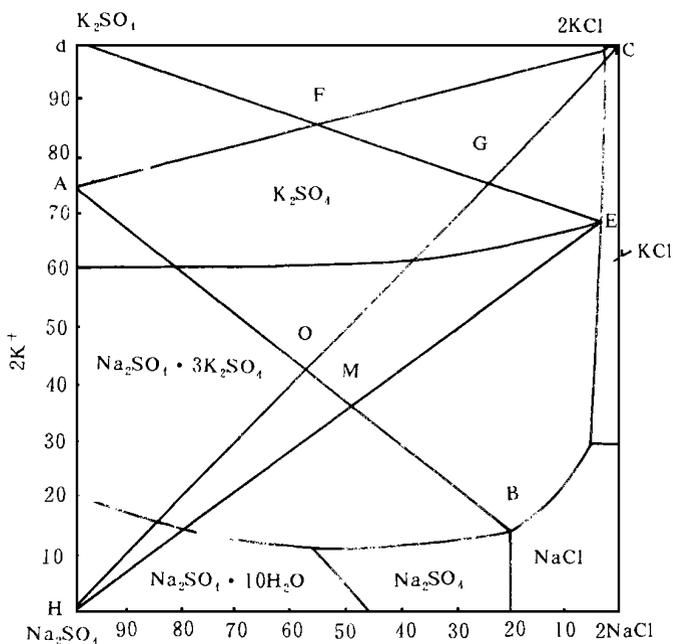
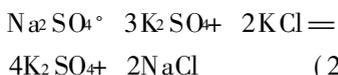
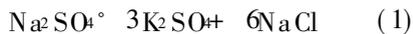
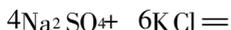


图 1 K, Na// Cl, SO₄²⁻ 溶液平衡图 (25°)

Fig. 1 Equilibrium of K, Na// Cl, SO₄²⁻ Solutions.

实际生产的工艺流程简图如下:

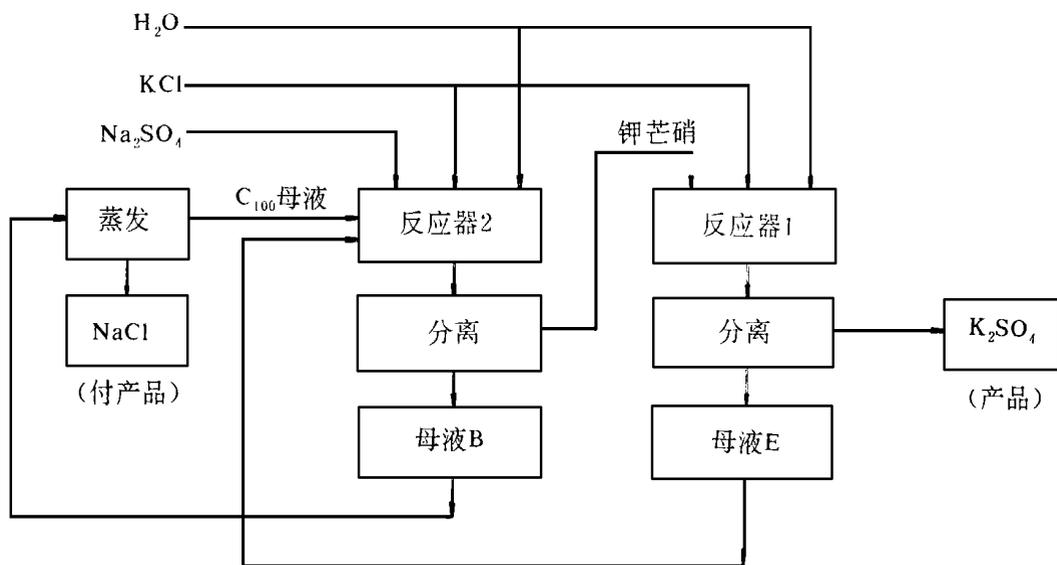


图 2 工艺流程简图

Fig. 2 Flow chart of technique.

在实际生产当中,根据大量数据统计,按上述工艺流程循环,所得钾芒硝量及 B 母液量按 15~30% 速率富集。这一情况的出现,使生产无法正常进行。母液 B 膨胀,钾芒硝大量的积压,生产成本上升,而 K_2SO_4 产品产量却提不高。一定时期后,由于上述原因,使整个生产被迫停止。为此,我们经过大量实验及实际生产验证,以调节钾芒硝液固比的方法解决了这一问题。

3 调节钾芒硝液固比实验

3.1 原料及组成

实验使用的原料来自察尔汗青海钾肥集团公司生产的氯化钾和青海大风山天然芒硝。其化学组成列于表 2。

表 2 氯化钾和芒硝的化学组分

Table 2 Chemical composition of potassium chloride and sodium sulfate

名 称	化学组分 w /% (湿基)								
	KCl	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	不溶物	H ₂ O
氯化钾	81.85	-	0.13	0.13	1.90	-	4.12	2.35	9.52
芒硝	-	77.82	0.12	-	-	0.16	0.91	20.99	

3.2 实验方法与操作

3.2.1 钾芒硝制备

称取定量芒硝和水于烧杯中,置于电炉上边加热边搅拌溶解,至 40°C 加入定量的氯化钾。保持 30~60°C 连续搅拌 2h (转速约 120r/min),将全部料浆抽滤脱水,得到钾芒硝及第一步 B 母液。

3.2.2 调节钾芒硝液固比实验

将 A 克钾芒硝放入烧杯中,并向其中加入定量氯化钾和水,置于电炉上边加热边搅拌,保持 25~60°C 连续搅拌 2h,转速约 120r/min 将料浆置于布袋内,在 $\Phi 180$ mm 离心机内脱水 5min 得到 K_2SO_4 及其 E 母液,分析 K_2SO_4 及其 E 母液组成。

在其它物质加入量不变的情况下,依次将钾芒硝投入量按 (1+ 5%) A(g), (1+ 10%) A(g), (1+ 15%) A(g), (1+ 20%) A(g), (1+ 25%) A(g), (1+ 30%) A(g) 进行,重复上述实验,分别分析试验产品及母液。

表 3 实验结果

Table 3 Experiment result

原料投入量 m/g			产出量 m/g		离子组成 ω/%					化合物组成 ω/% (干基)								
$3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$	KCl	H ₂ O	K_2SO_4	E母液	试号	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	KCl	K ₂ SO ₄	MgCl ₂	CaSO ₄	NaCl	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	不溶物
100	71	218	136.9	292.3	SK-1S	38.97	0.045	0.84	2.69	50.24	—	86.86	0.1763	2.853	4.217	0.498	14.33	5.4
					SK-1I	8.70	0.13	0.004	11.11	1.61	16.59	—	-0.51	0.0136	4.68	2.37	75.84	
105	71	218	140.2	293.7	SK-2S	39.09	0.037	0.74	3.03	50.61	—	87.13	0.145	2.514	4.816	1.177	16.24	4.22
					SK-2I	8.76	0.14	0.0044	11.26	1.60	16.71	—	0.55	0.0149	4.78	2.35	75.60	
110	71	218	145.9	297.4	SK-3S	38.86	0.037	0.86	2.73	50.84	—	86.619	0.1449	2.92	4.32	1.51	14.42	4.48
					SK-3I	8.69	0.137	0.004	11.24	1.59	16.57	—	0.537	0.0136	4.878	2.209	75.79	
115	71	218	149.7	293.9	SK-4S	38.22	0.029	0.75	2.53	50.99	—	85.19	0.1136	2.5477	4.03	3.2868	14.55	4.83
					SK-4I	8.86	0.14	0.0048	11.27	1.57	16.896	—	0.5484	0.0163	4.6565	2.305	75.58	
120	71	218	153.3	297.6	SK-5S	38.27	0.045	0.71	2.68	50.92	—	85.30	0.1763	2.4118	4.2	3.236	14.30	4.67
					SK-5I	8.95	0.13	0.0056	11.30	1.64	17.068	—	0.509	0.019	4.619	2.406	75.4	
125	71	218	156.2	299.8	SK-6S	38.23	0.69	0.044	2.80	53.25	—	85.21	0.1723	2.344	-4.403	6.827	15.53	1.04
					SK-6I	8.86	0.005	0.14	11.51	2.09	16.896	—	0.5484	0.0167	5.052	3.073	74.41	
130	71	218	159.9	303.7	SK-7S	39.02	0.044	0.87	2.67	50.38	—	86.98	0.172	2.956	4.189	0.4999	15.47	5.20
					SK-7I	8.94	0.137	0.0046	11.32	2.01	17.048	—	0.5366	0.0156	4.635	2.956	74.868	

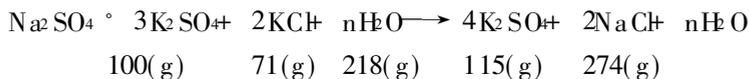
注:SK——表示 K_2SO_4 S——表示固体 K_2SO_4 I——E母液 化合物组成为干基组成,水分单独测

表 4 产品质量统计表
Table 4 Statistics of Product Quality

产品编号	K ₂ SO ₄ 出料 m/kg	离子组成 ω/%					化合物组成 ω/%						Σ	
		K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ₂ O	K ₂ SO ₄	MgCl ₂	CaSO ₄	NaCl	Na ₂ SO ₄		H ₂ O
SK-639S	1400	43.90	0.035	0.4	1.16	34.37	52.9	96.89	0.137	1.36	1.12	—	6.49	100.3
SK-640S	1575	44.18	0.018	0.52	0.98	54.92	53.23	97.36	0.071	1.77	0.80	—	4.96	100.4
SK-641S	1750	42.65	0.023	0.35	0.99	54.99	51.39	95.07	0.09	1.19	1.52	2.56	5.18	100.4
SK-642S	1510	42.8	0.024	0.34	1.01	54.96	51.57	95.40	0.094	1.15	1.55	2.29	5.77	100.5
SK-643S	1250	41.69	0.027	0.54	1.38	54.96	50.24	92.93	0.106	1.83	2.14	3.59	7.69	100.6
SK-644S	1235	41.51	0.026	0.41	1.35	55.99	50.02	92.33	0.102	1.39	2.09	4.9	6.37	99.9
SK-645S	1450	41.64	0.026	0.29	0.71	55.59	50.18	92.82	0.102	0.99	1.04	5.49	4.30	100.4
SK-646S	1730	41.61	0.028	1.30	1.25	54.70	50.14	92.75	0.11	1.02	1.92	4.20	6.70	100
SK-647S	1600	41.18	0.027	0.61	1.42	54.77	49.62	91.79	0.106	2.07	2.21	3.70	8.19	99.9
SK-648S	1450	41.62	0.032	0.43	1.32	55.19	50.15	92.77	0.125	1.46	2.02	4.50	7.37	100.9

3.3 实验结果

根据理论计算



实际测试结果如表 3 所示

试验结果与分析:

(1) 实验结果表明,在反应器搅拌强度满足要求的情况下增加钾芒硝投入量(增投率 0~30%)对 K_2SO_4 质量及 E 母液组分没有影响,同时可提高 K_2SO_4 产量,而 E 母液产量略有浮动。所以可以通过提高钾芒硝投料量来解决整体流程中钾芒硝富集问题。E 母液产量略有浮动的原因是操作误差造成的。表 3 中 E 母液组成标于相图后,观察到与相图“E”点组成很接近。

(2) 本实验采用小直径离心机,分离因数小造成固相中含母液量大。如果使用大直径离心机,产品纯度还会提高。这一点在之后的实际生产中得到证实。

4 实际生产中应用效果

钾芒硝的递增一般在 15~30% 之间。我们根据小试结果,生产中增投了钾芒硝量,将富集的钾芒硝消耗掉,最终达到整个生产物料平衡。 K_2SO_4 产品及其 E 母液化验结果为 K_2SO_4 98%,达到了优级品标准,E 母液各离子含量基本稳定,与相图中“E”点组成很接近。表 4 是实际生产中增投钾芒硝后产品质量统计表。

5 讨 论

(1) 根据小试及实际生产中应用效果,说明通过调整增投钾芒硝量方法来解决钾芒硝富集问题,达到了生产中各环节物料平衡的目的,是行之有效的。且对整个生产过程及最终产品质量没有影响,提高了 K_2SO_4 产量,稳定控制了 E 母液产量,对处理 B 母液膨胀问题起到了决定性的作用。

(2) 随着钾芒硝不断富集,B 母液也同样存在富集问题,关于 B 母液富集问题如何解决,将另文发表。

(3) 调整增投钾芒硝的方法说明在生产中进行理论投料计算是必要的,但不是唯一的手段。如果通过测试物料的几种关键离子浓度,并归纳出它们的浓度与所投物料的线性规律,则可确定出应投物料的数量。这种方法可简化繁琐的理论投料计算,提高技术人员工作效率和生产环节的劳动效率。因此,这方面仍有继续研讨的价值。

(4) 本文论述的硫酸钾制备工艺和其它方法比较,具有实用性强,产品纯度高(K_2SO_4 达优级品,副产品 NaCl 达工业一级品),工艺简单等特点。对于富产氯化钾和芒硝的青海省尤为适用。

参考文献:

- [1] 刘中暹. 芒硝和 KCl 复分解制取 K_2SO_4 的研究 [J]. 海湖盐与化工, 1990, (2): 35
[2] 余华强. 制造 K_2SO_4 的复分解工艺 [J]. 无机盐工业, 1996, (3): 22

Optimization for Preparation of Potassium Sulfate by Sodium Sulfate and Potassium Chloride

TU Lan-ying¹, ZHAO Qi-wen²

(1. Qinghai Chemical Industry company, Xining 810015, China;

2. Chemical Industry Department, Qinghai University, Xining 810008, China)

Abstract According to the study and analysis on phase diagram of the Na^+ , $K^+ // Cl^-$, $SO_4^{2-} - H_2O$ system, new cycle for preparation of potassium sulfate by sodium sulfate and potassium chloride and treatment of surplus sodium sulfate $\cdot 3$ potassium sulfate ($Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$) are presented, achieve good results.

Key words Phase diagram; Sodium sulfate; Potassium sulfate

简 讯

中国西部大开发和西部资源环境学术研讨会召开

中国西部大开发和西部资源环境学术研讨会于 2000 年 7 月 12 日至 14 日在高原古城西宁召开。本次会议由中国地理学会干旱半干旱地区建设委员会主办, 青海师范大学、中国科学院青海盐湖研究所、青海省地理学会承办。全国 12 个省区从事科研、教学、管理的 107 位专家学者参加了会议。青海省党政领导及相关厅局领导出席了这次会议, 青海省人民政府副省长马培华, 省科协主席谢承志在开幕式上就西部大开发及青海省资源环境和经济发展概况作了重要讲话, 并对会议的召开表示热烈的祝贺, 向与会的专家、学者表示热烈欢迎。

会议还分别邀请了中国科学院施雅风院士、李吉均院士、高世扬院士、印象初院士以及中国地理学会陆大道理事长就未来青藏高原快速变暖态势将使冻土融化、冰川萎缩、草地退化、沙漠化加剧等资源、环境问题, 西部大开发的战略意义及西部开发与中国 21 世纪发展之间的关系问题, 我国西部地区盐湖的形成及其演变和盐湖化学资源的开发利用问题, 盐湖的生物——卤虫的开发、生产、利用问题, 以及西部资源环境及社会经济问题的若干重大问题等作了大会专题报告。

这次会议的一个显著特点是学科交叉明显, 除地学外, 还有化学、生物学、社会科学等学科。会议收到论文 80 余篇, 这些论文经编辑审查后将在我刊和《青海师范大学学报》以专辑的方式予以发表, 敬请关注。

会议还对中国地理学会干旱半干旱地区地理建设委员会进行了换届改选, 经过与会的上届委员, 有关省区代表和大会组织委员会协商酝酿, 向大会推荐了新一届委员会组织人员名单。

这次会议达到了预期的目的, 取得了圆满成功。

《盐湖研究》编辑部