

硫酸铵转化法制取硫酸钾 新工艺设计研究

程加林^{1*}, 池永庆¹, 贾攀峰²

(1. 太原科技大学化学与生物工程学院, 山西 太原 030021;

2. 山西华普检测技术有限公司, 山西 太原 030199)

摘要:介绍了硫酸铵转化法制取硫酸钾新工艺设计及实验研究。依据体系的水盐相图, 设计出的新工艺由硫酸钾的制备、中间热析硫酸钾的制备和氯化铵的制备 3 部分组成。根据新设计的工艺参数和操作指标, 利用工业级原料进行了实验研究。实验数据与新设计工艺参数吻合较好。制备的硫酸钾含 K_2O 质量分数 51.63%, 氧化钾利用率达 92.16%。工艺过程中产生的固体热析硫酸铵钾以及精制硫酸钾母液、粗氯化铵母液、重结晶氯化铵母液等 3 种液体返回系统循环利用。整个工艺过程闭路循环, 无污染排放。

关键词:硫酸铵转化法; 硫酸钾; 新工艺设计; 热析硫酸钾

中图分类号: TQ443.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)11-0180-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.11.039

Design research of a new process for production of potassium sulfate by ammonium sulfate conversion method

CHENG Jia-lin^{1*}, CHI Yong-qing¹, JIA Pan-feng²

(1. School of Chemical and Biological Engineering, Taiyuan University of Science and Technology,

Taiyuan 030021, China; 2. Shanxi Huapu Testing Center, Taiyuan 030199, China)

Abstract: The design and experimental study on a new process for the preparation of potassium sulfate via ammonium-potassium sulfate conversion method is introduced. According to the water-salt phase diagram of the system, the new process designed is composed of three parts: potassium sulfate preparation, thermal precipitation of ammonium-potassium sulfate, and preparation of ammonium chloride. The experimental study is conducted through using industrial grade raw materials based on newly-designed process parameters and operation indexes. The obtained experimental data are in good agreement with the newly-designed process parameters. The prepared K_2SO_4 contains 51.63% of K_2O and the utilization rate of K_2O reaches 92.16%. Ammonium-potassium sulfate, refined potassium sulfate mother liquor II, crude ammonium chloride mother liquor IV, and recrystallized ammonium chloride mother liquor V generated during the process are all recycled back to the system. The whole process is a closed loop and there is no pollutant to discharge.

Key words: ammonium sulfate conversion method; potassium sulfate; design of new process; thermally precipitated ammonium-potassium sulfate

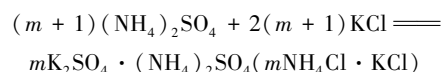
目前, 硫酸铵复分解转化法有一步转化法^[1]、两步转化法^[2]、四步循环法^[3]等, 钾的收率在 88%~92%。本文中介绍新设计工艺根据硫酸铵转化法四元相图体系特殊性, 及副产氯化铵中氧化钾含量高的缺点, 提出中间高温反应热析硫酸铵钾, 母液制取粗氯化铵。热析硫酸铵钾返回系统循环利用, 提高了氧化钾的利用率。

1 工艺原理分析及应用

K^+ 、 NH_4^+ / Cl^- 、 SO_4^{2-} 体系的水盐相图是氯化钾与硫酸铵制备硫酸钾的理论基础, 根据文献[1-4]四

元体系的 25、40、60℃ 溶解度数据绘制的 K^+ 、 NH_4^+ / Cl^- 、 SO_4^{2-} - H_2O 体系等温水盐相图如图 1 所示。

此反应体系比较特殊, 反应机理如下:



反应产物是 $mK_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ 和 $mNH_4Cl \cdot KCl$ 2 种固溶体, 而且反应产物固相点与饱和液相点存在一一对应关系^[5]。考虑到此体系的特殊性, 设计了如图 2 所示的新设计工艺流程。流程分 3 部分: ①硫酸钾的制备; ②中间热析硫酸铵钾的制取; ③氯化铵的制备。

收稿日期: 2019-07-10; 修回日期: 2019-08-30

作者简介: 程加林(1962-), 男, 本科, 高级工程师, 从事实验教学及煤化工、无机盐的工艺研究等工作, 通讯联系人, 1985051@tyust.edu.cn。

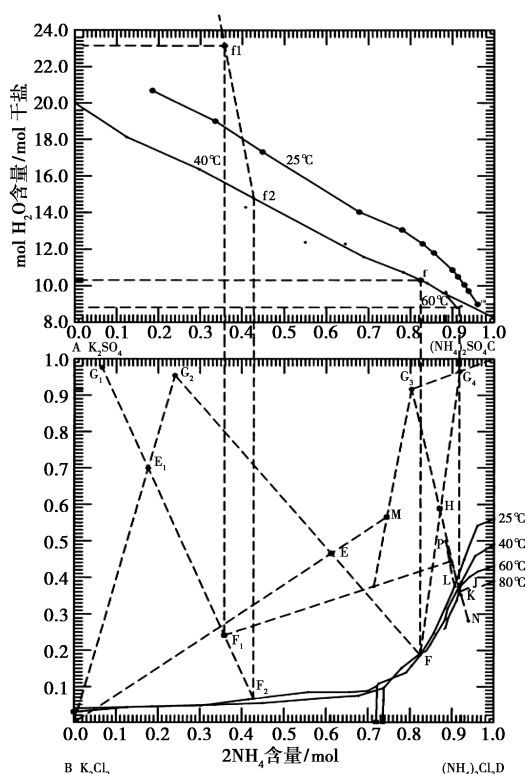
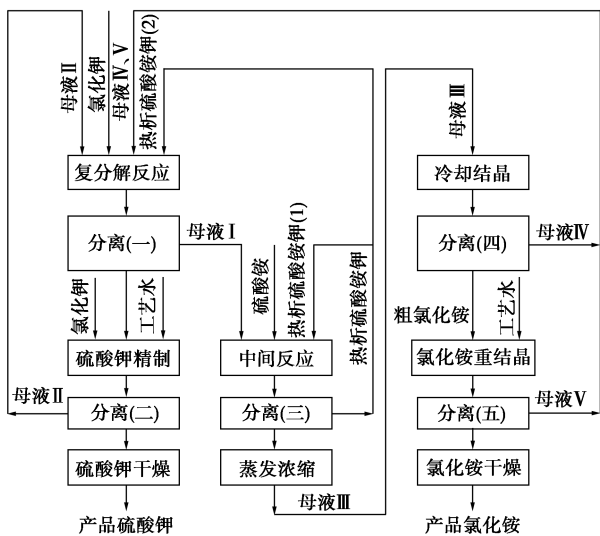


图1 K⁺、NH₄⁺/Cl⁻、SO₄²⁻-H₂O体系等温水盐相图



母液 I—反应生成粗品硫酸钾的料浆,经分离出粗品硫酸钾后的母液;母液 II—硫酸钾精制过程的反应料浆,经分离出硫酸钾后的母液;母液 III—中间反应后的料浆,经高温恒温过滤出热析硫酸铵钾后的母液;母液 IV—蒸发浓缩后的料浆,经冷却结晶分离出粗品氯化铵后的母液;母液 V—粗品氯化铵经重结晶后分离出氯化铵后的母液

图2 硫酸钾新工艺设计流程

2 硫酸钾新工艺设计计算

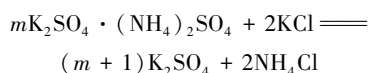
2.1 硫酸钾制备工艺计算

2.1.1 精制硫酸钾制备工艺计算

(1)工艺说明:粗品硫酸钾一般含 K₂O 质量分

数 43%~47%,为了得到符合国标的硫酸钾产品,将粗品硫酸钾投入到一定温度搅拌条件下的质量分数 14%~20%氯化钾溶液中,进行转化反应,使固溶体硫酸钾铵中的硫酸铵转化为硫酸钾,反应完成后,分离的硫酸钾经干燥即为产品硫酸钾。

反应式表示如下:



(2)工艺计算:从相图上分析,粗品硫酸钾 G₂ 点和氯化钾混合配料为 E₁ 点,在 E₁ 点经反应得 F₁ 点母液 II 和 G₁ 点硫酸钾。

首先设定 G₁ 的干盐成分为 G₁ (2NH₄⁺ 0.066, SO₄²⁺ 0.976) (K₂O 51.51%), G₂ 点 G₂ (2NH₄⁺ 0.24, SO₄²⁺ 0.955)。设定生成 G₁ 精制硫酸钾 100 g 为计算基准^[6]。

G₁ 摩尔质量 170.819,则摩尔数为 100/170.819=0.585 4。

从硫酸钾精制过程中,E₁、F₁ 的量(摩尔数)可根据杆杠规则计算:

$$E_1 = G_1 F_1 / E_1 F_1 \times G_1 =$$

$$79.073/49.30(\text{线段长}) \times 0.585 4 = 0.938 9$$

E₁ 的摩尔质量为 159.26,则 E₁ 的质量=0.938 9×159.26=149.53。

同理,F₁ 的摩尔量 = 0.353 6, F₁ 的质量 = 140.122×0.353 6=49.55; G₂ 的摩尔量 = 0.687 7, G₂ 的质量 = 162.936×0.687 7=112.05; B₁ (第一次氯化钾的投加量)的摩尔量 = 0.251 0, B₁ 的质量 = 149.2×0.251 = 37.5。

在干盐相图垂直上方表示水含量(mol/mol)。F₁ 垂直线与 f₂b 饱和线的交叉点 f₁ 对应水图含量为 23.16 mol/mol, F₁ 点摩尔量由以上计算为 0.353 6, 则 F₁ 点的水量 = 23.16×0.353 6×18=147.42 g。考虑到分离硫酸钾带出 10%的水为 10 g;反应时蒸发等损失水量为计算水量的 10%,得 14.74 g,则 F₁ 总水量为 147.42+10+14.72=172.14 g。计算结果如表 1 示。

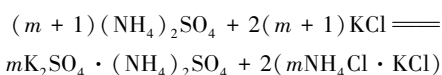
2.1.2 粗品硫酸钾制备工艺计算

(1)工艺说明:将循环返回的精制硫酸钾母液 II、粗品氯化铵的母液 IV 及重结晶母液 V,依次加入复分解转化反应器中,在加热到温度 60~90℃搅拌条件下,投入原料氯化钾和高温热析的硫酸铵钾(2),进行复分解反应生成硫酸铵钾固溶体—粗品硫酸钾。

表 1 制备硫酸钾新工艺水盐相图固相、配料、母液点的设计计算表

相图点	$2\text{NH}_4^+ / (\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\text{SO}_4^{2-} / (\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	干盐/mol	干盐质量/g	体系含水/g
G_2 粗 K_2SO_4	0.24	0.955	162.936	0.6877	112.05	
G_1 精 K_2SO_4	0.066	0.976	170.82	0.5854	100.00	
E_1 配料点	0.176	0.699	159.259	0.9389	149.53	
F_1 母液 II	0.358	0.241	140.122	0.3536	49.55	172.1
$B(1)$ 氯化钾	0	0	149.2	0.251	37.44	
E 配料点	0.6123	0.4648	134.982	1.92241	259.49	
F 母液 I	0.8195	0.1918	119.411	1.23471	147.44	228.9
M 混合点	0.7439	0.5647	131.925	1.5822	208.73	
$B(2)$ 氯化钾	0	0	149.2	0.402	50.76	
$G_3(1)$	0.1974	0.9164	138.24	0.54253	75.00	
C 硫酸铵	1	1	132.00	0.75758	100.00	
G_4 混合点	0.9176	0.9651	134.604	1.30011	175.00	
H 配料点	0.8698	0.5884	127.204	2.53482	322.44	
G_3 中间物	0.1974	0.9164	138.24	1.04122	138.24	
J 母液 III	0.9166	0.3597	119.51	1.4936	178.50	226.1
L 母液 IV	0.9028	0.3849	120.72	0.35846	43.275	60.0
K 粗氯化铵	0.9210	0.3517	119.126	1.13513	135.22	
P 母液 V	0.8812	0.5380	125.46	0.37443	46.97	63.3
N 精氯化铵	0.9406	0.260	116.00	0.7606	88.24	

反应式如下:



(2) 工艺计算: 由干盐图 1 所示, 由 F_1 点母液 II、 L 点母液 IV 和 P 点母液 V 3 种母液和 G_3 点热析硫酸铵钾(1) 混合组成为 M 点, 再由 M 点和 B_2 氯化钾混合为 E 点配料点, 经复分解转化反应得 G_2 点粗品硫酸钾和 F 点母液 I。反应料浆经分离的粗品硫酸钾去精制, 分离母液 I 去制备粗品氯化铵。

查看干盐图 1 可知, 在由配料 E 点制取 G_2 粗硫酸钾和 F 点母液 I 时, 图中直接读出 E 点干盐成分 (2NH_4^+ 0.612 3, SO_4^{2-} 0.464 8) 和 F 点干盐成分 (2NH_4^+ 0.819 5, SO_4^{2-} 0.191 8), 已知 G_2 的摩尔量 0.687 7, 可根据杆杠规则计算出 E 点和 F 点的量。 $E = G_2 F / EF \times G_2 = 96.650 / 34.574$ (线段长) $\times 0.687 7 = 1.922 41$, E 的质量 = $1.922 41 \times 134.98 = 259.49 \text{ g}$ 。 $F = G_2 E / EF \times G_2 = 62.076 / 34.574$ (线段长) $\times 0.687 7 = 1.234 71$, F 的质量 = $1.234 71 \times 119.41 = 147.44 \text{ g}$ 。

图 1 中, F 点与 AC 垂直线与水图 40°C 饱和线的交叉点 f 对应水图含量为 10.30 mol/mol , F 点摩尔量由以上计算为 $1.234 71$, 则 F 点的水量 = $10.30 \times$

$1.234 71 \times 18 = 228.91 \text{ g}$ 。

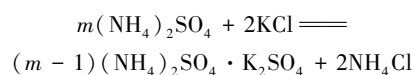
从干盐图 1 可知, 由 M 点和 B_2 组成 E 点配料点, 同理可根据杆杠规则计算出 M 点摩尔量 = $1.582 2$, M 的质量 = 208.73 ; B_2 点摩尔量 = $0.340 2$, B_2 的质量 = 50.76 。计算结果数据如表 1。

2.2 中间热析硫酸铵钾制备工艺计算

2.2.1 工艺说明

将粗品硫酸钾的母液 I 加入中间产物反应器中, 在温度 $70 \sim 100^\circ\text{C}$ 搅拌条件下, 依次将硫酸铵和返回的高温热析硫酸铵钾(1) 缓缓投入到中间产物反应器中, 进行中间转化反应。反应生成中间产物高温热析硫酸铵钾。在高温反应一定时间后, 进行恒温过滤, 分离的滤饼为中间高温热析硫酸铵钾, 分离的母液 III 去制备粗品氯化铵。热析硫酸铵钾分 2 部分, 一部分为热析硫酸铵钾(1) 返回中间转化反应调整配料点, 另一部分热析硫酸铵钾(2) 返回复分解反应循环利用。

高温反应式表示如下:



2.2.2 工艺计算

为了制取含氧化钾较低的粗氯化铵, 设计了热

析硫酸铵钾中间产物的过程。从相图上分析可看出, $G_3(1)$ 点高温热析的硫酸铵钾与 C 点硫酸铵混合后的点 G_4 , 再与 F 点母液 I 混合配料为 H 点, 在干盐成分 H 点进行高温转化反应制得 G_3 热析硫酸铵钾和 J 点母液 III, 此时, 干盐相图 J 点落在氯化铵结晶区域。

计算时根据经验数据设定中间产物 G_3 点的干盐成分为 $G_3(2\text{NH}_4^+ 0.197 4, \text{SO}_4^{2+} 0.916 4)$ 。 G_4 点是 75 g $G_3(1)$ 和 100 g C 点混合后的干盐组成点。

根据相图规律可列出等式: $0.542 53 [G_3] + 0.757 58 [C] = 1.300 11 [G_4]$, 以此等式可求出 G_4 的干盐成分 $G_4(2\text{NH}_4^+ 0.917 6, \text{SO}_4^{2+} 0.965 1)$, G_4 的摩尔量 134.604 及质量 175 g。

配料 H 点计算: 母液 F 点与 G_4 混料点混合后即为配料 H 点。

$1.300 11 [G_4] + 1.234 71 [F] = 2.534 82 [H]$, 等式代入 G_4 、 F 中的成分数据, 可求出配料 H 点干盐成分 $H(2\text{NH}_4^+ 0.869 8, \text{SO}_4^{2+} 0.588 4)$, H 的摩尔质量等于 127.204 及质量等于 322.44 g。

高温母液 J 点计算: 从干盐相图上看, 配料点 H 经反应后可生成 G_3 固相和母液 J 点。已知 H 的摩尔量 2.534 82, 可根据杠杆规则计算出 G_3 点和 J 点的量 $G_3 = HJ/G_3J \times H = 24.340/56.822$ (线段长) $\times 2.534 82 = 1.041 22$, G_3 的质量 = $1.041 22 \times 138.24 = 143.938$ g。 $J = G_3J/G_3J \times H = 32.482/56.822$ (线段长) $\times 2.534 82 = 1.493 6$, J 的质量 = $1.493 6 \times 119.511 = 178.50$ g。

J 点与 AC 垂直线与水图 60℃ 饱和线的交叉点 j 对应水图含量为 8.41 mol/mol, J 点摩尔量由以上计算为 1.493 6, 则 F 点的水量 = $8.41 \times 1.493 6 \times 18 = 226.1$ g。计算数据列表如表 1。

2.3 氯化铵制备工艺计算

2.3.1 工艺说明

将母液 III 送入蒸发器中进行蒸发浓缩, 浓缩后浆料放至结晶器冷却结晶。结晶浆料经固液分离后的固体粗氯化铵再进一步重结晶提纯氯化铵; 分离所得母液 IV 返回复分解反应工序循环利用。粗氯化铵加水重结晶提纯氯化铵后的固体经干燥即为氯化铵产品, 分离出的母液 V 返回复分解反应工序循环利用。

2.3.2 工艺计算

四元相图的蒸发结晶过程分析, 由于 J 点在相图中氯化铵的结晶区域, 蒸发前期有氯化铵析出, 随着蒸发进行, 相图点沿结晶饱和线向下移动, 同时

析出硫酸铵钾和氯化铵钾 2 种固溶体的混合物。

简化计算, 经验确定 0℃ 时母液含固量质量分数 42%, L 点母液 IV 是在四元水盐相图的成分点。设定 K 点粗氯化铵质量为 135.2 g, 则母液 L 点干盐质量等于 $178.5 - 135.2 = 43.3$ g。 L 点母液质量为 $43.3/0.42 = 103.1$ g, 母液 L 点含水量等于 $103.1 - 43.3 = 60$ g; J 点母液经蒸发一定水量并冷却结晶, 使其冷却母液达到 L 点, 干盐成分在相图读出 L 点 ($2\text{NH}_4^+ 0.902 8, \text{SO}_4^{2+} 0.384 9$)。 J 点蒸发结晶过程中, 已知 L 点母液在相图上的组成和摩尔量, 可根据杠杆规则计算出 K 点粗氯化铵的组成点 ($2\text{NH}_4^+ 0.921 0, \text{SO}_4^{2+} 0.351 7$) 及摩尔量 1.135 13。

由 K 点粗氯化铵加水重结晶时, 设计 N 点精氯化铵质量为 88.24 g, 则母液干盐质量为 $135.22 - 88.24 = 43.98$ g。设定 0℃ 时母液含固量质量分数 41%, P 点结晶时母液总重等于 $43.98/0.41 = 107.3$ g, 含水量等于 $107.4 - 43.98 = 63.3$ g。同理, 根据杠杆规则计算出 P 点干盐成分 ($2\text{NH}_4^+ 0.881 2, \text{SO}_4^{2+} 0.538 0$)、 P 点摩尔量等于 0.344 3 和 N 点精氯化铵干盐成分 ($2\text{NH}_4^+ 0.940 6, \text{SO}_4^{2+} 0.260$), N 点摩尔量等于 0.760 6。计算数据列表如表 1。

3 实验结果及讨论

3.1 实验结果

根据计算结果, 分 3 大步骤进行了实验^[7-8], 实验结果如表 2~表 4。

表 2 精制硫酸钾制备实验结果

(1) 粗品硫酸钾制备		
原料	粗硫酸钾反应条件	反应产物
母液 II : 235 g	反应温度: 90℃	粗硫酸钾: 94 g
母液 IV : 104 g	反应时间: 65 min	干燥水份: 6 g
母液 IV : 111 g	冷却温度: 40℃	母液 I : 303 g
热析硫酸铵钾(2) : 48 g	冷却时间: 40 min	母液比重: 1.1678
氯化钾(2) : 43 g	蒸发水量: 137 g	
合计: 539 g		合计: 402 g
(2) 精制硫酸钾制备		
原料	精制硫酸钾控制条件	反应产物
纯水: 168 g	反应温度: 60℃	母液 II : 203 g
氯化钾(1) : 32 g	反应时间: 60 min	精硫酸钾: 83.0 g (6 g)
粗硫酸钾: 93 g	结晶温度: 40℃	产品分析:
	反应时间: 60 min	K ₂ O 51.63%、Cl 0.73%
合计: 293 g		合计: 291.5 g

注: 工业氯化钾: K₂O ≥ 62%; 工业硫酸铵: (NH₄)₂SO₄ ≥ 95%。

表 3 热析硫酸铵钾制备实验结果

原料	热析硫酸铵钾 工艺条件	反应产物
母液 I :303 g	反应温度:85℃	热析硫酸铵钾:114 g(8 g)
硫酸铵:87 g	反应时间:60 min	母液 III :318 g
热析硫酸铵钾(1):66 g	保温过滤温度:80℃	母液 III 比重:1.1987
合计:456 g		合计:432 g

表 4 氯化铵制备实验结果

(1)粗氯化铵的制备		
原料	热析硫酸铵钾工艺条件	反应产物
母液 III :318 g	反应温度:沸腾	粗氯化铵:123 g(26)
	反应时间:30 min	母液 IV :87 g
	结晶温度:0℃	母液 IV 比重:1.2063
合计:318 g	蒸发水量:82 g	合计:236 g
(2)氯化铵的制备		
原料	粗氯化铵蒸发工艺条件	反应产物
粗氯化铵:123 g	反应温度:40℃	氯化铵:73.5 g
纯水:70 g	结晶温度:0℃	母液 V :113 g

3.2 讨论

设计计算数据与实验结果对照如表 5。

表 5 主要设计计算数据与实验结果对照表

相图点	设计数据	换算设计数据	实验数据
G ₁ 精 K ₂ SO ₄	100.00	83.00	83.0
G ₂ 粗 K ₂ SO ₄	112.00	92.96	94.1
G ₃ 中间物	138.24	114.74	114.2
B 氯化钾	88.26	73.26	75.0
C 硫酸铵	100.00	83.00	87.0
F ₁ 母液 II	221.50	183.88	203.0
F 母液 I	376.25	312.34	309.0
J 母液 III	404.60	335.88	330.0
N 精氯化铵	88.24	72.25	73.5

注:换算设计数据=设计数据/1.2048。

(1)通过对表 5 中各主要工艺控制参数的对照可看出,工艺设计计算数据与实验结果数据吻合较好。说明依据四元水盐体系相图进行工艺设计计算的数据,能够很好地指导实验过程的操作,使实验得到预期效果。

(2)实验过程中采用工业级氯化钾和焦化副产硫酸铵作为原料,制备出符合国标农用级一等品 K₂O 质量分数 51% 以上的硫酸钾和副产氯化铵(含氧化钾量低)。实验原料消耗,以制备 1 000 kg 硫酸钾为基准,消耗氯化钾 901 kg,硫酸铵 1 045 kg,同时副产氯化铵 872 kg。与其他硫酸铵转化法工艺比较,原料氯化钾消耗较低。

(3)实验制备的硫酸钾质量分数为 K₂O

51.63%、Cl 0.73%,原料氯化钾含 K₂O 62.00% 计,氧化钾转化为硫酸钾的利用率 92.19%,利用率较高。

(4)从表 2~表 4 中数据可看出,在每个生产过程中工艺蒸发水量总和为 137+24+82=243 g。折合 1 000 kg 硫酸钾的蒸汽单耗为 2 930 kg/t,与其他转化工艺相比较低,同时,为工业装置放大设计提供了设计数据。

4 结论

(1)依据 K⁺、NH₄⁺/Cl⁻、SO₄²⁻ 体系的水盐相图,设计出硫酸铵转化法制取硫酸钾新工艺流程,并计算出工艺参数的数据,能够很好地控制硫酸钾制备过程的实验工艺操作参数,为工艺流程的参数优化提供了很好的方法。

(2)实验过程中,采用工业品原料,制备的产品硫酸钾含 K₂O 质量分数 50.6%~51.5%,达到 GB 20406—2017 水盐体系工艺农业用硫酸钾标准一等品以上;副产氯化铵含氧化钾较低。全过程硫酸钾的氧化钾利用率达 92.16%,较其他复分解转化法工艺利用率高。

(3)硫酸钾制备工艺过程中,氯化钾、硫酸铵分步加料,工艺过程的热析硫酸铵中间产物和过程中的 3 种母液全部返回系统循环利用,使得工艺全过程闭路循环,无污染排放。完全符合目前循环经济的“减量化、再利用、再循环”原则,为钾盐企业的技术进步、升级改造以及提升企业的绿色环保竞争力起到抛砖引玉的作用。

参考文献

- [1] 范章章,张天福.氯化钾、硫酸铵转化法制取硫酸钾和氯化钾铵[J].化肥工业,1987,(1):6-11.
- [2] 张罡,谭淑珍,张一甫,等.硫酸铵氯化钾两次反应法生产硫酸钾[J].无机盐工业,2000,32(3):30-31.
- [3] 谭淑珍,张罡,沈晃宏.复分解四步循环法制取硫酸钾新工艺[J].化工进展,2000,21(12):949-954.
- [4] 舒兰,范彩梅,余华瑞,等.40℃ K⁺、NH₄⁺/Cl⁻、SO₄²⁻ 体系在水中及氨水中溶解度数据的测定[J].高校化学工程学报,1999,13(1):62-65.
- [5] 范彩梅.氯化钾与硫酸钾制备硫酸钾的基础研究[J].太原理工大学学报,1998,29(1):88-90.
- [6] 苏裕光,吕秉玲,王向荣.无机化工生产相图分析(一)基础理论[M].北京:化学工业出版社,1985:191-197.
- [7] 程加林,池永庆,贾攀峰,等.一种通氨精制氯化铵制取硫酸钾的方法:CN,201510970963.9[P].2018-01-16.
- [8] 池永庆,程加林,贾攀峰,等.一种复分解闭路循环法制取硫酸钾的方法:CN,201510971020.8[P].2015-12-21.■