

低温转化法硫酸钾联产氯化铵钾 清洁生产技术

王怀利^{1,2*}, 高璐阳^{1,2}, 郑磊^{2,3}, 陈宏坤^{1,2}

(1. 金正大生态工程集团股份有限公司, 山东 临沭 276700; 2. 国家缓控释肥工程技术研究中心, 山东 临沭 276700; 3. 金正大诺泰尔化学有限公司, 贵州 瓮安 550400)

摘要:概述了几种硫酸钾传统生产工艺, 重点介绍了低温转化法硫酸钾联产氯化铵钾清洁生产技术, 并对该技术产品的市场竞争力进行了分析。

关键词:硫酸钾; 低温转化; 清洁生产技术

中图分类号: TQ443.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)12-0122-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.12.032

Clean production technology by low-temperature conversion of potassium sulfate and potassium chloride

WANG Huai-li^{1,2*}, GAO Lu-yang^{1,2}, ZHENG Lei^{2,3}, CHEN Hong-kun^{1,2}

(1. Kingenta Ecological Engineering Group Co., Ltd., Linshu 276700, China;

2. National Engineering and Technology Research Center for Slow and Controlled Release Fertilizers, Linshu 276700, China; 3. Kingenta Norsterra Chemical Co., Ltd., Weng'an 550400, China)

Abstract: Several traditional production processes of potassium sulfate are introduced. The clean production technology by low-temperature conversion of potassium sulfate and potassium chloride is highlighted. The market competitiveness of the products is also analyzed.

Key words: potassium sulfate; low temperature conversion; clean production technology

我国是一个严重缺钾的国家, 钾肥的供需矛盾非常突出。目前我国农用化肥氮、磷、钾施用比例为 1:0.36:0.18, 远低于发达国家 1:0.42:0.42 的水平。根据“十二五”规划, 2015 年我国农用化肥氮、磷、钾施用比例达到 1:0.38:0.25 计算, 届时钾肥需求量为 770 万 t, 而 2014 年底我国钾肥产量为 610 万 t^[1]。钾肥的缺乏已严重制约我国高效农业的发展。

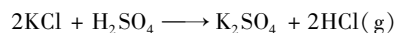
硫酸钾是一种最重要的无氯优质钾肥, 也是农作物所需硫的重要补充来源。目前, 国内外通过氯化钾转化生产硫酸钾的生产技术, 普遍存在消耗高、腐蚀严重、工艺流程长、收率低、生产成本高等缺点, 同时由于技术原因, 在尾气、废渣、废酸、分离母液利用等方面存在较多的问题。金正大集团低温转化法硫酸钾联产氯化铵钾清洁生产技术具有物料消耗低、能耗小、设备腐蚀性小、成本低、钾的收率高、产品纯度高、质量好等优点, 从产品质量、价格、适应性等方面均有较强的市场竞争能力。同时能有效地解决尾气及废液的治理问题。

1 传统的硫酸钾生产工艺

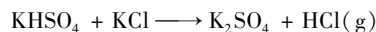
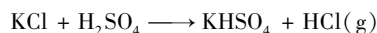
1.1 硫酸分解法—曼海姆法

该方法是目前生产硫酸钾最为成熟的工艺, 主

要以氯化钾和硫酸为原料转化而得硫酸钾, 主要反应式为:



从反应机理来看, 可以细分为如下 2 步反应:



第一步反应为放热反应, 可在较低温度下进行; 第二步为吸热反应, 需在 600~700℃ 专门加热炉中进行。此方法技术成熟, 成本低, 但由于反应是高温强酸条件下在曼海姆炉中进行, 故存在设备腐蚀严重、单台设备生产能力低、设备维修工作量大、投资费用高等缺陷。此外还存在副产氯化氢污染环境、难以畅销等问题。因此对曼海姆法的改进一直是人们研究的课题^[2]。

工艺流程如图 1 所示。

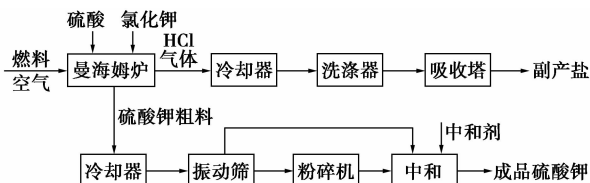
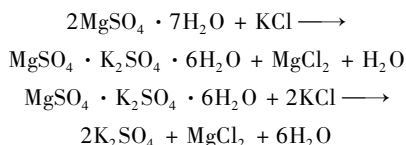


图 1 曼海姆法生产硫酸钾工艺流程

1.2 硫酸镁复分解法

该方法用硫酸镁与氯化钾进行复分解反应,生成硫酸钾和氯化镁。运用此方法生产的硫酸钾产量约占世界总产量的 40%。最具代表性公司是德国钾盐公司,其运用硫酸镁和氯化钾为原料,采用两步法生产硫酸钾,反应式如下:



工艺流程如图 2 所示。

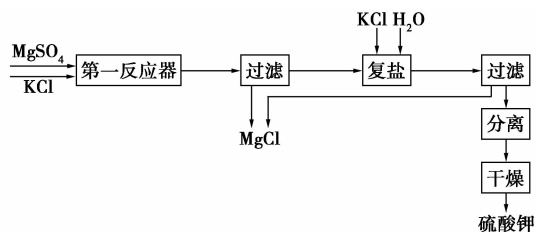


图 2 硫酸镁复分解法生产硫酸钾工艺流程

硫酸镁与氯化钾在第一级反应器中约 40℃ 条件下进行反应,生成硫酸钾和硫酸镁复盐和氯化镁。从反应器排出的物料经过分离进入第二级反应器与氯化钾进行下一步反应。经过第二级反应器出来的硫酸钾经分离、洗涤、脱水和干燥后得到成品。此方法生产硫酸钾的钾回收率可达 78%。该方法的优点是工艺设备简单,投资相对较低;缺点是钾的回收率不高,且副产氯化镁的污染问题未能得到很好地解决^[3]。

1.3 利用硫酸盐型钾盐湖卤水制取硫酸钾

中国拥有丰富的硫酸盐型盐湖资源,是生产硫酸钾的理想原料,综合利用价值大。经盐田晒矿可以生产钾盐镁矾型钾混盐 ($\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$) 和光卤石型混盐 ($\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),对钾盐镁矾型钾混盐进行转化制备软钾镁矾,用特定卤水分解光卤石矿生产氯化钾^[4],由氯化钾和软钾镁矾再次转化生产硫酸钾^[5]。工艺流程如图 3 所示。

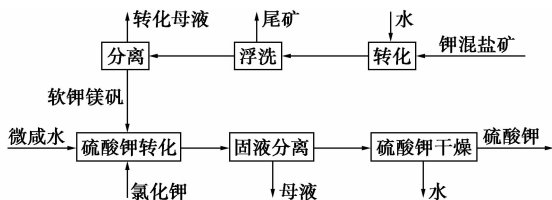


图 3 利用盐湖卤水制取硫酸钾工艺流程

新疆罗布泊卤水属于硫酸镁亚型,国投罗钾公

司通过改变卤水成分制取硫酸钾。其生产方法是:利用冬季生产的备用卤水至春、夏季与原卤水混合,从而改变卤水蒸发点和结晶路线,后经过蒸发及对卤等流程生产出高质量的盐田产品,再经过分解、转化、浮选、结晶得到硫酸钾。利用盐湖卤水生产硫酸钾不需要另外加任何原料,并充分利用太阳能,该方法具有操作简单、成本低、投资少、腐蚀小、无污染等特点。国投罗钾以罗布泊盐湖卤水为资源已经建成了世界上最大的硫酸钾生产基地,前景可观^[6]。

除以上几种工艺外,还有离子交换法、芒硝法、固相法、糖蜜废液回收法以及二氧化硫法等工艺。

2 低温转化法硫酸钾联产氯化铵钾清洁生产

2.1 技术原理

低温转化法硫酸钾联产氯化铵钾清洁生产技术和创新低温连续两级转化、三级氯化同步解析结晶、硫酸钾分离与干燥装备、反应尾气处理等工艺技术装备,完成低温转化法硫酸钾联产氯化铵钾清洁生产技术开发。开发了二级连续低温转化工艺,提高了氯化钾转化率,解决了业内一直存在的设备腐蚀性问题,且能耗低;开发了三级氯化同步解析结晶技术,提高了硫酸钾固体的分离效率;集成多效蒸发、蒸汽分级利用、真空过滤、母液循环利用等技术,开发了并流三效蒸发制取氯化铵钾和四级相似浓度逆流吸收制取高品质盐酸工艺装备,节能减排增效;统筹考虑废物资源的合理应用和功能定位,成功后可满足不同类型装置氯化氢尾气及结晶类液体治理或分离体系,能有效地解决类似尾气及废液的治理问题。

2.2 技术路线

(1) 硫酸钾制备

将氯化钾与浓硫酸按一定摩尔比加入反应槽,在 100 ~ 140℃ 反应 1 ~ 3 h,生成硫酸氢钾料浆,再以水配制成一定浓度与定量的氯化钾混合,依次进

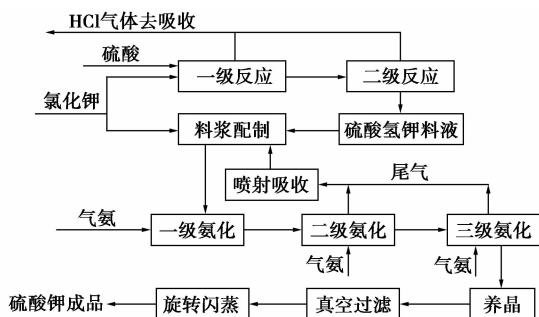


图 4 低温转化法制备硫酸钾工艺流程

入管式反应器、中和槽、中和地槽与气氨反应,料浆泵入养晶槽,养晶槽中料浆通过真空皮带过滤机分离固体,滤饼经干燥、包装得到硫酸钾产品。中和尾气经文丘里管除尘后,用浓硫酸洗涤回收气氨,至一定浓度后返回配制硫酸氢钾料浆,其余尾气经除雾塔后排空。工艺路线如图4。

(2) 高品质盐酸制备

生成的氯化氢气体经四级相似浓度逆流吸收反应尾气制取盐酸。工艺路线如图5。

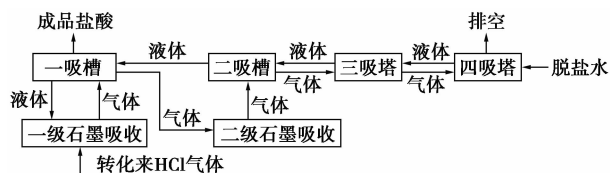


图5 副产高品质盐酸工艺流程

(3) 氯化铵钾制备

滤液通过并流三效蒸发,皮带过滤机过滤,滤饼经干燥、包装得到氯化铵钾产品。工艺路线如图6。

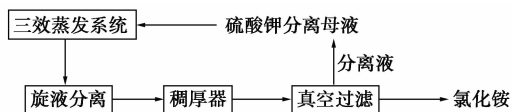


图6 副产氯化铵钾工艺流程

2.3 关键技术及创新点

(1) 集成创新了两级连续低温转化工艺,氯化钾转化率达95%以上,大大降低能耗,解决了业内工业化时一直存在的设备腐蚀性问题,产品质量稳定,达到国家标准。同时将反应尾气除尘后用稀硫酸洗涤,不仅避免了氨气对环境的污染,更回收了氨资源,实现了资源的综合利用。

(2) 开发了三级氨化同步解析结晶技术,提高了晶体生长的速度以及晶体的大小,提高了硫酸钾固体的分离效率。结晶时间0.5~1.0 h,晶体颗粒大小在0.07~0.3 mm,硫酸钾分离效率达92%以上,产品收率85%以上。

(3) 集成多效蒸发、蒸汽分级利用、真空过滤、母液循环利用等技术,开发了并流三效蒸发制取氯化铵钾工艺装备,增加产品种类,节约能耗,减少污染,避免料浆对设备的腐蚀。

(4) 在国内成熟的三级降膜吸收基础上,以脱盐水为吸收剂,开发了四级相似浓度逆流吸收制取高品质盐酸工艺装备,盐酸质量标准达36%;氯化氢最终排放浓度 $\leq 70 \text{ mg/m}^3$,大大低于《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)中二级标准中

氯化氢最高允许排放浓度 $\leq 100 \text{ mg/m}^3$ 。

(5) 本生产方法综合考虑废物资源的合理应用和功能定位,可满足不同类型装置氯化氢尾气及结晶类液体治理或分离体系,能有效地解决类似尾气及废液的治理问题,是对国内同行业的创造性贡献。

3 低温转化法生产硫酸钾市场竞争力分析

本方法是在连续法生产工艺基础上,通过集成创新,开发两级连续低温转化、三级氨化同步解析结晶、并流三效蒸发制取氯化铵钾、四级相似浓度逆流吸收制取高品质盐酸等工艺装备,对项目中各种介质均考虑了综合利用,转化为相应的终端产品,具有物料消耗低、能耗小、设备腐蚀性小、成本低、钾的收率高、产品纯度高、质量好等优点,有很强的市场适应性,与国内外同类技术或产品相比,从产品质量、价格、适应性等方面均有较强的竞争能力。

4 结语

低温转化法硫酸钾清洁生产技术可以解决低成本、低能耗、低污染制造硫酸钾的行业技术难题,较好解决同类技术中设备腐蚀严重、连续运转性差,经济效益低的问题,解除制约硫酸钾行业发展和生存的效益、资源、环境瓶颈,激发企业持续创新的积极性,提高产品的竞争力,促进整个硫酸钾行业的整体升级换代,可有效促进硫酸钾生产企业清洁生产,继而带动整个行业的技术进步;同时,对区域大气和水环境质量的改善起到积极作用,项目在同类化肥厂效益提升、结构调整、清洁生产方面具有很好的推广应用价值。

参考文献

- [1] 井发启. 青海盐湖钾资源平衡开采研究[J]. 无机盐工业, 2015, 47(3): 4-7.
- [2] 于荟. 曼海姆法生产硫酸钾概述[J]. 广州化工, 2013, 41(4): 50-51.
- [3] 华宗伟, 钟宏, 王帅, 等. 硫酸钾的生产工艺研究进展[J]. 无机盐工业, 2015, 47(4): 1-5.
- [4] Morgenstern L A. Production of potassium chloride by carnallite decomposition with water (cold crystallization) [J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014, 48(1): 113-115.
- [5] Dave R H, Ghosh P K. Efficient recovery of potassium chloride from liquid effluent generated during preparation of schoenite from kainite mixed salt and its reuse in production of potassium sulfate [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(5): 1551-1556.
- [6] 李浩, 唐中凡, 刘传福, 等. 新疆罗布泊盐湖卤水资源综合开发研究[J]. 地球学报, 2008, 29(4): 517-524. ■