

硝酸钾与氯化镁联产新工艺

易健民¹, 张 罡², 沈晃宏¹, 钟 明¹, 唐课文¹, 阎建辉¹

(1. 湖南理工学院化学化工系, 湖南 岳阳 414000; 2. 湖南岳阳市钾盐科学研究所, 湖南 岳阳 414000)

摘要:针对当前以氯化钾与硝酸铵为原料生产硝酸钾工艺存在成本高、污染环境等缺点, 研究开发了以硝酸、氯化钾与菱苦土为原料制取农用硝酸钾和六水氯化镁的工艺流程。详细介绍了该工艺的原理及制备过程, 在中试的基础上对2万t/a农用硝酸钾和2万t/a工业氯化镁工业装置进行了初步设计与经济效益分析。新工艺具有工艺流程简单、生产成本低、全封闭循环生产、操作安全、方便等优点。中试结果表明, 使用该工艺生产1t硝酸钾消耗硝酸0.66t、氯化钾0.77t、菱苦土0.26t、蒸汽2.1t、工艺水5t。

关键词:硝酸钾; 氯化镁; 菱苦土; 硝酸; 氯化钾

中图分类号: TQ131.13; TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)06-0052-03

A new process for co-production of potassium nitrate and magnesium chloride

YI Jian-min¹, ZHANG Gang², SHEN Huang-hong¹, ZHONG Ming¹, TANG Ke-wen¹, YAN Jian-hui¹

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414000, China;

2. Yueyang Institute of Potassium Salt Science, Yueyang 414000, China)

Abstract: The traditional process for producing potassium nitrate from potassium chloride and ammonium nitrate had such problems as high cost and environmental pollution, so a new process for co-producing agricultural potassium nitrate and $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ with nitric acid, potassium chloride and magnesite as materials is developed, which has such advantages as easy operation, low cost, and production in a fully closed circulation, etc. The principle and preparation process are introduced in details. The industrial units for agricultural potassium nitrate and magnesium chloride with a capacity of 20 kt/a each are designed and their economic benefits are analyzed. The results by pilot scale indicate that 0.66 t of nitric acid, 0.77 t of potassium chloride, 0.26 t of magnesite, 2.1 t of steam, 5 t of process water are consumed respectively for a ton of potassium nitrate.

Key words: potassium nitrate; magnesium chloride; magnesite; nitric acid; potassium chloride

硝酸钾属高效优质的氮钾复合肥, 在农业特别是烟草种植业上有很大的需求量。为满足这种需求, 我国每年都要花大量外汇进口硝酸钾, 因此研究硝酸钾生产的新工艺具有重大的意义。目前国内外生产硝酸钾大多是以氯化钾与硝酸铵为原料利用转化法实现的, 这种方法存在成本高、污染环境且在生产运输中有安全隐患等问题。近年来, 以硝酸为原料直接制取硝酸钾的方法越来越受到人们的重视。

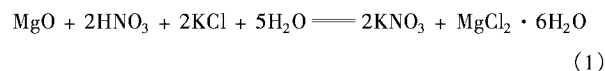
美国西南钾碱公司(Southwest Potash Process)开发了用硝酸直接分解氯化钾生产硝酸钾同时副产氮气的路线。以色列海法化学(Haifa Chemicals)公司开发了低温条件下用硝酸和氯化钾为原料利用萃取法生产硝酸钾的工艺。美国AST公司以硝酸和氯化钾为原料用离子交换树脂制取硝酸钾^[1-3]。这些方法或因为流程复杂, 反应条件苛刻, 操作环境恶劣; 或存在爆炸危险, 投资巨大, 成本高等原因而失去竞争力或停止使用。在我国, 以硝酸为原料生产硝酸钾的工艺研究鲜见文献报道。笔者研究开发了

利用硝酸、氯化钾与菱苦土(MgO)为原料, 联合制取农用硝酸钾和氯化镁的新工艺。该工艺投资少, 成本低, 产品质量好, 具有较好的应用前景。

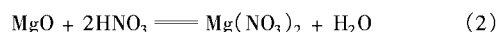
1 工艺原理与流程

1.1 工艺原理

以氯化钾、硝酸、菱苦土为原料制取硝酸钾与氯化镁的总化学反应方程式如下^[4-5]:



在硝酸溶液中, 缓慢加入粉状菱苦土, 不断搅拌溶解, 硝酸与菱苦土发生化学反应生成 $Mg(NO_3)_2$, 化学反应式如下:

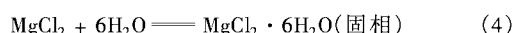


然后再加入氯化钾不断搅拌溶解, 由于菱苦土与氯化钾含有一定量的杂质, 因此, 为了得到高质量的硝酸钾与氯化镁, 必须将溶液过滤除杂。溶液过滤除杂后冷却降温, 随着温度的下降, 硝酸钾溶解度

显著降低,因此有大量硝酸钾晶体析出,主要化学反应式如下:



分离硝酸钾晶体后的母液 I 主要含有 MgCl_2 , 由于同离子效应,硝酸镁与氯化镁存在相互盐析作用,同时由于氯化镁溶解度随温度的变化很小,故可在母液 I 中加入硝酸溶液,再逐渐缓慢加入粉状菱苦土反应生成 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,再将溶液过滤除杂。溶液过滤除杂后进行蒸发浓缩,然后再保温沉降,析出 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体,主要化学反应式如下:



分离六水氯化镁后的母液 II 返回反应器循环使用。

1.2 工艺流程

根据实验室小试、中试结果,笔者确定了用氯化钾、硝酸、菱苦土为原料,制取农用硝酸钾与六水氯化镁的工艺流程,如图 1 所示^[6-7]。

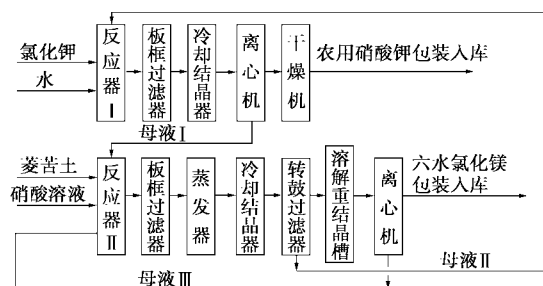


图 1 硝酸钾与六水氯化镁联产工艺流程

1.2.1 氯化钾溶解

在反应器 I 中,加入适量水与返回的循环母液 II (首次投产时须配制母液 II) 混合,加热升温至沸腾,加热过程中缓慢加入氯化钾,不断搅拌,使氯化钾完全溶解。保持反应温度为 $60 \sim 100^\circ\text{C}$,使溶液沉降澄清 0.5 h 左右,然后送至板框过滤机过滤,除去杂质,再送冷却结晶器冷却。

1.2.2 硝酸钾结晶与分离干燥

将溶液冷却至 $0 \sim 30^\circ\text{C}$,结晶器内结晶析出大量硝酸钾晶体。将硝酸钾料液送离心机离心分离,并用少量清水洗涤得到硝酸钾。分离硝酸钾晶体后的母液 I (包括洗涤水)送反应器 II 中,硝酸钾晶体送干燥机干燥后即为农用硝酸钾。

1.2.3 硝酸与氧化镁反应

在反应器 II 中,在不断搅拌条件下向母液 I 中缓慢加入适量的硝酸溶液混合后,再逐渐加入菱苦土,控制加料速度,使反应温度为 $70 \sim 100^\circ\text{C}$,调整溶液 pH 值在 7 左右。

1.2.4 除杂质处理

向反应器 II 中加入一定的氢氧化钾或氢氧化钙,调节溶液的 pH 值在 6.5 左右,除去溶液中的铁离子,提高产品的白度。加入氯化钙或氯化钡除去溶液中的硫酸根离子,为了加快硫酸钙的沉降速度,必须保持溶液温度在 100°C 左右。保持溶液保温沉降时间为 $6 \sim 8$ h,然后送板框过滤机过滤,除去杂质,再送至蒸发器。

1.2.5 蒸发浓缩与过滤分离

将蒸发器中的溶液蒸发浓缩到一定浓度后,送冷却结晶器冷却到 $45 \sim 75^\circ\text{C}$,结晶析出氯化镁晶体。然后送转鼓过滤器过滤,制得晶体氯化镁粗制品,母液 II 返回至反应器 I 中循环使用。

1.2.6 氯化镁溶解重结晶

氯化镁粗制品在溶解结晶槽中加水溶解,加热蒸发出一定量的水分后,再冷却到 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 。将六水氯化镁粗制品送至离心机,离心分离后制得六水氯化镁精制品,母液 III 返回至反应器 II 中循环使用。

2 产品质量技术指标与消耗定额

中试生产过程中,所用的原料如下:氯化钾,约旦进口,纯度 98%;硝酸,鄂西化工厂,纯度 98%;菱苦土,大石桥市龙发镁制品厂, MgO 质量分数 $\geq 85\%$,游离 CaO 质量分数 $\leq 2\%$,烧失量 $\leq 8\%$ 。

中试生产制得的农用硝酸钾产品质量详见表 1 (国家尚未制定农用级硝酸钾标准),所产六水氯化镁产品质量符合 GB 8453—87 工业氯化镁标准,详见表 2。

表 1 农用硝酸钾产品质量指标

组分质量分数/%	K_2O	N	H_2O	氯化物	水不
	(干基)	(干基)		(以 Cl 计)	溶物
	44.50	13.65	0.34	0.43	0.50

表 2 六水氯化镁产品质量指标

	组分质量分数/%				
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SO_4^{2-}	K 与 Na	CaCl_2	其他
一级品 (GB 8453—87)	95.00	≤ 0.40	≤ 1.50	≤ 0.4	≤ 1.5
中试产品	95.45	0.28	1.45	0.3	未检

以生产 1 t 农用硝酸钾计算,根据实际测定数据,其消耗定额为硝酸(折算成 100%)0.66 t,氯化钾(质量分数 98%)0.77 t,菱苦土 (MgO 质量分数 85%)0.26 t,工艺水 1.2 t,电 152 $\text{kW} \cdot \text{h}$,蒸汽 2.1 t,氢氧化钾 2.5 kg,氯化钙 6 kg,50 kg 装编织袋 60 只,

副产六水氯化镁 1.0 t。

3 经济效益分析

经济效益分析情况见表 3。

表 3 经济效益分析数据

工程费用项目	指标值/ 万元	备注
工程投资	950	贷款利息 66 万元,流动资金 300 万元
年销售收入	6990	
农用硝酸钾	6600	出厂价 3300 元/t
六水氯化镁	390	出厂价 195 元/t
年总成本费	6269.4	
硝酸	2112	到厂价 1600 元/t
氯化钾	3003	到厂价 1950 元/t
菱苦土	192.4	到厂价 370 元/t
氯化钙	9.6	0.8 元/kg
氢氧化钾	23	4.6 元/kg
包装袋	120	1.2 元/只
水	2.88	1.2 元/t
电	68.8	0.53 元/kW·h
汽	462	110 元/t
折旧、利息、维修	164.52	按 10 年折旧计,年息 6.96%
工资福利、管理及其他	180	人均 2000 元/月,包括销售费用
年利税总额	720.6	
年税后利润	472.35	

根据中试试验结果,笔者进行了年产 2 万 t 农用硝酸钾与 2 万 t 工业氯化镁工业装置的初步设计与经济效益分析。预计本项目总投资 950 万元,其中设备投资 366 万元,厂房投资约 160 万元,建设期 1 年,装置生产管理定员 50 人,以 2004 年 12 月市场价格为计算依据,进行了经济效益分析(见表 3)。

由此可知,本项目每年可实现销售收入 6 990 万元,每年固定成本为 344.52 万元,可变成本为 5 924.88 万元,实现利税 1 720.6 万元,其中上交税收 248.25 万元,每年纯利润 472.35 万元。投资回收期 2.8 年,盈亏平衡点为 32.3%。

4 结语

(1)用硝酸、氯化钾与菱苦土为原料,联合制取农用硝酸钾和六水氯化镁新工艺具有工艺流程简单,全封闭循环生产,操作安全、方便等优点,具有很好的实际应用前景。

(2)采用该工艺技术建设一套年产 2 万 t 的农用硝酸钾装置,可副产 2 万 t 六水氯化镁。项目总投资 950 万元,可实现年销售收入 6 990 万元,实现利税 720.6 万元。投资回收期为 2.8 年,盈亏平衡点为 32.35%,有较好的经济效益。

(3)由于硝酸铵是一种危爆品,国家对其生产、运输采取了严格的限制措施,该工艺可以避免使用硝酸铵。

参考文献

- [1] 陈靖宇.[J].化肥工业,1998,25(6):15-20.
- [2] 张一甫,易百科,张罡.[J].化工科技市场,2003,33(8):1-3.
- [3] 张罡.[J].化肥设计,2002,40(5):48-50.
- [4] 赵光建.[J].化工时刊,2001,11(7):41-42.
- [5] 陈寿椿.重要无机化学反应[M].上海:上海科学技术出版社,1994.393-395.
- [6] 化学工程手册编委会.化学工程手册[M].北京:化学工业出版社,1989.
- [7] 化学工业出版社.化工生产流程图解[M].北京:化学工业出版社,1997.135-328.■

普莱克斯公司调整液氧、液氮、液氩和二氧化碳中国市场价格

普莱克斯公司的全资子公司普莱克斯(中国)投资有限公司宣布,自 2005 年 4 月 26 日起(或按合同执行),其合资或独资公司将全面上调在中国华北、华东和华南市场的液氧、液氮、液氩和二氧化碳价格,涨价幅度 10%。

这次提价主要是为了跟上非管道供应的氧、氮、氩及二氧化碳生产与配送相关的电、汽、油、柴油及原材料成本的不断上涨,同时也为了抵销由于公司从生产、配送及运输方面的一些规定而增加的成本。

普莱克斯表示,适当的涨价使公司能在中国继续向客户提供高度安全可靠的气体产品和优质服务,同时也使公司有足够的利润增长以保证合理的投资回报率。

另外,针对由于市场情况所需而导致的相关成本费用增加,普莱克斯将继续在适当范围内对合同条款做相

应调整,以确保公司能够收回相关成本。

普莱克斯公司是工业气体生产商,2004 年销售额达 66 亿美元。该公司主要生产、销售和配送大气气体产品、化工气体以及高性能表面涂料。普莱克斯的产品、服务和技术广泛用于诸如航空航天业、化工、食品饮料业、电子业、能源业、医疗业、制造业、钢铁和有色金属业等,大大提高这些行业的生产力,并提高环保效益。

普莱克斯公司旗下的普莱克斯(中国)投资有限公司是国内领先的工业气体供应商,致力为各行各业的客户提供工业气体的生产、销售、配送和增值应用等服务。普莱克斯中国公司的总部设在上海,在国内共有 10 家独资企业和 10 家合资企业,在华员工逾千人。

(陈卓为)