

国外硫酸钾的生产

苏联 E.A.ШУЛЬЖЕНКО, A.B.СОКОЛОВ

无氯钾肥的生产比氯化钾的生产要复杂些,而且成本要贵一些。其中营养物质要低些(硫酸钾中 K_2O 的含量为 50~51.5%,钾镁粉中 K_2O 含量为 28~30%),因此到

消费地区的运费也比较贵。^[1]目前这些产品的产量约占世界钾肥生产量的 7~8%^[2]。现将主要生产国的硫酸钾肥料的生产,消费及出口远景的资料列于下表:

国 家	生 产 量 (千吨)		消 费 量 (千吨)		1975年可能的 出口量(千吨)
	1971年	1975年	1970年	1975年	
美 国	650	900	500	550	350
西 德	500	500	300	300	200
比 利 时	350	500	100	150	350
意 大 利	250	600	250	300	300
东 德	150	150	—	—	150
法 国	150	500	50	150	350
西 班 牙	150	150	100	100	50
日 本	150	150	300	300	—

钾和钾镁硫酸盐肥料,是以细粒、标准、粗粒和粒状形式的产品生产的。其营养物质含量随产品牌号而波动,硫酸钾中含 48~52% K_2O (个别情况 K_2O 含量可达 53%),钾镁粉及其他一些钾镁肥中 K_2O 含量由 22到30%,甚至稍高一些。^[2-4]

1975年生产硫酸钾肥料企业的生产能力应达到 300 万吨左右。看来,今后几年内国外硫酸钾肥料的生产预计不会进一步扩大。

硫酸钾肥料是用天然原料(硫酸钾矿石,盐湖卤水和含有硫酸钾的矿源)和用转化法由氯化钾和含硫酸盐的化学产品来进行生产的。

· 例如意大利,生产硫酸钾的原料是西西里岛矿区的硫酸钾矿石。产品中含 50% K_2O 。

从矿场中采得的钾盐镁矾矿分富矿(K_2O 含量达 15~15.5%)和贫矿(K_2O 在 11~12%)两类。品位较低的矿石预先用浮选法加以富集,使精矿中 K_2O 含量不低于 15%。矿石是用《Montecatini》公司制定和取得专利权的结晶法进行加工的。^[2,4,7]

硫酸钾的生产工艺包括钾盐镁矾转化为软钾镁矾和软钾镁矾分解为 K_2SO_4 。转化是在直径约为 4 米、高 6 米的阶式反应器内进行的。其中装入钾盐镁矾和软钾镁矾结晶时所得的母液。在转化过程中形成细小和粗大的两种软钾镁矾。

细小的软钾镁矾结晶经由多尔沉降器内的水力旋流器溢流中沉淀下来,然后在转筒式过滤器(过滤面积为 10 米²)中过滤。

粗大的软钾镁矾结晶,由最后反应器的

出口以料浆的形式排出。然后在连续式的并能脉冲卸料的离心机内脱除母液（生产能力为15~45吨/小时）。

软钾镁矾在反应器内用水分解成硫酸钾，这种反应器的结构同用于钾盐镁矾转化的反应器相似。在离心机中进行浓缩料浆的脱水。母液在浓缩转筒式(Lurgi)的设备中进行真空结晶。硫酸钾产品在转筒式干燥器中进行干燥。

用压制法在平滑的滚筒上制取粒状的 K_2SO_4 （粒级在2~3毫米）。

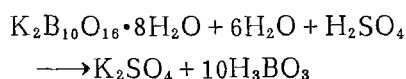
在美国，无氯钾肥广泛地使用在农业上。主要是依靠本国的生产来满足国内市场的需要，其产量（年产70万吨）约占国内钾肥总产量的14%。^[1,2,7-9]

两个最大企业（国际矿物和化学公司，Duval公司）生产的硫酸钾，是用卡尔斯巴特矿区的硫酸钾矿石来加工的。用转化法从无水钾镁矾与氯化钾生产硫酸钾。

《美国钾碱与化学公司》（APCC）从天然卤水制取硫酸钾。用西尔斯湖天然盐水经综合加工分离出KCl后的母液作为原料。

^[10-13]氯化钾、碳酸钠矾($Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$)和分解钾芒硝制硫酸钾的母液相互反应，得到钾芒硝。在澄清池中将钾芒硝料浆增稠并过滤。然后钾芒硝滤饼用生产化学纯KCl时形成的KCl母液进行加工。得到的硫酸钾料浆增稠并过滤。滤液返回流程的第一阶段，而干燥后的硫酸钾作为商品出售。

不久以前，西尔斯湖开始在硼酸生产周期中含有硼酸钾和硼酸钠的最终稀碱液制取 K_2SO_4 。这种方法是复杂的，因为从 $K_2SO_4-H_3BO_3-H_2O$ 体系中分离硼酸和硫酸钾，不能采用简单的加热和冷却的方法。过程是按下式进行的：



大盐湖矿物与化学公司（GSL）1970年末在大盐湖工厂进行生产，用熟知的方法加

工盐湖卤水制取硫酸钾。^[2,4,14-16]

大盐湖矿物与化学公司取得了由盐混合物制取硫酸钾的方法的专利权，^[14]这种盐混合物是由蒸发池中结晶而制得的。它是钾盐镁矾（~70%），石盐（~20%）和泻利盐的混合物。为了使加工软钾镁矾盐混合物时，能制得不含氯化钠杂质的硫酸钾，在~50℃用水处理。将硫酸钾过滤，母液与蒸发池中得到的混盐一起送去转化。而转化是在30℃下经30分钟的条件下去进行的。得到的软钾镁矾进行分离，并分解为硫酸钾。分离软钾镁矾母液送到蒸发池。冷却的母液将析出另外部分的软钾镁矾，后者再送到转化工序。

大盐湖矿物和化学公司所生产的硫酸钾， K_2O 含量达52.5%，以细粒、粗粒、标准和成粒形式产出。

其余的美国公司也是用转化法生产硫酸钾的。

在东德，硫酸钾是综合加工硬盐矿制取的。威廉格玛比卡工厂用氯化钾与硫酸镁在两个阶段相互作用中直接由矿中得到硫酸钾。第一阶段形成软钾镁矾；第二阶段制成硫酸钾。^[2,17]

过程中利用硬盐矿溶解而得到的氯化钾（ K_2O 含量约为50%）；第二个组份是由硫酸镁溶液中得到的泻利盐。

溶解浸提氯化钾留下的硫酸镁来制备硫酸镁溶液。氯化钾与泻利盐的转化是在四个容积为24米³的槽内进行的。在槽中，定期地加入5.7吨KCl（直接来自转筒过滤器），18吨泻利盐和6米³硫酸盐母液。在这个阶段中软钾镁矾中钾的提取率占以KCl形式加入过程中的总钾量的75~80%。由转化槽卸出的矿浆送至沉降池。在转筒过滤器内由母液中分离出软钾镁矾，并送入第二个转化阶段在35℃下制取硫酸钾。在转化槽内加入软钾镁矾和由含50% K_2O 的混盐中在65℃下得到的KCl溶液。硫酸盐中钾的提取率占本阶段加入钾总量的77%。

得到的矿浆在三个沉降池内增稠。来自

沉降池的母液送到容积为 1000 米³的槽内,然后在第一转化阶段用来洗涤 KCl。增稠后的氯化钾料浆在转筒过滤器内过滤。湿的硫酸钾在转筒干燥机内干燥,其生产能力按干的硫酸钾计为 60 吨/小时。

欧洲的硫酸钾和钾镁粉最大生产者之一是西德。钾肥的生产总量在 1970 年为 220 万吨(以 K₂O 计),其中无氯肥料约占 12% (25 万吨 K₂O), 这些无氯钾肥不仅销售到国内市场,而且还向法国、比利时、荷兰、瑞典和奥地利出口。^[1-3,6] 近年来硫酸钾的产量有些降低,看来,虽然需求稳定和出厂价格有增加的趋势,^[1] 但仍未作出增加量的计划。

西德有两家公司(«Wintershall» 和 «Salzdetfurt») 生产硫酸钾和其他无氯钾肥。这两家公司参加不久前成立的钾与盐的联合组织。利用采自维拉矿区的硫镁矾硬盐作为原料。这两家公司生产有氯和无氯钾肥商品。

硫酸钾是用 KCl 和 MgSO₄ 的转化而制得的。其工艺过程与东德的工艺过程相似,但也有某些区别。例如,软钾镁矾是在 KCl 存在下进行分解的。反应是在 45~50°C 温度下并搅拌而进行的。过程中加入的氯化钾溶液含 KCl 应在 320~340 克/升。

在印度,生产 K₂SO₄ 的经济上可能的原料,是从海水中制盐的工厂含有硫酸盐的母液。母液经日晒蒸发沉析出混盐,其组成为(%): NaCl 18~20、KCl 18~20、MgCl₂ 6~8 和 MgSO₄ 30~35。每 100 吨食盐可得到 6~7 吨混盐。

在 Бхалнавар 的盐与海盐中心研究所进行了混盐加工工艺的研究。确定了一些适合作硫酸钾盐类肥料(软钾镁矾、硫酸钾、钾石膏、混合软钾镁矾、钾的矾类)的流程。^[18,19]

在 Литл Рэнн Оф Катч 的工厂由蒸发母液得到的混盐,经过浮选,由此而制得的钾盐镁矾和氯化钾混盐再用水分解。在形

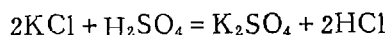
成的软钾镁矾中加入 KCl。由此即析出硫酸钾。

在 Кхандаде 工厂建成了一昼夜生产 1.5 吨的钾——软钾镁矾(相当于 1 吨硫酸钾)的工厂。

为了生产 K₂SO₄, 还提出建立从卤水(来自 кханды 地区)中年产一万吨软钾镁矾的工厂。这种卤水含有大量可溶性的软钾镁矾。

采用转化法生产硫酸钾的国家还有:法国、西班牙、美国(在原有的氯化钾生产基础上的小规模生产,比利时和日本基于从其他国家进口的 KCl^[2])。工业规模的 K₂SO₄ 的生产非常广泛地采用 Мангейм 法及其改进过的方法(在美国、法国、比利时和日本)。

在马福炉内氯化钾与硫酸相互作用,按以下方程式进行:



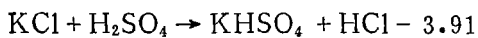
马福炉内温度达 700~750°C, 由此所得的硫酸钾其纯度可达 97~98%。根据其他方法,产品中过量的硫酸用纯碱溶液中和,以后在 400°C 下干燥。所得产品中含有 94~95% K₂SO₄。

Мангейм 法的缺点是炉的生产率低(一昼夜 24 吨),制造和操作复杂。许多困难的发生是由于强烈的腐蚀作用,因此就需要特殊的耐火炉衬材料,这些材料能稳定的地抵抗强热和酸的直接作用。

传统的 Мангейм 法,最近已逐渐为 ХИССО 和 Клаймэкс 新法所取代,这两种方法可部分地消除上述缺点。得到的盐酸作为主要商品出售,用于磷酸氢钙,聚氯乙烯和一般综合化学公司企业中某些其他物质的生产上。^[20]

日本 «Chisso Corporation» 公司研究的 ХИССО 法包括如下几个方面:^[7]

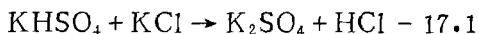
粉碎氯化钾并与 98% 的浓硫酸接触,过程的第一阶段为:



仟卡/克分子

反应在 80°C 下, 于聚氯乙烯衬里的卧式设备内进行, 设备中的搅拌器是用涂有聚氯乙烯的碳素钢制作的, 其末端用金钢砂制成。

过程的第二阶段在马福炉内于 500°C 温度下进行:



仟卡/克分子

马福炉内衬金钢砂, 炉和搅拌器的使用期限为 18 个月。反应物在炉内停留时间为 40 分钟, 以保证反应完全 (98% 转化为 K_2SO_4)。生成气态的 50% 氯化氢, 用稀盐酸吸收, 由此而得到的 30~35 的盐酸用于聚氯乙烯的生产。

从炉内排出的硫酸钾含 2.5~3.5% H_2SO_4 , 它可以用熟石灰或 NH_4OH 中和。

干燥并造粒后的产品, 其组成为 (%): K_2SO_4 90~93, Na_2SO_4 4, KCl 1~2.5, 杂质 2~3。

每月能生产 300 吨 HCl 的设备价值是 20~30 万美元。当盐酸的生产能力为每月 2000 吨时, 每吨盐酸价值为 55 美元。

当设备操作人员为 48 人时, 某些指标 (美元/吨) 列下:

KCl 价值——42.2; 售价——36.2

浓硫酸价值——18.6;

折旧费——3.78; 维修费——6.4

Клаймэкс 法从 KCl 和 H_2SO_4 制取硫酸钾, 是在具有流态化层的反应器中进行的。这样, 将使单套设备的生产率每昼夜增加到 80~300 吨, 同时也大大地降低了投资和操作费用。^[21]

粉碎的氯化钾利用热的燃烧气流由反应器下部吸入。硫酸预热到所需要的温度并变为汽态, 用带有盐粒的热气流将它送入反应器, 在这里进行转化。反应物料的温度维持在 370~540°C 的范围内。被增大的硫酸钾粒子连续地由反应器下部卸出, 由上部排出的气体送入旋风除尘器以分离细粒的硫酸钾,

并返回到反应器。

热的硫酸钾用冷空气流冷却, 含有氯化氢的气体, 送至制取不含硫酸的盐酸。

用这样方法得到的硫酸钾具有纯度高的特点。1 吨 K_2SO_4 和 1.24 吨盐酸 (30~32% 浓度) 所消耗的原料和能量数据如下:

KCl (按 100% 计) 公斤 875

H_2SO_4 (按 100% 计) 公斤 570

电 能 瓩 135

液体燃料 (1000 大卡/公斤), 65

1 公斤

冷却用水 米³ 33

吸收用水 米³ 0.85—1.2

劳动力消耗 人、小时 0.16

法国的钾工业是欧洲巨大的有来源的硫酸钾供应者。

硫酸钾是按 Мангейм 法在马福炉中以氯化钾和硫酸转化而制取的。副产品盐酸用来制造硫酸二钙和聚氯乙烯或者出售。

[2, 22]

硫酸钾工厂建在 Руана (法国) 和比利时。氯化钾来自阿尔萨斯钾矿公司, 这个公司属于法国国营矿业和化学企业协会。

鉴于国际和国内市场的需要经常而且稳定, 故比利时工厂的生产不断扩大, 1969—1970 年在 Тессендерлоо 运转了三个新炉子, 1971 年, 一个炉子的硫酸钾生产能力为 5 万吨/年。

1975 年 Франко-Бельгийской 集团工厂硫酸钾的生产能力每年约为 50 万吨。

全部工厂在同一炉子中制取硫酸钾。

西班牙用转化法生产硫酸钾, 所用氯化钾开采自 Каталоний 和 Наварре 钾矿床。

[1, 2, 4, 7, 20]

全部工厂采用 Манлейм 法, 有些工厂的生产量是比较小的。

近年来在西班牙硫酸钾的生产有增长的趋势。

日本的钾盐工业依赖于进口的氯化钾, 用 Мангейм, Клаймэкс 和 HICOO 法由

氯化钾生产 K_2SO_4 。^[1,2,7,21] 工厂生产标准和粒状的硫酸钾产品, 其中 K_2O 含量为 50~51.8%。

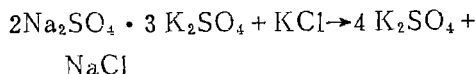
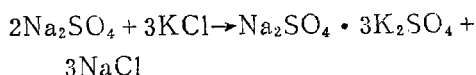
产品基本上为国内所消耗, 少量出口至南朝鲜和其他邻近国家。

1970年《Dah Kako》公司将硫酸钾生产能力为 5 万吨的新厂交付生产, 但是日本硫酸钾总产量没有增加, 因为一个时期在 Takef 的工厂曾经关闭。

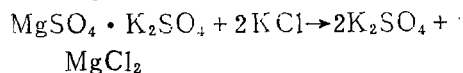
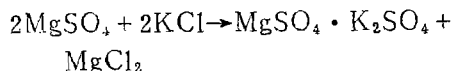
加拿大萨斯喀彻温科学研究院研究了利用本省原料制硫酸钾的可能性。而加工过程的工业化在相当大的程度上取决于副产品(盐酸)利用的可能性。最近能用于制取磷酸和氯气。

用 KCl 同 Na_2SO_4 和 $MgSO_4$ 混合物相互作用时, 分两个阶段制得 K_2SO_4 。^[20]

由 KCl 和 Na_2SO_4 分两阶段制取硫酸钾的方法, 按下式反应进行:



由 KCl 和 $MgSO_4$ 制取 K_2SO_4 可类似地按下式进行:



采用有机溶剂可以使流程简化, 例如, 在 85% 的甲醇存在下, 硫酸镁与氯化钾的相互作用, 可以保证得到纯度在 95% 以上的硫酸钾。

在 KCl 同 Na_2SO_4 和 $MgSO_4$ 的混合物相互作用来制取 K_2SO_4 时, 反应就比较复杂。在这种情况下, 同样可采用有机溶剂(甲醇、乙醇和异丙醇)。甲醇能最有效地分离固相, 而氯化物则留在溶液中。卤水中的镁钾比为 2:1。

加拿大钾盐公司进行由萨斯喀彻温科学研究院制订的, 由硫酸钠和氯化钾制取硫酸钾的试验性研究工作。

议订了生产能力为 90 吨/年硫酸钾的企

业建设。

参考文献

- [1] Phosph. & Potas., 1972, №60, p. 39.
 - [2] Phosph. & Potas., 1971, №52, p. 36.
 - [3] Phosph. & Potas., 1965, №5, p. 41.
 - [4] Phosph. & Potas. 1972, №56, p. 39.
 - [5] Phosph. & Potas. 1969, №43, p. 34, 39.
 - [6] Phosph. & Potas. 1971, №51, p. 42.
 - [7] Phosph. & Potas. 1967, №27, p. 30.
 - [8] Phosph. & Potas. 1964, №14, p. 35.
 - [9] Phosph. & Potas. 1971, №51, p. 42.
 - [10] Калийная промышленность С. Ш. А. Обзорная информация, Л., ВНИИГ. 1971,
 - [11] Е/МЖ, 1966, v.167, №9, p.273.
 - [12] Пат. США 3369867, 1968.
 - [13] Noyes R. Potash. Fertilizers. 1965.
 - [14] Пат США 3363404, 1972.
 - [15] Phosph. & Potas., 1969, p.40, 57.
 - [16] Min. Eng. 1968, №8, p.57.
 - [17] "Kali und Steinsalz", 1970, Bd, S. 289.
 - [18] Phosph. & Potas., 1967, №28, p. 35.
 - [19] Chem. Age India, 1967. №31, p. 42.
 - [20] CIM Bull., 1971, v. 64, №705, p. 66.
 - [21] Phosph. & Potas., 1967, №31, p.42.
 - [22] Калийная промышленность Франции. обзорная Информация. Л., ВНИИГ. 1971.
- 译自 «ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ»
1975, №7. p.68~71.