

利用不纯净十水芒硝与纯净氯化钾制取硫酸钾的研究

张树群 牛自得 王宗玉 李 臻 姚占力

(中国石油天然气总公司工程技术研究院 天津 300451)

摘要 本文通过相图分析,对利用不纯净十水芒硝与纯净氯化钾通过二步转化制取硫酸钾进行了物料配比计算,给出了最佳物料配比及十水芒硝中氯离子的最大含量,对实际生产有指导意义。

关键词 相图分析 不纯净十水芒硝 硫酸钾

1 前言

众所周知,芒硝在自然界中以两种形态存在,即无水芒硝和十水芒硝。近年来,国内外刊物刊登了不少用芒硝与氯化钾制取硫酸钾的文章,但多数文章都是关于无水芒硝与氯化钾制取硫酸钾的,对于十水芒硝与氯化钾制取硫酸钾的研究不多,作者对纯十水芒硝与氯化钾制取硫酸钾已进行过研究^[1],本文对不同含量氯离子的十水芒硝与纯净氯化钾制取硫酸钾的物料配比进行了计算,并按计算结果进行了试验,试验结果表明我们的计算结果是正确的。

2 理论分析与计算

十水芒硝与氯化钾制取硫酸钾的方法,可从 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} — H_2O 四元交互体系 25℃ 相图(见图 1)中分析得出三种工艺路线,这三种工艺及其理论物料配比我们在参考文献[1]已作过详细说明。本文对硫酸钾母液(以下简称母液 C)回头使用时二步转化制取硫酸钾这种工艺的实际物料配比进行配比计算,即计算含有一定量氯离子的十水芒硝与纯净氯化钾通过二步转化制取硫酸钾时的物料配比。

2.1 二段转化按理论计算配比进行反应时所产母液 C 全部回头的一段转化配比计算

不纯净十水芒硝与纯净氯化钾通过二步

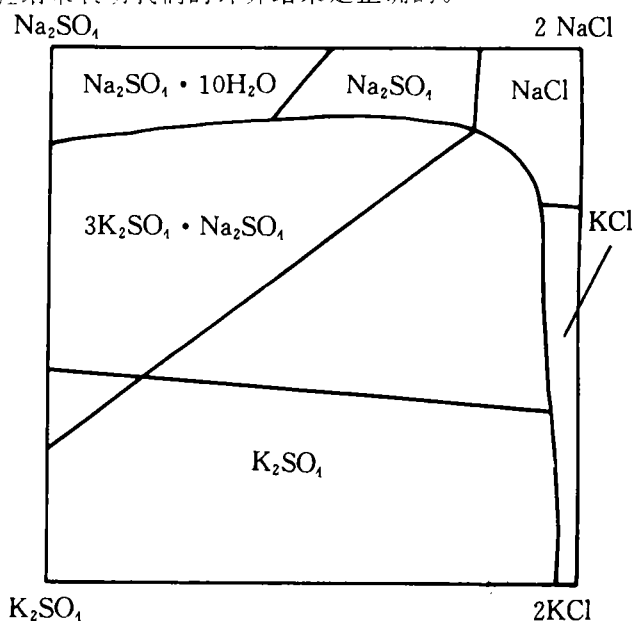
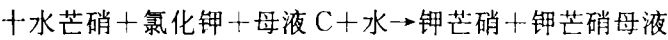


图 1 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} — H_2O 四元交互体系相图

(P 点为钾芒硝固相点)

转化制取硫酸钾工艺中,第二段转化是利用钾芒硝与纯净氯化钾、水制取硫酸钾,它们的物料配比与九水芒硝与纯净氯化钾制取硫酸钾的第二段转化相同,对此我们已进行过详细计算,计算结果为 100.02 克钾芒硝与 64.84 克纯净氯化钾、161.7 克水在 25℃ 反应生成 100 克硫酸钾和 226.50 克母液 C。所以我们要求的是第一段转化物料配比,即多少克十水芒硝与多少克纯净氯化钾和 226.50 克母液 C 反应生成 100.02 克钾芒硝和多少克钾芒硝母液,通过对纯净十水芒硝与纯净氯化钾反应制取硫酸钾的一段转化配比的分析计算,我们发现由于纯净十水芒硝带入过多的水,其一段转化后的母液平衡点,不在图 1 中的 A 点,而在 A' 点上。不纯净十水芒硝中主要含有氯化钠杂质,我们要求出不同氯离子含量的十水芒硝与纯净氯化钾转化制取硫酸钾的物料配比及钾芒硝母液的组成。我们有如下化学反应式:



设 X 克十水硝与 Y 克氯化钾及 226.50 克母液 C 及 W 克水反应生成 100.02 克钾芒硝及 V 克钾芒硝母液,再设十水硝中氯离子含量为 A%。

做如下平衡:

$$K^+: \quad Y/74.551+226.50\times1.3279/1000=3\times100.02/332.424+V\times0.7591/1000 \tag{1}$$

$$Na^+: X\left[\frac{2(100\%-1.6485A\%)}{322.194}+\frac{1.6485A\%}{58.443}\right]+226.50\frac{1.3279}{1000}=\frac{100.02}{332.424}+V\frac{4.3701}{1000} \tag{2}$$

$$SO_4^{2-}: \frac{X(100\%-A\%\times1.6485)}{322.194}+226.50\frac{0.1103}{1000}=\frac{100.02\times2}{332.424}+V\frac{0.5360}{1000} \tag{3}$$

$$\text{重量: } X+Y+226.50+W=100.02+V \tag{4}$$

分别将 A=0%、2%、5% 代入方程求解,其结果见表 2,从表 2 数据可以看出,当十水芒硝中含 Cl⁻ 为 2% 时,反应物带入过多的水,因而一段转化所产钾芒硝母液的组成点不在 A 点,而是 A' 点(见图 1),当十水硝含 Cl⁻ 为 5% 时,反应需加入水,才能得到纯净钾芒硝。利用表 2 中数据通过差减法可求出一段转化体系中不需加水时的物料配比,即十水芒硝在二段转化制取硫酸钾时,一段转化不再加水情况下的最大氯离子含量,计算结果见表 2,从表 2 数据可以看出,钾及硫酸根离子的收率(一、二段转化的离子总收率),随十水芒硝中氯离子升高先是提高后来又下降,当十水芒硝含氯离子为 4.44%,钾离子和硫酸根的收率达到最高值。

表 2 226.5 克母液 C 回头使用时不纯净十水芒硝与纯净氯化钾

通过二段转化制取硫酸钾物料配比

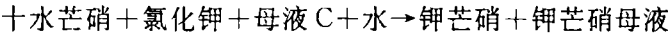
单位:克

十水芒硝中 氯离子含量	加入十 水芒硝	加 入 氯化钾	加 入 母 液 C	加入 水	产 出 钾芒硝	产出钾芒 硝母液	钾离子转化 收率(%)	硫酸根转化 收率(%)
0%	269.02	18.34	226.50	0.00	100.02	443.84	75.59	68.73
2%	276.18	17.61	226.50	0.00	100.02	450.61	76.07	69.15
5%	291.83	17.58	226.50	8.61	100.02	474.50	76.11	69.05
4.41%	285.88	16.65	226.50	0.00	100.02	459.01	76.71	69.78

2.2 二段转化时水过量 10% 所产母液 C 全部回头的一段转化配比计算

由于一段转化所得钾芒硝固体带入一部分氯化钠,致使二段转化按计算配比进行反应产出的硫配钾中氯离子含量较高,达不到国家农用硫酸钾的质量标准,因此二段转化中需要多加入 10% 的水来确保硫酸钾的质量,所以二段转化产生的母液 C 已不是 226.5 克而是 250 克左

右,这样回头参加一段转化的母液 C 也就变成了 250 克,一段转化中由于母液 C 的量增大,一段转化的物料配比也就发生变化,因此下面我们计算 250.00 克母液 C 与多少克不纯净十水芒硝和多少克纯净氯化钾反应生成 100.02 克钾芒硝和多少克钾芒硝母液,列化学反应方程式如下:



设 X 克十水硝与 Y 克氯化钾及 250.00 克母液 C 生成 100.02 克钾芒硝及 V 克钾芒硝母液,再设十水硝中氯离子含量为 A%,

对反应前后做离子平衡

$$\text{K}^+:\quad Y/74.551+250.00\times1.3279/1000=3\times100.02/332.424+V\times0.7591/1000\tag{1}$$

$$\text{Na}^+:X\left[\frac{2(100\%-1.6485A\%)}{322.194}+\frac{1.6485A\%}{58.443}\right]+226.50\frac{1.3279}{1000}=\frac{100.02}{332.424}+V\frac{4.3701}{1000}\tag{2}$$

$$\text{SO}_4^{2-}:\frac{X(100\%-A\%\times1.6485)}{322.194}+226.50\frac{0.1103}{1000}=\frac{100.02\times2}{332.424}+V\frac{0.5360}{1000}\tag{3}$$

$$\text{重量:}X+Y+250.00+W=100.02+V\tag{4}$$

将 A=0%、2%、5%、8%分别代入方程,求出十水芒硝含氯离子分别为 0%、2%、5%、8%,产出 100.02 克钾芒硝时一段转化的物料配比计算结果见表 3)。然后再利用表 3 中十水芒硝含氯 5%、8%所得物料量,通过差减法求出一段转化体系中不加水时的十水芒硝中氯离子的最大含量为 5.19%。计算结果仍列于表 3 中。

表 3 250.00 克母液 C 回头使用时不纯净十水芒硝与纯净氯化钾
通过二段转化制取硫酸钾物料配比单位:克

十水芒硝中 氯离子含量	加入十 水芒硝	加 入 氯化钾	加入 母 液 C	加入 水	产 出 钾芒硝	产出钾芒 硝母液	钾离子转化 收率(%)	硫酸根转化 收率(%)
0%	273.77	45.40	250.00	0.00	100.02	469.15	77.61	77.61
2%	281.63	44.69	250.00	0.00	100.02	476.03	78.12	78.12
5%	293.63	43.57	250.00	0.00	100.02	487.18	78.92	78.92
5.19%	294.58	43.54	250.00	0.00	100.02	488.10	78.94	78.94
8%	329.05	48.88	250.00	54.93	100.02	582.84	75.24	75.24

注:Gla———K₃Na(SO₄)₂

从表 3 中数据可以看出,同样,钾及硫酸根离子的收率随氯离子的变化有一个极大值。这说明利用不纯净十水芒硝制取硫酸钾时,十水芒硝的氯离子不必要要求很低,只要低于 5.19%即可。

3 试验部分

3.1 试验原料

(1)氯化钾:化学纯试剂,使用时用研钵研至 40 目左右。

(2)十水芒硝:用元明粉和水制得纯十水硝,再与不同量的化学纯氯化钠混合成不纯净十水芒硝。

(3)水:自来水

3.2 分析方法

(1)钾离子:四苯硼化钠—季胺盐容量法

(2)硫酸根:茜素红—S 容量法

(4) 钠离子:离子差减法

(1)一段转化:先用烧杯称取 250 克母液 C,在电炉上加热至 30℃左右,加入氯化钾,再逐步加入氯化钾,然后逐步加入不纯净十水芒硝,加完后,使物料温度保持在 25~30℃之间,搅拌 20—30 分钟,最后用滤布袋过滤,并用离心机甩干,对母液和固体分别进行取样分析。

(2)二段转化:先用玻璃烧杯称取一定量的水,在电炉加热至 30℃,加入氯化钾,再逐步加入钾芒硝,在 25~30℃下搅拌 20~30 分钟,最后用滤布袋过滤并用离心机甩干,甩干后的硫酸钾放入烘箱中在 100~105℃下烘 2~3 小时,对母液及甩干硫酸钾(称为湿硫酸钾)和烘干硫酸钾进行取样分析。

依照表 3 所计算出来的不纯净十水芒硝与纯净氯化钾反应制取硫酸钾的一段转化物料配比,我们进行了十水芒硝中含氯离子为 2% 和 5.19% 的全流程试验,试验结果见表 4、表 5。

工序	操作	物料名称	重量(g)	单耗	离子组成(%)			化合物组成(%)				
					K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	KCl	NaCl	Na ₂ SO ₄	GL _a	K ₂ O
一段转化 t=20分钟	投入(始温30℃)	十水硝	281	2.86		28.85	2.00		3.30	42.66		
		氯化钾	44	0.45	51.92		47.08	99.00				
	母液C	250	2.55	9.92	1.25	12.31	18.91	5.46	1.85			
	产出终温27℃	钾芒硝	105	1.07	32.25	55.40	0.75		1.24	3.81	91.40	
		母液A	470	4.79	3.02	5.03	12.16	5.76	15.53	7.44		
二段转化 t=20分钟	投入(始温31℃)	钾芒硝	105	1.07	32.25	55.40	0.75		1.24	3.81	91.40	
		氯化钾	66.7	0.68	51.92		47.08	99.00				
		水	187.4	1.91								
	产出终温26℃	湿硫酸钾	105	1.07	39.48	51.83	1.23					47.55
		母液C	254	2.59	10.10	1.15	12.07	19.26	4.80	1.70		
干燥	投入	湿硫酸钾	105	1.07	39.48	51.83	1.23					47.55
	产出	干硫酸钾	98.1	1.00	42.12	55.60	1.14					50.74
钾收率(%) 71.79 硫酸根收率(%) 67.38												

表 5 利用 Cl^- 为 5.19% 十水芒硝进行一、二段转化制取硫酸钾试验结果

工序	操作	物料名称	重量(g)	单耗	离子组成(%)			化合物组成(%)				
					K^+	SO_4^{2-}	Cl^-	KCl	NaCl	Na_2SO_4	Gla	K_2O
一段转化 $t=20$ 分钟	投入(始温 25℃)	十水硝	294	2.95		27.28	5.19		8.56	40.33		
		氯化钾	42.5	0.43	51.92		47.08	99.00				
		母液 C	250	2.51	10.10	1.15	12.07	19.26	4.80	1.70		
	产出(终温 26℃)	钾芒硝	108.5	1.09	30.12	53.93	1.46		2.41	6.79	83.43	
		母液 A	478	4.79	3.33	5.47	13.52	6.35	17.31	8.05		
二段转化 $t=20$ 分钟	投入(始温 30℃)	钾芒硝	108.5	1.09	30.12	53.93	1.46		2.41	6.79	87.83	
		氯化钾	70.9	0.71	51.92		47.08	99.00				
		水	193	1.94								
	产出(终温 25℃)	湿硫酸钾	104.7	1.05	39.64	52.57	1.03					47.75
		母液 C	267.6	2.69	10.11	1.22	12.41	19.28	5.34	1.80		
干燥	投入	湿硫酸钾	104.7	1.05	39.64	52.57	1.03					47.75
	产出	干硫酸钾	99.7	1.00	41.74	55.98	1.01					50.28
钾收率(%)70.52					硫酸根收率(%) 69.56							

从表 4、表 5 中的试验结果可以看出,由于一段转化所得钾芒硝不可能甩得不含母液,所以一段转化所得钾芒硝重量不是 100.02 克,而是比 100.02 克多。在二段转化时,我们按实际钾芒硝:氯化钾:水=100:65:178 进行转化试验,从试验结果来看它与理论计算的物料配比比较吻合。钾离子试验收率比计算值要低一点,是因为二段转化所产母液 C 多于 250 克。

结 论

- 1. 通过理论分析计算,给出了不同氯离子含量的不纯净十水芒硝与纯净氯化钾通过两次转化制取硫酸钾的最佳物料配比;
- 2. 通过物料配比对进行二步转化制取硫酸钾时钾的收率的计算看出,随着十水芒硝中含氯离子的增加钾及硫酸根离子的收率也提高,但当增加到一定量时,开始下降,这为利用盐田结晶生产出的十水芒硝或含硝卤水进行冷冻制取的十水芒硝与氯化钾通过二步转化制取硫酸钾提出十水芒硝所需的质量标准;
- 3. 通过试验室内试验可以看出我们给出的关于不纯净十水芒硝与纯净氯化钾通过二步转化制取硫酸钾的物料配比是正常的,它对实际生产有指导意义。

The Research of Production of Potassium Suphate made from Non-purified Mirabilite hydrate and Pure potassium sulphate

Zhang Shuqun Niu Zide wang Zongyu Li zhen Yao Zhanli
*(The Engineering and Technology Institute of National oil
and Nature gas Company, TianJin China)*

Abstract

Throughout phrase diagram analysis, this paper calculates material ingredients of non-purified mirabilite hydrate and purified potassium chloride both which, after two step transform, become potassium sulphate. appropriate material ingredients and maxim contents of chlorine anion were given here. The data above all will be helpful to potassium sulphate manufacture.

• **Keyword** Phrase diagram analysis Non-purified mirabilite hydrate Potassium sulphate