利用盐湖钾资源制取硫酸钾的工艺方法

张　洪
（中国科学院青海盐湖研究所，西宁 810008）

摘要　硫酸钾是比较重要的高质量钾肥品种，其生产方法比较多。本文对盐湖所开发的硫酸钾生产技术进行了介绍，简述了万吨规模的实际运行效果，并对其他硫酸钾生产技术进行了简介。

关键词　硫酸钾　光卤石　芒硝　氯化钾　工艺

1. 硫酸钾产品简介：

硫酸钾是基本的化工原料也是重要的钾肥品种。作为化工原料、主要用于钾盐制造、玻璃、化纤、医药、电焊条等工业部门。作为无氯钾肥，对烟草、水果蔬菜、甘蔗、甜菜、薯类、亚麻等经济作物的种植有着特殊的作用，不仅可以增加作物的产量，而且可以显著地提高产物的品质。硫酸钾具有钾和硫元素的双重肥效，特别适用于长期大量施用氮磷肥后造成土壤氮磷钾严重失衡，造成农田严重缺钾地区。因此，土壤在施用硫酸钾后，将会明显改善土壤状况，取得双重效果。我国需要硫酸钾量很多，而产量却很少，长期依赖进口，近年来进口硫酸钾达 50—60 万吨，市场广阔。利用盐湖钾资源和芒硝资源生产硫酸钾，可对缓解硫酸钾钾肥进口作贡献，对推动企业发展有重要意义。

青海省盐湖钾资源储量达 3.81 亿吨，占全国已探明钾资源储量的 98%，已探明芒硝资源储量 66.85 亿吨。利用盐湖钾资源和芒硝资源生产硫酸钾具有资源的绝对优势，是高品位氯化钾转化法生产硫酸钾无法竞争的，是解决我国硫酸钾产品自给唯一可靠的途径。

2. 中国科学院青海盐湖研究所的硫酸钾生产技术

2.1. 概述

“以盐田光卤石和天然无水芒硝制取硫酸钾技术”的新工艺，是利用盐湖资源中的初级原料光卤石和地区丰富的芒硝资源为原料，依据相图理论，设计开发的硫酸钾生产技术。关键技术取得了专利，是一条具有创造性的工艺，该方法的资源利用率高，产品质量好、成本低，非常适合于盐湖地区。

2.2. 该工艺的特点

2.2.1　工艺和产品质量双突破：该工艺通过万吨级生产线的考核，运行平稳，完全具备了大规模工业化的条件；产品质量完全达到农业部部颁标准优级品指标，实现了两个突破。

2.2.2　对原料要求低：该工艺对光卤石和芒硝都没有特殊的要求，原料品位适应面较宽，具

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cn

有“粗粮、细粮”均可，符合盐湖地区的实际生产情况。

2.2.3　工艺的总收率高：该工艺方法的 K^+ 和 SO_4^{2-} 的收率均可达到 65%左右，高于其它生产方法。

2.2.4　生产成本低：因为使用了盐湖地区的初级原料，使生产成本远远低于其他方法。

2.2.5　工艺易于控制：工艺条件范围较宽，易于生产控制。

2.2.6　采用的工艺设备难度小：设备在国内基本上是化工通用设备，易于解决。

2.2.7　易于实现自动化控制：通过工艺考核，该工艺路线易于实现自动化操作，提高生产效率。

2.3　工艺流程方框图

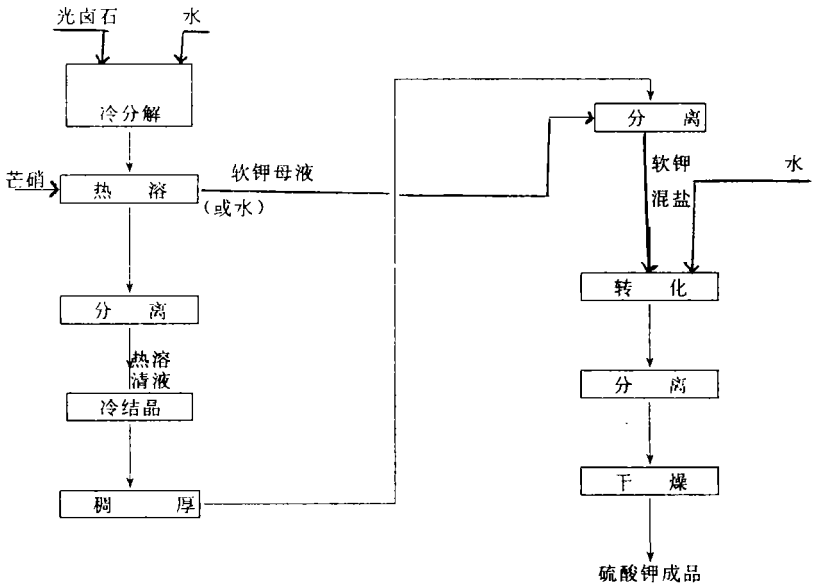

图 1. 光卤石与芒硝制取硫酸钾工艺流程图

2.4　原材料及动力消耗

表 1　原材料及动力消耗表（吨/吨硫酸钾）

序号	项目	单位	消耗量	备注
1	光卤石（17%KCl）	吨	7.30	自产
2	芒硝（90%Na_2SO_4）	吨	1.40	外购
3	蒸汽	吨	3.60	
4	电	kWh	400	
5	水	吨	3.50	
6	包装袋	条	20	

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cn

2.5　光卤石法及氯化钾转化法的制造成本

表 2　技术经济指标比较表

项　　目	单　位	氯化钾法	光卤石法
氯化钾(95%)	吨	0.95	
光卤石(17%)	吨		7.30
Na_2SO_4(95%)	吨	0.91	
Na_2SO_4(90%)	吨		1.40
蒸汽	吨	6.0	3.60
电	kWh	300	500
K^+ 收率	%	90	65
SO_4^{2-} 收率	%	90	65
制造成本	元/吨	1810	1200

2.6　工艺存在的问题

2.6.1　冷结晶设备：该设备的问题是结晶效率和内壁结盐。通过设备的研究及选型，已有较合适的设备类型，结盐问题也有较大的改善；在盐化工生产中，所涉及到的结晶器均有结盐现象存在，只是轻重不同而已；一般的结晶周期在 4－6 周，对设备内进行一次清洗；该工艺的结晶周期是 4 周左右，因此，是可以满足生产要求的。

2.6.2　电耗：电耗在成本中占据了 12%－14%的分额，因此降低电耗可以进一步降低生产成本，增加效益。

2.6.3　废盐的再加工利用：目前湖区对 NaCl 处理的普遍做法是堆放处理，但是随着技术的进步，进一步加工排出的 NaCl 也是该工艺工作的重点。

3. 其它硫酸钾生产方法概述

硫酸钾的方法主要有三大类，即氯化钾转化法、盐湖卤水直接加工法、用光卤石转化法，下面简要进行介绍：

3.1. 氯化钾转化法：

该法主要是把氯化钾与硫酸或其他硫酸盐进行转化反应制取硫酸钾，其基本反应见表 3。

表 3　转化法生产硫酸钾的基本反应

硫酸盐原料	基　本　反　应　式	副产物	副产物理论量(吨/吨 K_2SO_4)
H_2SO_4	$2KCl+H_2SO_4=K_2SO_4+2HCl$	HCl	0.415
Na_2SO	$2KCl+Na_2SO4=K_2SO_4+2NaCl$	NaCl	0.671
$(NH_4)_2SO_4$	$2KCl+(NH_4)_2SO_4=K_2SO_4+2NH_4Cl$	NH_4Cl	0.614
$MgSO_4$	$2KCl+MgSO_4=K_2SO_4+MgCl_2$	$MgCl_2$	0.546
$CaSO_4$	$2KCl+CaSO_4=K_2SO_4+CaCl_2$	$CaCl_2$	0.637

氯化钾转化法研究的工艺方案很多，而真正用于生产的却很少，已实现工业化生产的方法主要有：

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cn

3.1.1 曼海姆法：

该法是氯化钾与硫酸在高温下直接转化为硫酸钾和氯化氢，氯化氢经水吸收可制取浓度31%的盐酸。在国外已有十万吨级工厂，由于受到反应炉容积限制，单炉产量一般为年产1—1.5万吨，国内从日本或台湾引进的硫酸转化法已建成几家工厂，并封青上公司建设了两套年产1万吨的生产线，已投入生产，副产盐酸利用来生产氯磺酸。

该法的缺点是反应温度高，一般在550—600℃，产生氯化氢具有强腐蚀性，能耗高。对原料氯化钾质量要求高，主要使用进口氯化钾，否则产品质量差，特别是副产盐酸需要配套再利用，每1吨硫酸钾副产浓度31%盐酸1.4吨，数量较大，难以利用。

3.1.2 缔置法和萃取法

为了解决硫酸高温转化法腐蚀性强、能耗高的缺点，国内外对硫酸转化法进行了改良研究，比较成功的有缔置法和萃取法。使反应温度可以降低在100℃以下，需要加入缔合剂或萃取剂后再进行反萃取获得硫酸钾，该两种方法在国内已开始进行万吨级试验生产，效果尚待生产实践证明。该方法同样存在对原料氯化钾质量要求高，只能在硫酸过剩而盐酸紧俏的地区采用，另外，设备的防腐也是困扰该法的最大难题。

3.1.3 氯化钾与芒硝转化法

该种转化法是国内外研究最多的工艺路线。在俄罗斯和加拿大都有大规模的生产装置，工艺技术比较成熟；俄罗斯和加拿大的氯化钾原料都非常便宜，成本仅有10—20美元/吨，而在国内，氯化钾最低也在约1000/吨。国内用该种方法进行试验生产的某厂，目前，据称具有年产6万吨的生产规模，其生产效果尚待实践证明。其他企业仅有几千吨的生产规模。

该种工艺方法 K^+ 和 SO_4^{2-} 的收率比较低，采用加热蒸发法提高 K^+ 和 SO_4^{2-} 的收率，该方法对两种原料质量要求都比较高，俄罗斯的工艺方法要求氯化钾和无水芒硝纯度都要达到95%以上，否则产品质量不佳，只有在能够价廉方便供应这两种原料的条件下，才可采用此工艺。

3.1.4 氯化钾与硫酸铵转化法

该种工艺方法是用硫酸铵与氯化钾进行转化产生硫酸钾和氯化铵，在国内已有万吨级规模的生产线。该方法不能得到纯度高的硫酸钾，只能制得硫酸钾铵，含硫酸钾约85%，反应温度为70℃左右，腐蚀严重，更由于受到原料硫酸铵来源的限制，使之不可能成为生产硫酸钾的主要方法。

3.1.5 氯化钾与硫酸镁转化法

国家海洋局下属其研究所，利用海水制盐苦卤综合利用过程中产出的硫酸镁和氯化钠混合盐与氯化钾反应首先制得软钾镁矾和氯化钠混合物，用浮选法浮选软钾镁矾后再与氯化钾二次转化制得硫酸钾。该种方法 K^+ 和 SO_4^{2-} 收率都比较低，特别是需要使用高质量进口氯化钾和水蒸发量太大，增加了产品成本。

青海钾肥厂用无水芒硝与饱和氯化镁卤水反应，得到的溶液与氯化钾转化得到含氯化钠较低的软钾镁矾后再与氯化钾分解转化而获得硫酸钾，用该法已建成年产1万吨硫酸钾的工业性试验厂，在1996年下半年放弃该法采用了中科院青海盐湖研究所“用盐田光卤石和无水芒硝制取硫酸钾”的工艺方法。

3.1.6 氯化钾与石膏的转化法

在水溶液中当石膏与氯化钾接触时将析出钾石膏（$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$）和五一盐（$K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$）。如果在体系中加入氨，即可降低所有这些盐类的溶解度，其中硫酸

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cn

钾的溶解度降低的最为急剧，当氨浓度达到35%时，硫酸钾是该体系中溶解度最低的盐。以色列矿业公司(IMI)利用该性质，将氯化钾和石膏按化学计量于－5℃时在40%氨溶液中进行反应。反应时间为几小时并得到85%左右的转化率。反应完成后将硫酸钾过滤分离，在－5℃时用氨溶液洗涤，然后干燥。用蒸馏法从母液中回收氨，并与干燥阶段的氨蒸气一起回收再循环使用，产品纯度很大程度上取决于所使用的石膏的纯度。该法只进行过中试，目前世界上还没有生产厂。

3.2　硫酸盐型盐湖卤水加工制取硫酸钾

该种方法是以硫酸盐型富含钾盐的盐湖卤水为原料，通过盐田日晒加上人工控制使在钾盐析出阶段获得以钾盐镁矾或软钾镁矾为主要矿物钾混盐，再经过车间加工制取硫酸钾产品。

美国大盐湖矿物化学公司，以大盐湖卤水为原料，在盐田中获得钾盐镁矾，在车间内进一步转化制取硫酸钾，年产量已达20万吨，预计近年内要扩大产量至35－36万吨。中国科学院青海盐湖研究所，青海地矿局中心实验室分别在大柴旦盐湖和昆特依盐湖完成了在盐田内制取软钾镁矾为主的钾混盐的试验工作，由于该两湖尚未大规模开发，故没有进入工业化阶段。

3.3　光卤石与天然无水芒硝转化法制取硫酸钾

该方法是中国科学院青海盐湖研究所取得的新工艺成果，方法的实质和关键技术是利用溶液相化学，通过热溶冷结晶过程获得高质量的、具有一定比例的软钾镁矾与氯化钾的混合物，该混合物经转化法制取硫酸钾。本工艺特点是对原料无严格要求，产品质量高且稳定，钾和硫酸根的收率高，生产成本低，采用普通化工设备和材质就可满足工艺要求，基本无环境污染。

4.　工艺方法比较

以光卤石和氯化钾为原料与无水芒硝转化法制取硫酸钾的主要消耗定额及技术经济指标比较见2.5节和2.6节中的表1和表2。

从表1和表2可以看出，氯化钾加芒硝法和光卤石加芒硝法，钾和硫酸根收率前者可达到90%，后者可达到65，但其收率分别是以氯化钾和光卤石为基础计算的，而光卤石加工成氯化钾的收率在50%左右，因此氯化钾方法中钾的总利用率只有45%左右；光卤石加芒硝法钾收率是以光卤石为基准计算的。因此光卤石方法钾的利用率较高，且生产成本较低，但该方法只宜在盐湖地区使用。

附表　生产方法比较

项　　目	氯　化　钾　法	光卤石法
原料质量	要求高(双95%)	适应面宽
技术成熟性	高且需要进口	国内具有
生产成本	偏高	适宜
经济效益	偏低	适宜

注：1. 二法能耗基本上比较接近。

2. 二法产品质量均能达到合格产品，但是，氯化钾法工艺难度较大。

3. 设备国内均能解决。

5　光卤石与芒硝转化法制取硫酸钾工艺的先进性和成熟的程度

中国科学院青海盐湖所为了解决盐湖钾资源制取硫酸钾这一重大课题，采用多种工艺

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cn

路线进行长期潜心研究取得的达到国际先进水平的科研成果，由于具有新颖性、创造性和实用性，核心技术获得了国家专利权。年产150吨硫酸钾的中间试验取得良好效果，1992年9月青海省科委主持召开了鉴定会，省领导非常重视，专家们给予了高度评价。此后，格尔木盐化工业有限公司、格尔木农场、青海盐湖集团科技开发公司与盐湖所签定了技术转让合同，完成了三个厂的初步设计和施工图设计，格尔木盐化工业有限公司在1997年10月份已完成年产1万吨硫酸钾的工业性试验，产量达到设计能力的75%左右，将为建大规模生产线提供依据。

参 考 文 献

〔1〕陈大福等，中国科学院青海盐湖研究所，“青海省锡铁山矿务局年产2万吨硫酸钾可行性研究报告”，1997年11月.

〔2〕吴景泉等，中国科学院青海盐湖研究所，“用盐田光卤石和天然无水芒硝转化法制取硫酸钾中间试验研究工作报告”，1992年8月.

〔3〕张树群等，海湖盐与化工，1997，5，12－16.

〔4〕H. Scherzberg，Phosphorus & Potassium，1992，No. 178，20－26.

〔5〕刘绍俊，海湖盐与化工，1995，2，20－27.

〔6〕李宝存，海湖盐与化工，1995，5，8－12.

〔7〕彭昌军等，湖北化工，1995，1，15－18.

〔8〕陆建刚，上海化工，Vol. 19，No. 3，40－45.

The Technological Process of Potassium Sulfate was Producted by Utitizing Potassium Resources in Salt Lake

Zhanghong

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining* 810008)

Abstract

The potassium sulfate is an important fertilizer. There are many manners about the product's process. This paper introduced a process of potassium sulfate of the institute of salt lakes, described success of the process at ten thousand tonnes scales , showed other processes about potassium sulfate production manner.

Keyword potassium sulfate，carnallite，natrium sulfate，potassium chloride，process.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cn