硫酸镁与氯化钾制取硫酸钾工艺的试验研究*

王石军
(青海钾肥二期筹建处,格尔木,816000)
陈 祥
(青海盐湖集团有限公司科研所,格尔木,816000)

摘要 应用相图理论,描述了"水氯镁石与废硫酸生产盐酸"工艺中的副产品硫酸镁与氯化钾制取硫酸钾工艺的试验数据与结果。其特点是循环综合利用察尔汉盐湖钾盐生产中的副产品,无工业三废,原料成本低,经济效益好,具有较高的推广应用价值。

关键词 硫酸镁 氯化钾 硫酸钾 工艺

1 前言

硫酸钾是一种喜钾忌氯作物的专用肥料,特别适合于烟草、甘蔗、甜菜等种值业。目前我国硫酸钾年需求量达到120万吨,年产量不足10万吨,主要依靠进口,因此国内硫酸钾市场将长期供不应求。

我国察尔汉盐湖拥有全国97%的钾盐资源,它是我国唯一的大型钾盐生产基地。1996年,我们完成了用废硫酸与水氯镁石制取工业盐酸的试验。该工艺副产品为一水硫酸镁,如果将其回收作为生产硫酸钾的原料使用不但省去了车间生产中先加水氯镁石与芒硝反应制取硫酸镁这一步,减少了设备与流程,而且又节省了原料水氯镁石与芒硝的采矿费及运输费,由此其经济效益是显而易见的,具有很大的优势。

但是,在盐酸制取时我们加入了过量的水氯镁石,使副产品一水硫酸镁中混有部分氯化镁,如果将其直接作为生产硫酸钾的原料,是否合适?氯化镁的存在究竟影响不影响硫酸钾的正常生产?对这种情况我们没有进行确定试验。因此我们首先对硫酸镁进行提纯,使其全部转化为七水硫酸镁,再进行与氯化钾反应制取硫酸钾的试验。试验表明,技术可行、收率较高、消耗少,副产品老卤又可进入盐田晒制水氯镁石,供生产盐酸使用,经济效益好,具有较高推广应用价值。

* 本文系盐酸项目中副产品硫酸镁的回收利用。参加整个试验人员还有赵德元、陈新杰、王晓军、吴冰沁等。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

2 硫酸镁的回收提纯试验

2.1 提纯方法选择

废硫酸与水氯镁石法制得盐酸后产品为一水硫酸镁及氯化镁的饱和液，其分离方法有如下两种：

一是反应完毕后将余料立即排出送入内衬 80 目以下滤布的离心机内进行分离，即可得一水硫酸镁固体及含氯化镁的母液。

二是将余料用适量淡水排出送入冷却结晶器中析出七水硫酸镁后进行分离。

方案一有许多缺点：一是余料必须及时排出，否则一水硫酸镁随放置时间延长而逐渐变成硬块，不利于排料；二是该余料温度较高，约在 100℃左右，此时也不宜使用设备来分离；三是排料最后若不加淡水冲洗，则会有少量余料残留在反应器内而排不干净。

因此选择方案二比较理想。因为一水硫酸镁在常温下与水能转化成针状大颗粒的七水硫酸镁，而氯化镁仍残留在液相中，因此二者分离容易。分离的硫酸镁固体可作为原料生产硫酸钾，而母液晒制水氯镁石。

2.2 试验步骤

将制取盐酸后的余料用适量淡水冲稀，排入地槽用泵送到冷却结晶器内，用 0℃左右的冷冻盐水进行冷却；等余料温度下降到 5℃左右大量析出硫酸镁后，连同母液排入贮槽，然后送到已启动的内衬 60 目滤布的离心机内，进行分离约 5 分钟，硫酸镁晶体被截，取出作为生产硫酸钾的原料。母液滤出，排入盐田晒制水氯镁石。

2.3 实验数据

余料成份如表 1(以 45%硫酸与过量水氯镁石反应为例)：

表 1 废硫酸与水氯镁石法制取盐酸余料组成表(wt%)

项目	$MgSO_4 \cdot H_2O$	$MgCl_2$	杂质(以 NaCl 计)	HCl	H_2O
余料	46.47	20.38	1.40	0.15	31.60

在余料中加入适量水后，一水硫酸镁在常温下能结合水份变成针状七水硫酸镁晶体。

加水量＝余料量×〔0.524×$MgSO_4$%＋(1.2277×$MgCl_2$%＋NaCl%)×2.76－H_2O%〕

以上述余料为例，设余料量为 100kg，则

加水量＝100×〔0.524×40.43%＋(1.2277×20.38%＋1.40%)×2.76－31.60%〕

＝62.605kg

七水硫酸镁的结晶温度范围为 1.8～48℃，冷却温度越低，析出率越大。不同温度下七水硫酸镁析出量、析出率见表 2。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

表 2　不同温度下七水硫酸镁的析出量与析出率

冷却温度(℃)	48	40	30	25	20	10	1.8
析出量(g)	0	9.7	20.17	28.14	30.05	37.26	42.92
析出率(%)	0	14.35	29.85	41.64	44.46	55.13	63.49

10℃～20℃时，硫酸镁在水中溶解度比氯化镁、氯化钠小，故加水时氯化镁、氯化钠可以全部被溶解，而硫酸镁除少量溶解外大部分余留于固相，固液分离之后则得到较纯的七水硫酸镁。

上述经冷冻大量析出七水硫酸镁后的母液，其晒制出的水氯镁石矿中还含有前面未析完全的硫酸镁固体，故可用淡水稍作冲涮后，使水氯镁石又全部进入母液中，余留为硫酸镁固体，母液仍打入晒池晒水氯镁石。

以析出 50%硫酸镁后的母液晒制出的矿样为例，其组成及用淡水冲后的矿组成见表 3 所示：

表 3　母液晒制出的矿样组成(wt%)

名　称	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	HCl
晒　矿	10.56	13.50	23.47	38.67	60.16	0.2
一次不冲洗	9.96	1.40	37.36	4.01	96.12	/

2.4　结论

余料加适量水后再冷却，5℃以下可析出大量硫酸镁晶体；未析完全的晒矿用淡水稍作冲涮后又能获得含少量氯化镁的硫酸镁固体；分离过程中再喷洒淡水即可得到精制硫酸镁；整个流程中硫酸镁总回收率可达 93%以上。

3　硫酸镁与氯化钾制取硫酸钾试验

3.1　工艺概述

经分离后制取的副产品硫酸镁的纯度较高，含氯化镁及其它杂质量较少。以其作为原料来生产硫酸钾，在国内有多家单位进行过研究，但由于各种原因，投入生产较少；国外的美国大盐湖地区早已规模化，生产工艺成熟，年产量达 15～20 万吨，产品硫酸钾含量达 98%以上。

3.2　理论依据

本法生产硫酸钾是利用 Mg^{2+}、K^+、/SO_4^{2-}、Cl^-－H_2O 四元交互水盐体系相图作为理论依据制定其工艺条件的。利用相图，先将氯化钾与硫酸镁配料在常温下生成软钾镁矾，再将软钾镁矾与氯化钾相混合，转化为硫酸钾。硫酸钾母液可以循环使用，作为第一步软钾镁矾的原料。其工艺必须采用二段转化法，如果采用一段转化，则钾转化率只有 45.2%，而用软钾镁矾与氯化钾转化时，则钾收率可达 67%以上。反应式表示如下：

$$2KCl + 2MgSO_4 \cdot 7H_2O + nH_2O \longrightarrow K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O + MgCl_2 + (n+8)H_2O$$

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.ne

$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O + 2KCl \longrightarrow 2K_2SO_4 + MgCl_2 + 6H_2O$

第一步转化反应得到软钾镁矾。钾的回收率达82%，其母液经蒸发浓缩析出钾盐镁矾后，仍进入循环制取软钾镁矾。

第二步转化反应得到硫酸钾，钾的回收率达67%。母液中含较多氯化钾可用来和硫酸镁转化反应，制取软钾镁矾。

3.3 实验数据与结果

原料来源均系就地产品或副产品。七水硫酸镁为"废硫酸与水氯镁石制取盐酸"副产品，氯化钾为青海盐湖工业集团有限公司主导产品。

实验方法及工艺流程见图1：

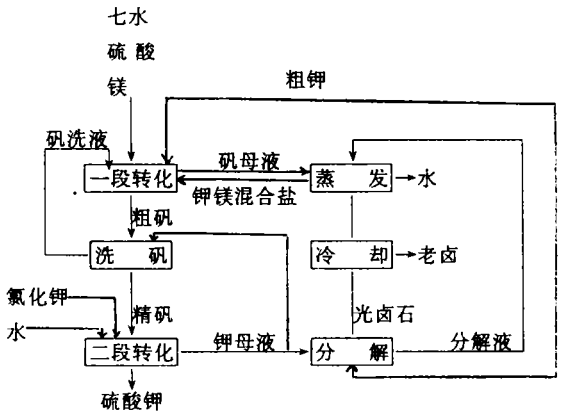

图1　工艺流程图

3.4 实验结果

试验数据见表4。根据表4试验数据作出的本工艺物料平衡周转量见表5。

关于钾收率和硫酸根收率：根据表4中试验数据分别得出本试验的K^+、SO_4^{2+}收率。

K^+收率(%)=(硫酸钾量×硫酸钾中钾离子含量%)÷(原料氯化钾量×氯化钾中钾离子含量%)×100%=(204×41.60%)÷(180×50.36)×100=93.62%；

SO_4^{2-}收率(%)=(硫酸钾量×硫酸钾中硫酸根离子含量%)÷(原料七水硫酸镁量×七水硫酸镁中硫酸根离子含量%)×100%=(204×53.36%)÷(320×39.32)×100%=86.51%。

4 分析与结论

(1)试验表明：通过回收"废硫酸与水氯镁石法制取盐酸"中的副产品硫酸镁与氯化钾反应制取硫酸钾工艺路线在技术上是可行的；而且K^+收率为93.62%，SO_4^{2-}收率为86.51%，达到较高水平。

(2)本工艺所产粗钾与钾镁混合盐均循环使用，从而降低了七水硫酸镁与氯化钾制取硫酸钾工艺的原料消耗，所付产的老卤又可以排入盐田晒制水氯镁石作为盐酸生产的原料。

(3)由于察尔汉盐湖地理位置偏僻，离内地钾肥应用省份比较远，运输费用高，因此利用本工艺生产硫酸钾，减少了运输量与费用，同时提高了钾盐产品的附加值和市场竞争力。

(4)本工艺路线不但没有"三废"排放，而且消耗了钾肥生产的大量副产品，循环使用，减少

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.ne

了察尔汉盐湖提钾过程中的“排废”费用，加之本身经济效益好，因此具有较高的推广应用价值和广阔的前景。

表 4　原料、成品及中间产物量与成分

转化阶段		物料名称	数量(g)	化学成分(%)				
				KCl	$MgCl_2$	NaCl	$MgSO_4$	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$
一段转化	投入	七水硫酸镁	320				48.24	$Na_2SO_4$1.22
		粗钾	65	92.51	0.26	1.54	0.68	
		钾镁混合盐	165	19.97	9.50		35.47	
		矾洗液	725	15.02	4.53	0.14	6.01	
	产出	粗矾	440	1.48	3.94			79.79
		矾母液	835	6.90	13.07	0.30	6.44	
洗矾	投入	粗矾	440	1.48	3.94			79.79
		钾母液	670	15.37	2.97	1.59	6.54	
	产出	精矾	385		1.81			83.39
		矾洗液	725	15.18	5.32	0.30	5.22	
二段转化	投入	精矾	385		1.81			83.39
		水	550					
		氯化钾	180	96.02		3.18		
	产出	湿硫酸钾	212					
		钾母液	903	15.94	4.81	0.74	4.42	
干燥	投入	湿硫酸钾	212					
	产出	干硫酸钾	204			Cl^-1.26		K_2O50.12
		水	8.0					
蒸发	投入	矾母液	835	6.90	13.07	0.30	6.44	
		分解液	378	4.71	19.43	2.29	4.21	
	产出	钾镁混合盐	165	19.97	9.50		35.47	
		澄清液	558	7.61	29.91	2.15	2.00	
		水	490					
冷却	投入	澄清液	558	7.61	29.91	2.15	2.00	
	产出	光卤石	210	19.43	29.87	3.78		
		老卤	348	0.48	29.94	1.16	3.21	
分解	投入	光卤石	210	19.43	29.87	3.78		
		钾母液	233	15.94	4.81	0.74	4.42	
	产出	粗钾	65	92.51	0.76	1.54	0.68	
		分解液	378	4.92	19.73	1.60	3.89	

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

表 5　物料平稳计算结果表

项目	物料名称	物料量(t)	化学成分(%)				质量(%)
			K^+	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	
投入	七水硫酸镁	1.57		9.74	39.32		$MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 98.77
	氯化钾	0.88	50.36			47.59	KCl 96.02
	水	2.70					
产出	老卤	1.71	0.25	8.29	2.56	23.23	$MgCl_2$ 29.94
	硫酸钾	1.00	41.60	0.60	51.36	0.80	K_2O 50.12
	干燥失水	0.03					
	蒸发失水	2.40					

参 考 文 献

〔1〕吴国菊，李福德，海湖盐与化工，26(2)，10～12.

〔2〕盐化工工艺，轻工业出版社.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

Experimental Study of Potassium Sulfate Production From Magnesium Sulfate and Potassium Chloride

Wang Shijun
(*Preparation and Construction Office of Qinghai Potash Fertilizer Second Phase Project, Germu*, 816000)
Chen Xiang
(*Science and Research Institute of Qinghai Salt Lake Industry Group Company Ltd, Germu*, 816000)

Abstract

Based on the phase diagram theory, This paper describes the experimental data and result of potassium sulfate production process from magnesium sulfate and potassium chloride. It is a circulative and comprehensive utilization of product in potassium—salt producing in Chaerhan salt lake and will be little in cost, high in benefit.

Keywords Magnesium sulfate, Potassium chloride, Potassium sulfate, Process.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne