

溶剂萃取法制取晶球状硫酸钾

李丽娟 李纪泽

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 西安 710043)

摘要 提出了溶剂萃取法制取晶球状硫酸钾产品的新工艺。从理论上研究了硫酸钾晶体从溶液中析出的推动力、析出浓度和溶液的过饱和度。并在年产 500 吨规模中间试验基础上, 研究了盐析和溶剂萃取水形成过饱和状态的机理。

关键词 硫酸钾 萃取 过饱和度 结晶

目前, 国际市场上的硫酸钾 80% 以上都是细微的粉末产品, 粒径较大的颗粒状硫酸钾颇受青睐。其中球状的硫酸钾晶体, 因为它比其他形状具有结构紧密、纯度高($K_2SO_4 \geq 99.5\%$ 、氯含量 $< 0.01\%$)、比表面积小、母液粘附量低、含水量少、便于固液分离等特性, 所以在工业上被公认为是最优越的结晶形状^[1]。因此, 研究以氯化钾和硫酸为原料, 用复合萃取剂萃取生产晶球状硫酸钾产品, 对开拓无需成型和干燥过程生产晶体硫酸钾的新工艺具有现实意义。

本文在小试验、模型试验和年产 500 吨规模的中间试验基础上, 针对中间试验萃取过程中产生大量的晶球状硫酸钾产品(其晶球粒度在 0.3—4mm, 最大达 5mm)和萃取搅拌混合萃取槽内壁有结垢现象等问题, 对溶剂萃取法制取晶球状硫酸钾产品的工艺从理论上进行了分析, 并根据大量试验数据研究了盐析和溶剂水形成饱和状态的机理。

1 硫酸钾晶球形成的理论分析

1.1 硫酸钾晶球形成的机理

硫酸钾的球状晶体(下称晶球), 实质上是多个斜方晶系的微小晶体在特定的结晶环境中, 聚结长大而形成的。要造成硫酸钾晶球形成的有利环境, 必须考虑晶核形成速率, 结晶生长速率、晶浆密度、硫酸钾溶液的过饱和度、硫酸钾单晶的碰撞速率等相关因素。

1.2 硫酸钾晶体从溶液中析出的推动力

在诸多盐类的溶液中, 它们各自的结晶析出, 都是以过饱和度为推动力的。无论是晶核的形成还是晶体的生长, 其总体效应都是过饱和度的函数^[2]。

通常晶核的形成速率可以用下式表达:

$$J = \frac{dN^0}{dt} = K_n \Delta C_{sx}^m \quad (1)$$

式中:J——晶核形成速率;

K——总传质系数;

θ ——时间;

N° ——单位容积的晶核数目;

m——晶核形成动力学的反应级数;

n——结晶动力学反应级数;

ΔC_{sx} 允许使用的最大浓差过饱和度。

工业上晶体的生长与很多因素有关,按词序排列是:过饱和度和粒度、物质移动的扩散过程。最常见的数学表达式是:

$$R_G = K_G \Delta C_n \quad (2)$$

式中: R_G ——结晶生长速率;

K_G ——总传质系数;

ΔC ——浓差推动力,或过饱和度;

n——结晶动力学反应级数。

式(2)没有考虑结晶的表面积、粒度、溶液与结晶的流速等因素。

由(1)和(2)式可以明显地看出,晶核形成速率和晶体生长速率与溶液的过饱和度成正比,过饱和度越大,其速率越高。

硫酸钾晶体从其溶液中结晶出来的推动力,与其它结晶物一样,也是溶液的过饱和度^[3]。

按照 Miers, Mccabe 等学者的观点,盐类在“介稳结晶区”,有二个过饱和结晶线。第一过饱和和溶解度曲线,它是与平衡饱和溶解度曲线近似平行,是过饱和度较低的溶解度曲线。另一条是过饱和度较高的曲线,称为第二过饱和和溶解度曲线,如图。第一过饱和和溶解度曲线与平衡溶解度曲线之间很窄的区域称之为第一过饱和区(介稳区),这是工业结晶设计和操作极其重要的区域,也是工业设计的关键区域^[4]。

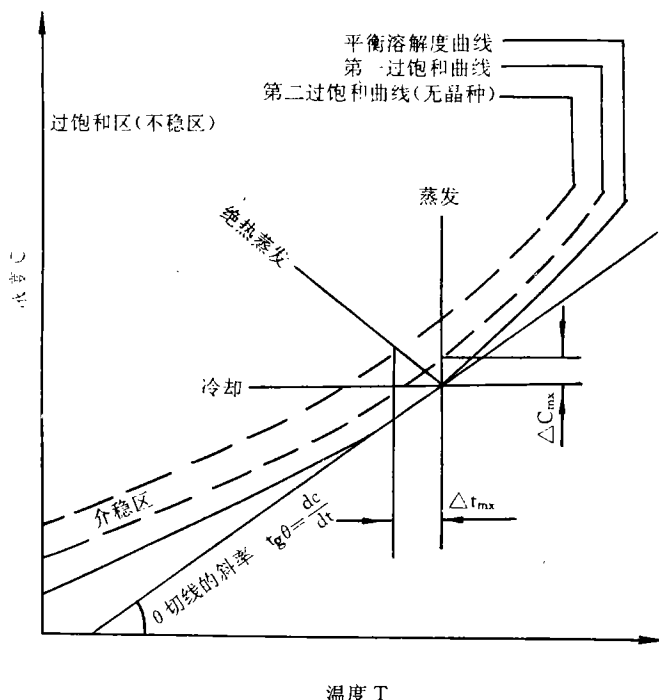


图1 介稳区内 Δt_{mx} 与 ΔC_{mx}

中,过饱和度必须精确地控制在介稳结晶区,以免造成成核速率过快,晶核浓度过高,结晶粒度过细。这也是能从根本上消除或减缓晶体结垢现象的最有力措施。

1.3 硫酸钾晶体的析出浓度

在稳定状态下,欲使硫酸钾从其溶液中结晶出来,必须使其浓度达到饱和。硫酸钾溶液的饱和浓度,在不同的温度下各不相同,一般而言是随着温度的提高而增大。但它随温度的变化不象 KNO_3 , KCl , KHSO_4 等温度效应敏感的钾盐那么明显。在 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 体系中,硫酸钾溶液在不同温度条件下的饱和溶解度列于表 1^[5]。

表 1 硫酸钾溶液在不同温度条件下的饱和溶解度

温度(℃)	20	30	40	50	60	70
溶解度(g/100g)	11.20	12.76	14.83	16.62	17.70	19.84

为了使硫酸钾从溶液中结晶出来,可以采用多种途径使硫酸钾达到平衡饱和浓度,如去水、冷却、盐析(加入特性组分)^[6]等。在大多数情况下,是将含有硫酸钾的水溶液,用去水的方法来实现硫酸钾从溶液中结晶析出。在工业生产中通常采用真空蒸发的方法,使溶液达到过饱和状态,硫酸钾则呈晶态从溶液中结晶出来。这时硫酸钾结晶是处于“介稳结晶区”。在这样的过饱和和介稳结晶区内,硫酸钾的成核速率和结晶生长速率,与在平衡饱和状态下的成核速率和生长速率,是有很大差别的。

1.4 硫酸钾溶液的水盐体系

硫酸钾晶体析出的溶液体系,在液—液—固三相萃取工艺中的水相是属于 $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}\text{—H}_2\text{O}$ 的平衡溶液体系。可是在萃取搅拌瞬间则为 K^+ , $\text{H}^+//\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , $\text{HSO}_4^- \text{—H}_2\text{O}$ 五元交互体系,对于进入萃取搅拌槽的 K_2SO_4 母液也是一样的,只不过其 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{HSO}_4^-]$ 含量较高而已,二者对硫酸钾却都是平衡饱和母液。

2 萃取法制取晶球硫酸钾

2.1 过饱和度与结晶的关系

用溶剂萃取法制取晶球状硫酸钾,从提高产量角度,希望在既定设备条件下,尽量提高过饱和度。但从产品质量的角度,过饱和度太大,晶核形成速率过快,则粒度过细,对于提高产品质量不利。二者兼顾就要考虑一个过饱和度优化问题,事实上是把保证产品质量放在第一位。图 2 是过饱和度与结晶质量、结晶生长速度、晶体形成速率三个要素关系的示意图。从图 2 可见,二条虚线之间的区域,是生产采用的实用过饱和度,也就是过饱和度的优化区间。这个过饱和度值也就是在第一过饱和度条件下,结晶生长速度合理,晶核形成速率较低,从而保证了产品质量和产量。

2.2 盐析形成过饱和度

萃取法制取晶球状硫酸钾工艺与年产 500 吨规模中间试验相类似,均采用分段析出工艺。基于 K_2SO_4 、 KCl 和 KHSO_4 溶解度差别较大,也就是 K_2SO_4 在水中的溶解度比起 KCl 和

KHSO_4 溶解度都小得多。因此,利用盐析结晶的方法,在萃取工段 K_2SO_4 结晶($\text{K}_2\text{SO}_4(\text{II})$)母液中加入 KHSO_4 、 KCl 和特性有机组分,造成了硫酸钾的过饱和度,使 K_2SO_4 固体结晶出来(析出的硫酸钾简称 $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{I})$)。三种盐在水中的溶解度列于表 2。

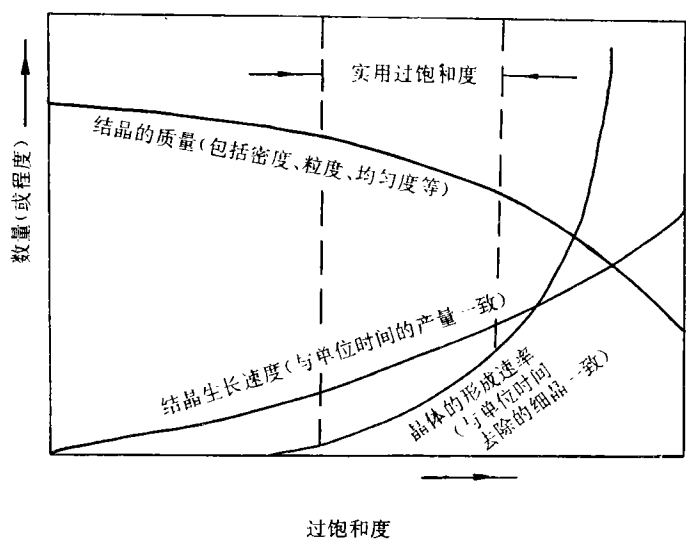


图 2 过饱和度对结晶、操作三个要素的关系示意图

表 2 KHSO_4 、 KCl 、 K_2SO_4 在水中的溶解度(%)

温 度 (°C)	0	10	20	30	40
KHSO_4	26.6		32.7	35.2	37.9
KCl	21.9	23.8	25.5	27.1	28.6
K_2SO_4	6.9	8.5	10.0	11.5	12.9

$\text{K}_2\text{SO}_4(\text{I})$ 在上述“有效过饱和”条件下结晶出来,实质上是控制硫酸钾在溶液中的过饱和度,使其处在“第一过饱和度”的“介稳区”完成结晶过程。晶核形成速率相对而言也比较低。在连续生产运行过程中, $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{I})$ 母液中有很多悬浮的硫酸钾微细晶体,也同时进入 $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{I})$ 的反应搅拌器中。尽管如此,由于较好控制了硫酸钾的过饱和度,都没有“非均相成核”的现象发生。在 $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{I})$ 溶液反应槽内,虽然其内壁粗糙,但没有发生硫酸钾结垢现象。 $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{I})$ 的晶体粒径在 1mm 的粒级占 70%以上。

在中试第一段析出 $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{I})$ 结晶过程中, KHSO_4 和 KCl 的溶解热(吸热效应)使反应体系的料浆温度由常温降至 5℃左右。这就说明:除了盐析这个主要因素外,还有冷却结晶的因素,萃取法工艺操作的环境温度(室温 36—39℃),高于 $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{I})$ 母液的平衡温度;分离出 $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{I})$ 的母液,在输向萃取搅拌槽的过程中,是温度递升的过程,从而降低了硫酸钾的过饱和浓度,使溶液在输送或在贮存过程中,处于不饱和状态,所以在设备和管道内壁就不会产生结垢现象。

析出 $K_2SO_4(I)$ 的过程,可以用下式表示:



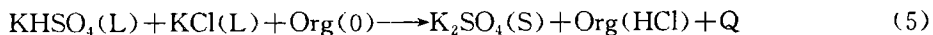
式(3)中的 Q 为 K_2SO_4 的结晶热(Q_1)和 $KHSO_4$ 与 HCl 溶解吸收的热量($-Q_2$)之代数和。它们有下面的关系式:

$$\{|Q_{KHSO_4}| + |Q_{HCl}|\} > |Q_{K_2SO_4}| \quad (4)$$

综上所述,萃取法采用分阶段析出硫酸钾工艺中,第一段用盐析的方法使硫酸钾溶液控制在第一个饱和度的结晶区内,又利用溶解吸热反应,降低过饱和溶液温度,晶核形成速率低,结晶生长速率快,在母液输送过程中液温回升,设备和管道内壁均无结垢现象。

2.3 溶剂萃取剂形成过饱和状态

在萃取工段 $K_2SO_4(II)$ 结晶过程中,同时投入 $K_2SO_4(I)$ 母液和有机萃取剂,实际上有两个反应过程。第一个反应过程:



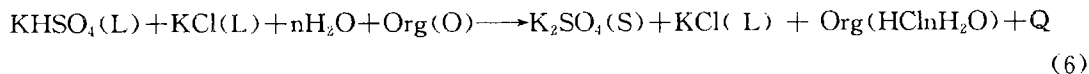
萃取剂将生成的 HCl 萃取到有机相中,打破了原有的化学反应平衡,从而使反应向右进行,达到新的化学平衡,使硫酸钾从溶液中结晶出来。

反应式(5)是个放热反应。它包括:

- ①从硫酸钾溶液中结晶析出 K_2SO_4 晶体放出结晶热。
- ②反应生成的 HCl 与溶液中的水发生中和作用产生的水合热。
- ③水合 HCl 与有机相起中和作用产生的中和热。

因而引起萃取体系中温度升高,在萃取搅拌槽中测得料液的温度比环境温度高。

第二个反应过程是有机相萃取 HCl 的同时也把水萃取到有机相内,使水相失去水份,把初始处于平衡饱和状态的溶液变为过饱和状态,从而使硫酸钾由溶液中结晶出来。



由此可见,萃取过程也是一个使溶液失水浓缩的过程。因而可以认为溶液的过饱和度的产生,是由于萃取剂从溶液中萃取出水份,溶液浓缩而达到过饱和状态的。这时的过饱和度是硫酸钾从溶液中结晶出来的推动力。

3 结论

(1) 研究了溶剂萃取法在过饱和溶液中形成硫酸钾晶球的条件,设计了能够形成硫酸钾球状产品的装置,通过控制搅拌混合萃取槽内的过饱和度,保持合理的晶浆浓度,将晶浆循环使用,达到晶球粒状分级,把不合格的晶球返回混合搅拌结晶系统,可以连续生产合格粒度的

硫酸钾产品。

(2) 溶剂萃取法制取晶球状硫酸钾工艺,实质上是要处理好过饱和度与结晶质量、结晶生长速度、晶核形成速率等三个要素的关系。这个过饱和度值是在第一过饱和度的结晶区内不仅结晶生长速度适宜,而且晶核形成速率也较低,从而保证了产品质量和产量。

参 考 文 献

- [1]Market Under Pressure,Phosphorus & Potassium,May—June 1995.
- [2]丁绪淮,工业结晶,北京:化学工业出版社,1983.
- [3]闵乃本,晶体生长的物理基础,上海:上海科学技术出版社,1982,345.
- [4]丁绪淮,谈道,工业结晶,北京:化学工业出版社,1985.
- [5]王子忱,赵秋刚,杨永华,赵慕愚,高等学校化学学报,1989,9:917.
- [6]Ulrich,Joachim,The role of additives in growth and dissolution processes of inorganic Salts. Uirasaal—Univ. Jordan,Ser B 1995(Pub. 1995) ,22B(1):227—37.

Preparation of Crystalline Ball of Potassium Sulphate With Technology of Solvents Extract

Li Lijuan Li Jize

(*Qinghai Institute of Salt Lake,Academy of Scinences,Xian 710043*)

Abstract

The paper gives a new solvent extraction process to produce crystalline ball potassium sulphate. The technology is reseached into theory on the motive force crystallling solution concentration and supersaturation solubility. We are yet reseached the mechanisms of salting—out and forming supersaturation shape with extraction.

Keywords Potassium sulphate, Extraction, Supersaturation solubility,Crystallization.