

溶剂萃取法制取硫酸钾中试及其新进展

李纪泽 王华安

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 西安 710043)

摘要 描述了用工业硫酸和氯化钾为原料, 萃取法制取硫酸钾新工艺及其工程化的新进展。研究了该工艺三相萃取过程的基本原理, 列出了试验数据及经济技术评价。

关键词 硫酸钾 萃取工艺 工程化

1 技术背景

我国是一个可溶性钾盐资源十分匮乏, 国内市场供需矛盾又十分突出的国家。因此, 国家从五十年代起, 就一直试图寻找有开采价值的钾盐矿床, 但迄今尚未得到满意的结果。为满足急需, 每年从国外进口钾肥, 每年进口量约 300 万吨左右, 其中包括数十万吨的硫酸钾。

硫酸钾是一种基本化工原料。作为农业用化肥, 是一种含有作物需要的钾、硫养份的优良无氯钾肥, 需求量多年来呈递升趋势。七十年代以前, 我国几乎不产硫酸钾, 直到八十年代末, 其实际产量也没有超过 2 万吨。市场上对硫酸钾的需求量却相当大, 仅在农业上, 年需求量已超过 100 万吨, 预计到 2000 年将达到 120 万吨以上^[1,2]。

按 K_2O 计, 国际上硫酸钾年产量约为 430 万吨, 用于贸易的量约为 220 万吨, 其中约一半销往亚洲, 中国是世界上最大的硫酸钾进口国^[2]。

工业上生产硫酸钾的方法, 按原料区分, 可分为两大类: 一类是以硫酸和氯化钾为原料的加工方法。另一类是以各种硫酸盐矿物为原料, 用复分解法来生产。二者的产量, 前者约占世界生产总量的一半以上。主要的生产工艺是曼海姆法, 是十九世纪末由德国学者 Mannheim. Klin 开发成功的, 并由此而得名。这个方法技术可靠, 工艺过程较为简单, 制得硫酸钾(94~95%)和工业盐酸(30% HCl)。其缺点是反应温度高, 能耗大, 单炉生产能力低, 设备腐蚀严重, 原材料费用高(占总成本的 60~70%)。国外对该工艺不断地进行了一些改进。我国一些企业引进的曼海姆法生产线, 多属此类改进的技术。鉴于曼海姆法的一些弊端, 国外, 如美国、以色列等国家, 一直在开发生产硫酸钾的新方法, 其中萃取法在诸多方法中尤为引人注目。八十年代后期, 继用海法(Haifa)萃取法每年生产 22 万吨硝酸钾之后, 又开发类似于“海法”生产硝酸钾工艺的转化萃取法工艺(IMI 法)来生产硫酸钾。年产 15 万吨的硫酸钾工厂, 投资费用约是曼海姆法的一半, 略低于海法硝酸钾工艺。产品硫酸钾含量大于 98%, 氯根含量低于 0.15%, 燃料消耗量为 40kg(曼法为 360kg), 溶剂消耗量为 5kg^[3]。

2 开发研究的历程

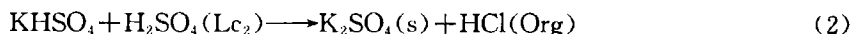
我国硫的资源十分丰富,硫酸廉价易得。结合我国资源和市场行情,开发我国自己的硫酸钾生产技术,为振兴民族工业,发展国民经济,作为相关领域的科技工作者,是责无旁贷的。研究开发出一条好的生产工艺,对加快我国硫酸钾工业国产化进程,减少进口,节约外汇,拓宽工业应用领域都具有深远的社会与经济意义。

有鉴于此,我们经过十年的研究,开发成了溶剂萃取法制取硫酸钾新工艺。

这一方面的研究工作于 1985 年着手,在广泛的资料调查研究的基础上,确定了在溶剂萃取的领域内深入开展研究^[4]。1992 年完成了“三相萃取法制取硫酸钾工艺”,于 1993 年完成了比小试验放大 14 倍的模型试验,随之完成了概念设计,准备进入过程研究阶段。1997 年获得了国家专利局授权的国家发明专利。过程研究是与新乡市某集团合作开发研究的,于 1995 年完成了“年产 500 吨规模萃取法制取硫酸钾中间试验”,并据中试结果完成了基础设计。1996 年 1 月通过了省部级鉴定。

3 基本原理和工艺流程示意图

基本原理:用氯化钾和硫酸制取硫酸钾工艺需在 600~800℃ 的高温下实现。本工艺改变了反应的介质和环境,使反应在溶液中进行:



式中: Lc_1 、 Lc_2 为反应前后 K_2SO_4 浓度;

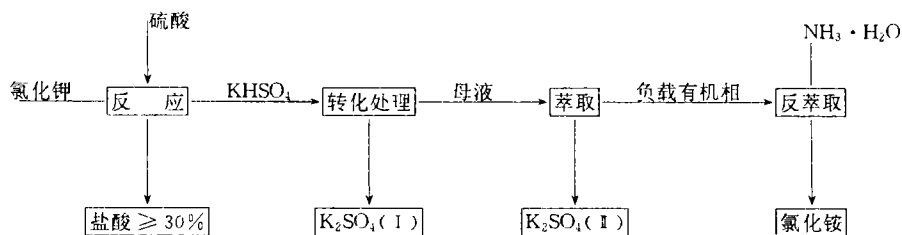
S 为固相;

Org 为有机相。

根据 Cox, Perker 等学者和徐光宪的观点^[5,6]:一个电解质向另一个独立的有机溶液内迁移,在恒温恒压下,迁移自由能、自由焓,可作为相应的迁移能、迁移焓。由于溶液萃取过程中,体系的压力和体积变化甚微,因此萃取焓可以近似地等于萃取能。^[7]

选择一种有机萃取剂,使萃取氯化氢的萃取能 $\Delta E_0 < 0$, 并满足液-液平衡的 Nernst 分配定律,就可使反应在溶液中通过特定的萃取体系,在常温下制得硫酸钾。

工艺流程示意图:



中间试验的主要结果:

产品质量指标

(1)主产品工业级硫酸钾(无需水洗涤):

K_2SO_4 含量 $\geq 99\%$

Cl^- 含量 $< 0.3\%$

主产品农业级硫酸钾:

$K_2SO_4 \geq 95\%$

Cl^- 含量 $< 0.3\%$

(2)副产品工业级氯化铵:

符合国家标准 GB2946—82。

副产品农业级氯化铵:

N 含量 $\geq 25.39\%$

(3)工业级盐酸:

HCl 含量 $\geq 30\%$

收率指标:

K^+ 和 SO_4^{2-} 均 $\geq 98\%$ 。

4 溶剂萃取法的综合评价

本工艺和较成熟的曼海法技术比较,具有反应温度温和,能耗低,产品质量高(Cl^- 含量小于 0.3% , K_2SO_4 含量 $\geq 99\%$),适于大规模生产,单位建设投资少等特点。与国内外其它同类方法比较,本工艺具有:选用自己研制的高效复合萃取剂,效率高,一次萃取率大于 99% ;萃取剂消耗定额低,吨产品消耗 $< 2\%$;原材料利用率高, K^+ 和 SO_4^{2-} 回收率高(均在 98% 以上);由于创造性地采用独特的主产品分段析出工艺,可同时获得两种主产品(即含量 $> 99\%$ 的工业级硫酸钾和含量 $> 95\%$ 的农业级硫酸钾);副产品纯度高($HCl > 31\%$,氯化铵达一级工业品),粒度好;主副产品多规格、多品种,市场应变能力,竞争力强,可视市场变化情况,调整主副产品的规格、比例和产量;工艺过程实现闭路循环,主设备体积小,生产强度高;基本无三废污染;原料成本低,经济效益好,工业化装置生产吨利润达 400 元以上;投资低于目前现有的任何其它方法。

以色列 IMI 分公司萃取工艺,已知的工艺指标为:多级萃取(4~8 级);萃取剂主成分:脂肪醇;萃取剂损耗:吨 H_2SO_4 耗约 5kg;副产品:单一盐酸。

中间试验鉴定认为:

(1)萃取法制取硫酸钾中试设计合理,液-液-固三相萃取工艺及其设备构思新颖。主设备体积小,强度高,在国内首次实现了萃取和反萃取工序的连续化。选用的复合有机萃取剂效率高,损耗低;一次萃取率大于 99% ,吨产品消耗低于千分之二。该工艺是一种新型的湿法工艺,技术先进,国内首创。

(2)采用独特的产品分段析出工艺,可生产大于 99% 的工业级硫酸钾,并有效地减少了萃取剂损耗。原材料利用率高,主副产品质量好,且多品种、多规格,具有较高的市场应变能力。主产品达到工业级质量标准要求,在国内处于领先地位。

(3)萃取反萃取流程短,建设投资小。工艺采用闭路循环,基本无三废污染。

(4)中试技术资料完整、数据齐全可靠、重现性好。中试提供的主要技术数据可以作为工业

装置设计的依据,为我国硫酸钾工业提供了一条新型的湿法工艺。

5 工程建设阶段的工作

(1)坚持有效创新、有效建设的原则

坚持有效创新,是指拟建工厂的标准和非标准设备在选型设计中坚持“高效、先进”的原则,以求体现工艺的先进性。

坚持有效建设是指中试成果实现成果转化的力度上遵循客观规律,坚持不急于求成,先小规模示范,后大规模推广的原则,以求减少放大风险,提高工程建设和生产运行的稳妥、可靠性。

(2)工程设计前完成必要的工作

为实现工程建设和生产运行的有效创新和有效建设,在中试后完成了以下六项研究、设计内容:

- (a)萃取法制取硫酸钾工艺结垢现象的消除;
- (b)杜绝界面物出现的机理和消除措施;
- (c)制取硫酸氢钾工艺的优化控制;
- (d)三相溶剂萃取设备的优化设计;
- (e)高效分离设备的选型和环境设计;
- (f)三相萃取法制取晶球状硫酸钾工艺的研究。

(3)工程化进展

我们选了陕西省某公司为技术推广建设第一个年产万吨硫酸钾示范性工厂的合作伙伴,采取技术入股的方式,于 1996 年签订合同。土建施工正在进行,预计 1998 年底投产运行。

(4)技术经济评价

原化工部第六设计院为该公司编制的万吨/年硫酸钾工程《初步设计》中的“技术经济”结论为:

- (a)利润:年均利润 392 万元;年均税后利润为 333 万元。
- (b)主要评价指标:

财务内部收益率 (FIRR)	所得税前	所得税后
	29.41%	26.47%
净现值(Ic=12%)	1520 万元	1222 万元
投资回收期	4.47 年	4.74 年

投资利润率 20.8%,投资利税率 29.05%。

(c)借款偿还能力

借款偿还期(含建设期)4.24 年。

借款偿还的来源:包括未分配利润、折旧费和摊销费。

(d)盈亏平衡分析

以生产能力利用率表示的盈亏平衡点为 45.26%。

(e)评价结论

由以上财务评价可看出,本项目财务内部收益率(FIRR)高于基准收益率,净现值大于零。投资回收期比较短,有盈利能力和一定的抗风险能力。因此,该项目在财务上是可行的。

6 关于科技成果转化的思考

化肥企业在激烈竞争的国内外市场面前,欲赢得市场、赢得效益、赢得竞争的胜利,必须实行二个“小循环”。一是具有有效创新的技术,用自己开发出的能够让企业赚到钱的创新成果,投入高新企业,从企业的利润中得到回报,再去发展技术,去赢得再创新条件。以这种方式对社会做贡献,求得技术科学的发展。另一个小循环是企业,用技术科学的创新成果,用于自身的调整结构、转换机制、开发新产品,取得上述三个“赢得”的胜利,再去求得更大的发展。我们认为这样的强强联合,是发展我国自己的硫酸钾工业的有效途径之一。

如前所述,研究所走与企业联合发展我国自己的硫酸钾工业的道路,建立示范性工厂,是遵循科技成果转化和工业自身的发展规律。选择不急于求成、不取短期行为、具有长远观点、超前意识、创新精神的企业进行合作,建立示范性工厂。以利于在世界知识经济时代在硫酸钾工业领域内取得竞争的胜利。

参 考 文 献

- [1]硫酸钾供不应求,中国化工报,1998年2月18日.
- [2]编辑部,供不应求的硫酸钾,化工矿山译丛.
- [3]Finkelslein. etc. Potash Technology. Pergaman Press Canada Lid. ,1983,571—576.
- [4]Ulrich Neitzel Kassel,Kali und Steinsalz,1986,Bd,g,Hept, 8, S,257—261.
- [5]B. G. Cox, Thermodynamics of ion—Solvent interaction Chemical Soc. Reve. 1980,14(9):381—397.
- [6]徐光宪,王文清等,萃取化学原理,上海科学技术出版社,1986年,第一版,34—124.
- [7]范崇怡,李纪泽等,化肥工业,1987(4):1—5.
- [8]李纪泽,青海化工,1987(2):2—28.
- [9]化肥导报,1996,3,4.

Li Jize Wang Huaan
(*Qinghai Institute of Salt Lake, Academy Sinica, Xining 810008*)

(Qinghai Institute of Salt Lake, Academy Sinica, Xining 810008)

Keywords Potassium sulfate, Extraction process, Industrialization.

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 104

传真:(022)25897596