

析硫法提钾新技术及在实际推广中需解决的问题*

武正华 谢庆良 吕志敏
(盐城工学院海洋工程系, 江苏 盐城 224003)

摘要 系统介绍了析硫法提钾新技术原理、工艺流程、卤水综合利用及该技术在推广中存在的问题。从四元相图出发,分析了析硫法理论依据;在总结了前人的重要研究成果基础上,提出了该技术的工艺流程。另外,笔者在实践过程中,发现该技术仍存在一些不足之处,需要进一步研究和改进。

关键词 提钾新技术; 卤水; 氯化钾

分类号 TQ443.3 **文献标识码** A

文章编号 1008-5092(2000)01-0035-03

钾元素是农作物生长的三大要素之一,国内需求量大。目前,世界上钾系产品绝大部分是以可溶性钾矿为原料生产的,主要集中在加拿大、法国、德国等,而我国缺乏可溶性钾矿资源,目前主要是依靠青海盐湖生产。国内许多学者认为:从长远考虑,要根本上解决我国钾肥的短缺,仍然要着眼于海水提钾^[1]。

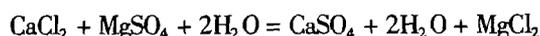
我国海盐产量居世界第2位,有着丰富的卤水钾肥资源。但是,以卤水为原料生产钾肥的企业普遍亏损。主要原因如下:(1)目前采用的兑卤法^[2]是老工艺,流程长,能耗高。兑卤法是利用温度的变化,蒸发大量水分,逐级分离各种盐类。产1 t KCl需蒸发30余 m³的水,煤耗高达5~8 t,成本高。(2)卤水腐蚀能力强,容易对设备产生腐蚀,设备维修费高。90年代国内外学者提出析硫法新工艺^[2~6],该工艺主要是利用含钙废液处理卤水,除去卤水中的SO₄²⁻,然后滩晒制取光卤石,再由光卤石制取氯化钾,同时得到副产NaCl及CaSO₄·2H₂O,并以此技术作为海水综合利用新技术的一个重要组成部分。

1 析硫法原理

常温下制取钾盐、钾复盐的研究多运用水-盐平衡体系进行理论分析。以海盐苦卤为原料,常温下汽化提高浓度,逐级分离各种盐类。用25℃时Na⁺, K⁺, Mg²⁺/SO₄²⁻-Cl⁻-H₂O五元交互

水盐平衡体系与介稳体系饱和区域的差异,达到制取钾盐的目的。

钙废液是氨碱法制纯碱生产中排弃的废液,其主要成份CaCl₂, NaCl等;其中CaCl₂与卤水中的SO₄²⁻发生下列反应:



由于CaSO₄在水中的溶解度很小(溶度积为6.1×10⁻⁵),可将卤水中绝大部分硫酸根除去,忽略含量很少的盐类,卤水可简化为Na⁺, K⁺, Mg²⁺/Cl⁻-H₂O简单四元体系,其25℃时相图如图1所示。M为卤水组成点,蒸发时析盐顺序为NaCl, NaCl+光卤石, NaCl+光卤石+MgCl₂·6H₂O。目前研究主要集中在除硫和卤水常温蒸发两个方面。

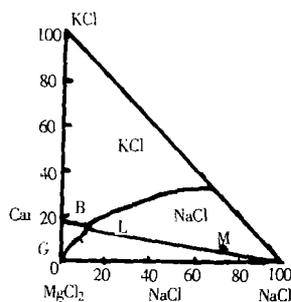


图1 Na⁺, K⁺, Mg²⁺/Cl⁻-H₂O 四元体系相图
Fig.1 Na⁺, K⁺, Mg²⁺/Cl⁻-H₂O phase diagram

* 收稿日期:1999-05-27

第一作者简介:武正华(1971-),男,江苏东台市人,硕士,讲师,从事海洋化工及环保方面的研究和教学。

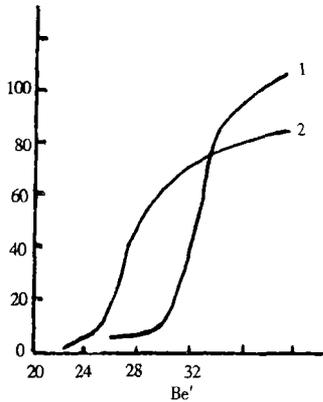
2 析硫法主要研究成果

鉴于由光卤石制取氯化钾已有成熟工艺,在参阅国内外大量研究成果并结合笔者的初步探讨,重点对卤水除硫及除硫后卤水的常温蒸发研究结果总结如下:

2.1 各种盐的常温蒸发析盐规律

2.1.1 CaSO_4 由于 CaSO_4 在水中的溶解度很小,在用钙废液处理苦卤的除硫过程中,绝大部分以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形式结晶析出,少量溶解在液相中的 CaSO_4 在蒸发初期继续结晶析出。在除硫过程中,引入适量 CaSO_4 晶种,可获得粒度较大的石膏结晶,对分离是有利的。

2.1.2 NaCl 及光卤石 据试验数据绘制 NaCl \ KCl 析出率与卤水浓度关系,如图 2 所示。



1. KCl 析出率; 2. NaCl 析出率

图 2 蒸发过程中 NaCl , KCl 析出率与卤水浓度的关系

Fig.2 The relationship between the precipitation percentage of NaCl , KCl and the brine concentration

由图 2 可知, NaCl 大量析出阶段为 25.5 ~

30.50°Be' 之间, 至 30.50°Be' 时析出率可达 65% 左右, 湿固相中 NaCl 含量可达 85% ~ 90%。湿盐中含有少量 CaSO_4 , 因其结晶粒度远小于 NaCl 结晶, 可采用逆洗法制得高质量的食盐。

2.1.3 KCl 以光卤石 ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 的形式析出, 其大量析出阶段为 30.5 ~ 33.0°Be' 之间, 其析出固相组成大致为 MgCl_2 26% ~ 29%, KCl 17% ~ 21%, NaCl 15% ~ 17%。33.0°Be' 时 KCl 的析出率为 80% 左右。

2.1.4 MgCl_2 以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式析出, 其大量析出阶段在 36.0°Be' 以上, 由于高浓度卤水蒸发系数低, 吸湿性强, 不宜用滩晒法处理, 可收集老卤, 采用高温蒸发制取氯化镁产品。

2.2 光卤石制取氯化钾

本法所得滩晒光卤石组成中含量较兑卤法所得光卤石高得多, 加水分解所得粗钾的 NaCl 含量高于 45%, 因此洗涤时用水量, 且单线取得率低。采用热溶冷析的方法可提高 KCl 的单线收率, 且可副产 NaCl 。滩晒中副产的 NaCl 含有少量的 CaSO_4 , 由于其结晶颗粒小, 可用逆洗法从氯化钠结晶中除去, 从而获得纯度较高的氯化钠产品。

2.3 工艺流程

在分析研究国内外学者的实验研究成果之上, 提出生产工艺流程。如图 3 所示。

2.3.1 脱硫 按苦卤中 SO_4^{2-} 及钙废液中 Ca^{2+} 含量等当量配料混合沉淀。

2.3.2 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分离 由于 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶细小, 沉降速度小, 可采用沉降式离心机进行分离, 所得石膏可采用在氨水中 KCl 与 CaSO_4 复分解制取 K_2SO_4 的工艺制取 K_2SO_4 , 可用作建筑材料。

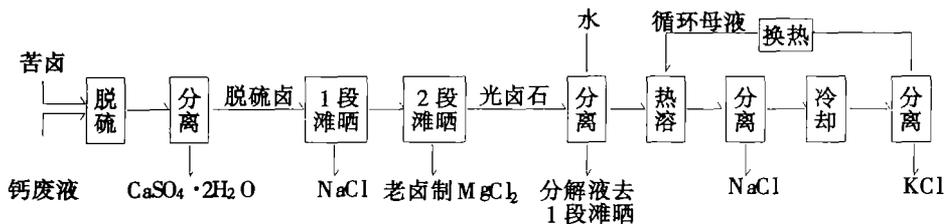


图 3 钙废液处理苦卤滩晒制取氯化钾工艺流程

Fig.3 The process of producing KCl from brine treated with calcium chloride waste liquid in solar pond

2.3.3 滩晒 除硫卤的滩晒分两步进行, 1 段滩晒控制蒸发终止浓度为 30.5°Be' 析出氯化钠; 2 段滩晒控制蒸发终止浓度为 32.5 ~ 33.0°Be', 析出光卤石与氯化钠的混合物。

2.3.4 光卤石分解 光卤石在搅拌槽中加水分解, 分离得含 NaCl 40% 左右的粗钾, 分解液返回滩晒。

2.3.5 热溶 粗钾用 90°C ~ 100°C 的热循环母

液溶浸,使 KCl 全部溶解,NaCl 以固相形式存在,分离作为副产品。

2.3.6 冷析 热溶母液冷却至 40 ℃ 左右,KCl 结晶析出,分离精制得产品氯化钾。冷析母液加热至 90 ℃ ~ 100 ℃,循环返回热溶工序。

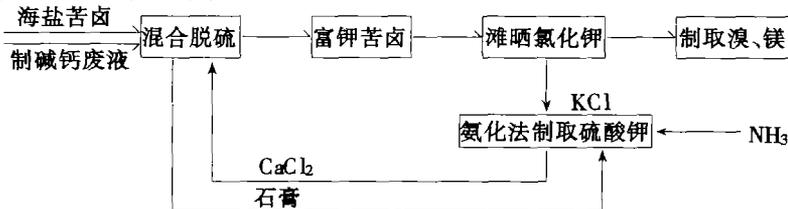


图 4 析硫法苦卤利用综合流程

Fig. 4 The comprehensive process of exploiting bitter with suggested technology

4 推广中需解决的问题

析硫法是卤水化工的换代工艺,目前还只处于实验研究阶段,至今还没有厂家用该工艺进行生产。在实际的生产中,笔者认为有如下问题急需解决:

4.1 滩晒速度慢,还受到气候条件的限制。在实际生产中,生产能否保持连续性?

4.2 在实际生产中,苦卤中 SO_4^{2-} 及钙废液中 Ca^{2+} 含量能否等当量配料混合沉淀? 相图分析是否在整个过程中适用? 因为随着蒸发的进行, SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 的浓度在增加。

4.3 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的实际分离是相当困难的,尽管加入了晶种, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶细小,沉降速度

3 析硫法与卤水综合利用

析硫法与其它操作单元一起构成了卤水综合利用流程,如图 4:

小,沉降式离心机目前尚未在厂方推广使用。

4.4 尽管有专家认为,析硫法将会带来可观的经济效益^[3],但是,有必要针对各个厂家的实际情况进行成本分析,因为析硫法的经济效益受到生产规模的制约。

4.5 不同地区的苦卤的组成不一样,是否会影响析硫法实际的工艺参数?

尽管析硫法有许多问题尚待研究,但是,作为一项新工艺,其进一步的深入研究将会对盐化工理论和实践产生巨大的影响。

本文在编写过程中,得到盐城工学院科技处、灌东盐化工厂等单位的大力支持,在此表示衷心的感谢!

参 考 文 献

- 1 周仲怀. 试论我国海水(含卤水)提钾技术的研究进展[J]. 海湖盐与化工, 1998, 27(1): 20 ~ 25.
- 2 郭桂英. 钙废液处理卤水制取氯化钾的研究[J]. 海湖盐与化工, 1996, 25(3): 7 ~ 10.
- 3 马欣华. 沿海地区硫酸钾国产化发展趋势[J]. 化工进展, 1995(3): 13 ~ 15.
- 4 马欣华. 海盐卤水提钾新工艺技术的研究[J]. 海湖盐与化工, 1995, 24(4): 14 ~ 16.
- 5 何凯. 海湖盐卤水制取硫酸钾研究进展[J]. 海湖盐与化工, 1996, 25(5): 27 ~ 30.
- 6 苑庆忠. 滩晒、浮选、转化法苦卤综合利用工艺的研究[J]. 海湖盐与化工, 1994, 24(3): 31 ~ 37.
- 7 沈庆云. 转化法生产硫酸钾工艺介绍[J]. 海湖盐与化工, 1996, 25(1): 35 ~ 42.

A new technology for extracting Potassium and its application

Wu Zhenghua Xie Qingliang Lu Zhimin

(Department of Ocean Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng, 224003, PRC)

Abstract The principles and process of the new technology for producing KCl from sea salt bitter are explained and its application in comprehensive exploiting of bitter is introduced along with the problems when applied in this article. The possibility of the technology is proved through the analysis of the phase diagram of four factors system, the process of the new technology is pointed out on the base of achievements made by former studying also, some faults about the technology are found during practice, which should be solved urgently if the technology possible in application.

Keywords New technology for extraction of potassium from bitter; bitter; Potassium chloride