

# K<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>/Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>—H<sub>2</sub>O 四元体系 30℃时溶解度的研究

张香平 张永战 万亚珍 方文骥  
(郑州工业大学化工系)

**摘 要** 对 30℃ 条件下 K<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>/Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>—H<sub>2</sub>O 四元体系的相平衡进行了测定, 所获数据绘制出该体系的等温相图。表明该体系是一个有复盐生成的交互体系, 共有七条单变量线, 三个共饱点, 五个结晶区。

**关键词** 四元体系; 相图; 硫酸铝; 硫酸钾

**中图分类号** O645. 11

## 0 前言

我国是农业大国, 市场对硫酸钾的需求量很大, 由于我国钾盐资源有限, 硫酸钾在很大程度上还需进口。为此, 研究如何开发新的硫酸钾生产工艺, 使有限的资源得到充分利用, 仍具有很重要的现实意义。就目前而言, 国内外生产硫酸钾的方法主要有三类<sup>[1]</sup>, 第一类是利用可溶性硫酸盐钾矿制取硫酸钾; 第二类是利用硫酸或硫酸盐(如硫酸钠, 硫酸镁)与氯化钾转化制取; 第三类是利用盐湖卤水制取硫酸钾。以现有第二类方法为基础, 根据相图原理来探讨利用工业副产品硫酸铝与氯化钾进行复分解反应来制取硫酸钾过程的可行性。如果该方法可行, 则副产的氯化铝可制成聚合三氯化铝作为净水剂来使用, 此法可谓一举两得<sup>[2]</sup>。K<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>/Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>—H<sub>2</sub>O 四元体系的相平衡数据对于确定该工艺过程来说是至关重要的, 但却未见文献报道。为此, 本研究测定了 30℃ 条件下该四元体系的相平衡数据, 一方面填补了该体系相平衡数据缺乏的空白; 另一方面也希望对实现工艺过程起到指导作用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AR
KCl	AR
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	AR
AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	AR

### 1.2 分析方法

K<sup>+</sup> 四苯硼化钾沉淀法

收稿日期: 1997—09—15

第一作者 女 1969 年 2 月生 硕士学位 讲师

$\text{Cl}^-$	银量法
$\text{Al}^{3+}$	EDTA 络合滴定法
$\text{SO}_4^{2-}$	硫酸钡沉淀法
平衡固相	用显微镜观察结晶形状

### 1.3 实验装置<sup>[3,4]</sup>

本实验采用温度波动范围在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 的超级恒温水浴进行平衡溶解度的测定。具体方法是:装有物料的带搅拌的玻璃管放入水浴中,搅拌一段时间(约 4~6 个小时)使体系达到平衡,停止搅拌后再静止一段时间(约 24 小时),待平衡管中物料澄清后,取清液及固渣进行分析。

### 1.4 实验方法<sup>[4]</sup>

体系点的配制采用拉点法<sup>[3]</sup>。即在两盐共饱点的基础上,扣除一定水分,逐步加入第三组分来配制。

## 2 结果分析

本实验共测定了 30 组  $30^\circ\text{C}$  时  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  四元体系的相平衡数据,列于表 1 中(见下页)。根据表 1 所绘制的等温相图,如图 1 所示。(表 1 中:①离子指数—mol/mol 干盐;②A— $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ;B— $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;C— $\text{KCl}$ ;D— $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ;E— $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )。

分析图表可以看出:

(1)该四元相图中共有七条单变量线,M,P,Q 三个共饱点,其中 M 为  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  与复盐的共饱点,P 为  $\text{KCl}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与复盐共饱点,Q 为  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  与复盐共饱点。另外,N 点为复盐  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  的组成点。结果表明,该四元体系是一个有复盐生成的交互体系。

(2)该相图有五个结晶区,其中 I 区为  $\text{KCl}$  结晶区,II 区为  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  结晶区,III 区为  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , IV 区为  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  结晶区,V 区为  $\text{K}_2\text{SO}_4$  结晶区。其中复盐

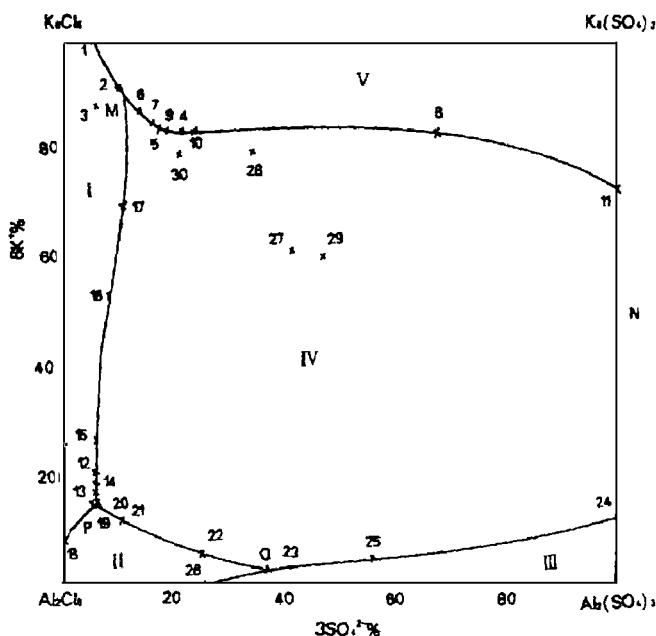


图 1  $30^\circ\text{C}$  时  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  四元体系相图

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  的结晶区最大,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  结晶区次之, 其他按  $\text{KCl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  顺序依次减小。

表 1 $\text{K}^+, \text{Al}^{3+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系 30℃ 时的平衡溶解度													
序 号	液相组成 $\text{Wt}\%$				液相组成 $\text{mol}/1000\text{molH}_2\text{O}$				离子指数 <sup>①</sup>			平衡 固相 <sup>②</sup>	
	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{KCl}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{AlCl}_3$	$3\text{K}_2\text{SO}_4$	$6\text{KCl}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$2\text{AlCl}_3$	$6\text{K}^+$	$3\text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{O}$		
1	1.540	25.43	0.000	0.000	0.737	14.22	0.000	0.000	100.0	4.930	6685	B+C	
2	0.014	25.41	2.122	0.000	0.007	14.13	1.543	0.000	90.16	9.880	6378	A+B+C	
3	2.284	22.62	0.000	2.153	1.079	12.50	0.000	1.995	87.20	6.930	6422	C	
4	1.094	14.22	2.440	0.000	0.459	6.965	1.560	0.000	82.64	22.47	11130	A+B	
5	0.133	16.58	2.680	0.000	0.057	8.287	1.751	0.000	82.65	17.91	9905	A+B	
6	0.000	24.82	2.792	0.000	0.000	13.81	2.032	0.000	87.17	12.83	6311	A+B	
7	0.000	24.92	3.594	0.000	0.000	14.04	2.649	0.000	84.13	15.87	5992	A+B	
8	8.364	4.487	1.660	0.000	3.373	2.114	1.022	0.000	84.29	67.54	15361	A+B	
9	0.438	14.19	2.329	0.000	0.182	6.881	1.478	0.000	82.70	19.44	11708	A+B	
10	1.608	15.17	2.559	0.000	0.681	7.577	1.672	0.000	83.17	23.74	1007	A+B	
11	10.19	0.000	2.620	0.000	4.029	0.000	1.583	0.000	71.79	100.0	17819	D+B	
12	2.816	5.371	0.000	18.54	1.325	2.953	0.000	17.10	20.01	6.200	4677	A+C	
13	2.694	4.702	0.000	20.11	1.281	2.613	0.000	18.75	17.20	5.660	4417	A+C	
14	0.000	7.008	1.812	17.59	0.000	3.936	1.297	16.15	18.02	6.090	4716	A+C	
15	0.000	9.229	1.712	14.41	0.00	4.981	1.208	13.04	25.90	6.280	5199	A+C	
16	0.000	15.85	1.891	6.946	0.000	8.478	1.323	6.232	52.88	8.25	6237	A+C	
17	0.000	18.08	2.162	3.088	0.000	9.499	1.486	2.722	69.30	10.84	7296	A+C	
18	0.000	3.941	0.000	26.04	0.000	2.279	0.000	25.61	8.17	0.000	3586	C+E	
19	0.000	5.776	1.882	19.00	0.000	3.173	1.352	17.51	14.44	6.137	4539	A+C+E	
20	0.000	6.076	1.803	19.05	0.000	3.350	1.300	17.62	15.04	5.840	4490	A+C+E	
21	4.268	0.000	0.000	17.24	1.873	0.000	0.000	14.84	11.21	11.21	5982	A+E	
22	2.332	0.000	6.371	19.10	1.613	0.000	4.715	18.13	6.590	25.87	4098	A+E	
23	0.791	0.000	7.249	10.22	0.334	0.000	4.673	8.452	2.480	37.20	7430	A+D+E	
24	1.653	0.000	7.755	0.000	0.629	0.000	4.510	0.000	12.24	100.0	19460	A+D	
25	1.207	0.000	8.591	4.543	0.486	0.000	5.284	3.584	5.200	56.49	10690	A+D	
26	0.000	0.000	5.284	21.21	0.000	0.000	3.788	19.49	0.000	16.27	4295	D+E	
27	0.000	14.54	6.680	0.000	0.000	4.468	7.4318	0.000	62.47	37.35	8399	A	
28	0.116	14.71	2.838	0.000	0.049	7.196	1.816	0.000	79.96	24.58	11037	A	
29	6.637	1.508	0.000	2.829	2.570	0.682	0.000	2.147	60.23	47.60	18522	A	
30	0.000	17.79	3.420	0.000	0.000	8.883	2.278	0.000	79.60	20.40	8960	A	

3 结语

本研究首次测定了 30℃ 条件下  $\text{K}^+, \text{Al}^{3+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  四元体系的平衡溶解度数据, 并绘制了相图, 表明该四元体系是一个有复盐明矾生成的复杂交互体系, 为工业设计提供了基础数据。

研究该相图发现, 虽然硫酸钾相区存在, 且大小仅次于复盐区, 但由于  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot$

$12\text{H}_2\text{O}$  为相称性复盐, 所以由  $\text{KCl}$  与  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  直接制取  $\text{K}_2\text{SO}_4$  是不太溶容易的, 且产量较低, 净化也较难, 可转而生产较纯净的明矾, 或再利用明矾与碱(如氨水)反应来制取  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 。

## 参考文献

- 1 牛自得等. 国外硫酸钾的生产方法. 盐湖盐与化工. 1993. 22(5): 71
- 2 苏裕光等编. 无机化工生产相图分析(二)化学肥料. 化学工业出版社. 1985
- 3 李小森等. 内蒙古天然碱液四元体系的相图研究. 纯碱工业. 1994. 4: 1~8
- 4 刘亦凡等.  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6-\text{H}_2\text{O}$  四元体系  $25^\circ\text{C}$  时溶解度的研究. 无机盐工业. 1987. 1: 1~5
- 5 任开武等. 四元交互体系  $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$   $50, 75^\circ\text{C}$  相平衡研究. 应用化学. 1994. 11(1): 7~11

## Study on Equilibrium Solubilities in the Quaternary System of $\text{K}^+, \text{Al}^{3+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at $30^\circ\text{C}$

Zhang Xiangping Zhang Yongzhan Wan Yazhen Fang Wenji  
(Zhengzhou University of Technology)

**Abstract** The data of equilibrium solubilities in the quaternary system of  $\text{K}^+, \text{Al}^{3+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  at  $30^\circ\text{C}$  has been achieved by experiment in this paper. The phase diagram of this system has been made and it consists of seven solubility branches and three invariant points, and it has five crystallization regions.

**Keywords** quaternary system; phase diagram; aluminium sulfate; potassium sulfate