

生产硫酸钾的新工艺研究

张从良 李学孟
(郑州工业大学化工系)

摘 要 本文研究了以硫酸锌和氯化钾为原料熔融制备硫酸钾的方法,并对其工艺条件进行了分析和优化。该工艺简单,无三废污染。

关键词 硫酸钾 焙烧温度 焙烧时间

中图分类号 TQ125·14

1 前言

硫酸钾是重要的无氯钾肥,特别适用于烟草、甜菜、西瓜、葡萄、茶叶等忌氯喜钾作物的生长。目前我国土地缺钾现象正从南向北扩展,缺钾面积逐年扩大,1992年我国硫酸钾消耗量为50万吨,而1993年我国硫酸钾产量还不足1万吨;1994年只有2万吨^[1],我国所需硫酸钾几乎全部依赖进口^[2]。我国政府已决定近期内要大力发展无氯钾肥的生产,因此开发新的生产工艺意义重大,迫在眉睫。

近年来,我国不少科研单位对硫酸钾的生产方法进行了大量研究,尤其是以氯化钾为原料的转化法^[3~6]。据资料^[7]介绍,高温下硫酸锌与氯化钠通过固相反应可制取无水氯化锌,随着氯化锌的升华逸出,该过程能进行完全。本文研究了以硫酸锌和氯化钾为原料熔融制备硫酸钾的方法,并对主要工艺条件(焙烧温度和焙烧时间)进行了优化研究。

2 实验

2.1 实验试剂

- (1) 氯化钾:分析纯,北京化工厂
- (2) 硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$):分析纯,北京化工厂

2.2 实验装置

无水硫酸锌与氯化钾的熔融平衡实验在茂福炉内的瓷坩锅中进行,并由真空泵通过装有自来水的缓冲瓶收集炉内气相组分。

2.3 分析方法

残留物和水相中的氯含量均采用常规的摩尔法进行定量分析。

残留物中的硫酸根含量和钾含量分别采用常规的硫酸钡重量法和四苯硼钾重量法进行

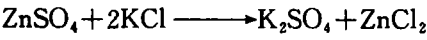
收稿日期:1996-06-26

定量分析。

3 结果与讨论

3.1 焙烧温度的确定

该工艺反应式为



K₂SO₄ 为强酸强碱盐，对热有较高的稳定性，而 ZnCl₂ 为强酸弱碱盐，对热较不稳定，利用 ZnCl₂ 易升华的特点，将反应物加热可使其与 K₂SO₄ 分离，这样不仅得到了所需产品硫酸钾，而且还可以副产氯化锌（经处理可达到工业级）。

图 1 为原料（ZnSO₄：2KCl=1：1）混合物的热重曲线，由图 1 可知，反应物在 500~700℃ 之间反应激烈，失重较快，当温度到 850℃ 以上反应即告结束，反应物重量几乎不再变化。为了确定最佳焙烧温度，将原料按摩尔比混合，充分搅拌研磨，在不同温度下焙烧 2 小时，测定反应物失重率和残留物中 Cl⁻，SO₄²⁻，K₂O 含量（如表 1 所示）。

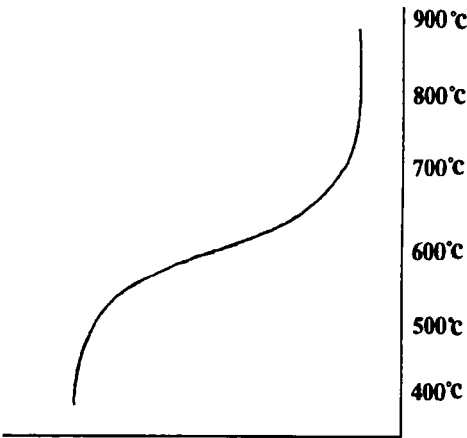


图 1 反应物的热变曲线

表 1 不同焙烧温度下的失重率和残留物中各组分含量

指标 温度（℃）	失重率（%）	残留物中各组分含量（%）			Cl ⁻ 逸出率（%）	SO ₄ ²⁻ 分解率（%）
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ₂ O		
680	27.4	6.5	42.6	41.8	79.4	0.2
700	32.9	5.2	41.2	52.3	84.8	1.0
730	34.6	1.7	40.9	46.5	95.1	13.6
760	34.9	1.6	24.6	50.0	95.4	46.4

表 2 各项指标和焙烧时间的关系

焙烧时间（h）	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	农用指标 ^[8] （一级品）
Cl ⁻ （%）	3.6	3.1	1.7	1.6	1.7	≤2.5
游离酸（%） （以 H ₂ SO ₄ 计）	2.9	2.8	2.7	2.6	2.5	≤3.0
K ₂ O（%）	42.6	45.7	46.5	48.3	46.3	≥45.0
水份（%）	无	无	无	无	无	≤3.0

由表 1 数据和图 2、图 3、图 4 可以看出，焙烧温度越高，失重率越大，Cl⁻ 逸出率和

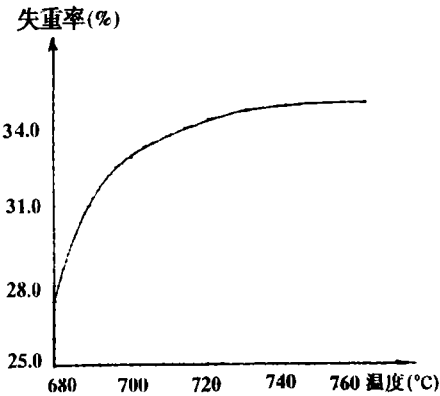


图 2 失重率与焙烧温度的关系

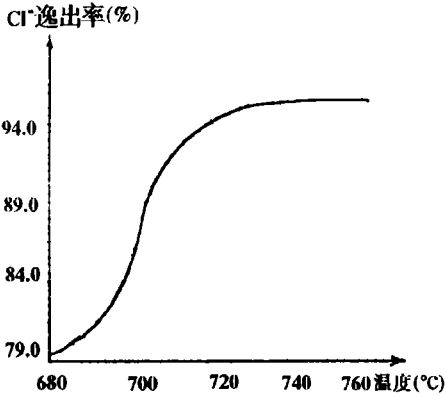


图 3 Cl⁻逸出率与焙烧温度的关系

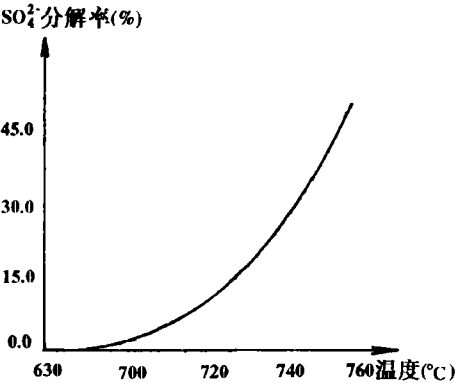


图 4 SO₄²⁻分解率与焙烧温度的关系

SO₄²⁻分解率也越大。失重率是Cl⁻逸出率和SO₄²⁻分解率的综合结果,前者较大对反应有利,而后者较大对反应不利,因此应以Cl⁻逸出率较大而SO₄²⁻分解率较小为依据来选择焙烧温度。显然,焙烧温度为730℃时产品得率高,含Cl⁻少,730℃应为最佳焙烧温度。

3.2 焙烧时间的确定

将原料混合物在730℃焙烧不同的时间,测定残留物中的各项指标,测定结果列于表2。由表2数据可以看出,在730℃焙烧2小时即可得到农用一级品硫酸钾,显然,其最佳焙烧时间为2小时。

另外,气相氯化锌的扩散速率和固熔体的形成也是影响工艺条件的重要因素。负压条件越好,则熔融体系的气液相平衡越易被打破,焙烧时间则越短;加入某种助剂阻止固熔体的形成(或破坏固熔体),将会降低焙烧温度,缩短焙烧时间,降低生产成本,这些均需做进一步研究。

3.3 经济效益预测

由实验结果和市场调查可知,生产1吨硫酸钾的消耗如表3所示。

表 3 生产 1 吨硫酸钾的物料核算 (折纯物质计)

物料名称	产出或消耗 (吨)	市售价 (元/吨)	价值 (元)	增值 (元/吨)
硫酸钾	1.000 (产)	1900	1900	+1900
氯化锌	0.782 (产)	5000	3910	+3910
氯化钾	0.856 (耗)	1300	1112.8	-1112.8
硫酸锌	0.925 (耗)	3560	3293	-3293
				=1404.2

经初步估算,该工艺经济效益还是比较显著的。当然,在作技术经济比较时还应考虑燃料等费用,但因本法尚未进行工业化,详细核算有待以后进行。

4. 结论

氯化钾与硫酸锌在 730℃焙烧 2 小时可得到农用一级品以上的硫酸钾和工业级氯化锌(经处理即可),没有其它三废污染,技术经济合理。本文将为该工艺的工业化生产提供实验依据。

参 考 文 献

- 1 吴为. 发展硫酸钾生产前景可观. 中国化工信息. 1995. 01. 04 新版第 1 期(总第 235 期)
- 2 陈森松. 硫酸钾制造技术. 河南化工. 1993 (10): 28~31
- 3 唐波. KCl 制取 K_2SO_4 工艺方法的探讨. 化肥工业. 1988 (5): 55~56
- 4 范崇怡. 李纪泽等. 溶剂萃取法由氯化钾与硫酸铵反应制取硫酸钾的研究. 化肥工业, 1987 (4): 2~5
- 5 张桢. 陈美策. 氯化钾作原料用离子交换法制取硫酸钾的研究试验. 中氮信息. 1993 (11): 8~10
- 6 Scherzberg H, et al, Messo pilots new Potassium sulphate process, Phosphous & Potassium, 1992 (178): 20~26
- 7 王熙纯等译. 石油化学. 科学出版社. 543
- 8 化工部化工产品标准审查委员会编. 化肥标准汇编(1990). 中国标准出版社. 144

Studay on New Process of Producing Potassium Sulfate

Zhang Congliang Li Xuemeng
(Zhengzhou University of Technology)

Abstract It is studied in this paper that the method of making potassium sulfate with zinc sulfate and potassium chloride melting, then the optimum conditions are obtained by analysis. This process is simple and pollution-free.

Keywords Potassium sulfate roasting temperture roasting time.