

选冶试验

磷石膏转化制硫酸钾结晶过程影响因素的研究

漆嘉惠, 杨林军, 张允湘

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 实验研究了浓氨介质中磷石膏与氯化钾直接转化制硫酸钾过程中反应温度、停留时间、进料浓度、进料配比及氨水浓度等重要参数对硫酸钾结晶过程的影响规律。结果表明: 当硫酸钾结晶产品纯度较低、钾石膏含量较高时, 晶体平均粒径及悬浮密度均较大; 且晶体形态随硫酸钾产品纯度的下降而由颗粒状、颗粒状和针状混合体逐渐转变为针状聚晶, 颗粒状晶体消失。

关键词: 磷石膏; 氨水; 硫酸钾; 结晶过程

中图分类号: TQ442.9 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2002)01-0003-06

目前, 磷复肥生产中的磷石膏处理问题一直未得到很好解决, 而利用磷石膏转化制硫酸钾可在一定程度上解决此问题。在浓氨介质中用磷石膏与氯化钾直接转化制硫酸钾与磷石膏转化制取硫酸钾的其他方法相比, 具有流程短、产品纯度高的优点。硫酸钾的结晶过程将直接影响到后续的过滤分离等操作及产品质量。通常, 结晶过程会随溶剂不同而发生改变, 所以研究硫酸钾在氨介质中的结晶过程十分必要。本文参照浓氨介质中磷石膏转化生产硫酸钾的适宜工艺条件^[1,2], 采用 MSMPR 结晶器研究不同条件下在氨水中由 KCl 与磷石膏反应制取硫酸钾的结晶过程, 并用 JL-1155 型激光粒度分布仪测得晶体的粒度分布, 然后应用粒数平衡原理求出晶体成核速率及生长速率, 同时用扫描电镜观察 K_2SO_4 晶体的形态。本结果可为磷石膏转化法生产硫酸钾工业化结晶器的设计与放大提供基础数据, 也可为类似的因溶剂改变而导致结晶过程改变的研究提供借鉴和参考。

1 实验部分

实验采用有效容积为 1200ml、内镀防腐膜的 MSMPR 结晶器, 内设导流筒。物料由导流筒中心加入, 向下经导流筒与结晶器内壁之间的环隙向上循环流动。液面高度由两支铂电极和继电器控制真空泵不断抽出悬浮液来维持, 每次抽出量不超过结晶器内悬浮液体积的 8%。取样位置在导流筒与结晶器内壁间环隙中央, 其深度在导流筒垂直高度的 1/2 处, 实验装置及流程见图 1。

采用 KCl 的氨水溶液和磷石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 的氨水悬浮液为原料, 模拟 K_2SO_4 的结晶过程。实验中两种溶液经胶管泵分两股同时进入结晶器, 结晶器置于冰水恒温槽中以控制温度。连续运行 5 倍停留时间后取样。取样分两种, 一种是精确取 300ml 悬浮液, 抽滤洗涤后烘干, 称量, 计算悬浮密度; 同时取约 300ml 悬浮液, 抽滤洗涤后烘干, 用于测定粒度分布及扫描电镜照相。结晶产品

* 四川大学无机化工专业 97 级蒋思茂同学参与了该项试验工作。

收稿日期: 2001-12-17

作者简介: 漆嘉惠 (1976—), 女, 四川大学化工学院化学工程专业硕士研究生。

分析测试及数据处理方法参见文献[3]。

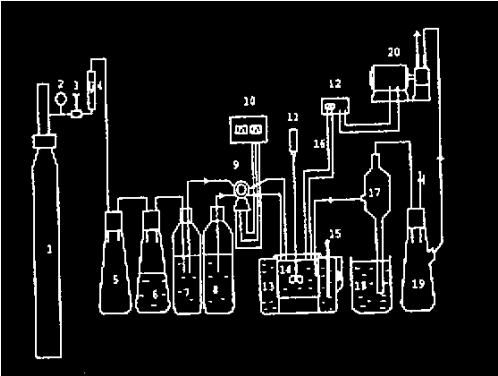


图 1 实验装置示意图

1. 氮钢瓶;2. 气压表;3. 针形阀;4. 转子流量计;
5. 缓冲瓶;6. 吸收瓶;7、8. 进料液贮槽;9. 双头胶
管泵;10. 交流稳压器;11. 搅拌器;12. 电子继电
器;13. 超级恒温槽;14. MSMPR 结晶器;15. 精
密温度计;16. 铂电极;17. 气液分离器;18. 料浆
收集槽;19. 缓冲瓶;20. 真空泵

2 结果与讨论

2.1 工艺条件对 K_2SO_4 结晶动力学参数及
结晶产品化学组成的影响

2.1.1 进料比的影响

两种反应物中,磷石膏廉价且来源广,故
实际生产中希望尽可能提高磷石膏用量,而
减少氯化钾量,但磷石膏过量较多时,会导致
 K_2SO_4 产品纯度严重降低。表 1 为停留时间
80min,温度 2℃,进料总浓度相同时,不同进
料比下测得的结晶动力学参数及化学分析结
果。从表 1 可以看出,晶体生长速率 G 和平
均粒径 $\bar{L}$ 随 KCl 过量比增加有所减少。

从化学分析结果可以看出,随着 KCl 过
量比提高,产品中 K_2O 含量增加,CaO 含量
下降,产品纯度明显提高。在 KCl 过量 10%
时,产品纯度可高达 85%左右,达到农用硫
酸钾一级品标准[4]。

表 1 不同进料比下 K_2SO_4 的结晶动力学参数及化学分析结果

编号	进料配比	n^0	G	B^0	$\bar{L}$	M_t	化学组成		产品纯度 /%
		/No.·cm ⁻³ ·μm ⁻¹	/μm·min ⁻¹	/No.·cm ⁻³ ·min ⁻¹	/μm	/g·cm ⁻³	K ₂ O /%	CaO /%	
7	KCl 过量 27.7%	294490	0.1001	29479	20.54	0.027	51.30	1.43	95.0
1	KCl 过量 10%	528078	0.1003	52977	23.95	0.029	45.07	7.18	85.4
6	化学计量比	403406	0.1152	46475	31.99	0.031	39.70	9.65	73.5

备注:No.——晶粒个数; n^0 ——晶核数密度; G ——晶体线性生长速率; B^0 ——成核速率; $\bar{L}$ ——晶体平均
粒径; M_t ——悬浮密度(下同)。

2.1.2 停留时间的影响

在实际生产中缩短停留时间可提高生产
能力,但可能会导致磷石膏转化不完全,产品
纯度下降,在保持温度为 2℃,初始氨浓度为
27%,KCl 过量 10%等条件下,进行了停留

时间分别为 60min、80min 及 120min 下的结
晶动力学实验,结果见表 2。可以看出,随停
留时间增加,晶体生长速率 G 降低,这表明
停留时间过长对结晶不利。

从表 2 中化学分析的结果可见,停留时

表 2 不同停留时间下 K_2SO_4 的结晶动力学参数及化学分析结果

编号	停留时间 /min	n^0	G	B^0	$\bar{L}$	M_t	化学组成		产品纯度 /%
		/No.·cm ⁻³ ·μm ⁻¹	/μm·min ⁻¹	/No.·cm ⁻³ ·min ⁻¹	/μm	/g·cm ⁻³	K ₂ O /%	CaO /%	
16	60	1046854	0.1149	120283	23.44	0.031	38.04	9.94	70.4
1	80	528078	0.1003	52977	23.95	0.029	45.07	7.18	85.4
17	120	754115	0.0880	44224	24.02	0.028	30.29	14.04	56.1

万方数据

间为 80min 时产品纯度最高,达 85.4%。在停留时间为 60min 时,因磷石膏转化不完全,纯度较低。当停留时间增至 120min 时,由于氨的挥发,氨水浓度降低,已生成的 K_2SO_4 会转化为钾石膏($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$),导致生成的 K_2SO_4 产品质量降低。因此,适宜的停留时间为 80min 左右。

表 3 不同温度下 K_2SO_4 的结晶动力学参数及化学分析结果

编号	温度 /℃	n^0 /No.·cm ⁻³ ·μm ⁻¹	G /μm·min ⁻¹	B ⁰ /No.·cm ⁻³ ·min ⁻¹	$\bar{L}$ /μm	M _i /g·cm ⁻³	化学组成		产品纯度 /%
							K ₂ O /%	CaO /%	
1	2	528078	0.1003	52977	23.95	0.029	45.07	7.18	85.4
15	5	795479	0.0910	72389	25.61	0.034	38.50	9.61	71.3
8	10	270709	0.1303	35285	33.37	0.035	34.90	14.20	64.6
13	15	588187	0.1117	65705	32.14	0.049	28.21	17.53	52.3

K_2O 含量显著降低,CaO 含量明显提高,相应地, K_2SO_4 产品纯度下降。这与以下因素有关:一方面,随温度降低, K^+ , Ca^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} — NH_3 — H_2O 体系相图中 K_2SO_4 结晶相区扩大,钾石膏复盐区缩小;另一方面,在低温时,结晶过程中氨气逸出量减少,有利于形成稳定的 $[Ca(NH_3)_6]^{2+}$ 络离子^[5],使 $CaSO_4$ 离解能力增强,从而使更多的 K_2SO_4 可结晶析出。为使 K_2SO_4 结晶产品达到农用一级品的要求(产品纯度 85%左右),结晶温度应低于 5℃。由表 3 可以看出,当 K_2SO_4 结晶产品中钾石膏含量较高时,晶体生长速率 G 及平均粒径 $\bar{L}$ 均较大,且悬浮密度 M_i 较高。

表 4 不同氨水浓度下 K_2SO_4 的结晶动力学参数及化学分析结果

编号	氨浓度 /%	n^0 /No.·cm ⁻³ ·μm ⁻¹	G /μm·min ⁻¹	B ⁰ /No.·cm ⁻³ ·min ⁻¹	$\bar{L}$ /μm	M _i /g·cm ⁻³	化学组成		产品纯度 /%
							K ₂ O /%	CaO /%	
1	27	528078	0.1003	52977	23.95	0.029	45.07	7.18	85.4
19	20	861560	0.1013	87276	29.81	0.051	22.44	23.78	41.5

2.1.5 进料浓度的影响

在进料配比、停留时间及其他操作条件相同的情况下,改变进料浓度相当于改变结晶反应器中的固液比。由表 5 可以看出,随进

2.1.3 结晶温度的影响

在保持停留时间为 80min,KCl 过量 10%,初始氨浓度为 27%等条件下,分别进行了温度为 2℃、5℃、10℃、15℃时的结晶动力学实验,表 3 为 K_2SO_4 结晶动力学参数和化学分析结果。

表 3 表明,随温度的升高,结晶产品中

2.1.4 氨水浓度的影响

表 4 是温度为 2℃,KCl 过量 10%,氨浓度分别为 27%和 20%下的分析结果。可见,氨浓度对结晶产品纯度的影响是很显著的,在氨浓度为 27%时,产品纯度可达到 85%左右;当氨浓度降到 20%时,产品中 K_2O 的含量大大降低,CaO 含量明显增加。这是因为在较低的氨水浓度下,钾石膏将大量生成。由表 4 可见,当氨浓度降低,结晶产品中钾石膏含量增加时,晶体平均粒径 $\bar{L}$ 增加,这与不同温度下的结晶动力学实验结果相近。因为温度升高时,氨气的逸出加剧,从而导致反应过程中氨水浓度降低,钾石膏生成量增加。

料浓度提高,晶体的生长速率 G 和成核速率 B^0 都呈增长趋势。在进料浓度过高和过低时,产品中 K_2O 的含量都会降低。通过实验发现,在 KCl 的进料浓度为 8.0%、 $CaSO_4 \cdot$

表 5 不同进料浓度下 K₂SO₄ 的结晶动力学参数及化学分析结果

编号	进料浓度/%		n ⁰ /No.·cm ⁻³ ·μm ⁻¹	G /μm·min ⁻¹ /No.·cm ⁻³ ·min ⁻¹	B ⁰ /μm /g·cm ⁻³ ·min ⁻¹	$\bar{L}$ /μm	M _t /g·cm ⁻³	化学组成		产品纯度 /%
	KCl	CaSO ₄						K ₂ O /%	CaO /%	
11	6.0	6.1	478830	0.0926	44336	26.88	0.022	38.85	9.14	72.0
1	8.0	8.1	528078	0.1003	52977	23.95	0.029	45.07	7.18	85.4
12	10.0	10.1	546560	0.1042	56933	29.10	0.038	39.98	8.37	74.0

2H₂O 为 8.1% 时, K₂O 含量最高。

2.2 K₂SO₄ 在不同工艺条件下的结晶形态

为了更好地观察 K₂SO₄ 的结晶特性, 从而可进一步分析 K₂SO₄ 产品的质量, 对具有代表性的 K₂SO₄ 晶体样品在扫描电子显微镜下进行了拍照, 其照片编号分别对应其实验编号, 电镜照片如图 2 所示。

图 2 中 1、6、7 号是在不同进料比下(其他条件一致)的 K₂SO₄ 晶体的结晶照片。可

以看出, KCl 过量对晶体有显著的效果。7 号实验中产品 K₂O 含量高达 51.34%, 电镜照片显示晶体形貌完整, 粒度均匀; 6 号和 1 号实验为 KCl 与 CaSO₄·2H₂O 按化学计量比和 KCl 过量 10% 下进行的反应, 虽然电镜照片显示 1 号有较多的细碎晶粒, 但可以看出在细碎晶粒中有颗粒状晶体, 且 1 号照片显示的颗粒状晶体比 6 号照片的要大, 产品纯度也比较高。

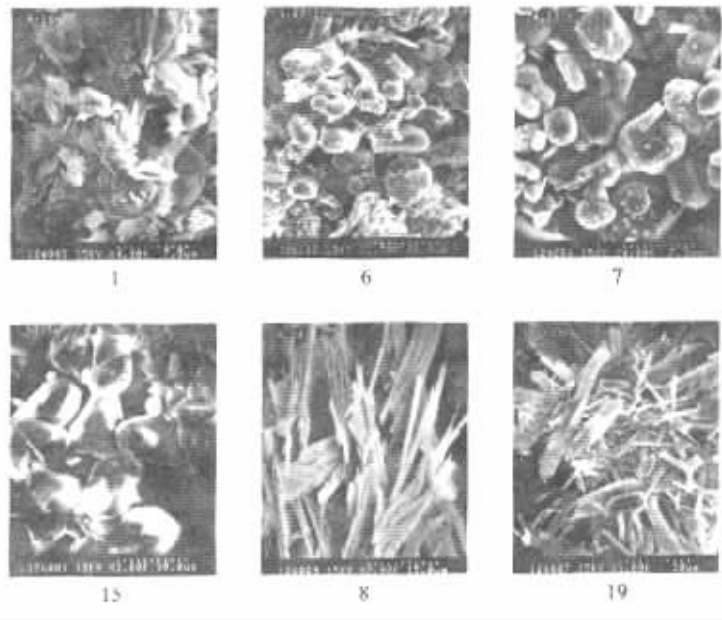


图 2 K₂SO₄ 晶体的扫描电镜照片

由 1、15、8 号扫描电镜照片可以看出, 随温度提高, 颗粒状晶体数量减少, 在较高的结晶温度下(如 8 号), 形成的晶体为针状聚晶, 很少有颗粒状的晶体。

1 号和 19 号为不同氨水浓度下的电镜照片。可以看出, 晶体形状由 1 号的针状、颗

粒状混合体变化为 19 号的针状聚晶, 而颗粒状晶体消失。显然, 在工业生产中, 为了得到较纯的 K₂SO₄ 产品和较好的晶体以及较易的后续操作, 控制氨水浓度极为重要。

2.3 采用添加剂改善 K₂SO₄ 结晶

在 KCl 过量 10%, 搅拌转速 450r/min,

液固比 1 : 0.04,反应时间 80min 等实验条件下进行间歇反应。分别加入异丙醇(编号: T_1)、OP 乳化剂(编号: T_2)、十二烷基苯磺酸钠(编号: T_3)作为添加剂, T_0 为同等条件下的空白实验,实验结果见表 6,电镜照片如图 3 所示。由表 6 可以看出,加入添加剂后产品

K_2O 含量相对空白实验有所提高, K_2SO_4 的纯度达到了 93% 以上,而且由于添加剂的用量很小,不会影响产品的最终质量。由图 3 可见,异丙醇、OP 乳化剂、十二烷基苯磺酸钠等添加剂均可改变 K_2SO_4 的晶习,得到大小均匀的颗粒状晶体。

表 6 加入添加剂后 K_2SO_4 产品的分析结果

编号	添加剂名称	添加剂用量/ $\times 10^{-6}$	反应温度/ $^{\circ}C$	$K_2O/\%$	$CaO/\%$	产品纯度/ $\%$
T_1	异丙醇	8	0	50.50	2.98	93.5
T_2	OP 乳化剂	4	0	50.62	3.69	93.7
T_3	十二烷基苯磺酸钠	4	0	52.05	2.47	96.3
T_0	/	/	0	48.13	4.32	89.1

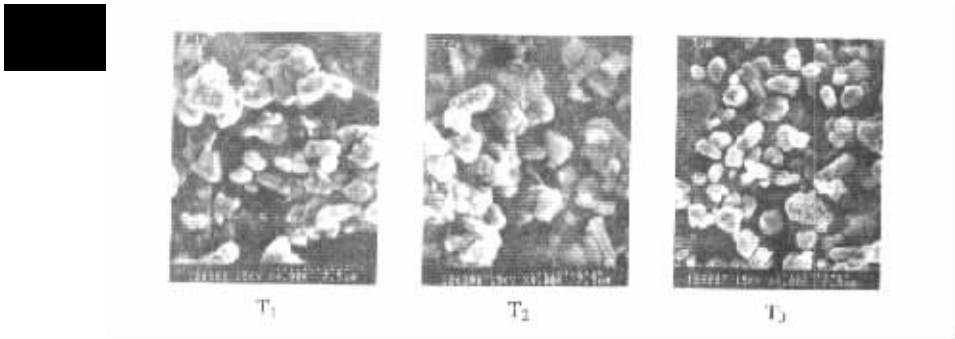


图 3 加入添加剂后的 K_2SO_4 扫描电镜照片

3 结 论

(1)反应温度和进料浓度的降低,以及氨浓度的升高和进料中氯化钾过量比的增加均有利于产品中 K_2O 含量及产品纯度的提高,且适宜的停留时间为 80min 左右。

(2)当硫酸钾结晶产品纯度较低、钾石膏含量较高时,晶体平均粒径及悬浮密度均较大。

(3)随硫酸钾结晶产品纯度下降,晶体形态由颗粒状、颗粒状和针状混合体逐渐转变为针状聚晶,颗粒状晶体消失。

(4)加入异丙醇、OP 乳化剂及十二烷基苯磺酸钠等添加剂,产品的 K_2O 含量均有所升高,晶体形状变得更加整齐。

参考文献:

1 J. A. Fernandez. Production of potassium sulfate by ammonia approach[J]. Chem. Engr. 1982,23: 53~61.

2 Eishan S I,et al. K_2SO_4 production via the double decomposition reaction of KCl and phosphogypsum[J]. Chem. Eng J,2000,76:197~207.

3 蒋思茂. 浓氨介质中石膏转化制取 K_2SO_4 结晶动力学研究[D]. 成都:四川大学,2001.

4 木浦善德. 由石膏和氯化钾制取硫酸钾[J]. 化肥工业译丛,1986(1):38~34.

5 Leclercq F,Damay P,Chieux P. Neutron scattering investigation of the structure,phase stability,and rotational excitations in the compounds $Ca(NH_3)_n$ and $Ca(ND_3)_n$ as a function of composition ($5 \leq n \leq 6.5$) [J]. J Phys Chem. ,1990,94: 7300~7308

四川三台有机膨润土制备实验研究

刘福生, 彭同江, 陈取锋

(西南科技大学矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621002)

摘要:以四川三台钙基膨润土为原料, 对其进行提纯、钠化、铵化, 并利用十八烷基二甲基氯化铵等三种阳离子表面活性剂对钠化、铵化、提纯膨润土进行了制备有机膨润土的试验研究。结果表明, 利用三台钙基膨润土能够生产出合格的有机膨润土, 并对活化工艺进行了初步的实验探索。

关键词:钙基膨润土; 钠化; 铵化; 有机膨润土

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2002)01-0008-05

有机膨润土是由有机分子、离子、聚合物以共价键、离子键、氢键、偶极键以及范德华力与蒙脱石结合成的有机蒙脱石复合物, 是一种触变性胶体, 属于非牛顿液体一类; 其化学活性很低, 不溶解在有机液体中, 也不与有机液体发生反应。但在有机液体中可形成触变性凝胶体, 而且还能抗稀酸和碱。因其胶体

结构内仅含 1%~2% 的水, 从而使其具有很好的防水性与稳定性, 能耐 150~175℃ 高温。

有机膨润土为一种重要化工原料, 主要用作有机分散体系的增稠剂、粘度调节剂、触变剂、悬浮剂和乳胶稳定剂, 目前已在深井钻井泥浆、油漆、油墨、润滑脂、日用化学品工

The Effect of Technological Conditions on Crystallization Process of Potassium Sulfate in Its Preparation through Phosphogypsum Conversion Method

QI Jia-hui, YANG Lin-jun, ZHANG Yun-xiang

(Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The effects of some factors such as temperature, residence time, feed concentration, ratio of reactants and ammonia concentration ect. on the crystallization of potassium sulfate in ammonia-water solution have been studied. When the purity of potassium sulfate crystal is lower and the content of the potassium-phosphogypsum is higher, the median diameter of crystal particle and the density of suspension are higher. The scanning electron microscope photos show that when the purity of K_2SO_4 crystal declines, the crystal gradually translates from the granule-like shape and the mix of granule-like shape and needle-like shape to the needle-like shape and the crystal of the granule-like shape disappears.

Key words: Phosphogypsum; Ammonia water solution; Potassium sulfate; Crystallization

收稿日期: 2001-07-24

基金项目: 四川省绵阳市科委基金资助项目

作者简介: 刘福生 (1970—), 男, 硕士, 讲师, 主要从事非金属材料及材料物理方面的研究。