

工业副产硫酸铵生产硫酸钾和氯化铵钾的工艺研究

廖秋实，田承涛，金艳锋，黄天钦，方超，吴林涛，潘发明

(湖北三宁化工股份有限公司)

摘要：介绍了工业副产硫酸铵生产硫酸钾和氯化铵钾的工艺技术。并重点分析了如何通过重结晶法制备高纯度的硫酸钾，对三宁公司生产硫酸钾的情况进行了分析。

关键词：硫酸铵；硫酸钾；氯化铵钾；复分解法

1 概述

硫酸钾是一种无色或白色的结晶体，具有苦味。易溶于水，不溶于乙醇、丙酮等有机溶剂。广泛应用于玻璃、染料、香料、医药、农业等领域。具有吸湿性好，不易结块，易施用等优点，是很好的水溶性钾肥。

在农业上，硫酸钾是主要的无氯钾肥，也是农作物所需硫的重要补充来源，对于那些忌氯作物来讲，目前应用最多的一种就是硫酸钾。硫酸钾的来源大致有三大类：一类是从硫酸盐型海湖盐卤水和地下卤水中提取，此类资源我国不太丰富，主要分布在沿海省份以及西部青海、新疆等地区。近期，中部地区湖北松滋市也探明了储藏量达千亿吨的地下盐卤水，将为我国的钾资源安全提供有力保障，同时也能增加我国钾资源进口的话语权。二类是利用天然硫酸钾矿石制取，其占我国硫酸钾产能比重较低，约 10% 左右。三类是转化法，即用含硫酸根物料和氯化钾制取硫酸钾，此类方法占我国硫酸钾产能比重较大，约 70% 左右。

复分解转化法制备硫酸钾的工艺是我国采用最多的工艺方法，其中工业副产硫酸铵与氯化钾制备硫酸钾的工艺较为成熟，运用最多。但生产高品质硫酸钾的核心技术为大型企业所保密，如何生产高品质硫酸钾，提高经济效益一直是国内硫酸钾生产企业的关注焦点。

2 硫酸钾生产方法及存在的问题

硫酸钾的生产路径主要有曼海姆法和复分解法，其中复分解法以硫酸铵法最常见，原料价格适中而运用较广。曼海姆法优于其产品质量较好运用也较广。随着化工技术的不断进步，复分解法制备硫酸钾工艺也日渐被重视，其中以三宁公司工业副产硫酸铵制备硫酸钾比较成功，消耗低、产品质量好。

目前，国内工业硫酸钾产品主要用于生产磷复肥，其中 98% 硫酸主要用于磷复肥、

医药、玻璃等行业。由于国内硫酸铵副产量大，特别是近年来烟气脱硫副产硫酸铵量急剧增加，故普遍认为氯化钾与硫酸铵复分解反应制备硫酸钾是最经济和绿色的工艺路线，但该工艺存在如下问题：一是产品中氧化钾质量分数低，一般 43%~45%，氯离子质量分数高，一般 3.4%~5.1%，不易作为硝基复合肥原料；二是钾转化率低，一般为 70% 左右；三是副产的氯化铵钾组分不稳定，后续难于使用或无法作为固定规格产品销售；四是能耗高，需蒸发大量水分后才能回收副产的氯化钾铵，丧失了该工艺的优越性；五是设备腐蚀严重，高温蒸发严重腐蚀设备，并释放出酸性蒸气，所以该工艺迟迟未能大规模工业化生产。

3 工业副产硫酸铵生产硫酸钾工艺介绍

3.1 技术背景

三宁公司拥有 14 万吨/年己内酰胺产能，副产硫酸铵 24 万吨/年，机内现有硫酸钾装置采用硫酸铵复分解法，生产产生的副产物硫酸铵数量较多，且无法处理，长久存放会占库存，使其他产品无法正常生产，且硫酸铵不处理会影响公司经济效益，所以硫酸铵必须以原料的方式进行使用，以提高公司经济效益。中国化肥行业对硫酸钾的需求量较多，且三宁公司生产三元复合肥也需要硫酸钾做原材料，以前生产的硫酸钾养分仅 45%，仅能供部分生产使用，且由于养分低无法外卖，外购硫酸钾价格较高，考虑对装置进行改造生产高浓度的硫酸钾。

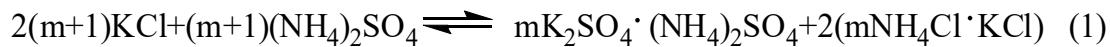
重结晶法生产硫酸钾技术在中国已经有一定的基础，北京新平化肥厂、上海长征化工厂、长春宏达公司、四川什邡化肥厂、山东烟台化肥厂等均已建设生产，可用重结晶法生产高养分硫酸钾。重结晶法生产的硫酸钾达到农用一级品标准，硫酸钾养分可达 48% 以上，而且还含有 N-3.5%；氯化钾的钾转化率可达 75% 以上；万吨生产装置投资比同类装置少 20%-50%；无三废排放。

3.2 关键技术

以工业副产硫酸铵与氯化钾为主要原料，采用复分解方法制取主产品硫酸钾及副产品氯化铵钾。装置设计使用工业副产结晶硫酸铵产品作为原料，对于硫酸铵产品质量有控制要求，从装置实际运行的情况出发，生产过程中需将结晶硫酸铵溶解后，再参入复分解反应。本研究项目即是直接使用公司己内酰胺装置副产的硫酸铵溶液参入复分解反应制取硫酸钾和氯化铵钾，再进行系统水平衡调节，控制相关工艺指标，保证装置的正常

稳定运行，从而降低生产运行成本。

主要化学反应为：



从反应方程式可以看出， m 值越大，钾的转化率越高，硫酸钾铵复盐中氧化钾质量分数越高，但 m 值受到氯化钾和氯化钾铵溶解度的制约，经过优化，本项目取 $m=6.3$ ，理论计算可知硫酸钾铵复盐中氧化钾质量分数为 48.22%，以此进行配料，构建液相点，实际生产中获得的硫酸钾铵复盐中氧化钾质量分数为 47.6% 左右，此复盐经过水解后，可稳定获得氧化钾质量分数 50.4% 以上的工业产品硫酸钾和氯化铵钾副产物。

3.3 工艺流程

硫酸铵及氯化钾按照一定比例运输至溶解槽溶解后，溢流至反应槽充分反应后溢流至结晶槽，通过控制结晶槽温度至硫酸钾晶体析出，结晶槽内溶液经过第一次过滤得出湿硫酸钾，将湿硫酸钾进行重结晶后再经过新增加的过滤机再次过滤，得到纯度较高的硫酸钾，经干燥后得到高养分硫酸钾成品。

4 总结

综上所述，本工艺因为掌握了复分解反应、硫酸钾铵水解、氯化钾铵母液三个关键液相点，通过准确加入反应物以构建新的平衡，达到了直接分离硫酸钾和氯化钾铵目的，避免了蒸发工艺带来的污染、腐蚀设备等问题，同时解决了钾转化低、产品质量差问题。在产品质量、生产成本、设备投资、工艺控制等方面具有明显优势。

随着化工业和农业的不断发展，硫酸钾、氯化铵钾类农用肥料的用量呈现不断增长态势，而在资源和环境的双重压力下，寻求绿色发展已成为不变的主题。利用工业副产物循环利用生产出新的高价值产品，既符合绿色经济学，也遵守了原子经济学原理，是一条可持续发展道路。