

硫酸钾的转化法制备及其晶体生长过程原位观察

裴 滨,詹 光,陈攀泽,郭占成[✉],高金涛

北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: zcguo@ustb.edu.cn

摘 要 为了提高硫酸钾产品纯度和回收率,研究硫酸铵加入比以及氯化钠杂质对硫酸钾产品的纯度和回收率的影响,并用蔡司体式显微镜原位在线观察硫酸钾晶体的生长过程,以找到有利于硫酸钾晶体快速生长的条件.结果表明:氯化钾与硫酸铵化学计量比 $2\text{KCl}:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为 1:1 时,硫酸钾产品回收率达到 80% 左右;氯化钠杂质严重影响硫酸钾产品的纯度和回收率,降低产品质量;提高溶液中硫酸钾的过饱和度和溶液流速可以加快硫酸钾晶体的结晶生长.

关键词 氯化钾; 制备方法; 硫酸钾; 晶体生长; 生长动力学; 原位观察

分类号 TQ114.3

Preparation of K_2SO_4 using convention method and in-situ observation of its crystal growth

PEI Bin, ZHAN Guang, CHEN Pan-ze, GUO Zhan-cheng[✉], GAO Jin-tao

State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: zcguo@ustb.edu.cn

ABSTRACT The effects of the reaction molar ratio of ammonium sulfate and the content of sodium chloride on the purity and yield of potassium sulfate were investigated in this article. The growth rate of single crystal potassium sulfate was in-situ observed with a stereo microscope in a flow system to find desirable conditions for the rapid growth of potassium sulfate crystals. The results indicate that the recovery of potassium sulfate is about 80% when the molar ratio of 2KCl to $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is 1:1. NaCl has significant influence on the purity and recovery of potassium sulfate, and reduces the quality of the product. To accelerate the growth of potassium sulfate crystals, the saturation of potassium sulfate and the solution flow rate should be increased.

KEY WORDS potassium chloride; preparation methods; potassium sulfate; crystal growth; growth kinetics; in-situ observation

我国是一个钾盐资源严重匮乏的国家,国内生产十分有限,钾肥长期依赖进口^[1-2]. 我国的钾肥生产集中度较高,主要以盐湖卤水钾盐资源的形式,集中在青海、罗布泊等交通不便的盐湖地区^[3-4],自给率不足,钾肥缺口较大^[1].

世界钾盐产量 90% 以上用作为钾肥. 目前国内化肥市场上有两种主要钾肥产品:硫酸钾和氯化钾. 氯化钾容易加速土壤酸化,而且很多农作物和经济作物为忌氯作物,实际使用有很大的局限性^[5]. 硫酸钾是一种优质无氯钾肥,是许多忌氯经济作物如烟草、茶

叶、西瓜、葡萄和马铃薯经济作物补钾的主要途径.

转化法制备硫酸钾主要是利用硫酸或硫酸盐与氯化钾进行复分解反应,从而制备得到硫酸钾,其主要有曼海姆法^[6]、硫酸钙法^[7]、芒硝法^[8]和硫酸亚铁法^[9]. 曼海姆法由于设备和工艺的特殊,反应炉材质要求高,炉体砌成过程难度大,且反应温度高,能耗大^[6]. 硫酸钙法需要浓氨水介质及低温条件来调节硫酸钾的溶解度从而实现硫酸钾的结晶析出,生产环境欠佳^[7]. 采用硫酸钠与氯化钾一步生成硫酸钾和氯化钠的芒硝法,需将原料氯化钾和硫酸钠的配料组成位于硫酸钾

结晶区内,虽能得到固相硫酸钾,但硫酸钾的转化率较低,而且有大量的母液需要处理,无法再进入系统^[10]。采用硫酸亚铁法虽然可以提高钾的回收率,但在实际生产中,硫酸钾的产品质量往往达不到国家标准,主要的原因在于钾芒硝是复盐,组成不稳定,很容易造成硫酸钾产品 K_2O 含量不高。我国国内开发的用硫酸铵和氯化钾生产硫酸钾的制取方法^[11],是根据硫酸钾、氯化铵、硫酸铵和氯化钾的分解温度和溶解度的不同,将硫酸铵与氯化钾转化生成硫酸钾和氯化铵。该工艺流程简单,原料易得,固定投资少,易于操作,安全稳定,经济效益好,特别适合乡镇企业、中小型化工企业开发利用。经统计,钢铁企业每生产 1 t 粗钢,产生约 5 kg 粉尘,由于炼铁原料成分的复杂,大部分粉尘都含有较高含量的钾盐资源,而钾资源主要以氯化钾的形式赋存于这类粉尘中^[12-13]。通过对包钢烧结电除尘灰浸出液的成分分析^[12-13],浸出液中主要成分(质量分数,%)为 KCl 61.03, $NaCl$ 13.58, $CaSO_4$ 14.03, K_2SO_4 9.97。由此可见,浸出液中含有较高含量的氯化钾和硫酸钾。为了实现钾盐的多样化适用,本文在将浸出液中的硫酸钙沉淀除杂后,选择在浸出液中添加硫酸铵的方法来制备硫酸钾,研究利用浸出液中氯化钾转化法制备硫酸钾的工艺路线。

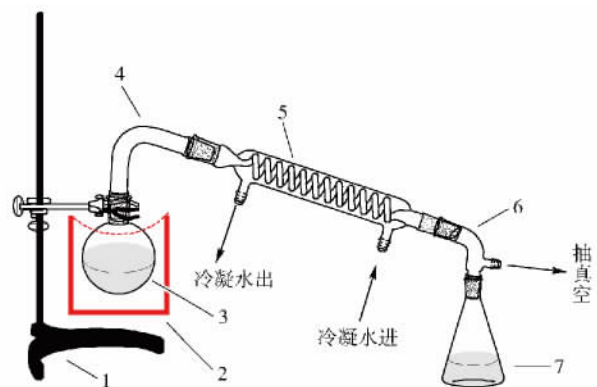
在生产 K_2SO_4 的过程中,几乎所有的生产方法都涉及到结晶过程,所以对溶液中 K_2SO_4 结晶过程中晶体生长过程和生长机理进行深入研究,无论在理论研究还是在应用上都是很有意义。本文采用流动温差法^[14-18],在蔡司体式显微镜中观察硫酸钾晶体的生长过程,得到其晶体生长与溶液流速和溶液过饱和度的关系式,为指导硫酸钾实际生产提供理论指导。

1 实验

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示,氯化钾与硫酸铵溶液在圆底烧瓶中进行复分解反应,圆底烧瓶置于超级恒温槽中保持反应温度的恒定。负压蒸发,待烧瓶中有结晶物出现时,停止蒸发,冷却蒸发液,过滤收集结晶物,并用无水乙醇对其进行洗涤。将滤液再次负压蒸发,重复上述步骤,多次操作,直到蒸发液无结晶物析出,溶液蒸干为止。实验过程中一般经过 4 次重复实验即可完成蒸发过程,因此本文中分别对蒸发得到的 4 个晶体进行分析。

晶体生长装置如图 2 所示。该系统为一封闭的流动体系,采用流动温差法来生长晶体,主要由三口烧瓶、搅拌器、蠕动泵、蛇形冷凝管、体式显微镜、晶体生长池等组成。三口烧瓶中为硫酸钾饱和溶液,放置于超级恒温槽 A 中,通过控制超级恒温槽 A 和 B 的温度差来产生过饱和度,通过测量三口烧瓶和晶体生长池



1—铁架台;2—超级恒温槽;3—圆底烧瓶;4—蒸馏头;5—蛇形冷凝管;6—牛角管;7—锥形瓶

图1 硫酸钾制备装置示意图

Fig.1 Schematic illustration of the preparation of potassium sulfate

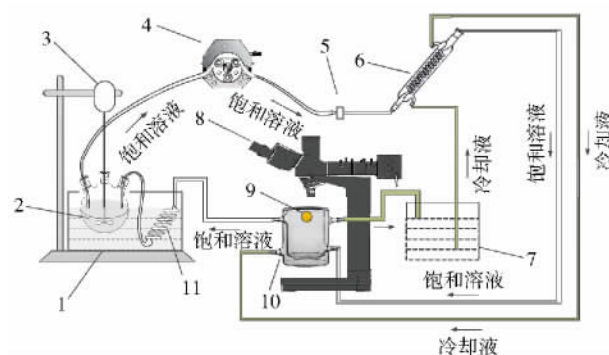
内溶液的温度来计算其过饱和度。其计算方式基于水溶液中硫酸钾的溶解度 c 与温度 T 在 20 ~ 60 °C 满足如下关系式^[19]:

$$c = 6.7 + 0.23T - 0.0006T^2, \quad (1)$$

$$\Delta c = c - c^* = 0.23(T_A - T_B) - 0.0006(T_A^2 - T_B^2). \quad (2)$$

式中 Δc 为过饱和度, c 为过饱和溶解度, c^* 为饱和溶解度, T_A 和 T_B 分别为超级恒温槽 A 和晶体生长池中硫酸钾溶液的温度。

蠕动泵的作用在于提供溶液流动所需的动力,并且使整个体系处于封闭状态,避免外界物质对体系的污染和干扰。过滤器为 0.2 μm 微孔膜过滤器,其目的在于对饱和的硫酸钾溶液进行过滤,去除饱和溶液中细小晶体对后续晶体生长过程的干扰,同时缓解蠕动泵对溶液产生的波动,稳定溶液的流动。



1—超级恒温槽 A;2—三口烧瓶;3—搅拌器;4—蠕动泵;5—微孔膜过滤器;6—蛇形冷凝管;7—超级恒温槽 B;8—体式显微镜;9—晶体置入孔;10—晶体生长池;11—蛇形换热管

图2 硫酸钾原位观察装置示意图

Fig.2 Schematic illustration of the in-situ observation of potassium sulfate

晶体生长池为一个双层石英玻璃圆柱容器,圆柱体为双层夹套,内层流动硫酸钾溶液,并带有一个晶体

置入孔,内层圆柱体为 $\phi 20\text{ mm} \times 40\text{ mm}$,置入的硫酸钾晶体在其过饱和溶液中生长. 外层为冷却水流动层,对内层的硫酸钾溶液进行冷却,以提供晶体生产所需的过饱和度. 在线观测台为德国蔡司公司的 Discovery V20 体式显微镜,可以在线记录晶体生长池中硫酸钾晶体的生长过程,并对晶体进行尺寸测量.

1.2 实验步骤

在高于室温 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,制备硫酸钾饱和溶液,并置于三口烧瓶中,控制超级恒温槽 A 和 B 的温度差,并在晶体生长池中事先置入硫酸钾晶种,调节体式显微镜的视野,使晶种在视野中清晰呈现. 待三口烧瓶中硫酸钾饱和溶液温度稳定后,开启体式显微镜的在线记录功能,启动蠕动泵并设定一定流速,使硫酸钾饱和溶液经蠕动泵的输送,依次经过微孔膜过滤器、蛇形冷凝管、晶体生长池和蛇形换热器后回到三口烧瓶中,实现封闭循环. 实验考察了溶液的过饱和度、溶液流速对其晶体生长过程的影响. 实验过程中为了保证数据的可靠性,对同一条件下的实验重复多次并取其平均值.

2 结果与讨论

2.1 反应摩尔比的影响

保持蒸发温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,真空度为 0.1 MPa ,考察反应摩尔比 $2\text{KCl}:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为 $1:0.6$ 、 $1:0.8$ 、 $1:1$ 、 $1:1.2$ 和 $1:1.4$ 对硫酸钾转化率及纯度的影响,其结果见表 1. 其中 K 回收率为结晶中 K 元素的质量与加入 KCl 中 K 元素的质量之比. 由表 1 可以看出, $2\text{KCl}:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 摩尔比对硫酸钾产品的纯度和回收率都有较大的影响. 在低摩尔比条件下,晶体 1 到晶体 4 的产品回收率均随着摩尔比的升高而逐渐提高,在摩尔比为 $1:1$ 时国标合格品^[20] 硫酸钾产品(晶体 1~3)回收率达到 80% 左右,氯化钾铵复合肥(晶体 4)的回收率为 12.76% ,K 总回收率达到 93% 左右;当摩尔比超过 $1:1$ 之后,产品纯度和 K 总回收率开始下降,实验结果与文献[21]所述类似. 这是因为硫酸铵与氯化钾在发生复分解反应的过程中,首先得到 $(\text{K},\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固溶体,然后由该固溶体分解重结晶得到硫酸钾. 因此,在生成固溶体反应中,固溶体中 K_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的比例,决定硫酸钾产品的质量,也决定硫酸钾产品的转化率. 当硫酸铵的配料比例增大时,固溶体中硫酸铵的比例增大,硫酸钾的比例减少,因此产品中硫酸钾含量减小. 综合考虑,其摩尔比在 $1:1$ 的理论数值附近,硫酸钾产品的纯度和回收率达到最高.

2.2 氯化钠的影响

烧结灰浸出液中主要杂质为氯化钠^[12-13],由于氯化钠与氯化钾性质相近,需要考察氯化钠对氯化钾转化生产硫酸钾产品的影响. 因此保持其他条件不变,

分别加入 4 、 6 、 8 和 10 g 氯化钠配制混合液 200 mL . 该混合液加入到圆底烧瓶中进行反应,考察氯化钠加入量对硫酸钾转化率及纯度的影响,其结果见表 2.

表 1 $2\text{KCl}:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 摩尔比对硫酸钾纯度及回收率的影响
Table 1 Effects of $2\text{KCl}:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ molar ratio on the purity and recovery rate of potassium sulfate

反应 摩尔比	晶体编号	Cl 质量 分数 / %	K ₂ O 质量 分数 / %	K 回收 率 / %
1:0.6	1	1.67	46.00	21.85
	2	1.06	47.38	15.95
	3	1.35	47.87	10.87
	4	55.59	26.42	32.45
1:0.8	1	1.45	46.42	27.02
	2	1.03	48.54	17.05
	3	1.61	45.30	11.88
	4	52.23	21.77	32.92
1:1	1	0.08	53.38	28.18
	2	0.68	51.04	34.12
	3	1.14	48.95	18.49
	4	50.14	15.09	12.76
1:1.2	1	1.77	43.93	30.54
	2	1.92	44.74	14.67
	3	2.08	40.91	16.03
	4	42.30	14.68	25.97
1:1.4	1	1.54	44.73	32.31
	2	1.85	43.28	17.13
	3	2.67	39.39	14.03
	4	44.66	13.17	26.18

根据国标硫酸钾合格品 K_2O 质量分数粉末状最低 40% 、颗粒状 45% 的要求,当 NaCl 加入量为 4 g 时,结晶得到的晶体 1 和晶体 2 尚能满足国标农用硫酸钾合格品的要求;当 NaCl 加入量超过 6 g 时,得到的结晶产品中由于 Cl^- 含量较高, K_2O 含量无法达到国标农用硫酸钾合格品的要求,均需要进行二次结晶提纯.

由于 NaCl 的加入,对结晶产物的纯度有较大的影响,其影响随着 NaCl 加入量的增加而增大,因此,将 NaCl 加入量为 4 、 6 和 8 g 条件下 4 种结晶物进行 X 射线衍射分析,其结果见图 3~图 5. 可以看出,NaCl 的加入不仅仅在产品纯度上有较大影响,在产物种类上影响也较大. 当加入 4 g NaCl 后(图 3),晶体 1 和晶体 2 均为硫酸钾产品,通过表 2 可知其 K_2O 含量较高,符合国标要求. 然而,晶体 3 由于晶体 1 和晶体 2 硫酸钾的析出,溶液中 NaCl 含量相对得到提升,NaCl 与 K_2SO_4 反应生成 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 复盐,结晶析出产物变为 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 复盐和 KCl 的混合物,晶体 4 转变为

$K_3Na(SO_4)_2$ 复盐、 NH_4Cl 和 KCl 的混合物。

表 2 氯化钠对硫酸钾纯度及回收率的影响

Table 2 Effects of NaCl content on the purity and recovery rate of potassium sulfate

NaCl 加入量 /g	晶体 编号	Cl 质量 分数 /%	Na 质量 分数 /%	K_2O 质量 分数 /%	K 回收 率 /%
4	1	0.59	0.01	46.72	30.65
	2	0.12	0.01	48.13	14.23
	3	3.59	3.92	40.64	12.70
	4	47.07	6.03	16.40	29.36
6	1	0.44	0.01	46.91	32.19
	2	0.73	8.04	37.64	20.79
	3	8.69	8.78	35.90	10.38
	4	51.99	7.21	16.40	36.22
8	1	0.61	7.54	39.80	28.79
	2	1.77	8.51	39.22	15.16
	3	7.39	8.67	36.33	11.00
	4	50.93	7.64	17.52	44.07
10	1	0.89	8.78	38.52	17.61
	2	1.13	8.30	38.37	22.32
	3	3.48	9.12	37.66	6.38
	4	47.99	9.09	19.12	33.89

随着 NaCl 加入量增加到 6 g 时(图 4),通过蒸发结晶析出,尚能得到符合国标要求(表 2)的硫酸钾晶

体 1,由于晶体 1 硫酸钾结晶析出后,溶液中 NaCl 含量得到提升,NaCl 与 K_2SO_4 反应生成 $K_3Na(SO_4)_2$ 复盐,从而导致晶体 2 结晶析出物为 $K_3Na(SO_4)_2$ 复盐,晶体 3 结晶析出物为 $K_3Na(SO_4)_2$ 复盐和 KCl 的混合物,晶体 4 转变为 $K_3Na(SO_4)_2$ 复盐、 NH_4Cl 和 KCl 的混合物。当 NaCl 加入量为 8 g 时(图 5),NaCl 与 K_2SO_4 反应生成 $K_3Na(SO_4)_2$ 复盐,所得到的 4 个结晶析出物几乎全部为 $K_3Na(SO_4)_2$ 复盐,几乎无法通过本实验得到硫酸钾产品。因此,在实验过程中控制 NaCl 含量至关重要。

2.3 硫酸钾晶体生长在线观察

一定过饱和度和溶液流速条件下硫酸钾的晶体生长过程照片如图 6 所示。借助于蔡司体式显微镜自带的测量软件对硫酸钾晶体的尺寸进行测量,然后进行数据线性回归,便可以得到不同条件下不同晶向的生长速率。

2.3.1 溶液流速的影响

选择尺寸相近的硫酸钾晶体作为晶种,保持超级恒温槽 A 的温度为 30 ℃,超级恒温槽 B 的温度为 25 ℃,使其过饱和度 $\Delta c = 0.985\text{ g}$,改变蠕动泵的流速 v 为 5、8、10 和 12 mL·min,考察溶液流速对晶体生长过程的影响,其结果见图 7 所示。可以看出,晶体的两个晶向的生长尺寸随着时间的增长而呈现线性增长。对其进行线性拟合,得到如表 3 所示的关系式。从其拟合直线的线性相关性可知,硫酸钾晶体在不同溶液流速条件下,[100]和[001]两个晶向上晶体的生长过程与

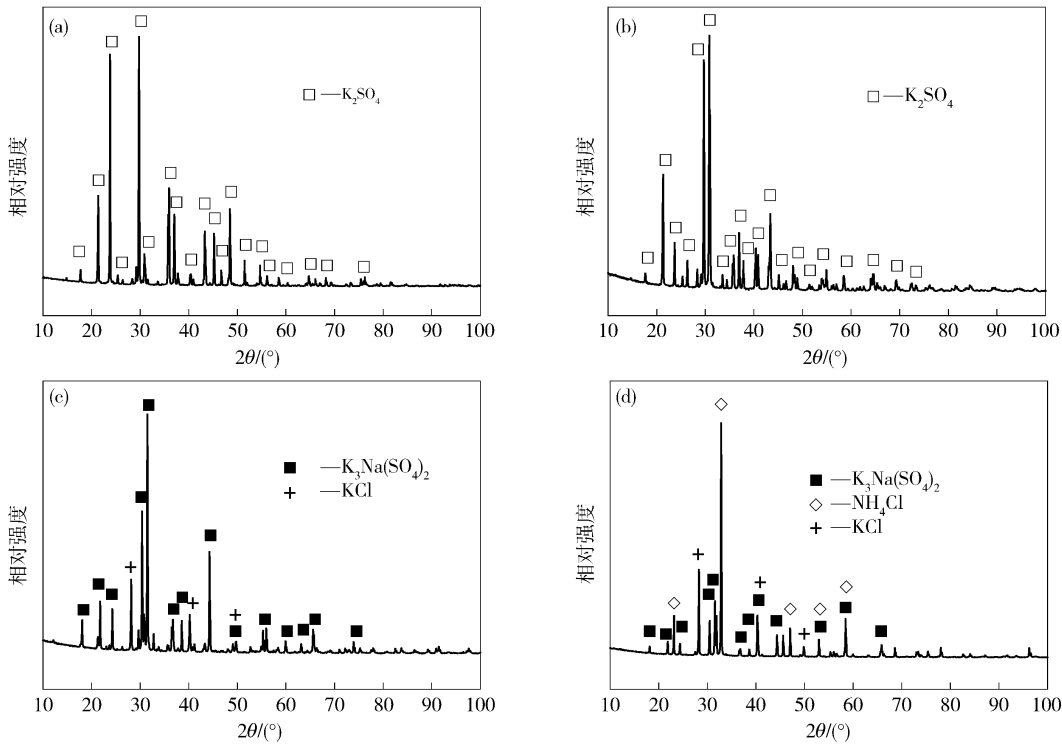


图 3 NaCl 加入量为 4 g 条件下晶体的 X 射线衍射谱。(a) 晶体 1; (b) 晶体 2; (c) 晶体 3; (d) 晶体 4
Fig. 3 XRD patterns of crystals obtained by adding 4 g of NaCl: (a) Crystal 1; (b) Crystal 2; (c) Crystal 3; (d) Crystal 4

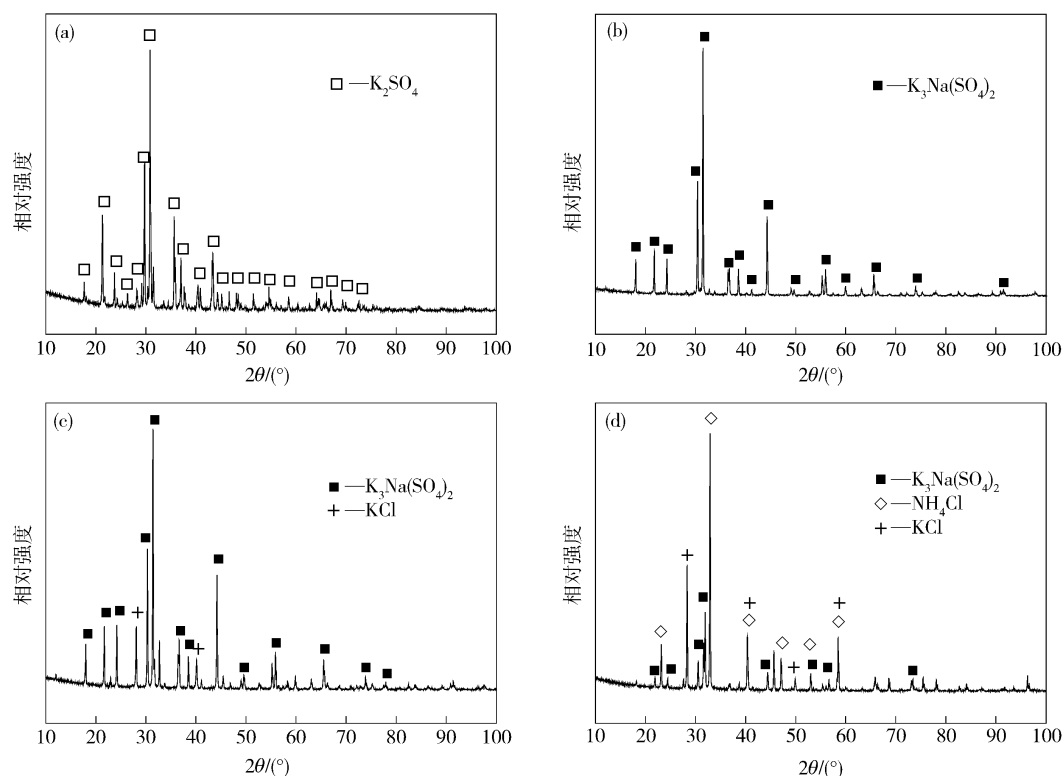


图4 NaCl加入量为6 g条件下晶体的X射线衍射谱: (a) 晶体1; (b) 晶体2; (c) 晶体3; (d) 晶体4

Fig. 4 XRD patterns of crystals obtained by adding 6 g of NaCl: (a) Crystal 1; (b) Crystal 2; (c) Crystal 3; (d) Crystal 4

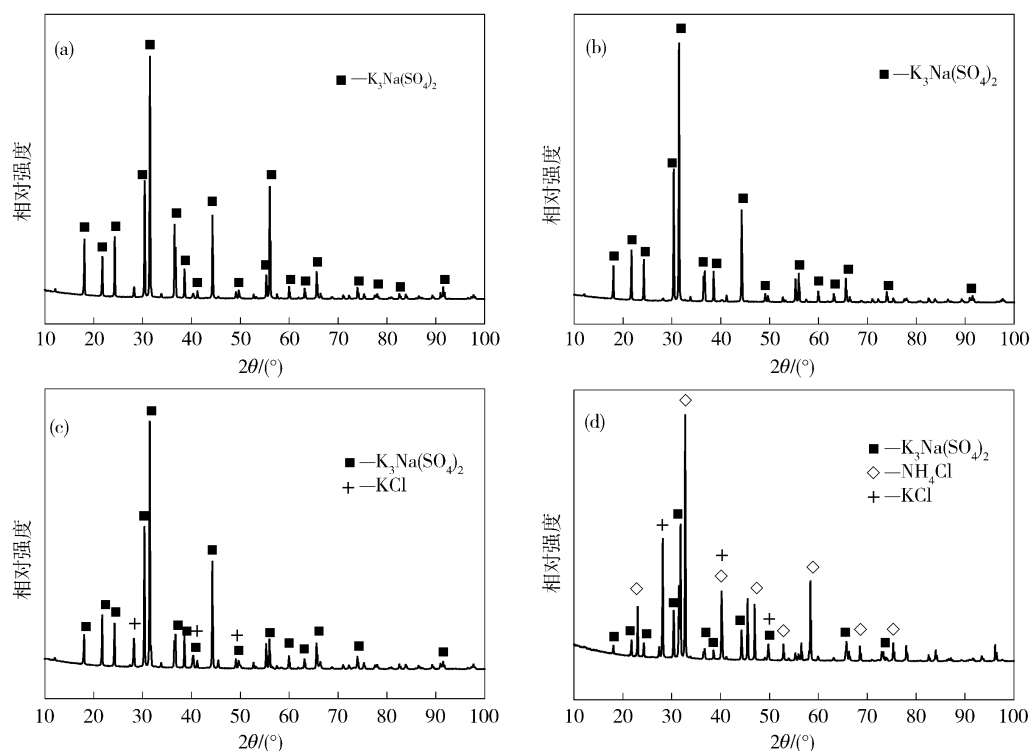


图5 NaCl加入量为8 g条件下晶体的X射线衍射谱: (a) 晶体1; (b) 晶体2; (c) 晶体3; (d) 晶体4

Fig. 5 XRD patterns of crystals obtained by adding 8 g of NaCl: (a) Crystal 1; (b) Crystal 2; (c) Crystal 3; (d) Crystal 4

时间符合线性关系。

拟合直线的斜率即为晶体不同晶向上的生长速

率。可以发现,在一定过饱和度条件下,溶液流速对[100]和[001]晶向上晶体的生长速率有一定的影响,

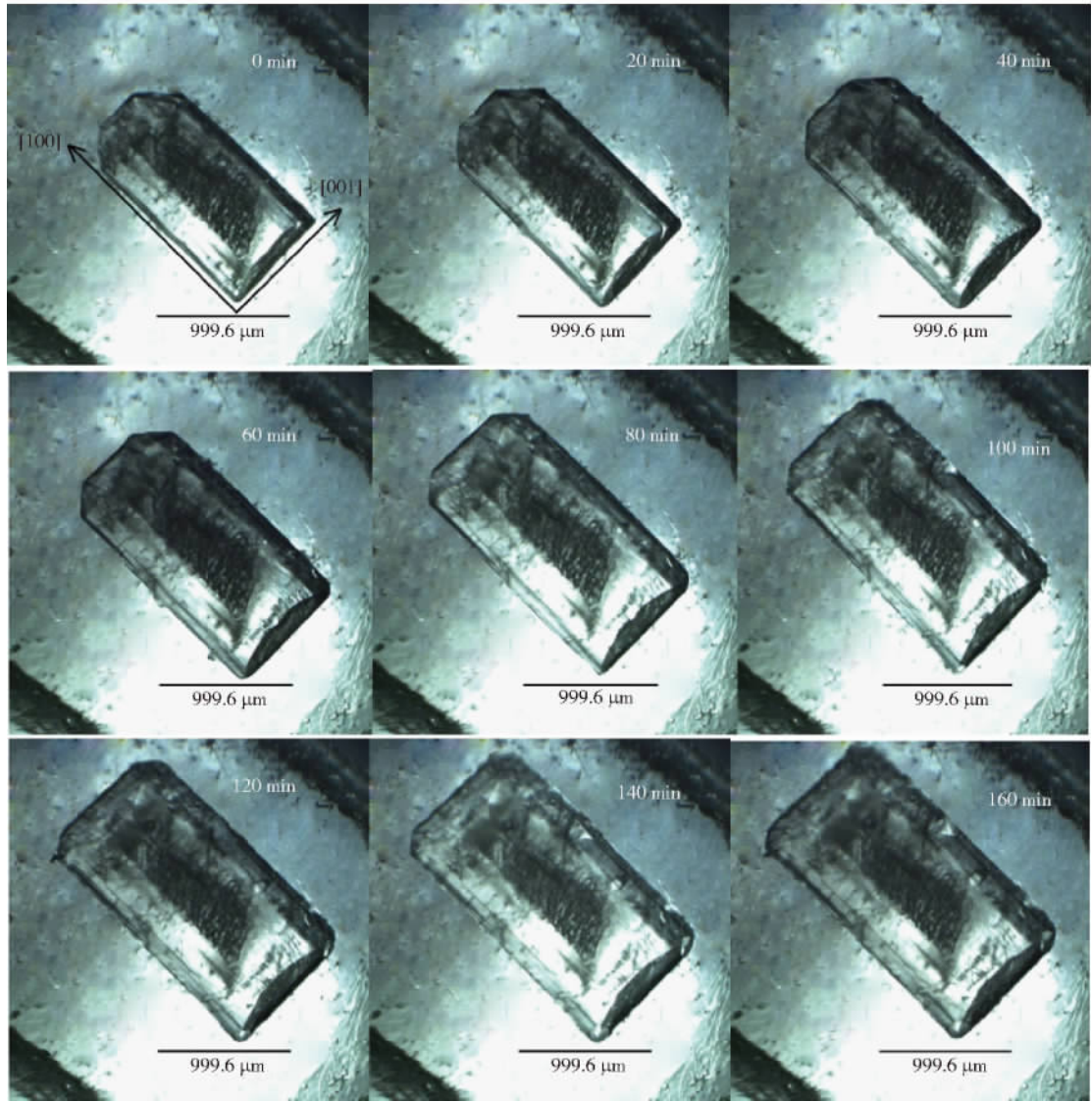


图 6 硫酸钾晶体生长过程在线观察照片
Fig. 6 Photos of the in-situ observation of potassium sulfate

2 个晶向上的生长速率均随溶液流速的增大而增大。将不同溶液流速条件下计算得到的晶体的生长速率 G

表 3 不同流速条件下各晶向生长尺寸与时间的关系式
Table 3 Relationship between potassium sulfate size and time at different solution flow velocities

流速 $\nu / (\text{mL} \cdot \text{min})$	晶向	关系式	相关度 r
5	[100]	$l = 0.0511t + 2282.295$	0.998
	[001]	$l = 0.0251t + 582.617$	0.989
8	[100]	$l = 0.0588t + 2611.99$	0.997
	[001]	$l = 0.0276t + 573.971$	0.994
10	[100]	$l = 0.06t + 1678.639$	0.998
	[001]	$l = 0.0305t + 631.698$	0.996
12	[100]	$l = 0.062t + 2601.701$	0.995
	[001]	$l = 0.0336t + 644.509$	0.995

与溶液流速 ν 进行绘图,得到如图 8 所示趋势图。可以看出,溶液流速的增大不仅能提高晶体的生长速率,而且不同晶向的生长速率的增幅不同,[100]晶向上晶体生长速率的增幅明显大于[001]晶向上晶体生长速率的增幅。陈勇^[22]采用正交试验研究水溶液中溶液流速对硫酸钾晶体生长的影响,其正交试验结果的 F 显著性检验可知,溶液流速对晶体生长速率的影响显著,晶体的生长速率随溶液流速的增大而显著增大,且[100]晶向上的生长速率的增加明显快于[001]晶向上的晶体生长速率,这很好地符合图 6 中硫酸钾晶体为长方体形晶体的生长趋势。

2. 3. 2 溶液过饱和度的影响

选择尺寸相近的硫酸钾晶体作为晶种,保持蠕动泵的流速为 $12 \text{ mL} \cdot \text{min}$,超级恒温槽 B 的温度为 25°C 不变,改变超级恒温槽 A 的温度为 30°C 、 32°C 、 34°C 和 36°C ,使晶体生长池中溶液的过饱和度 Δc 依次为 0.985 、

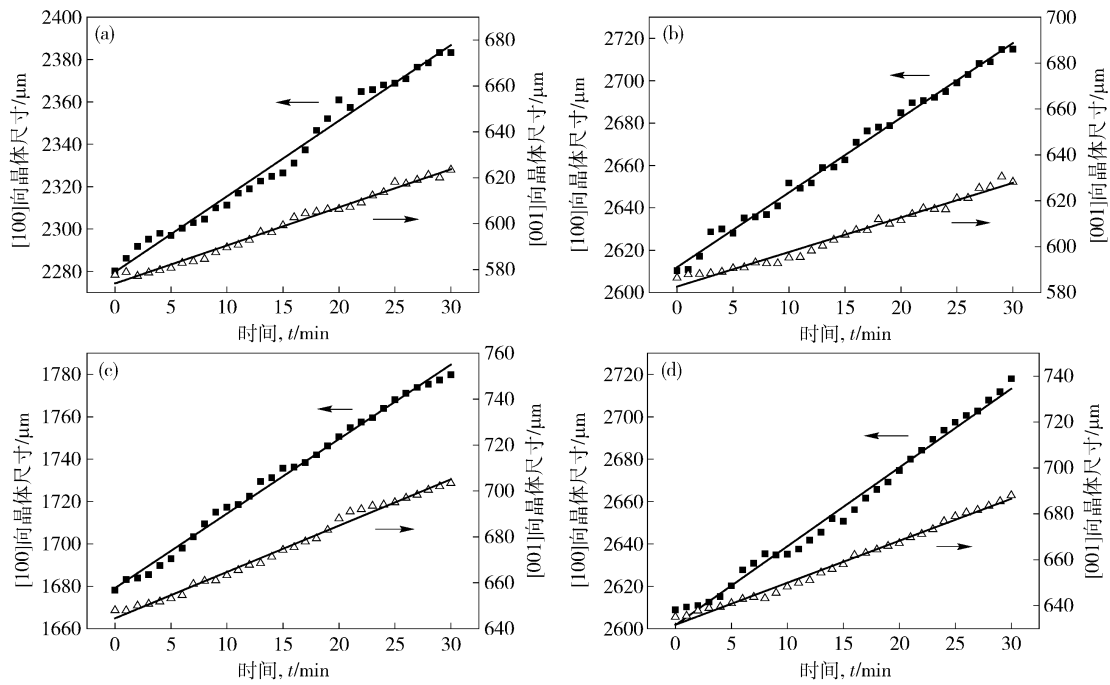


图7 溶液流速对硫酸钾晶体生长速率的影响. (a) 5 mL·min; (b) 8 mL·min; (c) 10 mL·min; (d) 12 mL·min

Fig. 7 Effect of solution flow velocity on the growth rate of potassium sulfate crystals: (a) 5 mL·min; (b) 8 mL·min; (c) 10 mL·min; (d) 12 mL·min

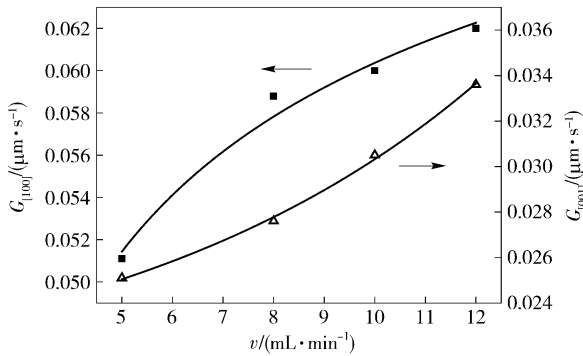


图8 溶液流速与晶体生长速率的关系

Fig. 8 Relationship between the growth rate of potassium sulfate with solution flow velocity

1. 3706、1. 7514 和 2. 1274 g,考察溶液过饱和度对硫酸钾晶体生长的影响,其晶体生长过程尺寸与时间的变化关系见图 9 所示. 可以看出 2 个晶向上晶体的生长尺寸随时间的变化基本呈现线性增长趋势. 将不同过饱和度条件下各晶体的 [100] 和 [001] 晶向上的生长尺寸与时间的关系进行线性拟合,得到如表 4 所示的关系式. 通过其相关性数据可知,[100] 和 [001] 两晶向上的晶体生长尺寸与时间具有良好的线性关系,其晶体生长速率(直线斜率)随溶液过饱和度的增大而显著增大,且 [100] 晶向上的生长速率明显快于 [001] 晶向上的生长速率.

为了研究晶体生长速率 G 与溶液过饱和度的关系,将表 4 中拟合得到的直线斜率与溶液过饱和度以

表 4 不同过饱和度条件下各晶向生长尺寸与时间的关系式

Table 4 Relationship between potassium sulfate size and time under different supersaturations

过饱和度, $\Delta c/g$	晶向	关系式	相关度, r
0. 985	[100]	$l = 0. 062t + 2601. 701$	0. 995
	[001]	$l = 0. 0336t + 644. 509$	0. 995
1. 3706	[100]	$l = 0. 082t + 2034. 334$	0. 996
	[001]	$l = 0. 0516t + 700. 555$	0. 997
1. 7514	[100]	$l = 0. 09996t + 2486. 851$	0. 998
	[001]	$l = 0. 07004t + 906. 43$	0. 992
2. 1274	[100]	$l = 0. 1217t + 2827. 823$	0. 998
	[001]	$l = 0. 0868t + 1117. 945$	0. 999

关系式 $G = a\Delta c^b$ 进行拟合,得到如图 10 所示的关系图和如下的关系式.

$$G_{[100]} = 0. 06213\Delta c^{0. 879} \quad r = 0. 996; \quad (3)$$

$$G_{[001]} = 0. 03498\Delta c^{1. 213} \quad r = 0. 998. \quad (4)$$

通过拟合方程幂函数的特性可以发现,在相同的生长条件下,[100] 和 [001] 晶向上晶体的生长速率是不同的. 在过饱和度较小时 2 个晶向上的生长速率相差较小,随着溶液过饱和度 Δc 的增大,两者的差距越来越大,使晶体趋向生长成为长方体形.

2. 3. 3 生长过程机理分析

液相的晶体生长过程通常可以被描述为 4 个阶段^[23],如图 11 所示,分别为溶液扩散、体扩散、表面扩散和结晶反应. 溶液扩散:由于扩散、对流或强迫对流

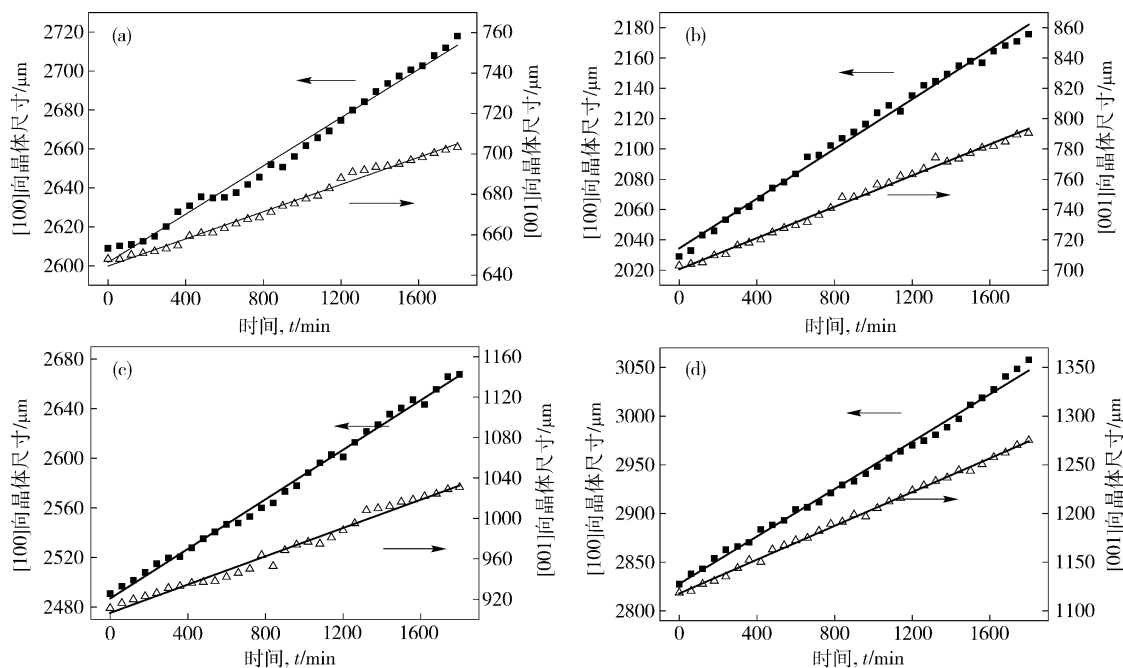


图 9 溶液过饱和度对硫酸钾晶体生长速率的影响. (a) 0.985 g; (b) 1.3706 g; (c) 1.7514 g; (d) 2.1274 g
Fig. 9 Effect of supersaturation on the growth rate of potassium sulfate crystals: (a) 0.985 g; (b) 1.3706 g; (c) 1.7514 g; (d) 2.1274 g

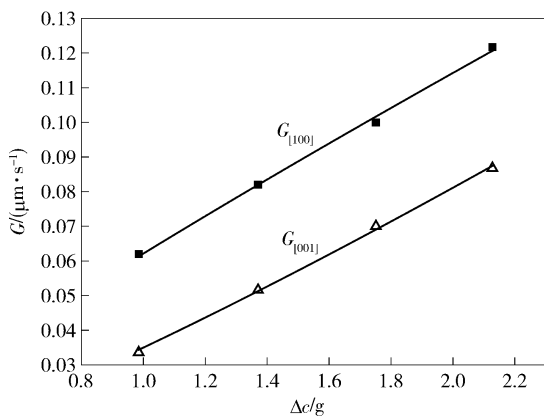


图 10 过饱和度与晶体生长速率的关系
Fig. 10 Relationship between the growth rate of potassium sulfate crystals and supersaturation

引起的溶质向晶体附近的区域进行运送. 体扩散: 晶体附近的溶质向晶体表面进行扩散, 在晶体表面的某一个位置被晶体吸附. 表面扩散: 吸附在晶体表面的溶质, 从晶面向台阶处进行运动, 并在台阶处被吸附. 结晶反应: 台阶处的溶质运动到扭折位置, 发生结晶反应并进入晶相. 晶体实际生长过程中的生长速率是由溶质向结晶界面的扩散速率和溶质在结晶界面的结晶沉积速率共同决定的. 在晶体的生长过程中, 晶体表面附近溶液中的溶质被迅速消耗, 形成低溶质浓度的边界层, 需要溶液内部的溶质向结晶界面传输, 以维持晶体的生长. 纯粹的溶液扩散是一个非常缓慢的过程, 溶液的流动可以极大地加快溶液扩散和体扩散中溶质的扩散速率, 加快溶质扩散到晶体的表面, 从而加快晶

体生长速率. 溶液流速越大, 溶质的扩散过程越快, 溶质结晶过程中晶体表面附近的低浓度边界层中溶质的补充过程越快, 可以在晶体表面持续维持一个相对稳定的溶质浓度, 维持晶体的持续快速生长.

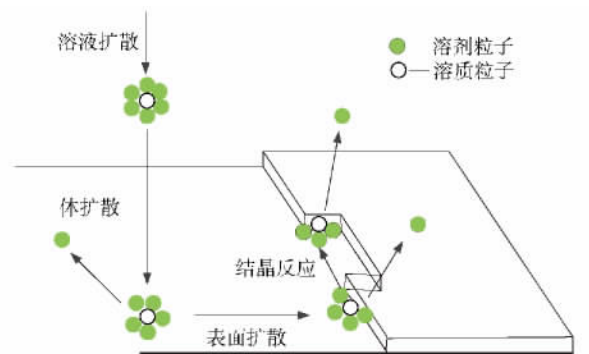


图 11 液相晶体生长过程示意图
Fig. 11 Schematic illustration of crystal growth in liquid

晶体的生长速率即为晶体结晶界面的移动速率, 用在特定结晶方向上晶体生长界面位置随时间的变化来表示. 实际晶体生长过程中的生长速率由溶质向结晶界面上的传输速率和溶质在结晶界面上的沉积速率 2 个环节控制. 通常假定结晶界面附近存在 2 个过渡层, 生长边界层和扩散边界层, 如图 12 所示. 晶体生长界面上溶质的平衡浓度为 c_e , 生长边界层的溶质浓度为 c_i , 溶液扩散边界层溶质浓度为 c_L , 则溶液的过饱和度可以表示如下:

$$\Delta c = (c_L - c_i) + (c_i - c_e) = c_L - c_e. \quad (5)$$

晶体生长速率由生长驱动力决定, 驱动力越大, 生

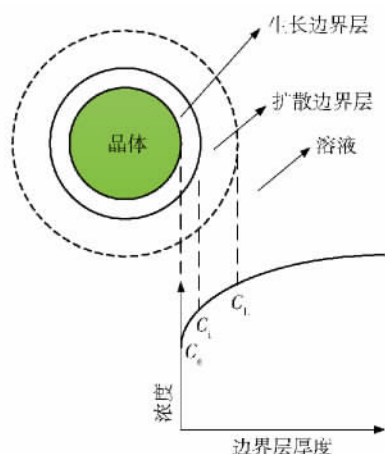


图 12 晶体结晶过程中边界层和溶液浓度的示意图

Fig. 12 Schematic illustration of the concentration boundary layer during the crystallization process

长速率越大^[19]. 晶体生长过程中的驱动可以用以下表达式表示:

$$\Delta\mu_B = \mu_B - \mu_B^* = R_B T \ln(c_B/c_B^*). \quad (6)$$

式中: μ_B 为溶质在过饱和溶液中的化学位; μ_B^* 为溶质在饱和溶液中的化学位; c_B 为溶质在过饱和溶液中的浓度, 等同于式(5)中的晶体界面浓度 c_i ; c_B^* 为溶质在饱和溶液中的浓度, 等同于式(5)中的晶体界面浓度 c_s ; R_B 为摩尔气体常数. 可以看出, 随着溶过饱和度 Δc 的增大, 过饱和溶液中溶质的浓度 c_B (c_i) 随之增大, 晶体生长的驱动力 $\Delta\mu_B$ 也随之增大, 晶体生长速率 G 也越快.

通过上述机理分析可以得知, 要加快 K_2SO_4 晶体的结晶速度, 应该增大溶液的流动性, 促进溶液的对流, 及时在晶体表面附近补充溶质, 使其表面持续维持一个相对稳定的溶质浓度, 维持晶体的快速生长. 同时, 应提高一个相对较大的过饱和度, 提高晶体生长所需要的推动力. 因此, 在实际生产过程中, 在烧结灰浸出的时候, 应尽可能地减小液固比, 一方面提高浸出液中盐的浓度, 抑制烧结灰粉尘中硫酸钙的溶解浸出^[24], 另一方面可以提高浸出液中 KCl 的相对浓度, 在采用硫酸铵转化法生产硫酸钾的时候, 可以提高溶液中硫酸钾的过饱和度, 从而加快硫酸钾晶体的结晶生长过程. 同时, 在转化法生产的时候, 应加大溶液的搅拌, 促进溶液的流动, 及时在晶体表面附近补充溶质, 维持晶体的稳定快速生长.

3 结论

(1) 按照化学计量比 $2KCl:(NH_4)_2SO_4$ 为 1:1 进行复分解反应, 能在硫酸钾纯度和回收率上获得较好的效果.

(2) 氯化钠的存在不仅能影响硫酸钾产品的纯度

和回收率, 而且过高的氯化钠会与硫酸钾形成 $K_3Na(SO_4)_2$ 复盐, 降低硫酸钾的产量. 因此, 控制 200 mL 浸出液中氯化钠加入量低于 4 g, 是 KCl 转化法生产硫酸钾工艺中的核心因素.

(3) 在实验条件下硫酸钾晶体生长速率与溶液流速呈现正向增长关系. 随着溶液流速的增大, 晶体生长速率越快. 同时得到硫酸钾晶体生长速率与溶液过饱和度的关系式为 $G_{[100]} = 0.06213\Delta c^{0.879}$, $G_{[001]} = 0.03498\Delta c^{1.213}$, 溶液过饱和度 Δc 越大, 晶体生长速率越快.

参 考 文 献

- [1] Liu J. Analysis on China's demand supply status and world potentials of potash resource. *China Min Mag*, 2011, 20(Suppl 1): 24 (刘佳. 我国钾盐资源供需态势与国内外供矿前景分析. 中国矿业, 2011, 20(增刊 1): 24)
- [2] Bao R H. China should adopt various countermeasures with the intensification of the monopoly on world-wide potash industries. *Land Resour Inf*, 2012(7): 26 (鲍荣华. 世界钾盐行业垄断加剧: 我国应采取多种对策. 国土资源情报, 2012(7): 26)
- [3] Bao R H, Qi S Y. Analysis on world potash resources demand supply status. *China Agric Means Prod*, 2010(8): 40 (鲍荣华, 齐昭英. 世界钾盐资源及供需形势. 中国农资, 2010(8): 40)
- [4] Wang C N, Yu J Q, Chen L, et al. A Review on the exploration of global potash resources with an emphasis on the past and present status of China with a methodological perspective. *J Salt Lake Res*, 2007, 15(3): 56 (王春宁, 余俊清, 陈良, 等. 钾盐资源全球分布和我国找钾实践及方法探究. 盐湖研究, 2007, 15(3): 56)
- [5] Liu S Q. Study on the Solvent Progress of Preparing Potassium Sulfate by Ammonium Sulfate and Potassium Chloride and Its Phase Graph [Dissertation]. Hefei: Hefei University of Technology, 2003 (刘守强. 由硫酸铵和氯化钾制备硫酸钾溶剂法工艺及其相图研究[学位论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2003)
- [6] Wang J J. Review of production and potassium sulfate based on Mannheim process. *Chem Eng*, 2003, 96(3): 37 (王建军. 曼海姆法生产硫酸钾. 化学工程师, 2003, 96(3): 37)
- [7] Dong Z N, Deng L, Luo P, et al. Study on the new process for producing potassium sulfate from phosphogypsum by one-step technology. *Sci Technol Chem Ind*, 2011, 19(3): 34 (董占能, 邓来, 罗平, 等. 磷石膏一步法制取硫酸钾工艺研究. 化工科技, 2011, 19(3): 34)
- [8] Zhang Y C, Jiao L D. Quality analysis of salt in potassium sulfate produced by Mira bilite method. *J Salt Chem Ind*, 2011, 40(6): 51 (张玉翠, 焦临德. 芒硝法生产硫酸钾中的盐质浅析. 盐业与化工, 2011, 40(6): 51)

- [9] Wu Z Y. The production of potassium sulfate from ferrous sulfate and potassium chloride. *Guangxi Chem Ind*, 1998, 27(1): 47
(吴展阳. 从硫酸亚铁和氯化钾出发制硫酸钾. 广西化工, 1998, 27(1): 47)
- [10] Gu Z C. Production technology of potassium sulfate by double decomposition of SOP with sodium sulfate. *Phosphate Compound Fert*, 2005, 20(4): 42
(顾志诚. 硫酸钠复分解法生产硫酸钾的技术. 磷肥与复肥, 2005, 20(4): 42)
- [11] Wang H Y, Xu S L. Present status of technology for production of potassium sulfate. *J Chem Fert Ind*, 2005, 32(1): 29
(王惠媛, 许松林. 硫酸钾生产技术现状. 化肥工业, 2005, 32(1): 29)
- [12] Zhan G, Guo Z C. Basic properties of sintering dust from iron and steel plant and potassium recovery. *J Environ Sci*, 2013, 25(6): 1226
- [13] Zhan G, Guo Z C. Water leaching kinetics and recovery of potassium salt from sintering dust. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2013, 23(12): 3770
- [14] Wang M H, Kim J S, Kim W S, et al. Modification of crystal growth mechanism of yttrium oxalate in metastable solution. *J Cryst Growth*, 2002, 235: 529
- [15] Zhen Y Q, Shi E W, Li W J, et al. Research and development of the theories of crystal growth. *J Inorg Mater*, 1999, 14(3): 321
(郑燕青, 施而畏, 李汶军, 等. 晶体生长理论研究现状与发展. 无机材料学报, 1999, 14(3): 321)
- [16] Zhou L M, Liu S R, Xu W Y. Kinetic study on crystal growth of NaCl and K_2SO_4 . *J East China Inst Technol*, 2005, 28(3): 266
(周利民, 刘峙嵘, 许文苑. 氯化钠和硫酸钾晶体生长动力学研究. 东华理工学院学报, 2005, 28(3): 266)
- [17] Chen Y, Shao M J, Li Z C. Study for the growth of small crystal of potassium sulfate with environmental SEM. *J Chin Electron Microsc Soc*, 2002, 21(5): 761
- [18] Liu C, Feng X, Ji X Y, et al. The study of dissolution kinetics of K_2SO_4 crystal in aqueous ethanol solutions with a statistical rate theory. *Chin J Chem Eng*, 2004, 12(1): 128
- [19] Mullin J W, Gaska C. Potassium sulfate crystal growth rates in aqueous solution. *J Chem Eng Data*, 1973, 18(2): 217
- [20] Standardization administration of People's Republic of China. GB 20406—2006 *Potassium Sulfate for Agricultural Use*. Beijing: Chinese Standards Press, 2006
(国家标准局委员会. GB 20406—2006 农业用硫酸钾. 北京: 中国标准出版社, 2006)
- [21] Zhu Y L, Zhao J S, Liang J, et al. Experimental study of new process for production of potassium sulfate by double decomposition of potassium chloride and ammonium sulfate. *J Chem Fert Ind*, 2000, 27(4): 22
(祝延令, 赵继善, 梁济, 等. 氯化钾-硫酸铵复分解法制硫酸钾新工艺试验研究. 化肥工业, 2000, 27(4): 22)
- [22] Chen R. *Study on Crystal Growth Process from Aqueous Solution* [Dissertation]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, 2002
(陈勇. 水溶液中硫酸钾晶体生长过程研究[学位论文]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2002)
- [23] Jie W Q. *Principle and Technology of Crystal Growth*. Beijing: Science Press, 2010
(介万奇. 晶体生长原理与技术. 北京: 科学出版社, 2010)
- [24] Zhan G, Guo Z C. Study on the preparation of spherical calcium carbonate from the leaching solution of sintering dust. *China Sciencepaper*, 2014, 9(6): 642
(詹光, 郭占成. 烧结电除尘灰浸出液分离制备球形碳酸钙的研究. 中国科技论文, 2014, 9(6): 642)