(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109906200 B
(45)授权公告日 2022.09.20

(21)申请号 201780055886.1
(22)申请日 2017.09.06
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109906200 A
(43)申请公布日 2019.06.18
(30)优先权数据
62/393934 2016.09.13 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.03.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/050156 2017.09.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/052767 EN 2018.03.22

(73)专利权人 威立雅水处理技术公司
地址 美国宾夕法尼亚州
(72)发明人 S.贝塞内 D.勒弗拉姆
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 王媛媛 杨思捷

(51)Int.Cl.
C01B 7/03(2006.01)
C01D 5/02(2006.01)
审查员 孟达

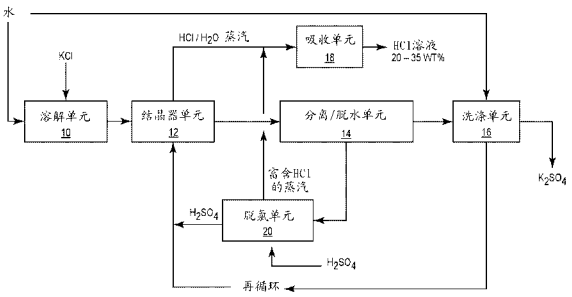
权利要求书2页 说明书4页 附图6页

(54)发明名称

从氯化钾和硫酸生产硫酸钾的方法

(57)摘要

提供了一种从氯化钾和硫酸生产硫酸钾的工艺。该工艺需要将氯化钾与水混合以形成氯化钾浆料，将该浆料与再循环的硫酸混合以形成K^+、Cl^-、SO_4^{2-}酸混合物。对该混合物进行结晶工艺，产生硫酸钾/硫酸氢钾晶体和盐酸-水蒸汽。将盐酸与盐酸-水蒸汽分离以形成盐酸溶液。



CN 109906200 B

1.一种生产硫酸钾和盐酸的方法,包括:

将水与氯化钾混合以形成氯化钾浆料或溶液;

将所述氯化钾浆料或溶液与再循环的硫酸混合以形成K^+、Cl^-、SO_4^{2-}酸混合物;

对所述K^+、Cl^-、SO_4^{2-}酸混合物进行蒸发结晶工艺并产生含有硫酸钾晶体的浓缩物和盐酸-水蒸汽;

将所述含有硫酸钾晶体的浓缩物引导至固液分离器,将所述硫酸钾晶体与所述浓缩物分离,并得到滤液;

用水洗涤所述硫酸钾晶体;和

其中在将所述硫酸钾晶体与所述浓缩物分离后,将所述滤液与硫酸源混合以产生富含盐酸的蒸汽和形成至少一部分与所述氯化钾浆料或溶液混合的再循环硫酸的硫酸流;并将所述富含盐酸的蒸汽与由结晶工艺产生的盐酸-水蒸汽混合,并且其中将所述富含盐酸的蒸汽和所述盐酸-水蒸汽引导至吸收单元,产生浓度为20-35 wt.%盐酸的盐酸溶液。

2.权利要求1的方法,其中所述滤液包括溶解的盐,并在将硫酸与所述滤液混合后,从所述滤液-硫酸混合物中沉淀所述溶解的盐。

3.权利要求1的方法,包括浓缩所述由结晶工艺产生的盐酸/水蒸汽,以形成具有比所述由结晶工艺产生的盐酸/水蒸汽更高的盐酸浓度的蒸汽流。

4.权利要求1的方法,还包括:

将硫酸与所述滤液混合以形成富含硫酸的流;

其中用水洗涤所述硫酸钾晶体产生废物流;和

将所述废物流与所述富含硫酸的流混合,并将所得混合物再循环至所述结晶工艺。

5.权利要求1的方法,其中所述蒸发结晶工艺在结晶器单元中进行,并且所述方法包括将所述滤液引导至脱氯单元,并将硫酸与所述滤液混合以产生富含硫酸的流,并将所述富含硫酸的流再循环至所述结晶器单元。

6.权利要求1的方法,包括将所述盐酸-水蒸汽引导通过吸收单元并产生盐酸溶液。

7.权利要求1的方法,包括将所述盐酸-水蒸汽引导至盐酸洗涤器或冷凝器单元,其产生水蒸汽和盐酸溶液,然后在吸收单元中对所述盐酸溶液进行处理以浓缩所述盐酸溶液。

8.权利要求7的方法,其中在所述吸收单元中对所述盐酸进行处理之前,在萃取蒸馏或双重压力单元中处理所述盐酸溶液。

9.权利要求1的方法,包括将所述盐酸-水蒸汽引导至萃取蒸馏-HCl蒸汽干燥单元,向其中提供H_2SO_4进料,这进而产生浓缩的HCl/H_2O蒸汽和稀释的H_2SO_4溶液,将所述稀释的H_2SO_4溶液再循环至所述结晶工艺。

10.权利要求9的方法,其中将所述浓缩的HCl/H_2O蒸汽引导至吸收单元,其产生HCl溶液。

11.权利要求1的方法,其中将所述结晶的硫酸钾引导至洗涤支架并与硫酸钾溶液的逆流接触。

12.权利要求1的方法,还包括将所述盐酸与所述盐酸/水蒸汽分离以形成盐酸溶液。

13.权利要求1的方法,包括将KOH溶液喷到所述硫酸钾晶体上以中和所述晶体上的残余酸或所述晶体上的母液水分。

14.一种生产硫酸钾和盐酸的方法,包括:

将水与氯化钾混合以形成氯化钾浆料或溶液；

将所述氯化钾浆料或溶液与再循环的硫酸混合以形成K^+、Cl^-、SO_4^{2-}酸混合物；

对所述K^+、Cl^-、SO_4^{2-}酸混合物进行蒸发结晶工艺并产生含有晶体的浓缩物，所述晶体包含K_2SO_4、$KHSO_4$或两者混合物形式的钾和硫酸根；

将含有所述钾和硫酸根的晶体的浓缩物引导至固液分离器，将包含钾和硫酸根的晶体与所述浓缩物分离，并得到滤液；和

用水洗涤所述包含钾和硫酸根的晶体；

其中在将所述包含钾和硫酸根的晶体与所述浓缩物分离之后，将所述滤液与硫酸源混合以产生盐酸蒸汽和形成至少一部分与所述氯化钾浆料或溶液混合的再循环硫酸的硫酸流；并将所述盐酸蒸汽与由结晶器单元产生的盐酸/蒸汽混合。

15.权利要求14的方法，其中所述滤液包括溶解的盐，并在将硫酸与所述滤液混合之后，从所述滤液-硫酸混合物中沉淀所述溶解的盐。

16.权利要求14的方法，包括浓缩所述由结晶工艺产生的盐酸/水蒸汽，以形成具有比所述由结晶工艺产生的盐酸/水蒸汽更高的盐酸浓度的蒸汽流。

17.权利要求14的方法，还包括：

将硫酸与所述滤液混合以形成富含硫酸的流；

其中用水洗涤所述包含钾和硫酸根的晶体产生废物流；和

将所述废物流与所述富含硫酸的流混合，并将所得混合物再循环至所述结晶工艺。

18.权利要求14的方法，其中所述蒸发结晶工艺在结晶器单元中进行，并且所述方法包括将所述滤液引导至脱氯单元，并将硫酸与所述滤液混合以产生富含硫酸的流，并将所述富含硫酸的流再循环至所述结晶器单元。

19.权利要求14的方法，包括将所述盐酸-水蒸汽引导通过吸收单元并产生盐酸溶液。

20.权利要求14的方法，包括将所述盐酸-水蒸汽引导至盐酸洗涤器或冷凝器单元，其产生水蒸汽和盐酸溶液，然后在吸收单元中对所述盐酸溶液进行处理以浓缩所述盐酸溶液。

21.权利要求20的方法，其中在所述吸收单元中对所述盐酸进行处理之前，在萃取蒸馏或双重压力单元中处理所述盐酸溶液。

22.权利要求14的方法，包括将所述盐酸-水蒸汽引导至萃取蒸馏-HCl蒸汽干燥单元，向其中提供H_2SO_4进料，这进而产生浓缩的HCl/H_2O蒸汽和稀释的H_2SO_4溶液，将所述稀释的H_2SO_4溶液再循环至所述结晶工艺。

23.权利要求22的方法，其中将所述浓缩的HCl/H_2O蒸汽引导至吸收单元，其产生HCl溶液。

24.权利要求14的方法，其中将所述包含钾和硫酸根的晶体引导至洗涤系统并与硫酸钾溶液的逆流接触。

25.权利要求14的方法，还包括将所述盐酸与所述盐酸/水蒸汽分离以形成盐酸溶液。

26.权利要求14的方法，还包括将KOH溶液喷到所述包含钾和硫酸根的晶体上以中和所述晶体上的残余酸或母液水分。

从氯化钾和硫酸生产硫酸钾的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及从氯化钾和硫酸生产硫酸钾的系统和工艺。

[0002] 发明背景

[0003] 由于其稀有性和商业价值，过去已经广泛评估了从氯化钾和硫酸生产硫酸钾。通常使用曼海姆炉，其利用450-600℃的高温来促进KCl向K_2SO_4的干法转化。在这种工艺的缺点中，有一个是引人注目的。这种工艺需要大量的能量，这么多的能量使得在某些情况下该工艺的可行性是有问题的。

[0004] 美国专利3,998,935描述了一种方法，其中使KCl与$KHSO_4$的热溶液反应，以通过冷却结晶产生K_2SO_4。然而，因为在单独的反应器中发生直接接触，然后进行冷却结晶步骤，所以需要三阶段反应来完成该方法。此外，该方法在一些输入浓度下产生过量的$KHSO_4$。

[0005] 美国专利4,045,543中描述的方法试图通过排除中间体盐的结晶来降低美国专利3,998,935中描述的方法的复杂性。这通过四阶段工艺完成：反应、蒸发、结晶和过滤。然而，这里的主要缺点是该工艺在经济上不利，因为所需的HCl蒸发步骤产生相对低浓度的溶液。

[0006] 美国专利4,436,710提议了一种方法，其中使用适度高温(290-350℃)来形成K_2SO_4和$KHSO_4$的混合盐。接着是在水相中的溶解步骤和冷却结晶以产生K_2SO_4，这实质上是曼海姆样工艺步骤接着两个结晶步骤。因此，它基本上不会改善能量需求。

[0007] 美国专利4,588,573中描述的工艺使用美国专利3,998,935和4,045,543的方式，使KCl和H_2SO_4反应，同时逐步形成HCl/H_2O馏出物。将溶液冷却以使高酸性混合盐结晶，将其从$KH_3(SO_4)_2$逐步转化为$KHSO_4$至K_2SO_4。然而，这是多阶段工艺并且利用类似于美国专利3,998,935中描述的布置。

[0008] 最后，WO 03/074424提出了一种方式，其中将复盐K_3HSO_4分离并通过稀释到水中转化成K_2SO_4。

[0009] 所有上述工艺都是多阶段和相当复杂的工艺，通常需要产生中间体盐，或者是能源密集型的，因此在经济上不可行。此外，冷却结晶的使用经常导致显著的KCl结晶，这是K_2SO_4盐中的不希望的杂质。因此，需要一种相对简单的生产K_2SO_4的工艺，与许多常规工艺相比，该工艺消耗较少的能量，并且不包括多阶段复杂工艺和需要冷却结晶的工艺。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明公开了一种方法，其中反应物KCl和H_2SO_4不在第一工艺单元中直接接触。相反，在蒸发结晶器中使KCl浆料或溶液与再循环的富含H_2SO_4的流接触，产生结晶的K_2SO_4以及HCl和H_2O的蒸汽混合物。此时，如果需要，可以在单独的工艺中处理HCl和H_2O的蒸汽混合物以回收更浓的HCl。此外，结晶的K_2SO_4此时可以经历进一步的用于清洁和/或改善质量的工艺。

[0012] 将商业级H_2SO_4引入槽中，该槽收集来自分离/脱水单元的母液或滤液。将滤液中的残余氯化物从液体中推出到蒸汽中。得到的溶液是再循环的富含H_2SO_4的流。

[0013] 在本发明的一个实施方案中，公开了一种生产硫酸钾和盐酸的方法。该方法需要将水与氯化钾混合以形成氯化钾浆料或溶液。将氯化钾浆料或溶液与再循环的硫酸混合以

形成K^+、Cl^-、SO_4^{2-}酸混合物。此后，将K^+、Cl^-、SO_4^{2-}酸混合物引导至蒸发结晶器单元，在蒸发结晶器单元中进行结晶工艺，并且其产生含有硫酸钾晶体的浓缩物和盐酸-水蒸汽。将含有硫酸钾晶体的浓缩物引导至固液分离器中，并将硫酸钾晶体与浓缩物分离，得到滤液。此后，洗涤硫酸钾晶体。此外，作为一个选择，该工艺包括将盐酸与盐酸-水蒸汽分离以形成盐酸溶液。作为一个选择，所产生的浓缩物包括包含钾和硫酸根的晶体。钾和硫酸根晶体可以是硫酸钾(K_2SO_4)、硫酸氢钾($KHSO_4$)或两者的混合物的形式。

[0014] 通过研究以下描述和附图(仅仅是对本发明的说明)，本发明的其他目的和优点将变得明显和显著的。

[0015] 附图简述

[0016] 图1是生产硫酸钾和盐酸的基本工艺的示意图。

[0017] 图2是硫酸钾生产工艺的示意图，其在许多方面类似于图1所示的工艺，但包括处理由结晶器产生的HCl/H_2O蒸汽以产生更浓的HCl溶液的额外工艺。

[0018] 图3是类似于图2的硫酸钾生产工艺的示意图，但包括另一种处理由结晶器产生的HCl/H_2O蒸汽以产生更浓的HCl溶液的替代工艺。

[0019] 图4是硫酸钾生产工艺的又一替代设计，其中对结晶的硫酸钾进行额外的洗涤以提高产生的硫酸钾的质量。

[0020] 图5是生产硫酸钾和盐酸的工艺的示意图，但包括沉淀可以加入到硫酸钾或废物流中的镁盐和钙盐的选择。

[0021] 图6包含K_2SO_4、H_2SO_4和H_2O的溶解度图。

[0022] 示例性实施方案的描述

[0023] 本发明可以应用于许多示例性实施方案中。在基本水平上，本发明遵循一种方法，其中使氯化钾(KCl)浆料或溶液在蒸发结晶器中与再循环的富含H_2SO_4的流接触。结晶工艺产生所需产物，结晶的K_2SO_4，以及HCl和H_2O的蒸汽混合物。然后可以对这些产品中的每一种进行进一步处理；例如，可以加工HCl/H_2O蒸汽以产生浓缩的HCl溶液，而结晶的K_2SO_4可以经历清洁工艺。

[0024] 图1示出了示例性实施方案。首先将水和氯化钾引入溶解单元10中，产生KCl浆料或溶液，将其引导至结晶器单元12。还将再循环的富含H_2SO_4的流引导至结晶器单元12，并与KCl浆料反应以产生K_2SO_4和HCl以及H_2O。或者，将再循环的富含H_2SO_4的流与结晶器单元12上游的KCl浆料混合。应设定和控制结晶器单元12，使得氯化物盐很少或不与K_2SO_4结晶。在发生蒸发结晶后，结晶器单元12产生含有结晶的K_2SO_4的浓缩物和HCl/H_2O蒸汽。在一些情况下并且作为一个选择，由结晶器单元12产生的浓缩物包括包含硫酸钾或硫酸氢钾或两者的混合物的晶体。将含有结晶的K_2SO_4的浓缩物送至分离和脱水单元14，于是将固体盐晶体与浓缩物分离以得到滤液。然后将包括K_2SO_4晶体的固体引导至洗涤单元16，以确保不会留下可能影响干燥后盐质量的夹带液。洗涤后，收集最终期望的K_2SO_4产物。

[0025] 将由固-液分离或脱水单元14产生的滤液引导至脱氯单元20。该单元从滤液中除去几乎所有的氯化物以产生富含HCl的蒸汽，然后将其与由结晶器单元12产生的HCl/H_2O蒸汽合并。将H_2SO_4加入脱氯单元20中剩余的滤液中，产生富含H_2SO_4的溶液。这进一步具有增加富含H_2SO_4的溶液酸度的效果，该酸度足够高使得滤液中的残余氯化物形成浓缩的HCl，而硫酸氢钾保持可溶。在此阶段，来自原始KCl的杂质，例如镁和钙，可以作为沉淀的硫酸盐固

体被除去，以改善最终的钾和硫酸根晶体的质量。使通过将来自分离/脱水单元14的滤液与H_2SO_4混合而产生的液体溶液与从洗涤单元16产生的废物流合并，以产生再循环的富含H_2SO_4的流，将其引导回结晶器单元12以用于反应。将来自脱氯单元20的富含HCl的蒸汽和来自结晶器单元12的HCl/H_2O蒸汽引导至吸收单元18，产生高浓度的HCl溶液。在一个实施方案中，该高浓度HCl溶液是约20-35重量％的HCl。

[0026] 因为来自结晶器单元12的HCl/H_2O蒸汽的确切组成以及因此HCl溶液的最终浓度受结晶器单元12中的液体的酸度水平和结晶后的残余钾含量支配，所以可能发生这样的情况：其中最终的HCl溶液不满足期望的或阈值浓度。因此，在由结晶器单元12产生的蒸汽中的HCl浓度相对低的情况下，可能期望提供增加HCl浓度的浓缩工艺。

[0027] 图2示出了与图1类似的替代工艺，但包括HCl洗涤器或冷凝器单元24。将来自结晶器单元12的HCl/H_2O蒸汽引导至洗涤器或冷凝器单元24，其产生H_2O蒸汽和浓缩的HCI溶液(例如，在16-20重量％的范围内)。然后将该浓缩的溶液引导至任选的萃取蒸馏或双重压力单元26，产生高浓度的HCl蒸汽，其可以被引导至吸收单元18以产生纯度为约20-35 wt. ％的HCl溶液。

[0028] 在HCI溶液浓度低于期望浓度但接近再利用所需浓度的情况下，图3描述了图2的替代方法。所描述的方法类似于图2中的方法，但是用萃取蒸馏-HCl蒸汽干燥单元28替换了HCI洗涤器或冷凝器单元24，向所述萃取蒸馏-HCl蒸汽干燥单元28中提供H_2SO_4进料。利用低浓度HCl/H_2O蒸汽的输入流，单元28产生了浓缩的HCl/H_2O蒸汽和稀释的H_2SO_4溶液，所述稀释的H_2SO_4溶液可以再循环到结晶器单元12中。

[0029] 最后，取决于结晶的K_2SO_4中的其他成分如氯化物和硫酸氢钾的含量，所产生的K_2SO_4盐可能需要额外的清洁以改善质量。图4描述了本发明的一个示例性实施方案，其中在经历图1中描述的工艺步骤之后，将结晶的K_2SO_4引导至洗涤支架30并与硫酸钾溶液的逆流接触。该洗涤支架旨在提高K_2SO_4的质量，并且可以与在第二洗涤和脱水单元32中的一定剂量的中和碱如KOH配对，以进一步降低氯化物和盐的酸度。这进一步具有将可能的残留硫酸氢钾转化为硫酸钾的效果。KOH可以作为溶液喷到晶体上和/或K_2SO_4溶解槽34中。

[0030] 图5显示了本发明工艺的另一个实施方案。它在许多方面类似于图1中所示的工艺并且如上所述。然而，作为一个选择，将由脱氯单元20产生的富含H_2SO_4的溶液引导至分离/脱水单元36。钙和镁盐被沉淀和过滤，并且可以添加到K_2SO_4最终产物或废物流中(在需要高K_2SO_4纯度的情况下)。

[0031] 附图显示了K_2SO_4的生产。本领域技术人员理解该工艺还可以产生KCl和$KHSO_4$。实际上，在某些情况下，KCl和/或$KHSO_4$的量实际上可能超过产生的K_2SO_4的量。因此，氯化钾浆料或溶液与硫酸的混合将形成K^+、Cl^-、SO_4^{2-}酸混合物，并且一旦经过结晶工艺，就产生含有硫酸盐和钾盐的浓缩物。

[0032] 上述工艺有许多优点。本发明提供了一种将反应物流重新布置成一阶段结晶工艺的工艺，该工艺在最佳条件下提高盐酸回收率，同时允许硫酸钾在中等酸度水平下结晶。特别地，与一些常规工艺相比，氯化钾和硫酸反应物不在相同的工艺步骤中注入，以改变酸度概况。盐酸/水蒸发和K_2SO_4结晶可能在相同的工艺单元中进行。预计反应物和产物具有比常规硫酸钾生产工艺更好和至少相同的质量，同时导致显著更低的投资成本，以及更低的操作和维护成本。此外，操作温度保持足够高以限制任何氯化钾与硫酸钾晶体的共沉淀。该工

艺还为硫酸钾晶体提供了第一洗涤和脱水步骤，其允许将溶液酸度置换为具体的脱氯步骤。该工艺还描述了任选的第二洗涤/脱水步骤，其允许调节硫酸钾晶体性质以满足最高质量要求。

[0033] 当然，在不脱离本发明的范围和基本特征的情况下，本发明可以以除了本文所列那些之外的其他具体方式实施。因此，本发明的实施方案在所有方面都应被解释为说明性的而非限制性的，并且落入所附权利要求的含义和等同范围内的所有改变都旨在包含在其中。

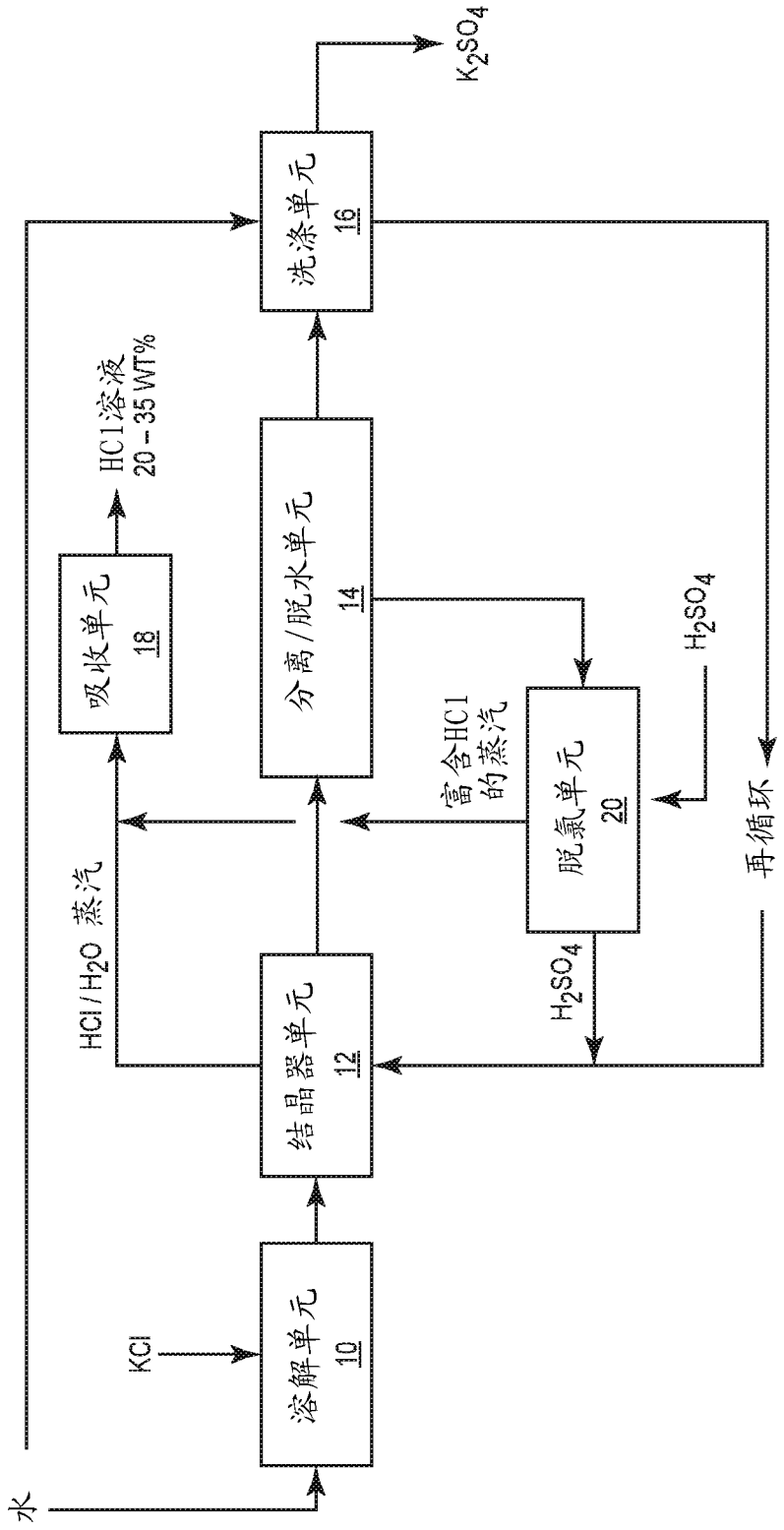

K_2SO_4
洗涤单元 16
HCl溶液 20－35 WT%
吸收单元 18
分离/脱水单元 14
H_2SO_4
富含HCl的蒸汽
脱氯单元 20
再循环
HCl/H_2O 蒸汽
结晶器单元 12
H_2SO_4
KCl
溶解单元 10
水

图 1

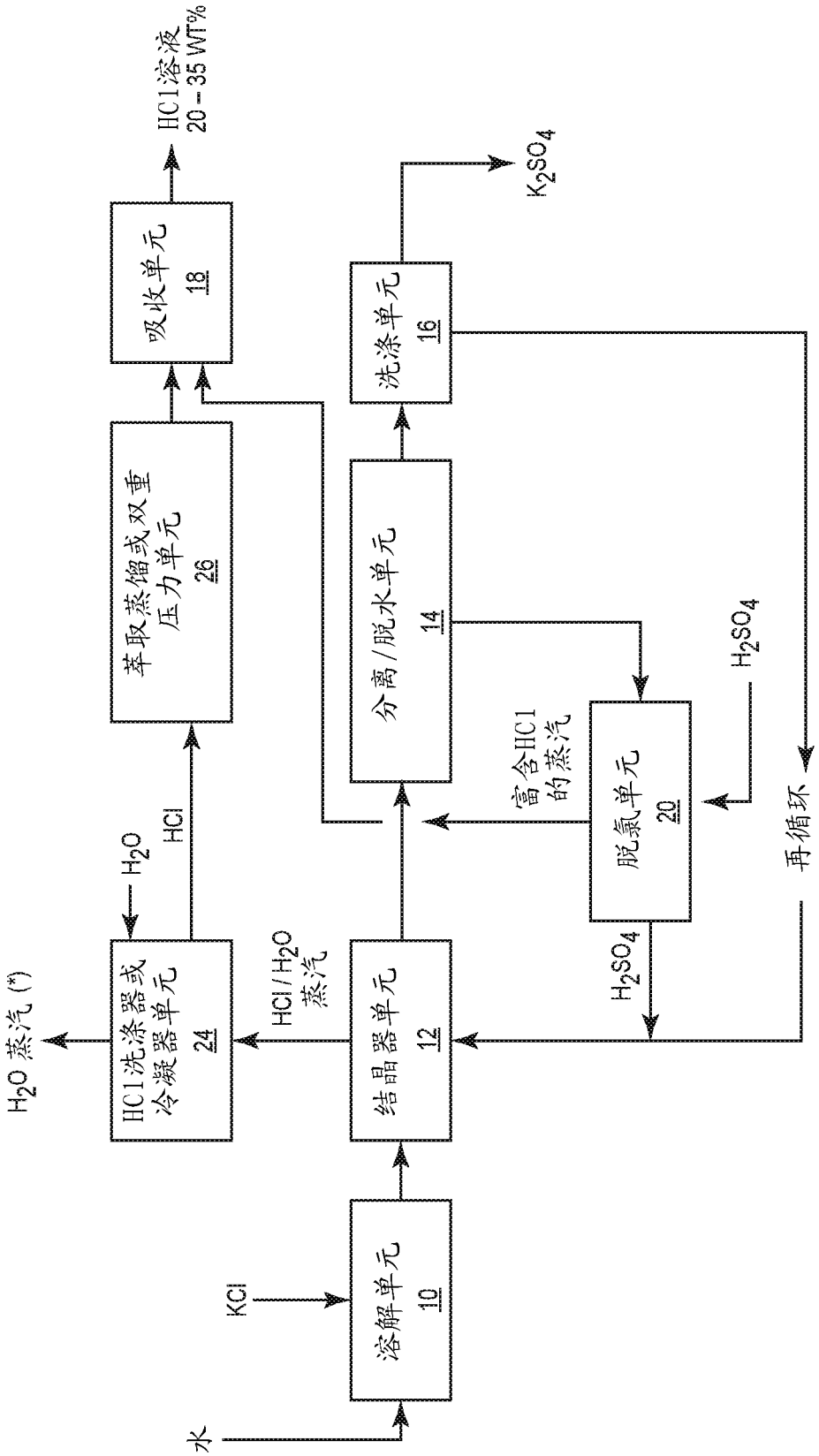

HCl溶液
20 – 35 WT%
吸收单元
18
K_2SO_4
洗涤单元
16
萃取蒸馏或双重
压力单元
26
分离/脱水单元
14
H_2O
HCl
富含HCl
的蒸汽
H_2SO_4
脱氯单元
20
再循环
H_2O 蒸汽 (*)
HCl洗涤器或
冷凝器单元
24
HCl / H_2O
蒸汽
结晶器单元
12
H_2SO_4
KCl
溶解单元
10
水

图 2

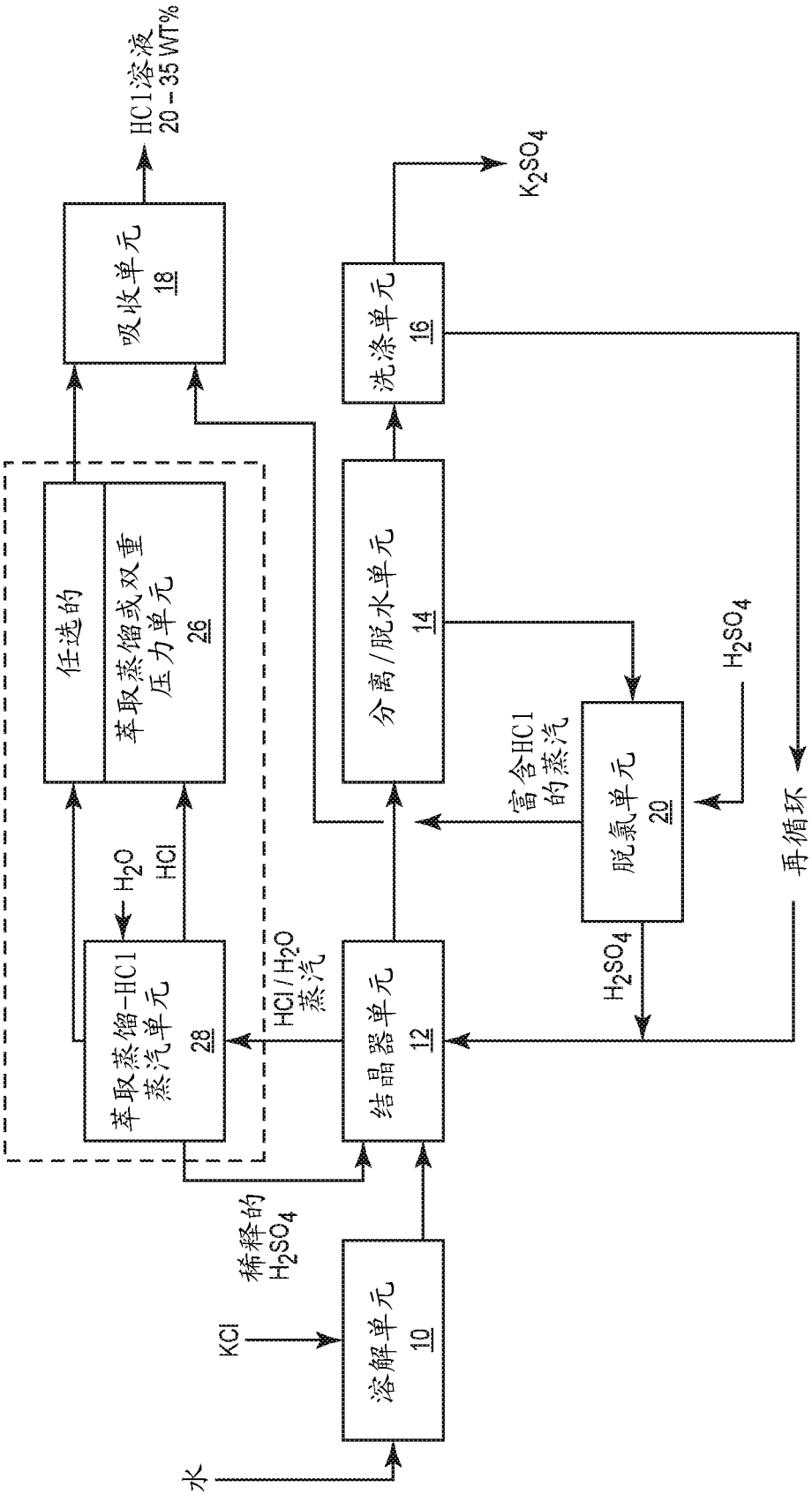

HCl溶液
20-35 WT%
吸收单元
18
K_2SO_4
洗涤单元
16
任选的
萃取蒸馏或双重
压力单元
26
分离/脱水单元
14
H_2SO_4
富含HCl
的蒸汽
脱氯单元
20
H_2O
HCl
萃取蒸馏-HCl
蒸汽单元
28
HCl/H_2O
蒸汽
结晶器单元
12
再循环
H_2SO_4
稀释的
H_2SO_4
KCl
溶解单元
10
水

图 3

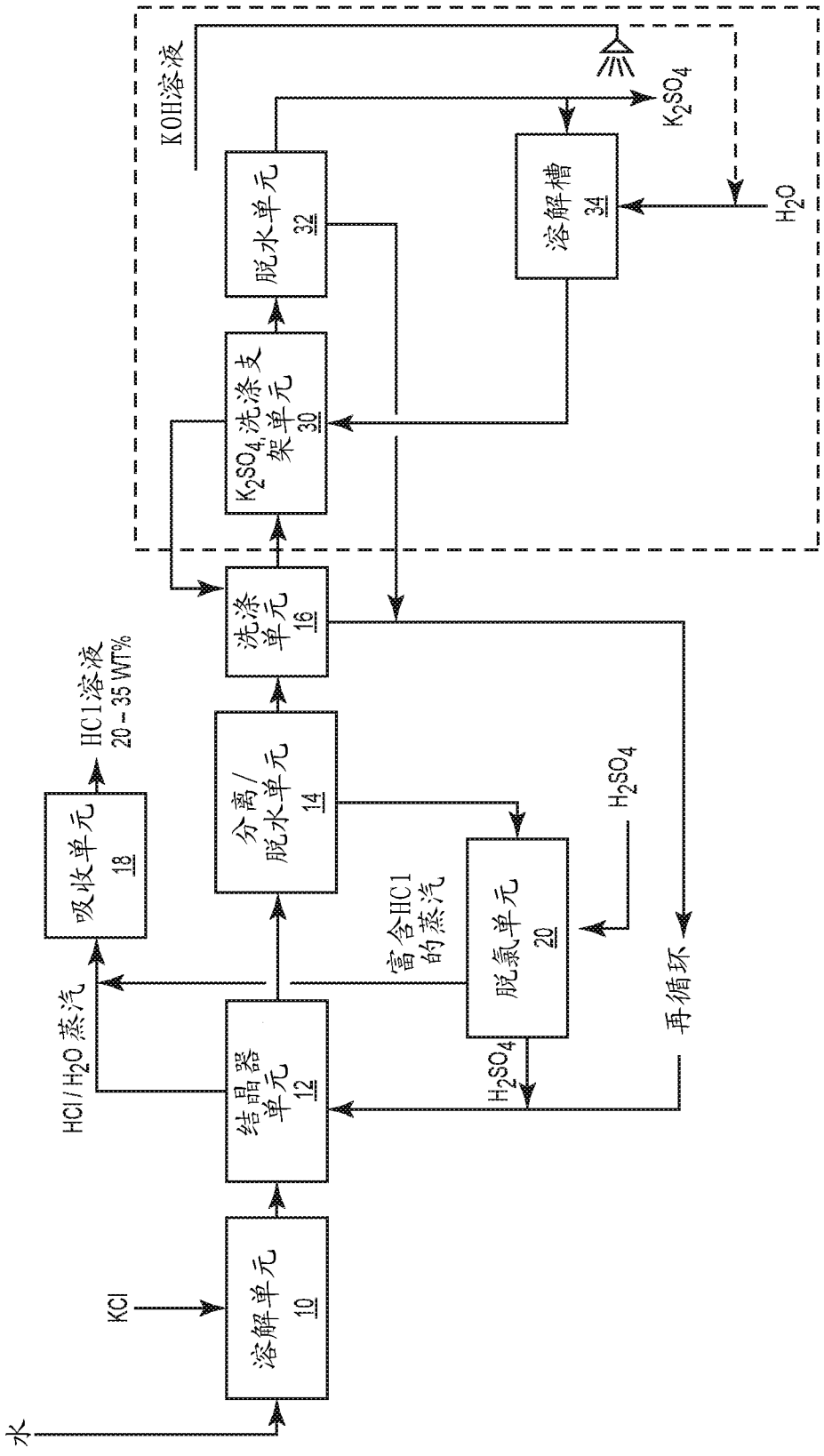

水
KCl
溶解单元 10
结晶器单元 12
HCl/H2O 蒸汽
吸收单元 18
HCl溶液 20-35 WT%
分离/脱水单元 14
洗涤单元 16
K2SO4,洗涤支架单元 30
脱水单元 32
KOH溶液
溶解槽 34
K2SO4
H2O
富含HCl的蒸汽
脱氯单元 20
H2SO4
H2SO4
再循环

图 4

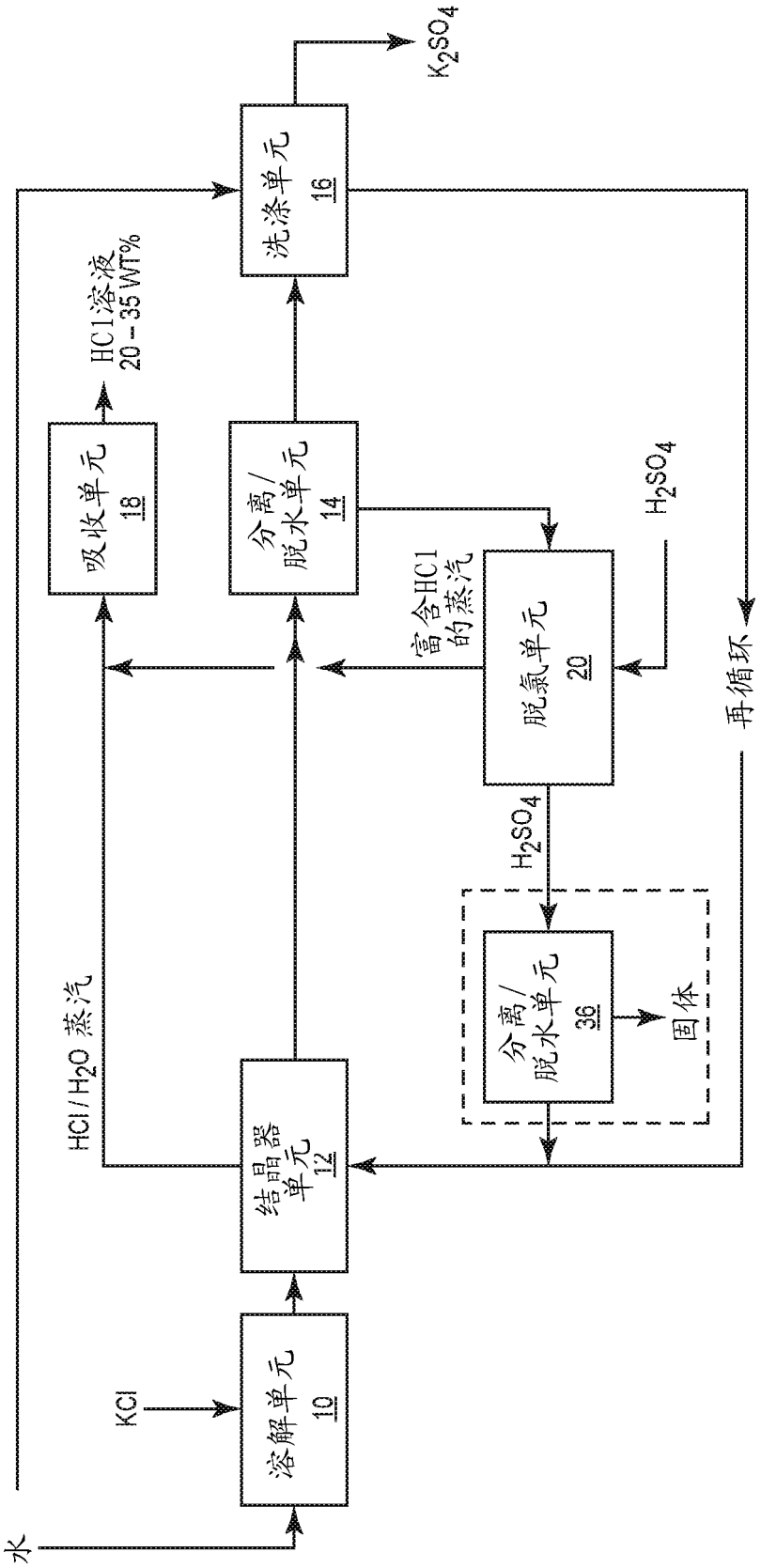

水
KCl
溶解单元
10
结晶器
单元
12
分离/
脱水单元
36
固体
HCl/H2O 蒸汽
吸收单元
18
HCl溶液
20-35 WT%
分离/
脱水单元
14
洗涤单元
16
K2SO4
富含HCl
的蒸汽
脱氯单元
20
H2SO4
H2SO4
再循环

图 5

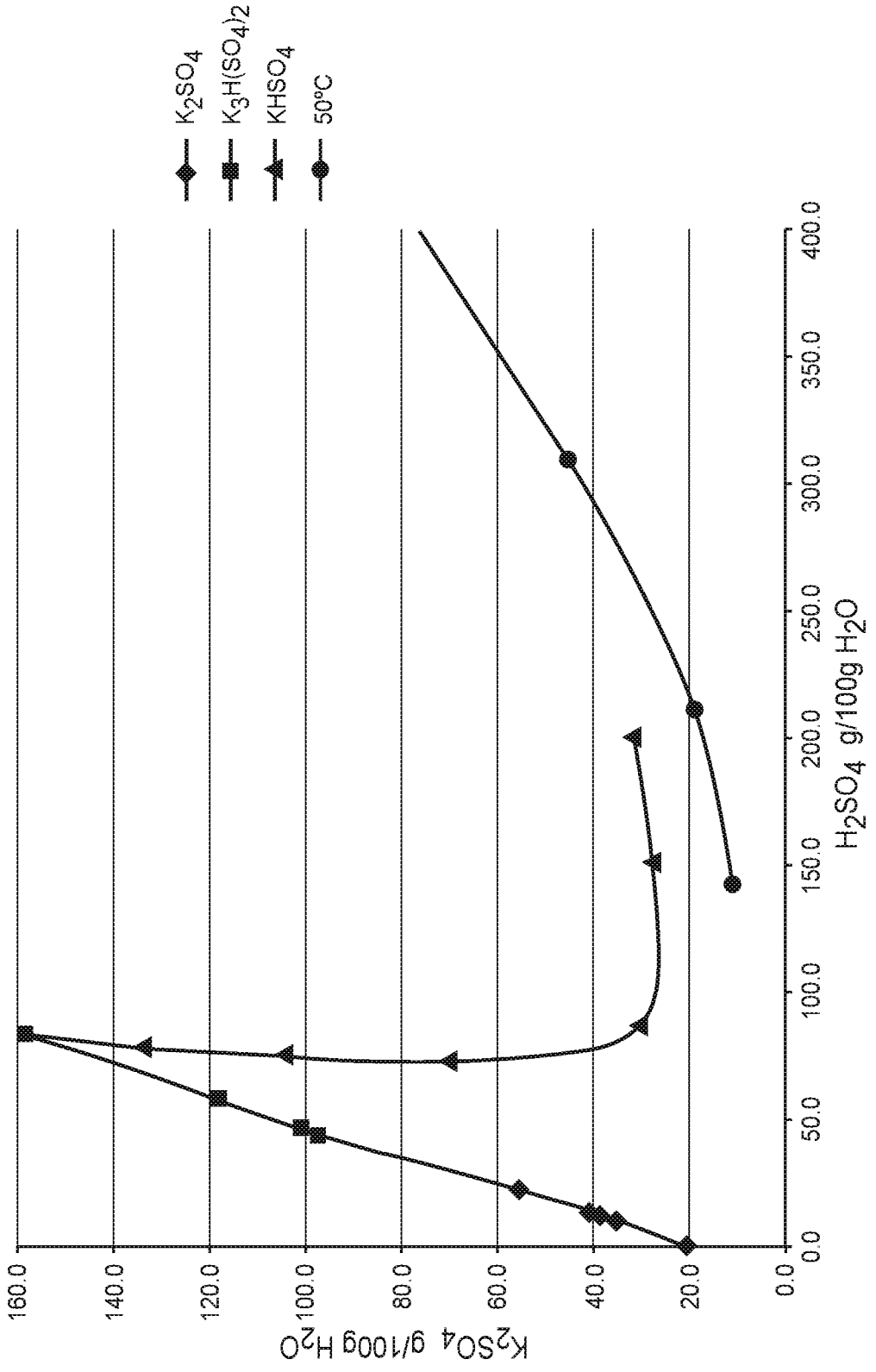

K_2SO_4
$K_3H(SO_4)_2$
$KHSO_4$
50°C
K_2SO_4 g/100g H_2O
160.0
140.0
120.0
100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
H_2SO_4 g/100g H_2O
0.0
50.0
100.0
150.0
200.0
250.0
300.0
350.0
400.0

图 6