

马尾藻制碘废水提取氯化钾工艺研究*

王 铭 和

(湛江水产学院)

提 要

本文研究了从马尾藻灰化提碘以后的废水中提取氯化钾的工艺。发现在原料液体中含有大量的钙离子,必须首先把它们除去,才能正常进行蒸发浓缩。采用纯碱除钙的方法在生产上是可行的。本文对料液在蒸发浓缩过程中化学组成的变化进行了系统的研究。发现其中氯化钾达到饱和时的恒沸点为 $112-113^{\circ}\text{C}$;比重为 $1.25-1.26(29-30^{\circ}\text{B}^{\circ}\text{e})$ 。蒸发完成液直接冷却至室温,只能得到工业粗钾,不能得到精钾(要求含 $\text{KCl}>90\%$)。作者根据分部结晶的原理,把结晶分成两部分,取 67°C 以下部分,则一次结晶即可达到精钾标准。

前 言

在利用海藻制碘的过程中,把氯化钾作为一种副产品,和制碘具有同样悠久的历史。根据《海藻工业》(第三版)所介绍的日本在利用海藻灰制碘过程中生产氯化钾的过程,是在海藻灰的浸出盐水($23^{\circ}\text{B}^{\circ}\text{e}$)经过蒸发浓缩以后,室温放置2—3天,氯化钾即行结晶析出^[1]。国内纪明侯等人于六十年代初期提出海带的综合利用方案,关于氯化钾的回收,是利用海带的浸泡水,经蒸发至干,用酒精提取干物中的甘露醇后,残渣碳化,热水提取,蒸发浓缩到比重 $1.24-1.26$ (沸点 $108-110^{\circ}\text{C}$),放冷,得到粗氯化钾^[2]。1971年连云港东方红化工厂曾研究利用海带提甘露醇(水提法)后的废盐提取氯化钾的工艺,结果认为废盐经加水溶解后,加热浓缩到温度 111°C ,比重 $28^{\circ}\text{B}^{\circ}\text{e}$,放冷结晶,得到粗氯化钾^[1]。与纪明侯等人的结果基本上一致(比重 $1.24-1.26$,相当于 $28-29^{\circ}\text{B}^{\circ}\text{e}$)。他们都是用海带浸泡水的干涸物为原料。

关于马尾藻灰化以后提碘的废水提取氯化钾,未见专门论述。1971年我们开始利用此种料液试制工业氯化钾。参考了海带提钾的原理,拟订了工艺流程如下:首先用烧碱把酸性废液中和到中性,而后放入开口夹层锅中加热浓缩,至料液比重上升到 $29^{\circ}\text{B}^{\circ}\text{e}$ 其中的氯化钾达到饱和以后,捞出锅底高温盐,放出浓缩完成液到结晶池中,冷却到室温,得

* 在湛江向阳化工厂工作期间完成此项研究。李必贤等同志参加部分工作。赵丹英、王玲芳、许惠爱同志担任分析工作。

(1) 连云港东方红化工厂,从海带中提取氯化钾试验报告。

到纯度为70—80%的氯化钾结晶。

由于原料的不同,在试制的初期发现了两个突出的问题:一个是氯化钾的纯度太低,达不到工业精钾的标准(要求氯化钾含量大于90%);第二个是结锅垢的问题,在浓缩过程中在锅壁上很快结上一层淡黄白色的锅垢,一星期达到2—3mm厚,坚如水泥,稀酸碱洗不下,敲打又不便,而且严重地影响着锅的蒸发效率和使用寿命,为了解决这些问题,找到较好的工艺路线,我们进行了系统的实验,找到了适合马尾藻原料的工艺路线。

材 料 和 方 法

实验所用的原料液体及化工原料,直接取自生产车间,利用生产设备进行加热浓缩、结晶、分离,取得样品后送化验室进行化学分析。分析工作所用试剂均为三级或二级化学试剂。

关于 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 离子的测定和测定结果的计算:

料液经过用 Na_2CO_3 除去其中的 Ca^{++} 、 Mg^{++} 离子以后,其中主要含有 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 四种离子,它们可以形成 K_2SO_4 、 KCl 、 Na_2SO_4 和 $NaCl$ 四种盐。我们只测定 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 三种离子的百分含量(K^+ 用酒石酸吡啶法⁽¹⁾, Cl^- 用硝酸银法, SO_4^{2-} 用氯化钡法),通过计算,求出各种盐的含量,算法如下⁽²⁾:

1. 首先把 SO_4^{2-} 的百分含量全部计算为 K_2SO_4 的百分含量 (设 SO_4^{2-} 的测定量为 $A\%$, 则 $\frac{SO_4^{2-}}{K_2SO_4} = \frac{A}{x}$);
2. 由 K_2SO_4 的百分含量算出其中 K^+ 的量;
3. 由 K^+ 的总量(测定数)减去 K_2SO_4 中的 K^+ 量;
4. 其余的 K^+ 均以 KCl 计,求出 KCl 的百分含量;
5. 由 KCl 的百分含量求出其中的 Cl^- 的含量;
6. 由 Cl^- 的总量(测定数)减去 KCl 中的 Cl^- 量;
7. 由剩余的 Cl^- 量求出 $NaCl$ 的百分数。

在上述的计算中所求出的 $KCl\%$, 为最低量,即实际含量不低于此数。

结 果 和 讨 论

(一) 锅垢的产生及防止的方法

首先对锅垢进行了定性鉴定。使其溶于浓盐酸,取少量溶液置于试管中,加水稀释后,加入氯化钡溶液,有大量白色沉淀产生,该沉淀不溶于酸中,检出 SO_4^{2-} 。另取少量溶液于试管中,加水稀释后,加氢氧化铵使成碱性,再加饱和草酸铵溶液几滴,微热之,有大

(1) 福州市第一化工厂,氯化钾的分析。

(2) 连云港东方红化工厂,从海带中提取氯化钾试验报告。

量白色沉淀产生, 检出 Ca^{++} 。因此确定锅垢的主要成分为硫酸钙 CaSO_4 。构成此盐的 Ca^{++} 和 SO_4^{--} 离子, 与 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{++} 、 Cl^- 等离子共存于马尾藻灰的浸出液中, 在加热浓缩的过程中, 逐渐达到过饱和而结晶析出, 附于锅壁。因此, 只要除去料液中的钙离子, 即可防止锅垢的产生。

如何除去料液中的钙离子? 我们采用了多种方法进行了小试验, 根据原料来源容易、效果好、成本低的原则, 最后选择了在弱碱性条件下用纯碱除钙的办法。这样不但可以使 Ca^{++} 形成 CaCO_3 沉淀除去, 而且可以使 Mg^{++} 生成 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀除去^[4], 有利于提高氯化钾的纯度(在后来用 EDTA 的定量测定中, 证明加 Na_2CO_3 不但除去了料液中的钙离子, 而且也除去了镁离子)。



现将扩大试验的结果列于表 1:

表 1 料液中除钙前后钙离子含量^[3]的变化

日期	料液 (M ³)	比重 (°Bé)	氯化钾 %	液体烧碱 (kg)	纯碱 (kg)	钙离子含量 %		
						处理前	处理后	(残留率%)
1972.2.2	6.5	7	2	10	19.8	0.082	0.003	4
2.5	5.8	7	3	10	17.5	0.064	0.003	5
2.8	6.24	10	2.7	8.8	19.0	0.086	0.006	7

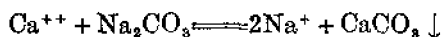
由表 1 中的数据可知, 比重 7—10°Bé 的料液(废水), 每立方米中加 3 公斤的纯碱(用料液配成悬浮液使用), Ca^{++} 的含量平均由 0.08% 降至 0.005%, 即有 95% 的钙离子转化为碳酸钙沉淀下来。用这些除了 Ca^{++} 的料液制氯化钾, 连煮多锅, 效果良好, 锅垢甚微, 氯化钾结晶的纯度也得到了明显提高, 数据见表 2。

表 2 料液除钙前后氯化钾结晶质量比较

日期	投料量 (升)	结晶温度 (°C)	结晶量 (kg)	氯化钾纯度 (%)	Ca^{++}
1972.2.2	1893	113→18	42.8	72.9	未除去
2.6	1873	65→18	22	92.6	除去
2.7	3032	60→17	30.5	95.5	" "
2.8	1992	60→18	23	93.1	" "
2.11	1661	65→18	14	83.0	未除去

表 2 说明, 除去 Ca^{++} 以后, 结晶中的 KCl 的百分数, 在结晶温度范围相同的情况下, 由 83% 提高到 92—95%, 平均提高 10% 左右。

关于纯碱的用量, 理论上应由料液中 Ca^{++} 的含量, 由下式计算决定:



$$(40) \quad (106)$$

即 Na_2CO_3 的用量(重量计)为 Ca^{++} 含量的 2.65 倍 $\left(\frac{106}{40}\right)$ 。但按照一般的规律, 实际用

量必须超过理论量才能得到较好的结果,我们的用量为理论量的1.5倍,超过理论量0.5倍,是合理的,因为 Mg^{++} 也一起除去了。

(二) 氯化钾结晶条件的研究

1. 不同浓缩程度浓缩液结晶的组成

取比重为7—10°Bé的料液,除 Ca^{++} 后泵入500升开口夹层搪瓷锅中,开蒸气加热浓缩,到比重上升到21°Bé(趁热测定),温度107°C开始取样,分析:(1)浓缩液,(2)锅底高温盐及(3)浓缩液冷却后结晶的组成(结晶经离心机甩干后供分析)。结果见表3。

表3 不同浓缩程度时浓缩液中各成分含量的变化(1972年2月28日)

浓 度 (°Bé)	温 度 (°C)	高 温 盐		液 体 组 成		结 晶 组 成 (%)			结 晶 温 度 (°C)
		多 少	K ⁺	KCl	NaCl	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
21	107	0		10.1	18.7	33.7	2.3	55.8	107→16
23	108	0		10.1	20.1	34.3	4.6	52.2	107→15
25	108.5	+	31.7	15.4	20.1	42.8	24.9	29.7	107→15
27	110	++	32.7	20	23.2	49.2 (KCl 46.1, NaCl 30.2)	13.9		110→16
29	112	+++	34.7	22.5	25.2	50.3 (KCl 80.5, NaCl 13.1)	4.5		112→16
30	113	++++	33.7	25.8	25.2	50.3 (KCl 88.5, NaCl 9.3)	2.2		113→16

由表3可知:(1)液体在浓缩过程中,随着比重(浓度)的上升,沸点也不断上升;(2)在25°Bé时开始析出高温盐,随着温度(沸点)的上升,高温盐的量不断增加,其中的K⁺含量由31%左右亦略增加到34%左右;(3)浓缩过程中液体中KCl的浓度不断增加,到比重29—30°Bé温度112—113°C时,达到恒沸点,此后液体的组成不变;(4)在各种不同比重和温度时,取浓缩液冷却、结晶,经离心机甩干,测得结晶中K⁺的含量不断增加,SO₄²⁻的含量不断降低,至恒沸点稳定不变。

2. 浓缩液在不同温度下冷却,所得结晶的成分变化

由表3可以看出,浓缩液达到恒沸点(112—113°C)后(此种液体称为浓缩完成液),直接冷却到室温(113→16°C),其中KCl含量为88.5%(料液不除 Ca^{++} 时,只含70—80%KCl),不能达到精钾规格,因此我们试验了分部结晶的办法。据观察在温度降到67°C左右时,针状结晶明显增多,我们在67°C左右换一次结晶池,此温度以上析出者称为“中温盐”,此温度以下析出者称为“低温盐”。分别测定其中KCl的含量,结果如表4。

由表4可以看出:(1)浓缩完成液在不同的温度下冷却,析出结晶的化学组成是不同的。在实验范围内,温度越低所得结晶的KCl含量越高;(2)利用分部结晶的办法,在67°C左右换一次结晶池,则一次结晶所得的低温盐可以达到工业精钾的规格。

表4 浓缩液在不同温度下冷却,析出结晶的组成

日期	结晶种类	结晶温度	化学组成 (%)
1972.2.6 (一)	高温盐	112	K ⁺ 33.4
	中 " "	112-65	KCl 166.7
	低 " "	65-17	KCl 92.7
(二)	高 " "	113	—
	中 " "	113-65	KCl 66.6
	低 " "	65-17	KCl 91.3
1972.2.28	高 " "	113	K ⁺ 33.7, Cl ⁻ 3.4, SO ₄ ²⁻ 56.4, KCl 43.9
	中 " "	113-67	K ⁺ 48.7, KC 173.7, NaCl 119, H ₂ O ₂
	低 " "	67-16	K ⁺ 51, KCl 90.7, NaCl 8.6, H ₂ O ₂

3. 不合格氯化钾的提纯

对纯度70%左右的粗氯化钾,利用加适量水溶解后,再次浓缩到比重29°B_e,冷却后重结晶的办法,进行提纯试验,共投粗晶77.3kg(其中纯度72.9%的42.8kg,60.7%的24kg,56.5%的10.5kg),重结晶后得低温盐17.7kg,纯度为93.5%,达到要求。

4. 结晶后母液中氯化钾的回收

取结晶后的一次母液(冷测,比重28°B_e),放锅中加热浓缩到比重29°B_e(温度112°C),中间取样5次,测定其化学组成的变化,得结果如表5。

表5 一次母液在浓缩过程中各成分的变化(1972年3月3日)

浓度 (°B _e)	温度 (°C)	母液组成			高温盐			浓缩液冷却结晶		
		K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
23	108	4.3	1.3	10.6	0	0	0	—	—	—
25	109	4.6	1.5	11.5	0	0	0	37.1 (KCl 65.3)	1.8 (NaCl 9.3)	35.4
27	110	4.8	2.2	12.1	34.9 (KCl 54.8)	3.4 (NaCl 26.5)	41.9	37.6 (KCl 66.0)	1.7 (NaCl 4.0)	33.6
28	111	5.3	1.8	12.1	36.5 (KCl 64.3)	1.6 (NaCl 18.8)	41.8	40.8 (KCl 66.5)	3.3 (NaCl 3.4)	33.5
29	112	6.7	1.7	12.8	31.9 (KCl 49.5)	3.3 (NaCl 29.8)	41.4	49.0 (KCl 75.3)	5.1	31.3
浓缩完成液	中温盐(112-65°C)							27.3 (KCl 61.2)	13.3	27.6
	低温盐(65°C-室温)							50.8 (KCl 82.2)	4.3	30.8

由表 5 可知：(1) 母液在浓缩中， K^+ 的浓度逐渐增高；(2) 比重 $27^\circ B'e$ 时，开始有高温盐析出，其中含 KCl 的量约为 50—60%；(3) 不同浓度的浓缩母液直接冷却，所得结晶中 KCl 的含量，随浓度的增高而增高，由 65% 增至 75%；(4) 浓缩完成液的低温盐含 KCl 82.2%，仍达不到要求，需要再次进行重结晶；(5) 一次母液浓缩结晶后得到二次母液，经化验结果，其中含有几百 ppm 的碘 (I^-)，它是制碘吸附过程中，离子交换树脂穿漏出的 I^- ，在加热浓缩过程中得到了集中，可以用于回收碘。

5. 氯化钾的回收率

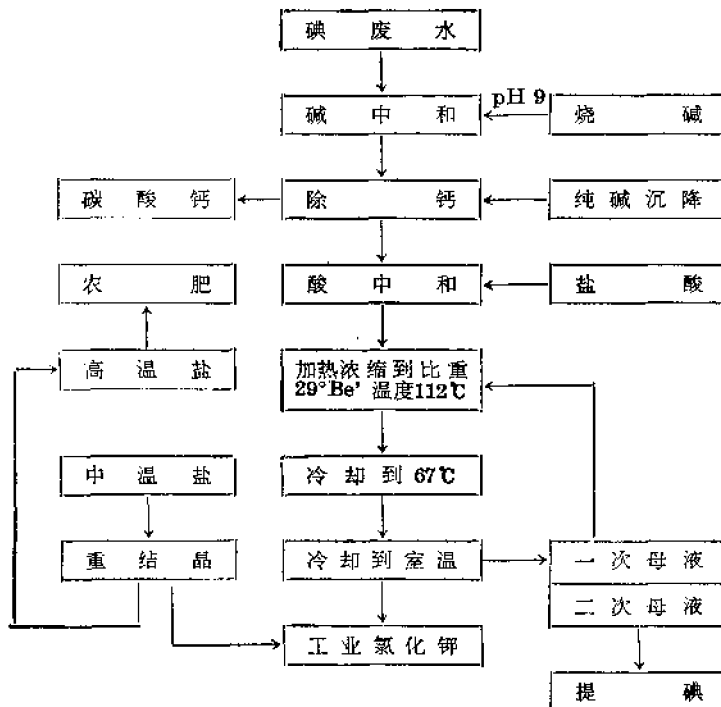
根据第一阶段两星期的实验，共浓缩料液 $24.68 M^3$ ，经测定其中共含 KCl 约 560 kg，实得 90% 以上的产品 350 kg，故氯化钾的回收率为 $\frac{350 \times 0.90}{560} \times 100\% = 56\%$

结 论

1. 马尾藻灰化提碘以后，在废水中含有大量的钙离子，这点明显地与海带不同，因此必须首先除去液体中的钙离子，才能进行正常的蒸发浓缩。

2. 马尾藻灰化提碘后的废水，在浓缩时其氯化钾达到饱和时的恒沸点为 $112-113^\circ C$ ，比重为 $1.25-1.26 (29-30^\circ B'e)$ ，与纪明侯等人对海带的研究结果基本上一致。

3. 蒸发完成液直接放冷至室温，不能得到工业精钾。我们根据分部结晶的原理，把结晶分成两部分，取 $67^\circ C$ 以下部分，一次结晶，即可达到精钾标准。



4. 本文对马尾藻氯化钾的结晶条件进行了系统研究,取得了有关的数据。

5. 根据以上的实验和分析,确定了工艺流程(如下图),此流程经过两年多的生产实践,证明是成功的。在生产成本中最主要的支出为加热的蒸汽(煤)费,这项支出的大小决定于原料液体的比重。比重越高,则加热的成本越低。生产中要求原料液体(制碘废水)的比重在 10°Be 以上。

参 考 文 献

- [1] 高桥武雄(纪明侯译),1951。海藻工业(增订第三版),137,145。轻工业出版社,(1961年)。
- [2] 纪明侯等,1968。海带综合利用的进一步研究,海洋科学集刊,:377-101
- [3] 汪葆瑋等,1960。分析化学(下册),189-190。
- [4] 汪葆瑋等,1960。分析化学(上册),67-68。

RECOVERY OF POTASSIUM CHLORIDE FROM SARGASSUM ASH AFTER THE IODINE WAS EXTRACTED

Wang minghe

(Zhanjiang Fisheries College)

Abstract

Potassium ions are accompanied with a large amount of calcium ions in the water extractive liquor obtained from *Sargassum ash*. The latter must be removed from the liquor before being condensed. The technology on the recovery of potassium chloride from *Sargassum ash* after the iodine was adsorbed by anion exchange resin has been developed. The procedure was as follows:

To neutralize the acid liquid with sodium hydroxide solution, add sufficient sodium carbonate to precipitate the calcium ions in the form of calcium carbonate. Pump the clear liquid to a evaporator, concentrate it by heating to the constant boiling point (113°C , $30^{\circ}\text{Be}'$). Tap the hot concentrated liquid to a crystallization pool, and cool it naturally in the air. Transfer it to another pool when the temperature of the liquid reaches 67°C . By means of fractional crystallization, two fractions were obtained. The fraction which was crystallized out below 67°C contained more KCl in the crystals than that obtained above 67°C . The its purity was over 90 percent.