

萃取法制取磷酸二氢钾工艺研究

肖学英 孟瑞英 宋明礼⁽²⁰⁾

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 本文研究改进了萃取法制取磷酸二氢钾的工艺路线, 确定了较适宜的工艺条件, 萃取在常温下进行, 一次反应得到磷酸二氢钾。产品纯度高, 能耗低, 有望成为大规模工业生产该产品最经济的路线之一。

关键词 磷酸二氢钾 萃取法 工艺研究

分类号 TQ 126.39

1 前言

磷酸的钾盐、钠盐都是用途很广的无机盐。尤其是磷酸二氢钾, 是一种高效, 高浓度的磷钾复合肥。目前工业生产主要采用中和法, 即用苛性钾或碳酸钾中和磷酸, 再经蒸发浓缩制取磷酸二氢钾。由于所用原料昂贵, 能耗大, 生产成本低, 从而影响产品在农业上的应用, 限制了大规模生产。自六十年代以来开发的方法有直接法、离子交换法、复分解法。这些方法大多以小规模进行生产, 未见有大规模生产的报导。复分解法是基于氯化钾和磷酸之间的反应来制备磷酸二氢钾:



常温下, 该法的转化率较低, 因而复分解法为高温法。高温法将具有产物加热、驱除盐酸、能耗大、设备腐蚀严重的问题; 萃取法利用某种能选择盐酸的溶剂使反应(1) 向左进行。本课题考虑到湿法磷酸生产工艺已趋于完善, 青海察尔汗地区有丰富的钾盐资源, 在西宁地区磷酸资源也较丰富, 直接采用氯化钾和湿法磷酸为原料, 用萃取法生产磷酸二氢钾, 将是一条最经济的工艺路线。

2 试验用原料及仪器

2.1 原料

氯化钾: 青海盐湖工业集团生产, 化学组成见表 1;

表 1 氯化钾化学组成

组分	KCl	MgCl ₂	NaCl	CaSO ₄	H ₂ O	水不溶物
w/%	81.38	1.92	2.52	1.16	11.00	2.04

该原料精制后组成见表 2;

表 2 精制氯化钾化学组成

组分	KCl	MgCl ₂	NaCl	CaSO ₄	H ₂ O	水不溶物
w/%	87	0.82	—	0.24	11.81	0.14

磷酸、氯水、碳酸氢铵:分析纯;
萃取剂、稀释剂、调相剂均为工业合格品。

2.2 仪器

- (1) 500mL 分液漏斗;
- (2) ZT 型自动调速振荡器;
- (3) PHS-2 型酸度计。

3 有机萃取体系的建立及工艺路线的选择

3.1 有机萃取体系的建立

对文献报导过的醇类、胺类以及脂类、酮类、亚砷类、烷基氧磷类等多种溶剂进行了筛选,选出了几种工业上可以试用的单一或混合的溶剂。它们能有效地萃取盐酸,同时与水的互溶度小,毋须采取精馏之类的操作。本文有机萃取体系是由萃取剂、调相剂和稀释剂组成的混合物。该混合物化学稳定性好、不易水解、毒性小,形成的萃合物反萃容易。

3.2 工艺路线

在合适的有机溶剂存在下,通过氯化钾和磷酸反应,盐酸几乎被萃取到有机溶剂中。待分相、分离后,磷酸二氢钾从水相中结晶出来。经洗涤、干燥即得产品。分离后母液循环使用,盐酸由反萃剂从有机相中反萃出来,萃取剂在过程中循环使用。工艺流程图见图 1。

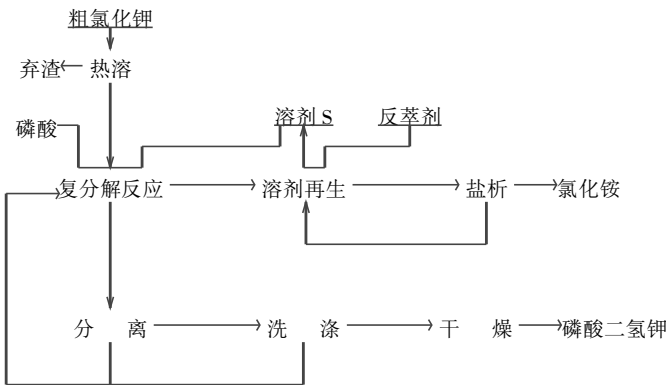


图 1 制取 KH₂SO₄ 原则流程图

本工艺有两条路线。第一种是将氯化钾溶液与磷酸反应制得的水相经蒸发后冷却结晶得到产品磷酸二氢钾,从文献报导来看大多采用该工艺;第二种是本文所采用的路线,用精制的氯化钾(不用干燥)与磷酸反应直接从水相中结晶出磷酸二氢钾,稍加洗涤,干燥即得产品。显

然,本文所改进的工艺路线,能耗将大幅度降低,并可减少设备投资,具有明显的优点。

4 工艺条件的确立

4.1 磷酸加入量与分配系数的关系

在相比一定的条件下,将磷酸加入量以与氯化钾完全反应的理论量从 70% 至 110% 进行比较,结果见图 2。发现磷酸加入量越大,分配系数也越高。但在 90%~110% 的范围内,分配系数增大趋缓。为使磷酸尽可能反应完全,确定磷酸加入量的理论量为 90%~100% 为宜。

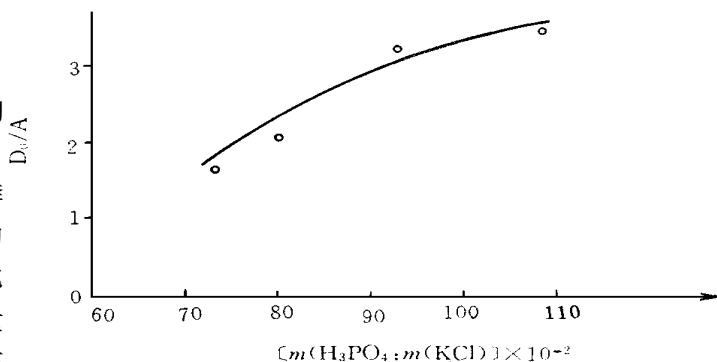


图2 加入量与分配系数的关系

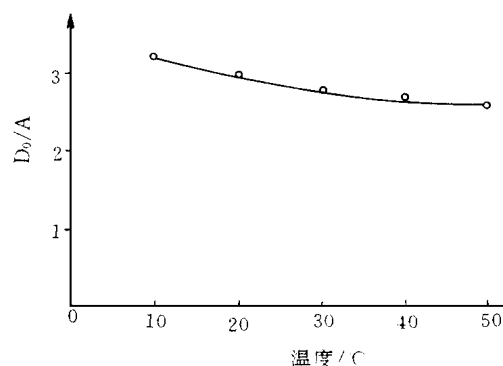


图3 温度的影响

4.2 操作温度的影响

各种温度下的分配系数见图 3 所示。发现温度的影响并不显著。随着温度的上升,分配系数略有下降。由于本文的萃取剂凝固点为 -34°C , 沸点为 365°C , 一般工作温度不低于 -25°C , 通常在常温下进行, 不必采取加热或致冷措施, 较适宜温度在 $10\sim 35^{\circ}\text{C}$ 范围内。

4.3 振荡时间的确定

在分液漏斗中以各种不同的振荡时间进行比较, 结果见图 4。可见接触时间超过

3 分钟, 有机相和水相浓度趋于不变, 确定反应时间为 5—10 分。

4.4 酸度对分配系数的影响

在物料配比及一定相比条件相同的情况下, 通过加水量的变化来考察其对萃取的影响, 其实质是不同的磷酸浓度对萃取分配系数的影响, 结果见图 5 所示。随着磷酸浓度的降低, 即水量的加大, 分配系数明显降低。因此磷酸浓度在 55%~85% 的范围内, 分配系数就能达到较高的水平。

4.5 反萃剂的选择

分离后的萃取相一般采用碱中和法使萃取剂还原。本文采用了两种工业上可使用的反萃剂, 即碳酸氢铵和氨水。反萃结果见表 3 所示。

从结果看, 这两种反萃剂均可使用, 其用量价格基本相当。在氨水购进方便或自产的情况下, 建议优先用氨水。氨水反萃速度快, 易于操作, 可直接得到接近饱和的氯化铵溶液。在无氨水及购进运输不便的情况下, 也可用碳酸氢铵替代。但需和一定量水一起加入, 可将萃取相中盐酸反萃出来。得到的氯化铵溶液浓度稀, 反萃水相循环使用, 才能得到较高浓度的氯化铵溶液, 碳酸氢铵反萃结果见表 4 所示。

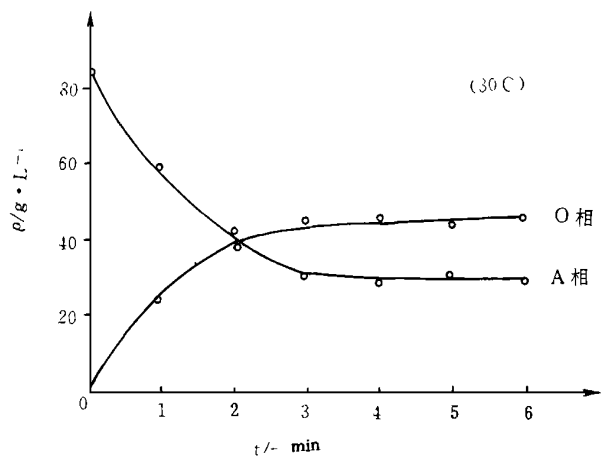


图 4 接触时间和浓度分布的关系

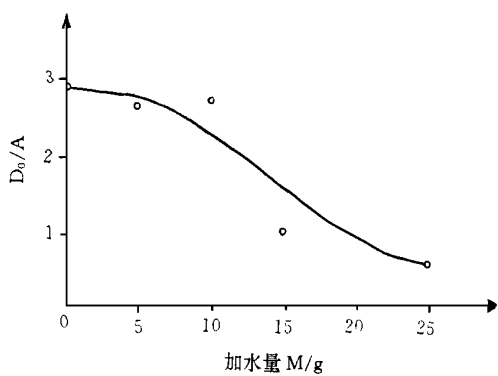


图 5 酸度和分配系数的关系

表 3 不同反萃剂的反萃试验结果

反萃剂	含 NH ₃ w / %	加量 M / g	NH ₃ 含量 M / g	实际量 NH ₄ Cl M / g	理论量 NH ₄ Cl M / g
碳酸氢铵	21.5	20	4.3	8.64	10.2
氨水	8.7	49	4.3	8.25	10.2
氨水	15.0	29	4.3	8.71	10.2

表 4 碳酸氢铵反萃试验结果

循环数	碳酸氢铵		反萃水相				理论量 NH ₄ Cl M / g
	加量(M / g)	含 NH ₃ (w / %)	质量 M / g	pH 值	NH ₄ Cl w / %	实际量 NH ₄ Cl M / g	
1	10	21.5	114	6.80	8.02	8.86	8.18
2	15	21.5	122.5	7.00	12.82	8.80	10.2
3	15	21.5	145	7.16	17.11	8.11	10.2
4	15	21.5	158	8.84	20.84	8.11	10.2
5	15	21.5	168	8.68	24.85	8.49	10.2

4.6 相比的确定

为考察相比条件对分配系数的影响,主要是调节循环母液量。发现在有机相与水相体积比为 2.24 : 1 至 1.42 : 1 范围内,分配系数没有多大波动。但体积比高,有机溶剂用量大,同时对两相分离及萃余相的液固分离带来不便,也使固相夹带有机相量增大,因此,体积比在 1.5 : 1 至 1.4 : 1 之间是合适的。各种相比条件下与分配系数的关系见表 5。

表 5 各种相比条例对分配系数的影响

编号	水相(mL)	有机相(mL)	相比	分配系数
1	52	150	2.88 : 1	2.78
2	67	150	2.24 : 1	2.65
3	83	150	1.80 : 1	2.70
4	81	150	1.85 : 1	2.60
5	106	150	1.42 : 1	2.77

5 小试循环试验结果

在确定工艺条件的基础上,进行了六次循环试验,其结果见表 6。在相同的接触时间、温度、相比及相同的物料加量等工艺条件下,所得到的数据较为稳定。其萃余相中氯离子浓度基本上是定值,没有富集,对母液循环来讲便于操作。另外,湿固相所夹带的氯化物含量很低,易于洗涤,得到较纯的产品。洗涤烘干后磷酸二氢钾纯度较高,其氯化物均小于 0.2%,产品产量均为理论量的 90%以上,证明本工艺是可行的。此外,反萃循环试验的结果,也证明在工艺上是可行的。

表 6 循环试验结果

循环次数	nH ₃ PO ₄ /nKCl	萃取剂 (M/g)	母液量 (M/g)	萃余相			湿固相			产品	
				质量 M/g	组成(质量 分数) w /%		质量 M/g	组成(质量 分数) w /%		量 W/g	Cl
					Cl	K		Cl	K		
1	0.9	130	80	101	4.22	8.45	25.7	0.7	25.8	23.2	0.12
2	1.0	130	80	100	2.33	7.72	28.3	0.78	26.5	25.8	0.10
3	1.0	130	80	113	3.30	7.93	27.1	0.76	27.2	24.5	0.13
4	1.0	130	80	112	3.58	6.44	26.8	0.41	26.8	24.2	0.08
5	1.0	130	80	117	2.68	6.76	28.3	0.39	26.3	25.2	0.12
6	1.0	130	80	115	3.51	7.88	27.5	0.46	27.8	24.8	0.08

6 结果讨论

1. 萃取剂的选择是参照文献内容以及溶解度等有关数据,结合定性试验来选定。稀释剂的选择也是在同萃取效果下或高于其它稀释剂的条件下,选定毒性小、价格便宜、与萃取剂有很好溶解度、且不溶于的物质。小试结果证明本文有机萃取体系的选择是成功的。
2. 本文采用的工艺路线改进了前人的工作。通过直接加入精制氯化钾(不用干燥),一次反应得到磷酸二氢钾结晶,可降低能耗,并节省设备投资,具有明显的优点。
3. 本文确定了适宜的磷酸加入量、酸度等范围。萃取在常温下进行,反应速度快,转化率高。选出了两种工业上可试用的反萃剂。

4. 循环试验表明, 所得产品纯度高, 氯化钾所含杂质对产品质量影响很小, 完全可控制在一级品标准允许范围内。由于所用磷酸是试剂级, 没有湿法粗磷酸, 因而对磷酸所含杂质的影响未作研究, 建议在今后进一步进行研究。

参 考 文 献

[1]Goulding Fertilizers Ltd., U.S. Patent 3 718 453, 1970.

[2]Pennzoll Chemical Inc. U.S. Patent 3 697 246, 1970.

[3]周建中, 苏元复. 化学世界, 1985, 26(1): 2.

[4]门伟. 中国专利. CN 1048378A, 1991.

STUDY ON PREPARATION OF POTASSIUM DIHYDROGEN PHOSPHATE BY EXTRACTION METHOD

Xiao Xueying Men reiyong Song Mingli

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008)

Abstract

The study improved the technical route for manufacturing potassium dihydrogen phosphate from potassium chloride and phosphoric acid. Optimum conditions were determined for the process. Potassium dihydrogen phosphate crystals can be obtained at room temperature by a single reaction. The process has such good features as higherpurity of the product, and lower energy consumption. Therefore, it is expected to be one of the moot economical processes with which the products could be produced industrially on a large scale.

Keywords Potassium dihydrogen phosphate, Extraction method, Process research