

文章编号: 1009-038X(1999) 04-0060-04

以光卤石为原料制取磷酸二氢钾的工艺

许林妹, 韩溶溶

(无锡轻工大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214036)

摘要: 以天然光卤石为原料生产 KH_2PO_4 , 提出了最佳工艺条件. 采用高氯酸铵 (NH_4ClO_4) 加入光卤石饱和溶液, 经沉淀、过滤得高氯酸钾 (KClO_4), 再将此 KClO_4 加入磷酸中, 以叔胺类萃取剂萃取去除高氯酸 (HClO_4) 获得 KH_2PO_4 . 萃出的 HClO_4 经氢氧化铵水溶液反萃所得的 NH_4ClO_4 可循环使用. 光卤石中钾的回收率达 94%, 所得 KH_2PO_4 的纯度为 99.1%.

关 键 词: 光卤石; 磷酸二氢钾; 沉淀; 萃取

中图分类号: TQ 028.32 **文献标识码:** A

磷酸二氢钾是重要的化工原料, 广泛用于细菌、工业酵母培养剂以及缓冲溶液的制备, 可作偏磷酸钾的原料, 也是高效复合肥料^[1]. 目前, KH_2PO_4 工业化生产方法有中和法和复分解法, 两者均以纯净的 KOH 或 KCl 为原料. 但由于国内钾矿贫乏, KOH 和 KCl 大多依赖进口. 作者采用青海省察尔汗盐湖光卤石为原料, 用沉淀法和萃取法生产 KH_2PO_4 . 旨在充分利用我国钾资源生产 KH_2PO_4 , 减少 KOH 和 KCl 的进口, 降低生产成本.

1 材料与方法

1.1 原料、试剂及装置

原料: 光卤石 (含 21.17% 的 KCl) 青海省察尔汗盐湖出产.

试剂: 叔胺 (N_{235}) R_3N (分子式中的 R 为碳原子数 6~9 的碳链烷基), 工业级, 大连油脂化工厂生产; 癸醇 化学纯, 上海试剂一厂生产; 磺化煤油 自制, 普通煤油经磺化而得; KClO_4 分析纯, 上海试剂二厂生产; 其余试剂均为分析纯.

装置: 磁力搅拌器, 康氏振荡器, 超级恒温槽.

1.2 分析方法

钾离子含量测定 四硼酸钠重量法^[2].

2 结果与讨论

2.1 沉淀剂和沉淀温度的确定

由文献 [3] 可知, KClO_4 在水中的溶解度 (20°C 时为 1.67 g) 远小于 KCl 在水中的溶解

收稿日期: 1999-06-02; 修订日期: 1999-10-20

作者简介: 许林妹 (1960年 1月生), 女, 江苏锡山人, 工学硕士, 讲师.

度 (20℃ 时为 34.0 g),故采用 NH_4ClO_4 作为沉淀剂沉淀光卤石中的 K^+ ,获 KClO_4 沉淀物,可得较高的回收率.在不同温度下以化学计量比 ($\text{K}^+/\text{ClO}_4^- = 1:1$)将 NH_4ClO_4 加入光卤石饱和溶液 (在 20℃ 下用去离子水溶解光卤石使呈过饱和状态,过滤除去沉淀物得光卤石饱和溶液,其中含 $\text{K}^+ 54.7 \text{ g/L}$)中进行沉淀反应,结果发现,从 20℃ 降到 0℃,光卤石母液中钾的含量从 3.2 g/L (钾的回收率为 94%)减少到 2.2 g/L (钾的回收率为 96%),虽然降低温度可增加钾的回收率,但回收率增加不显著,且 0℃ 下操作需要冷冻设备,增加生产成本和工艺难度,故选 20℃ 作为沉淀温度,沉淀剂选 NH_4ClO_4 .

沉淀反应方程为: $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{KCl} \longrightarrow \text{KClO}_4\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$.

通过沉淀实验得到 KClO_4 粗品,其纯度在 90% 以上,氯离子质量分数低于 5%,钾的回收率达 94% 以上.

2.2 萃取

2.2.1 萃取剂的选择和萃取体系的确定 用于无机酸的提取及无机酸混合物分离的萃取剂主要有中性含磷类萃取剂和胺类萃取剂^[4], HClO_4 是强酸而 H_3PO_4 是中强酸,且 ClO_4^- 的离子半径远大于 H_2PO_4^- ,萃取剂对 HClO_4 的萃取能力比 H_3PO_4 强得多,故此两类萃取剂均可用来在 HClO_4 和 H_3PO_4 的混酸溶液选择性地萃取 HClO_4 .为确定适宜的萃取剂,选择 4 种中性含磷类和胺类萃取剂,在 20℃、相比 1:1 HClO_4 的初始浓度 1.0 mol/L、 H_3PO_4 的初始浓度 1.0 mol/L 的条件下,振荡 30 min,结果见表 1.可见,胺类萃取剂 (N_{235} , TOA) 的选择性系数远大于中性含磷类萃取剂 (TBP, TRPO) 的.

因此其萃取分离能力比中性含磷类萃取剂强.又考虑到 N_{235} 为工业级产品,TOA (三辛胺) 为进口分析纯试剂,在价格上 N_{235} 比 TOA 低得多,而两者萃取性能相当,故在以下实验工作中均以 N_{235} 作为萃取剂,并以价格低廉、性能良好的磺化煤油为稀释剂,加入 10% 的调相剂 (因为 N_{235} 在煤油中的溶解度较低,以此来增加其溶解度).作者所选的萃取体系为: $\text{N}_{235} + \text{磺化煤油} + \text{癸醇}$.其萃取过

程的反应方程式为: $\text{KClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{R}_3\text{N} \longrightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{R}_3\text{NH}^+\text{ClO}_4^-$.

2.2.2 萃取工艺条件的确定 实验中 H_3PO_4 的初始浓度 2mol/L,固体 KClO_4 配制成 2 mol/L 的总浓度 (包括液态和固态),主要研究了萃取剂浓度 (c)、相比 ($V_o:V_A$)、萃取反应温度 (t)、萃取时间 (t) 对 KClO_4 的转化率 (Z) 的影响,其结果见表 2~5.

表 2 萃取剂浓度对 KClO_4 转化率的影响

萃取剂浓度 $c/(\text{mol/L})$	KClO_4 转化率 $Z/\%$	萃取条件
0.6	58.1	$V_o:V_A = 2:1$
0.8	78.8	$t = 60^\circ\text{C}$
1.0	96.2	$t = 20 \text{ min}$
1.2	97.2	

表 3 相比对 KClO_4 转化率的影响

相比 (O/A)	KClO_4 的转化率 $\eta/\%$	萃取条件
1:1	49.1	萃取剂浓度 = 1.0 mol/L
2:1	96.2	$V_o:V_A = 2:1$
3:1	97.8	$t = 20 \text{ min}$

表 4 萃取反应温度对 KClO_4 转化率的影响

萃取反应温度 $t/^\circ\text{C}$	KClO_4 的转化率 $\eta/\%$	萃取条件
30	55.0	萃取剂浓度 = 1.0 mol/L $V_O : V_A = 2 : 1$ $\tau = 20 \text{ min}$
60	96.2	
80	97.3	

表 5 萃取反应时间对 KClO_4 转化率的影响

时间 τ/min	KClO_4 转化率 $\eta/\%$	萃取条件
10	59.5	萃取剂浓度 = 1.0 mol/L $V_O : V_A = 2 : 1$ $t = 60^\circ\text{C}$
15	89.3	
20	96.2	
30	96.8	

据表 2~5,随着萃取剂浓度的增加和相比的提高, KClO_4 的转化率也随之提高,但有机相中萃取剂的利用率及设备能力下降;较高的萃取温度有利于提高 KClO_4 的转化率,但温度过高将导致溶剂的损失及能耗的加大;当萃取时间大于 20 min 时再增加萃取时间对 KClO_4 的转化率影响不大.另外考虑到还有部分 KClO_4 没有转化,这不仅影响 KH_2PO_4 的产量而且会影响产品质量,为此再以相比 $V_O : V_A$ 为 1:2 的有机溶剂进行萃取,结果 KClO_4 的转化率在 99% 以上.

综上实验结果确立 KH_2PO_4 萃取的最佳工艺条件为:有机相中萃取剂 N_{235} 的浓度为 1.0 mol/L;萃取反应时间为 20 min;萃取反应温度为 60°C ;错流萃取级数为 2 级,第一级相比 $V_O : V_A$ 为 2:1,第二级相比 $V_O : V_A$ 为 1:2.

2.2.3 反萃剂和反萃温度的确定 当被萃取物进入有机相后,如果再让萃取物返回到另一个水相,这一过程称为反萃取.由文献[4]可知,胺类萃取剂萃取无机酸时,萃取所形成的胺盐可以与无机碱作用而回复为游离胺,从而实现反萃和再生有机溶剂的目的.作者进行了再生剂的筛选,结果发现用 0.6 mol/L 的氢氧化铵 (NH_4OH) 水溶液再生效果很好,在室温 (20°C) 条件下,以相比 $V_O : V_A = 1 : 1$ 进行反萃实验,其一次反萃率可达 97% 以上,且价廉易得.经反萃后得到的有机溶剂 (N_3R) 和沉淀剂 (NH_4ClO_4) 可循环使用.反萃过程的反应方程式如下: $\text{N}_3\text{RH}^+\text{ClO}_4^- + \text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{N}_3\text{R} + \text{NH}_4\text{ClO}_4$.

最终确定反萃剂选 0.6 mol/L 的 NH_4OH 水溶液,反萃温度为 20°C .

2.3 制备 KH_2PO_4 的工艺流程

见图 1.

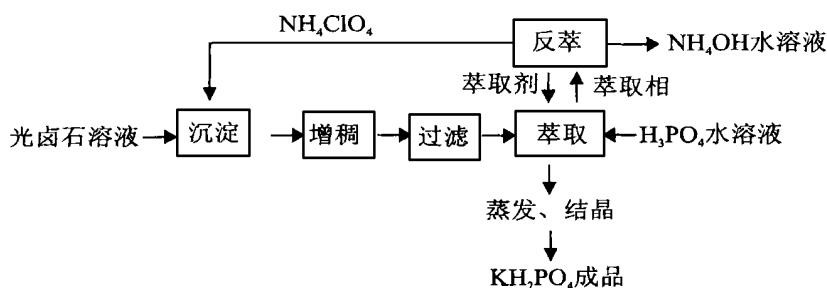


图 1 KH_2PO_4 制备流程

2.4 产品质量

按本工艺生产的 KH_2PO_4 质量指标见表 6

表 6 本产品与 GB 1963- 80工业品对照表

指标名称	KH_2PO_4 质 量分数 %	H_2O 质 量分数 %	pH		水不溶物 质量分数 %	氯化物质量 分数 %	铁质量 分数 %	砷质量 分数 %	重金属质量 分数 (Pb计) %
GB1963- 80 工业一级品	≥ 98.0	≤ 3.0	4.4~	4.6	≤ 0.3	≤ 0.2	≤ 0.003	≤ 0.005	≤ 0.005
本工艺产品	≥ 99.1	≤ 1.6	4.4~	4.6	≤ 0.2	≤ 0.15	≤ 0.0025	≤ 0.003	≤ 0.003

3 结 语

实验室试验结果表明,本工艺简单可行,投入较少,光卤石中钾的回收率高,所得 KH_2PO_4 成品符合 GB1963- 80工业一级品标准.

参考文献:

[1] 天津化工研究院.无机盐工业手册,第二版(下册) [M]. 北京 : 化学工业出版社, 1996.
[2] 马欣华.卤水化工 [M].北京:化学工业出版社, 1995.
[3] 天津化工研究院.无机盐工业手册 第二版(上册) [M].北京: 化学工业出版社, 1996.
[4] 陆九芳.分离过程化学 [M].北京:清华大学出版社, 1993.

New Technology for the Production of Potassium Dihydrogen Phosphate from Carnallite

XU Lin-mei, HAN Rong-cen

(School of Chemical and Material Engineering, Wuxi University Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract The new process was used to produce potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) which was made from carnallite. The optimal technological conditions of the process was proposed. NH_4ClO_4 was added into the saturated solution of carnallite, and then potassium perchlorate was precipitated from the saturated solution and filtrated out. Then the KClO_4 put into the solution of H_3PO_4 (1: 1 for mole ratio of $\text{KClO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_4$), followed by extraction of perchloric acid with the tertiary amine (N_{235}) after mixture of potassium perchlorate with phosphoric acid. Potassium dihydrogen phosphate left in the raffinate crystallized out on evaporation. Perchloric acid was stripped from organic phase with ammonium hydroxide (NH_4OH) solution and recycled to be used as precipitant. So potassium rate of recovery was up to 94%. The new process may fully utilize Chinese own potassium resource, decrease to import KCl and KOH and reduce the production cost.

Key words Carnallite; potassium dihydrogen phosphate; precipitation; extraction