



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104843744 A

(43) 申请公布日 2015.08.19

(21) 申请号 201510228174.8

(22) 申请日 2015.05.07

(71) 申请人 瓮福(集团) 有限责任公司

地址 550500 贵州省黔南布依族苗族自治州
福泉市马场坪镇迎宾路 1 号瓮福集团

(72) 发明人 郭举 刘飞

(74) 专利代理机构 贵阳中工知识产权代理事务
所 52106

代理人 王蕊

(51) Int. Cl.

C01D 9/00(2006.01)

B09B 3/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种利用二甲基亚砷废渣制备肥料级硝酸钾的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用二甲基亚砷废渣制备肥料级硝酸钾的方法,它是利用二甲基亚砷工业废渣为原料,经过脱碳、氧化、合成、浓缩结晶、重结晶等工艺步骤制备而成。本发明的方法不仅去除了二甲基亚砷废渣中含有的有毒有害物质亚硝酸钠,解决了环保污染难题,同时充分利用废渣中的氮资源,变废为宝生产农用肥料级硝酸钾,产品纯度可达 98% 以上,达到国家肥料级硝酸钾产品质量标准,创造了一定的经济效益,同时本发明方法所伴生的副产物氯化钠无毒无害,可以用常规方法储存,完美解决二甲基亚砷的工业废渣处理难题,是一种经济效益好、环境污染少的绿色环保型生产工艺。

1. 一种利用二甲基亚砷废渣制备肥料级硝酸钾的方法,其特征是此制备工艺主要分为5个工艺步骤:

①脱碳:取100g二甲基亚砷工业废渣,加入质量比为1~3:1的无水乙醇,在200rpm搅拌速度下混合30min,过滤,滤饼每次用50g无水乙醇洗涤两次;

②氧化:取100g经脱碳处理后的二甲基亚砷工业废渣,加入300g蒸馏水溶解,并用硝酸溶液调节pH=7,在一定条件下与双氧水反应;

控制反应温度30~60℃,搅拌速度150~400rpm,反应时间10~60min,双氧水加入量为废渣质量的2~5%;

③合成:取一定量经氧化处理后的二甲基亚砷工业废渣溶液,在一定条件下加入一定量的氯化钾,控制反应温度30~60℃,搅拌速度150~400rpm,反应时间10~60min,废渣与氯化钾用量比为85~100:75;

④浓缩结晶:取一定量经合成工艺步骤后的溶液,加热至沸腾,浓缩至有较大量晶体出现后趁热过滤,滤液缓慢冷却析出晶体,过滤所得的滤饼即为硝酸钾粗产品;

⑤重结晶:粗产品溶于90~100℃热水中制成硝酸钾饱和溶液,经缓慢冷却得到精制硝酸钾产品。

2. 根据权利要求1所述的利用二甲基亚砷废渣制备肥料级硝酸钾的方法,其特征是所用原料为二甲基亚砷工业废渣,主要成分含量组成为:硝酸钠80~82%,亚硝酸钠2~3%,氢氧化钠1~2%,有机碳总量2~3%,余量为水。

一种利用二甲基亚砷废渣制备肥料级硝酸钾的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及到一种肥料级硝酸钾的制备工艺,属于化肥化工领域。

技术背景

[0002] 二甲基亚砷(DMSO)分子式为 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$,常温为无色透明液体,具有高极性、高吸湿性、高沸点及可燃性,毒性低,热稳定性好,能溶于水、乙醇、丙酮、苯和氯仿等大多数有机物,是一种强极性惰性溶剂。二甲基亚砷、一向被称为“万能溶媒”和“万能药”,广泛应用于石油化工医药、农药、芳烃抽提、人造羊毛、电子和国防工业中。二甲基亚砷是医药中间体,俗称“万能药”和“万能溶剂”。

[0003] 但是二甲基亚砷工业废渣的处理也一直是个难题,若是采用简单的堆存处理,易对环境造成污染。经取样分析,二甲基亚砷工业废渣的主要成分为硝酸钠,约占80%,但同时也含有一定量的亚硝酸钠,约占2~3%,亚硝酸钠与有机物接触易燃烧爆炸,同时亚硝酸钠有毒且有致癌性,人服用0.2~0.5g即会引起食物中毒,超过3g即可能致死,若是长期露天堆放导致其吸潮或被雨水冲洗,易污染地下水源,对人类及自然生态环境造成严重的破坏,所以寻找一个妥善处理二甲基亚砷废渣的方法迫在眉睫。

[0004] 目前国内外硝酸钾的生产制备方法主要有以下几种:

合成法:用氢氧化钾或碳酸钾中和硝酸,经蒸发结晶制得硝酸钾;或用氢氧化钾或碳酸钾溶液吸收硝酸生产中的尾气并加工制得硝酸钾。

[0005] 溶剂萃取法:在 $5\sim 10^\circ\text{C}$,氯化钾溶于浓度60%~70%硝酸中,用有机溶剂萃取,分离得硝酸钾和盐酸。

[0006] 复分解法:硝酸钠与氯化钾经复分解反应得硝酸钾和氯化钠。利用它们的在不同温度下的溶解度不同可将其分离。此法工业上应用较多,是工业硝酸钾主要的生产方式。先把硝酸钠溶于热水中,在搅拌下按硝酸钠:氯化钾=100:85的配料比逐渐加入氯化钾,经蒸发浓缩,氯化钠结晶析出,将溶液和晶体进行热过滤,得到大量氯化钠晶体,再将分离氯化钠后的母液缓慢冷却,硝酸钾即结晶析出。经抽滤、洗涤和干燥即得粗产品(纯度 $\geq 85\%$),再经重结晶可得纯品和高纯品,纯度可达97%以上。

[0007] 离子交换法:将硝酸液与氯化钾液分别通过阳离子交换树脂床层。可分别生产出硝酸钾和氯化铵两种产品。此法工业上应用较多,是工业硝酸钾主要的生产方式之一。

[0008] 以上是国内外工业生产硝酸钾的主要制备方法,各有利弊。

[0009] 发明内容:

本发明的目的在于提供一条处理二甲基亚砷废渣的合理途径,即一种利用二甲基亚砷废渣制备肥料级硝酸钾的方法。

[0010] 本发明的技术方案是:一种利用二甲基亚砷废渣制备肥料级硝酸钾的方法,制备工艺主要分为5个工艺步骤:

①脱碳:取100g二甲基亚砷工业废渣,加入质量比为1~3:1的无水乙醇(无水乙醇:废渣),在200rpm搅拌速度下混合30min,过滤,滤饼每次用50g无水乙醇洗涤两次;

②氧化：取 100g 经脱碳处理后的二甲基亚砷工业废渣，加入 300g 蒸馏水溶解，并用硝酸溶液调节 pH=7，在一定条件下与双氧水反应。控制反应温度 30~60℃，搅拌速度 150~400rpm，反应时间 10~60min，双氧水加入量为废渣质量的 2~5%；

③合成：取一定量经氧化处理后的二甲基亚砷工业废渣溶液，在一定条件下加入一定量的氯化钾，控制反应温度 30~60℃，搅拌速度 150~400rpm，反应时间 10~60min，废渣与氯化钾用量比为 85~100:75（质量比）；

④浓缩结晶：取一定量经合成工艺步骤后的溶液，加热至沸腾，浓缩至有较大量晶体出现后趁热过滤，滤液缓慢冷却析出晶体，过滤所得的滤饼即为硝酸钾粗产品；

⑤重结晶：粗产品溶于 90~100℃热水中制成硝酸钾饱和溶液，经缓慢冷却得到精制硝酸钾产品。

[0011] 上述二甲基亚砷工业废渣主要成分含量组成为：硝酸钠 80~82%，亚硝酸钠 2~3%，氢氧化钠 1~2%，有机碳总量 2~3%，余量为水。

[0012] 本发明所采用的方法利用氯化钾与工业废渣中的硝酸钠反应制备硝酸钾肥料粗品，通过重结晶方式将其提纯最终制得产品。不仅去除了二甲基亚砷废渣中含有的有毒有害物质亚硝酸钠，解决了环保污染难题，同时，由于采用二甲基亚砷的工业废渣作为主要生产原料，降低了生产成本，在取得一定经济效益的同时降低了二甲基亚砷工业废渣带来的环境污染。本发明的产品纯度可达 98% 以上，达到国家肥料级硝酸钾产品质量标准，创造了一定的经济效益，同时该工艺所伴生的副产物氯化钠无毒无害，可以用常规方法储存，因此可以完美解决二甲基亚砷的工业废渣处理难题，是一种经济效益好、环境污染少的绿色环保型生产工艺。

具体实施方式

[0013] 实施例 1

取 100g 二甲基亚砷工业废渣置于 500ml 烧杯中，加入 100g 无水乙醇，在 200rpm 下搅拌 30min，混合均匀后溶液过滤，滤饼用无水乙醇洗涤两次，每次无水乙醇用量为 50g。取上述滤饼加入 300ml 水溶解，加入一定量硝酸调节 pH=7，并加入 2g 双氧水，在反应温度 30℃、搅拌速度 200rpm 条件下反应 10min 后加入 76g 氯化钾，控制反应温度 30℃、搅拌速度 150rpm、反应时间 0.5h，反应结束后浓缩，直至出现较多量晶体后趁热过滤，滤液缓慢冷却结晶，再次过滤，所得滤饼即为硝酸钾粗产品，经重结晶后得到纯度较高的肥料级硝酸钾产品。产品经检测硝酸钾含量为 96.9%，亚硝酸根含量 0.0091%，有机碳含量 0.096%。

[0014] 实施例 2

取 100g 二甲基亚砷工业废渣置于 500ml 烧杯中，加入 300g 无水乙醇，在 200rpm 下搅拌 30min，混合均匀后溶液过滤，滤饼用无水乙醇洗涤两次，每次无水乙醇用量为 50g。取上述滤饼加入 300ml 水溶解，加入一定量硝酸调节 pH=7，并加入 5g 双氧水，在反应温度 60℃、搅拌速度 400rpm 条件下反应 60min 后加入 89g 氯化钾，控制反应温度 60℃、搅拌速度 400rpm、反应时间 2h 后浓缩，直至出现较多量晶体后趁热过滤，滤液缓慢冷却结晶，再次过滤，所得滤饼即为硝酸钾粗产品，经重结晶后得到纯度较高的肥料级硝酸钾产品。产品经检测硝酸钾含量为 98.72%，亚硝酸根含量 0.0079%，有机碳含量 0.088%。

[0015] 实施例 3

取 100g 二甲基亚砷工业废渣置于 500ml 烧杯中,加入 200g 无水乙醇,在 200rpm 下搅拌 30min,混合均匀后溶液过滤,滤饼用无水乙醇洗涤两次,每次无水乙醇用量为 50g。取上述滤饼加入 300ml 水溶解,加入一定量硝酸调节 pH=7,并加入 4g 双氧水,在反应温度 50℃、搅拌速度 300rpm 条件下反应 30min 后加入 80.5g 氯化钾,控制反应温度 50℃、搅拌速度 200rpm、反应时间 1h 后浓缩,直至出现较多量晶体后趁热过滤,滤液缓慢冷却结晶,再次过滤,所得滤饼即为硝酸钾粗产品,经重结晶后得到纯度较高的肥料级硝酸钾产品。产品经检测硝酸钾含量为 97.83%,亚硝酸根含量 0.0082%,有机碳含量 0.089%。

[0016] 实施例 4

取 100g 二甲基亚砷工业废渣置于 500ml 烧杯中,加入 200g 无水乙醇,在 200rpm 下搅拌 30min,混合均匀后溶液过滤,滤饼用无水乙醇洗涤两次,每次无水乙醇用量为 50g。取上述滤饼加入 300ml 水溶解,加入一定量硝酸调节 pH=7,并加入 3g 双氧水,在反应温度 40℃、搅拌速度 300rpm 条件下反应 40min 后加入 78.4g 氯化钾,控制反应温度 40℃、搅拌速度 150rpm、反应时间 1.5h 后浓缩,直至出现较多量晶体后趁热过滤,滤液缓慢冷却结晶,再次过滤,所得滤饼即为硝酸钾粗产品,经重结晶后得到纯度较高的肥料级硝酸钾产品。产品经检测硝酸钾含量为 97.63%,亚硝酸根含量 0.0084%,有机碳含量 0.087%。