



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109437980 B

(45) 授权公告日 2021.10.26

(21) 申请号 201811562872.1

C05B 17/00 (2006.01)

(22) 申请日 2018.12.20

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 102530902 A, 2012.07.04

申请公布号 CN 109437980 A

审查员 芦谅

(43) 申请公布日 2019.03.08

(73) 专利权人 川恒生态科技有限公司

地址 618400 四川省德阳市什邡市双盛化

工区川恒生态科技有限公司

(72) 发明人 黄强 王佳才 吴生平 李顺方

毛诚

(74) 专利代理机构 成都虹桥专利事务所(普通

合伙) 51124

代理人 梁鑫

(51) Int. Cl.

C05B 7/00 (2006.01)

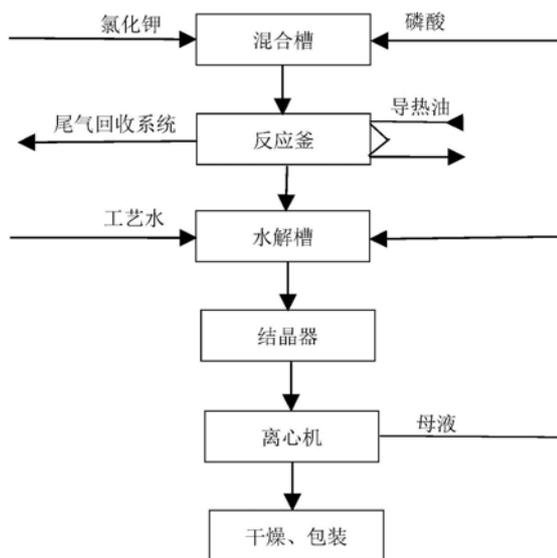
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

生产酸式磷酸二氢钾的方法

(57) 摘要

本发明涉及生产酸式磷酸二氢钾的方法,属于无机化学工业中的磷酸盐生产技术领域。本发明解决的技术问题是现有技术生产酸式磷酸二氢钾成本高、纯度低。本发明公开生产酸式磷酸二氢钾的方法,步骤包括a.物料混合;b.脱氯反应;c.料浆水解;d.结晶分离干燥,其中,脱氯反应是在密闭反应釜中加热脱氯,然后添加工艺水进行水解。本发明制得的酸式磷酸二氢钾氯含量在0.09%~0.31%,纯度高,外观似白糖,水溶性好,满足高端水溶肥使用要求。



1. 生产酸式磷酸二氢钾的方法,其特征在于包括以下步骤:

- a. 物料混合:将磷酸与氯化钾混合得到料浆A;所述磷酸与氯化钾摩尔比为1.9~2.1:1;
- b. 脱氯反应:将料浆A送入密闭反应釜,加热脱氯,得到料浆B,气体物质进入尾气回收系统;
- c. 料浆水解:向料浆B中添加水进行水解得到料浆C;
- d. 结晶分离干燥:将料浆C送入结晶器冷却结晶,经固液分离得到固体D,固体D经干燥得到成品;

所述脱氯反应压力为60KPa~102KPa,反应温度为160℃~250℃。

2. 根据权利要求1所述的生产酸式磷酸二氢钾的方法,其特征在于:所述磷酸采用湿法磷酸或工业磷酸中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的生产酸式磷酸二氢钾的方法,其特征在于:所述脱氯先在负压下进行,然后在常压下进行。

4. 根据权利要求1或2所述的生产酸式磷酸二氢钾的方法,其特征在于:步骤c水解后控制料浆密度在1450k g/m³~1650k g/m³。

5. 根据权利要求3所述的生产酸式磷酸二氢钾的方法,其特征在于:步骤c水解后控制料浆密度在1450k g/m³~1650k g/m³。

6. 根据权利要求1、2或5任一项所述的生产酸式磷酸二氢钾的方法,其特征在于:步骤c水解过程温度不低于80℃。

7. 根据权利要求3所述的生产酸式磷酸二氢钾的方法,其特征在于:步骤c水解过程温度不低于80℃。

8. 根据权利要求4所述的生产酸式磷酸二氢钾的方法,其特征在于:步骤c水解过程温度不低于80℃。

9. 根据权利要求1、2、5、7或8任一项所述的生产酸式磷酸二氢钾的方法,其特征在于:所述步骤d固液分离得到的液体返回步骤c循环使用。

10. 根据权利要求3所述的生产酸式磷酸二氢钾的方法,其特征在于:所述步骤d固液分离得到的液体返回步骤c循环使用。

11. 根据权利要求4所述的生产酸式磷酸二氢钾的方法,其特征在于:所述步骤d固液分离得到的液体返回步骤c循环使用。

12. 根据权利要求6所述的生产酸式磷酸二氢钾的方法,其特征在于:所述步骤d固液分离得到的液体返回步骤c循环使用。

生产酸式磷酸二氢钾的方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机化学工业中的磷酸盐生产技术领域,具体涉及生产酸式磷酸二氢钾的方法。

背景技术

[0002] 酸式磷酸二氢钾,市场上又称半钾,其分子式为 $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 。由于其呈强酸性,千分之四水溶液PH值为2.3左右,且其水溶性非常好,所以主要用于酸性水溶肥原料或直接作为酸性水溶肥使用。酸式磷酸二氢钾是一种新型的肥料,目前报道酸式磷酸二氢钾的文献极少。

[0003] 中国专利文件CN104555964A公开了一种酸式磷酸二氢钾的生产方法。该专利涉及两种工艺路线,一种以磷酸和磷酸二氢钾为原料,另一种以磷酸和氢氧化钾为原料,虽然都得到了酸式磷酸二氢钾,但是两种工艺路线均存在原料价格高导致生产成本高的问题。

[0004] 中国专利文件CN106219506A公开了一种用湿法磷酸与氯化钾生产酸式磷酸二氢钾的方法。该方法主要工艺路线是:第一,湿法磷酸与氯化钾混合制成原料料浆;第二,将料浆温度升温至 $100\sim 150^\circ\text{C}$,并向料浆中通入压缩空气进行气提反应得到产品料浆;第三,将产品料浆进行喷雾干燥,即得酸式磷酸二氢钾成品。该工艺路线在脱氯过程中通入压缩空气,产生大量含惰性气体的高温尾气,处理困难,并且产品氯含量较高,纯度较低。

发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题是现有技术生产酸式磷酸二氢钾成本高、纯度低。

[0006] 本发明解决上述问题的技术方案是提供生产酸式磷酸二氢钾的方法,步骤包括:

[0007] a. 物料混合:将磷酸与氯化钾混合得到料浆A;

[0008] b. 脱氯反应:将料浆A送入密闭反应釜,加热脱氯,得到料浆B,气体物质进入尾气回收系统;

[0009] c. 料浆水解:向料浆B中添加工艺水进行水解得到料浆C;

[0010] d. 结晶分离干燥:将料浆C送入结晶器冷却结晶,经固液分离,得到固体D,固体D经干燥得到成品。

[0011] 其中,磷酸采用湿法磷酸或工业磷酸中的至少一种。

[0012] 其中,磷酸与氯化钾摩尔比为 $(1.9\sim 2.1):1$ 。

[0013] 其中,脱氯反应压力为 $60\text{KPa}\sim 102\text{KPa}$,反应温度为 $150^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 。

[0014] 进一步的,所述脱氯先在负压下进行,然后在常压下进行。

[0015] 其中,步骤c控制水解后料浆密度在 $1450\text{Kg}/\text{m}^3\sim 1650\text{Kg}/\text{m}^3$ 。

[0016] 其中,控制步骤c水解过程温度不低于 80°C 。

[0017] 其中,步骤d固液分离得到的液体返回步骤c使用。

[0018] 本发明的有益效果:

[0019] (1) 产品质量好:本发明采用高温加热脱氯,料浆脱氯彻底,然后经水解、结晶得到

酸式磷酸二氢钾产品,产品氯含量在0.09%~0.31%,纯度高,外观似白糖,水溶性好,满足高端水溶肥使用要求;

[0020] (2) 产品收率高:本发明循环使用结晶后固液分离得到的母液,可提高产品收率;

[0021] (3) 产品成本低:本发明使用氯化钾替代氢氧化钾作为提供钾源的原料,每吨酸式磷酸二氢钾产品的成本可降低约980元;

[0022] (4) 产品能耗低:利用低温的母液与高温的料浆B混合水解,减少了后续冷却结晶过程的冷却水用量,另外脱氯过程先在负压下进行,然后在常压下进行,可降低加热温度;

[0023] (5) 本发明没有引入惰性气体,尾气吸收、洗涤效果更好,尾气系统处理负荷更小,同时洗涤、吸收后的HCl水溶液浓度更高,跟有利于HCl水溶液后期利用。

附图说明

[0024] 图1为实施例1得到的酸式磷酸二氢钾产品;

[0025] 图2为本发明生产酸式磷酸二氢钾工的艺流程示意图。

具体实施方式

[0026] 本发明提供生产酸式磷酸二氢钾的方法,具体按照下述步骤进行:

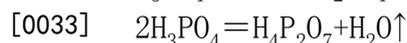
[0027] a. 物料混合:将磷酸与氯化钾混合得到料浆A;

[0028] b. 脱氯反应:将料浆A送入密闭反应釜,加热脱氯,得到料浆B,气体物质进入尾气回收系统;

[0029] c. 料浆水解:向料浆B中添加工艺水进行水解得到料浆C;

[0030] d. 结晶分离干燥:将料浆C送入结晶器冷却结晶,经固液分离得到固体D,固体D经干燥得到成品。

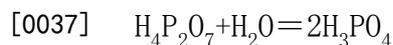
[0031] 本发明步骤b的脱氯反应在密闭环境中高温条件下进行,涉及到的反应如下:



[0034] 其中,本发明的磷酸可采用湿法磷酸或工业磷酸中的至少一种。

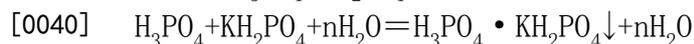
[0035] 作为优选的,本发明采用的磷酸满足GB/T 2091-2008工业磷酸标准。

[0036] 本发明步骤c的水解过程涉及到的反应如下:



[0038] 经过高温加热脱氯后,料浆中几乎不含游离水,在低温条件下会直接固化,影响后续的结晶过程,因此需要加入工艺水使料浆呈过饱和状态;另外,脱氯过程中部分 H_3PO_4 分子间脱水形成焦磷酸盐,通过加入工艺水将焦磷酸盐水解成正磷酸盐。

[0039] 本发明步骤d的结晶过程分为两部分,一部分是呈过饱和溶液态的料浆随温度降低从溶液中析出 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{KH}_2\text{PO}_4$,另外一部分是正磷酸盐与磷酸二氢钾发生如下反应:



[0041] 其中,磷酸与氯化钾摩尔比为(1.9~2.1):1。

[0042] 其中,脱氯反应压力为60KPa~102KPa,反应温度为150℃~250℃。

[0043] 作为优选的,脱氯过程可先在负压下进行,此时料浆沸点降低,有利于HCl的脱除,然后恢复到常压进行彻底脱氯,此操作可降低加热温度,从而降低能耗。

[0044] 其中,步骤c控制水解后料浆密度在 $1450\text{Kg}/\text{m}^3 \sim 1650\text{Kg}/\text{m}^3$ 。控制水解后的浆料密度在 $1450\text{Kg}/\text{m}^3 \sim 1650\text{Kg}/\text{m}^3$ 范围内能保证料浆中水的含量,从而保证料浆在水解过程的流动性,充分水解。另外,脱氯料浆与水接触时即开始水解过程,当我们把密度调整到该范围时水解过程结束,然后可送到下单元进行结晶操作。

[0045] 其中,控制步骤c水解过程温度不低于 80°C 。

[0046] 其中,步骤d固液分离得到的液体返回步骤c使用。因为固液分离后的液体(也称母液)中含有溶解的产品,为了提高产品收率,可将母液返回水解过程循环使用。

[0047] 以下通过实施例对本发明作进一步的解释说明。

[0048] 水溶性测试方法参照NY 1107-2010大量元素水溶肥料标准。

[0049] 实施例1

[0050] 第一,取 P_2O_5 浓度42%的净化磷酸1500g加入到2000ml烧杯中搅拌,按 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{KCl}$ 摩尔比2.1:1计算加入 K_2O 含量61.04%的工业氯化钾325g到烧杯中进行混合;第二,电炉加热进行脱氯反应,料浆温度达到 198°C 反应结束,脱氯过程控制压力为102KPa;第三,将脱氯料浆移到含有1265g工艺水的烧杯中进行水解,水解后料浆密度为 $1498\text{Kg}/\text{m}^3$;第四,水解料浆继续冷却、结晶,温度降到 28°C 时使用布氏漏斗过滤,得到结晶产品;第五,产品经真空烘箱干燥后得到成品574g,产品外观类似白糖状的粒状如图1所示,成品检测数据如表1所示,其中PH值使用PH计检测4‰的成品水溶液。本实施例产品水不溶物G4坩埚检测在 $0.09\% \sim 0.3\%$,专利文件CN106219506A产品水不溶物G1坩埚检测在 $1.6\% \sim 2.8\%$ 。

[0051] 表1

$\text{P}_2\text{O}_5\%$	$\text{K}_2\text{O}\%$	$\text{Cl}^-\%$	PH	$\text{H}_2\text{O}\%$
60.38	20.03	0.11	2.29	0.43

[0053] 实施例2

[0054] 第一,取 P_2O_5 浓度54.4%的工业磷酸1500g加入到2000ml烧杯中搅拌,按 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{KCl}$ 摩尔比1.9:1计算加入 K_2O 含量61.04%的工业氯化钾466g到烧杯中进行混合;第二,电炉加热进行脱氯反应,料浆温度达到 229°C 反应结束,过程控制压力为99.6KPa;第三,将脱氯料浆移到含有1563g工艺水的烧杯中进行水解,水解后料浆密度为 $1598\text{Kg}/\text{m}^3$;第四,水解料浆继续冷却、结晶,温度降到 47°C 时使用布氏漏斗过滤,得到结晶产品;第五,产品经真空烘箱干燥后得到成品816g,成品检测数据如下表所示,其中PH值使用PH计检测4‰的成品水溶液。本实施例产品水不溶物G4坩埚检测在 $0.09\% \sim 0.3\%$,专利文件CN106219506A产品水不溶物G1坩埚检测在 $1.6\% \sim 2.8\%$ 。

[0055] 表2

$\text{P}_2\text{O}_5\%$	$\text{K}_2\text{O}\%$	$\text{Cl}^-\%$	PH	$\text{H}_2\text{O}\%$
59.01	20.66	0.09	2.31	0.95

[0057] 实施例3

[0058] 按照图2所示的工艺流程进行放大试验,第一,使用我司 P_2O_5 浓度24.3%的净化磷酸120Kg,按 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{KCl}$ 摩尔比2:1计算加入 K_2O 含量60.7%的工业氯化钾15.9Kg到混合槽中混合;第二,料浆转移至反应釜中并使用导热油加热进行脱氯反应,先控制反应压力为60KPa,然后逐步提升压力至101.5KPa,料浆温度达到 $160^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ 停止反应;第三,将脱氯料浆移到水解槽进行水解,添加工艺水,控制水解后料浆密度为 $1500\text{Kg}/\text{m}^3 \sim 1600\text{Kg}/\text{m}^3$;第

四,料浆继续冷却、结晶,温度降到40℃~45℃时使用离心机过滤得到结晶产品,离心母液收集备用;第五,产品经真空干燥机干燥后得到成品26.7Kg~33.05Kg;第六,重现十次试验,离心母液返回水解槽循环利用。成品检测数据如表3所示,其中PH值使用PH计检测4‰的成品水溶液。本实施例所得产品水不溶物G4坩埚检测均在在0.09%~0.3%。

[0059] 表3

[0060]

实验名称	P ₂ O ₅ %	K ₂ O%	Cl ⁻ %	PH	H ₂ O%
第一次	60.46	20.06	0.11	2.34	0.30
第二次	60.34	20.02	0.12	2.26	0.50
第三次	60.40	20.04	0.18	2.27	0.40
第四次	60.52	20.08	0.21	2.31	0.20
第五次	60.58	20.10	0.26	2.30	0.10
第六次	60.51	20.08	0.29	2.26	0.22
第七次	60.44	20.05	0.28	2.28	0.33
第八次	60.43	20.05	0.31	2.31	0.35
第九次	60.40	20.04	0.26	2.30	0.39
第十次	60.34	20.02	0.29	2.31	0.49

[0061] 市场上60%K₂O含量的KCl产品价格约为2420元/吨,即4033元/吨K₂O,市场上48%氢氧化钾的价格约3600元/吨,即8936元/吨K₂O,若按照1吨酸式磷酸二氢钾产品需含有200kgK₂O,则每吨酸式磷酸二氢钾产品的成本可降低 $(8936-4033) \times 0.2=980.6$ 元。



图1

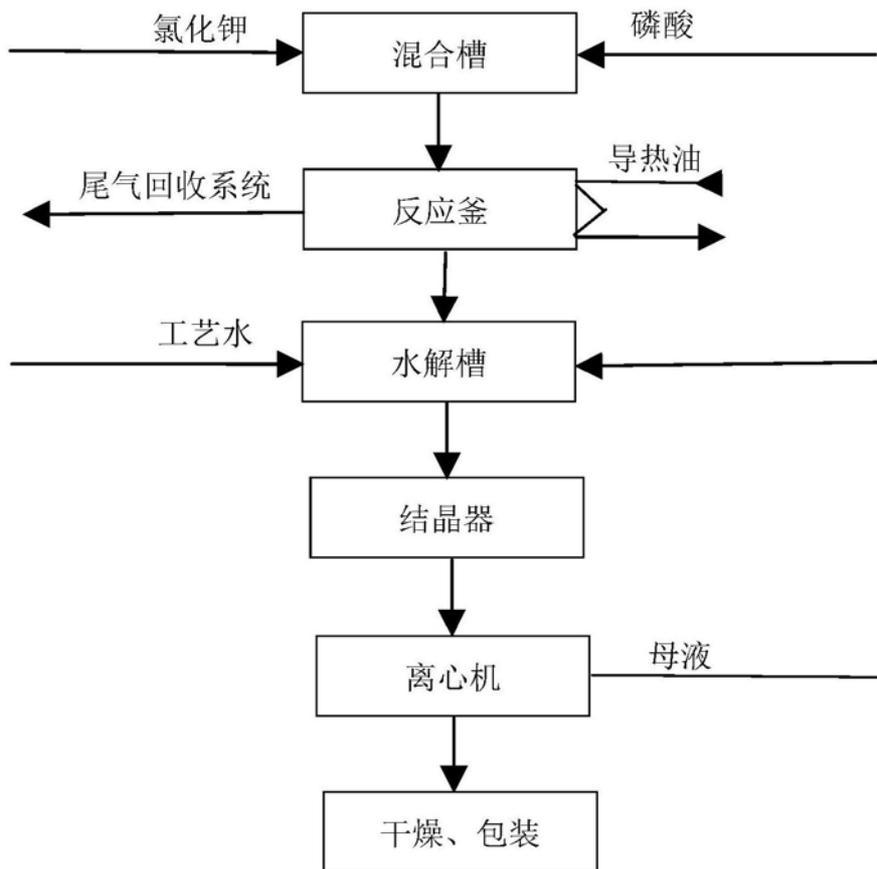


图2