

◆ 钾 肥 ◆

## 磷酸二氢钾的制备方法综述

杨 林<sup>1</sup>, 张志业<sup>1</sup>, 陈智勇<sup>2</sup>

(1. 四川大学 化工学院, 四川 成都 610065; 2. 成都信息工程学院 地球环境科学系, 四川 成都 610041)

[关键词] 磷酸二氢钾; 制备方法; 综述

[摘 要] 简要论述目前磷酸二氢钾的各种制备方法, 评价各种方法的优缺点。认为电解法制备磷酸二氢钾是有利的, 该方法产物纯度高, 对环境污染轻微, 工艺流程短, 对设备的腐蚀弱。

[中图分类号] TQ 443 [文献标识码] A [文章编号] 1007-6220(2004)01-0054-03

### Summary of processes for production of potassium dihydrogen phosphate

YAHGLin<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-ye<sup>1</sup>, CHEN Zhi-yong<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China;

2. Department of Earth Environment Sciences, Chengdu University of Information Technology, Chengdu, Sichuan 610041, China)

**Key words:** potassium dihydrogen phosphate; preparation method; review

**Abstract:** The preparation methods of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  are reviewed and the advantages and disadvantages of the methods are discussed. The electrolysis method for preparation of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  is considered beneficial, with highly pure product, slight environmental pollution, simple process and weak equipment corrosion.

磷酸二氢钾为无色或白色带光泽的斜方晶体, 分子式为  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 分子量 136.09, 能溶于水, 水溶液呈酸性, 不溶于醇, 有一定潮解性。加热至 400 时, 则熔成透明的液体, 冷却后, 即固化为不透明的玻璃状物质——偏磷酸钾 ( $\text{KPO}_3$ )<sub>n</sub><sup>[1]</sup>。

磷酸二氢钾是一种高浓度的高级磷钾复肥, 具有营养成分高, 化学性稳定, 易溶于水, 吸湿性小, 不结块, 因而适合于各种土壤和作物。加之它施用量少, 能广泛用于浸种、浸根、药物拌种、浇灌和叶面喷施, 对农作物加速灌浆、促进代谢、抵御干热风及防止倒伏等方面均有显著效果, 因而近年来得到了迅速的发展和广泛的应用<sup>[2]</sup>。同时, 磷酸二氢钾作为无机类磷酸盐也是现代医学、化学化工及食品工业的重要原料<sup>[3]</sup>。

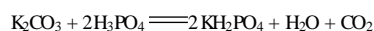
磷酸二氢钾的制备工艺最早和最多的是以苛性钾或碳酸钾中和热法磷酸, 但因成本较高, 使用受到限制<sup>[2]</sup>。近年来, 由于以高效磷酸二氢钾为基础的高效无氯复合肥市场需求量的增加, 同时现代医学、化学化工及食品方面的需求量增大, 这些都极大地促进了磷酸二氢钾制备工艺的研究和开发。这些新工艺、新路线旨在降低成本、提高质量、开辟原料新来源等。

### 1 磷酸二氢钾的制备方法

#### 1.1 中和法<sup>[4~5]</sup>

采用的原料是磷酸和氢氧化钾、碳酸钾, 利用酸

碱中和机理, 制得磷酸二氢钾, 其化学反应:



它的优点是产品不含氯, 纯度高、工艺简单、投产容易。所以最早制备的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的工艺就是采用中和法。但是原料价格昂贵, 产品成本高。

#### 1.2 复分解法

它的特点是  $\text{KCl}$  与磷酸或其酸式盐进行化学反应, 以廉价的  $\text{KCl}$  代替氢氧化钾以降低成本<sup>[1]</sup>。与中和法相比, 成本有大幅度的下降, 产生了很多的工艺路线和专利。主要有以下几种方法。

#### 1.2.1 磷酸和氯化钾的复分解法<sup>[6~19]</sup>

该法在 20 世纪 60 年代前后曾引起人们的极大关注。其化学原理如下:



这类方法的关键是要除去反应体系的  $\text{HCl}$ , 达到更高的转化率。早期利用该法生产, 采用的分解温度为 120~130<sup>[6~7]</sup>。为达到较高的转化率, 延长了反应时间。后来又用添加有机物来移除  $\text{HCl}$ , 例如  $\text{MeOH}$ <sup>[6]</sup>; 脂肪烃、脂肪族醚、氯化烃<sup>[7]</sup>; 丁醇<sup>[8]、[11]</sup>、乙醇、丙酮<sup>[18]</sup>等, 这些有机物都要再生、循环使用。还有用吹气的办法来排除  $\text{HCl}$ <sup>[19]</sup>。随着新的防

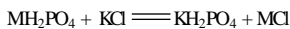
[收稿日期] 2003-03-28

[作者简介] 杨林(1978-), 男, 重庆合川人, 在读研究生, 从事精细磷酸盐研究与开发工作。

腐蚀材料的出现,反应温度得以提高,为 130 ~ 200 [16~18],有的甚至在 350 ~ 700 [15]。反应温度的提高有利于提高转化率,缩短反应时间。但是高温下的 HCl 对设备的腐蚀性很大,产物里含氯量较高。

### 122 磷酸盐和氯化钾的复分解法<sup>[20~28]</sup>

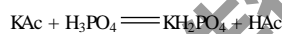
该方法是利用磷酸二氢钾的溶解度随温度变化大,而氯化物例如 NaCl、NH<sub>4</sub>Cl 的溶解度随温度变化不大的特性,先加热反应达到一个较高的温度,然后降低温度使磷酸二氢钾结晶析出,然后再蒸发母液,析出氯化物晶体。其化学反应式:



温度和 pH 值的调节对该法有重要的意义。应全面考虑产品的质量、能耗、化学组成、分离等因素的影响。该法一般不是只得到磷酸二氢钾一种产品,要充分分离出它的副产品例如 NH<sub>4</sub>Cl<sup>[20~21]</sup>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[24,26]</sup>、KNO<sub>3</sub><sup>[24]</sup> 等以降低成本或循环使用。为了更好地分离出 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,在结晶槽中加入乙醇,最后乙醇被回收、循环使用<sup>[27]</sup>。

### 123 醋酸钾与磷酸的复分解法<sup>[29~30]</sup>

该法是用醋酸钾来代替氢氧化钾生成 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>。它是针对用氯化钾与磷酸反应制取磷酸二氢钾的一种改进方法。它生成的副产品醋酸是弱酸,对设备的腐蚀弱。其化学反应式:



由于醋酸是弱酸,不易电离,化学平衡有利于向右移动,因此,所需的反应温度要比氯化钾与磷酸的复分解法低得多,时间也短得多。文献[29]中的反应时间为 10 ~ 15 min。

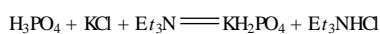
## 13 萃取法

### 131 无机萃取法<sup>[31~36]</sup>

无机萃取法是以无机酸、磷矿粉和钾盐为原料,直接生产磷酸二氢钾的一种方法。该法的最大优点是原料价格低廉,生产成本低。还可以联产其它产品,例如磷酸<sup>[32]</sup>、K(NH<sub>4</sub>)HPO<sub>4</sub><sup>[33]</sup>、NPK 肥料<sup>[35]</sup>。这类方法制得的磷酸二氢钾纯度不高,例如文献[34]制得的磷酸二氢钾纯度为 89.4%,含杂质较多。

### 132 有机萃取法<sup>[37,38]</sup>

该法是根据物质在不同溶剂中具有不同的溶解度的特性,通过相际传递过程,选择性的使用某种有机溶剂来制备磷酸二氢钾。其中用的最多的是三乙胺。其化学反应式:



当然也可以用叔胺作为有机溶剂<sup>[38]</sup>。这要视

其物理化学性质、产品价格、供应来源等条件选择合适的有机溶剂。用有机溶剂的主要目的是排除反应体系中的氯化氢,使复分解反应有利于朝着生成磷酸二氢钾的方向进行。该法的磷酸回收率低,有机溶剂的价格昂贵,必须考虑它的回收、循环使用。

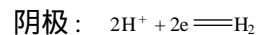
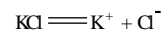
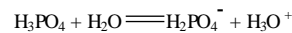
### 133 其他萃取法

用云母与磷酸和硫酸的混合物反应,再加甲醇-乙醇溶液使磷酸盐沉淀,然后对沉淀进行后处理即可得到磷酸二氢钾,它被用作肥料<sup>[39]</sup>。

磷矿和钾矿的混合物用盐酸水解,该流体用石灰乳处理得到钙的磷酸盐。固相中含有钾矿粉,加热得到硫酸氢钾。在酸性条件下硫酸氢钾与钙的磷酸盐反应即得主要成分是磷酸二氢钾的肥料<sup>[40]</sup>。

## 14 电解法<sup>[41~49]</sup>

该法是以氯化钾(或硫酸钾<sup>[46]</sup>)和磷酸为原料制备磷酸二氢钾。一般要采用离子交换膜,选择性允许 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>或 K<sup>+</sup>穿过膜层。由于采用了离子交换膜,分隔了阴、阳极,分别得到的 H<sub>2</sub>和 Cl<sub>2</sub>纯度高,一般不做太多的处理就可以利用。该法的反应温度为 80 ~ 99,其产物磷酸二氢钾的纯度高。该法对环境污染轻微,工艺流程短,对设备的腐蚀弱。其化学反应式:



还可采用电解亚磷酸盐来制备磷酸盐<sup>[49]</sup>。它是在碱性条件下,亚磷酸盐在阳极被氧化得到磷酸盐(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)。

## 15 离子交换法<sup>[50~52]</sup>

利用氯化钾的溶液通过苯乙烯系阳离子交换树脂,从溶液中吸附 K<sup>+</sup>,然后将磷酸二氢铵的溶液通过树脂进行置换,制得磷酸二氢钾的溶液<sup>[50]</sup>。其化学反应式如下:



也可以用苯乙烯系阴离子交换树脂制备磷酸二氢钾,采用原料为磷酸、氯化钾和液氨<sup>[51]</sup>。该法的突出优点是生产的磷酸二氢钾的纯度高,对环境污染小;但它的缺点同样突出,那就是蒸发量太大,能耗太高,树脂价格高,一次性投资大。

## 2 结语

磷酸二氢钾应用广泛,采用中和法制备,虽然有它的优点,但是产品成本高,限制了大规模生产。而复分解法和萃取法虽然成本有所降低,但工艺复杂,

环境污染严重。相对而言,电解法在这几方面都有它的优越性,但现在关键的任务就是要降低阴、阳极的过电位,以大幅度地降低能耗。

#### [参考文献]

- [1] 陈嘉甫,谭光熏.磷酸盐的生产与应用[M].成都:成都科技大学出版,1989.67-95.
- [2] 苏毅,杨亚玲,李国斌.磷酸二氢钾的制备工艺[J].云南化工,2000,27(5):11-14.
- [3] 龚家竹.磷酸二氢钾生产方法的研究[J].磷肥与复肥,1998,13(3):18-22.
- [4] 李玲君,武沂蒙.一步结晶法制取磷酸二氢钾的研究[J].河南化工,1999,(8):18-19.
- [5] 陈朝银,赵声兰.媒法由湿法磷酸生产纯净磷酸二氢钾的研究[J].化工矿物与加工,1999,28(7):4-7.
- [6] Kali-chemie A G. [P] Ger:1102711,1960-06-29.
- [7] Israel Mining Industries Institute for Research and Development. [P]Neth:Appl. 6503927,1965-10-01.
- [8] Moriama Itsuo, Abe Takeshi. [P]Japan:7002652,1970-01-04.
- [9] Lefrancois Robert. [P]Fr:2120361,1972-09-22.
- [10] Chanvekilian, Edgar, Gauron, Michel. [P] Fr: Demande 2220473,1974-10-04.
- [11] Rubin, Eliezer, Szpruch Edward, Oréll Aluf. Production of potassium dihydrogen phosphate from potassium chloride phosphoric acid in an organic liquid medium[J]. Ind. Eng Chem process Des Dev, 1978, 17(4):460-468.
- [12] 周建中,苏元复.液液非均相复分解反应制取磷酸盐的研究[J].化学世界,1985,26(4):2-3.
- [13] Zhou J Z, Su Y F. Liquid-liquid double decomposition for the production of potassium dihydrogen phosphate [C]. Sep Technol, Proc Eng Found Cont 2nd, 1987. 306-317.
- [14] Erick William R, Stain Donald B, Wilson James D. [P] US: 4885148, 1989-12-05.
- [15] Weckman Stig Göran Anders, Perander Robert, Riihimak Sakari. [P] PCT Int: Appl WO 9115424, 1991-10-17.
- [16] Nguyen Kim D, Spink Donald R. [P] US: 5114460, 1992-05-19.
- [17] Nguyen Kim D, Spink Donald R. Production of low-chloride Alkaimetal phosphates. [P] Can: 2049859, 1993-02-27.
- [18] 高天明. [P] CN:1103380, 1995-06-07.
- [19] Thompson William Henry, Worthington Ralph E, Somers Thomas N. [P] Ger: 2437748, 1976-02-26.
- [20] Arita Hideo, Arita Akimasa. [P] Japan: 7440560, 1974-11-02.
- [21] Gabisz Urszula, Kic Bogumila, Grzmil Barbara, Fijolek Lucja. Manufacture of chloride-free potassium salt by conversion in aqueous solution[J]. Pr Nauk Akad Ekon im Oskara Langego Wroclawiu, 1988, 426:167-171.
- [22] Gabisz Urszula, Kic Bogumil, Grzmil Barbara. Preparation of chloride-free potassium salts by conversion in an aqueous solution[J]. Pr Nauk Politech Szczecin, 1990, 366:355-363.
- [23] Gabisz Urszula, Kic Bogumila, Grzmil Barbara, Fijolek Lucja. Simultaneous production of nitrogen-phosphorus-potassium-magnesium fertilizer[J]. Pr Nauk Akad Ekon im Oskara Langego Wroclawiu, 1990, 526:139-147.
- [24] 门伟. [P] CN:1048378, 1991-01-09.
- [25] 门伟. [P] CN:1045085, 1990-09-05.
- [26] 门伟. [P] CN:1060084, 1992-04-08.
- [27] Marcato Rodolfo. [P] Braz: Pedido PI BR 9103904, 1993-04-06.
- [28] Gabisz Urszula, Skowronski Boleslaw, Kic Bogumil, Grzmil Barbara, Fijolek Lucja, Drobotowski Jerzy, Dziarkowski Ryszard, Masztalerz Piotr, Kruzynski Czeslaw. [P] Pol: PL 158172, 1992-08-31.
- [29] Khazikhanova B Kh, Kalacheva V G. [P] USSR: SU1468855, 1989-03-30.
- [30] Khazikhanova B Kh. Formation of potassium dihydrogen phosphate in the potassium acetate-phosphoric acid-water system[J]. Zh Prikl Khim(Leningrad), 1991, 64(7):1420-1424.
- [31] Thompson William Henry. [P] US: 3803884, 1974-04-16.
- [32] Sardisco John B, Holcomb Dysart E, Drechsel Erhart K. [P] US: 4479923, 1984-10-30.
- [33] 周敦伦,陈善义. [P] CN:85102377, 1986-09-17.
- [34] 袁建高,罗琨琴. [P] CN:85102898, 1987-01-17.
- [35] 黄尚,邹平. [P] CN:87106257, 1988-06-15.
- [36] 李换位. [P] CN:1045388, 1990-09-19.
- [37] Filipescu L. Synthesis of monopotassium phosphate by the modified Solvay process[J]. Rev chim, 1972, 23(1):25-28(Rom).
- [38] 王志仁. [P] CN:86101186, 1987-01-31.
- [39] Ghosh Kunal, Varadachari Chandrika. [P] IN:167695, 1990-12-08.
- [40] 杨广荣. [P] CN:85102403, 1986-09-24.
- [41] Edison-Settore Chimico. [P] Belg:621091, 1963-02-06.
- [42] Arita Hideo, Senoo Saburo. [P] Japan: Kokai 7581993, 1975-07-03.
- [43] Ramp Floyd L. [P] US:3974047, 1976-08-10.
- [44] Ramp Floyd Lester. [P] Ger:2734084, 1978-02-09.
- [45] Mraz Rudolf, Srb Vaclav, Tichy Stanislav, Vosolsobe Jan. [P] Czech:174714, 1978-10-15.
- [46] Loest, Kent W, Sechafer, John T. [P] US:4033842, 1977-07-05.
- [47] Toa Gosei Chemical Industry Co Ltd. [P] Jpn: Kokai tokkyo Koho 8089484, 1980-07-07.
- [48] 廖辉伟. 电解法一步制取磷酸二氢钾的研究[J]. 化学工业与工程, 2001, 18(6):421-422.
- [49] Osadchenko I M, Tomilov A P, Rublev V V. [P] USSR:461057, 1975-02-25.
- [50] 湖北省化学研究所无机室. 离子交换法生产磷酸二氢钾[J]. 化肥工业, 1982, (2):25-28.
- [51] 李新民. 阴离子交换法生产磷酸二氢钾的研究[J]. 无机盐工业, 1990, (6):30-33.
- [52] 张国政,于洪江. 以骨粉、氯化钾为原料用离子交换法制取磷酸二氢钾[J]. 吉林石油化工, 1984, (2):9-12.

## 掺混肥料的样品缩分法

对于袋装掺混肥料,我公司按照“四角取样法”取样:当一批产品超过512袋时,按采样袋数 $=3 \times \sqrt{N}$ ( $N$ —每批产品总袋数)计算结果。随机抽取一定袋数,将袋平放,用采样器从每袋的四角处依此沿最长对角线方向插入至袋的 $3/4$ 处,取出不少于100g样品,每批采取总样品量不得少于8kg。

由于掺混肥料的取样量大,且不易混匀,为了能够得到有代表性的缩分样品,我公司利用料斗口带有挡板的格槽缩分器,采用多次重新缩分的分样方式,按如下步骤进行样品缩分:

(1) 先将缩分器料斗门关闭,用长方体状接受器取出1000~1500g的原始样品置于料斗上方,接线位置与料斗中心线呈正交,然后将肥料倒入,提升拉杆,打开料斗门,将样品缩分。

(2) 关闭料斗门,将2个接受器内的物料依次置于加料斗上方,按接线位置与料斗中心线呈正交方式倒入料斗重新进行缩分,重新缩分后,保留其中1份。

(3) 再从剩余原始样品中取出1000~1500g,按步骤(1)、(2)操作,直至均分完毕,然后将保留样品混合。

(4) 按上述(1)、(2)、(3)步骤将保留样品按份缩分,直至缩分后,保留样品混合约2000g左右,为保证缩分样品有代表性,按步骤(2)重新缩分,将2000g左右保留样品重新缩分2次,保留其中1份。

(5) 将步骤(4)之保留样品重新缩分2次,分装于2个洁净、干燥的500ml具有磨口塞的广口瓶或聚乙烯瓶中,密封,贴上标签。1瓶作产品质量分析,1瓶保存2个月,以备查用。

在工作中,我公司严格按照上述方法进行取样、缩分样品,实践证明,样品按上述方法多次重新缩分后,实验结果重现性好,缩分样品有代表性。如果只采用简单的缩分方法,实验结果重现性很差,缩分操作应尽可能快,操作环境要求干燥。