

# 热分解法直接制备磷酸二氢钾新工艺研究

杜怀明<sup>1</sup>, 罗容珍<sup>2</sup>, 许峰<sup>3</sup>, 罗蜀峰<sup>3</sup>

(1. 四川理工学院材料与化学工程系, 四川 自贡 643000; 2. 四川理工学院化学与制药工程系, 四川 自贡 643000; 3. 四川晨光工程设计院, 四川 成都 610041)

**摘要:**以磷酸和 KCl 为原料, 利用降膜蒸发具有的大比表面积, 采用热分解法直接制备磷酸二氢钾。实验研究了原料配比、反应温度、反应时间和降膜蒸发操作压力对 KCl 转化率的影响。结果表明最佳操作条件为: 磷酸与氯化钾摩尔比为 1.3, 反应温度为 150 ~ 160℃, 反应时间为 2.5 ~ 3.0 h, 降膜蒸发压力为 0.08 MPa。KCl 转化率均保持在 90% 以上, 产品质量达到 HG 2861—1997 饲料级磷酸二氢钾指标要求。

**关键词:**磷酸二氢钾; 降膜蒸发; 热分解

中图分类号: TQ126.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)09-0067-04

## Study on process for mono-potassium phosphate by direct thermal decomposition

DU Huai-ming<sup>1</sup>, LUO Rong-zhen<sup>2</sup>, XU Feng<sup>3</sup>, LUO Shu-feng<sup>3</sup>

(1. Material & Chemical Engineering Department, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. Chemistry & Pharmaceutical Engineering Department, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 3. Sichuan Chenguang Engineering Design Institute, Chengdu 610041, China)

**Abstract:** Mono-potassium phosphate (MKP) is prepared from phosphoric acid and KCl by direct thermal decomposition using the high specific surface area of the falling film evaporator. The effect of the mole ratio of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and KCl, reaction temperature, residence time and falling film evaporation pressure on the conversion of KCl is investigated. The optimal operation parameters are shown as follows: 1.3 of the molar ratio of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and KCl, 150 - 160℃ of the reaction temperature, 2.5 to 3.0 hours of the reaction time and about 0.08 MPa of the pressure of falling film evaporation. The yield ratio of KCl is above 90%. The product can meet the requirement of HG 2861—1997 for feed-grade MKP.

**Key words:** mono-potassium phosphate (MKP); falling film evaporation; thermal decomposition

磷酸二氢钾在工业、农业、医药、食品行业均有广泛的应用。磷酸二氢钾的生产方法很多, 包括中和法、直接法、离子交换法和电解法等<sup>[1-2]</sup>。以色列 Rotem 公司采用改进的直接法生产工艺, 其低成本具有很强的国际竞争优势。在我国, 磷酸二氢钾生产工艺大多采用中和法、有机萃取法、复分解法和离子交换法<sup>[3-5]</sup>。

降膜蒸发具有操作稳定、传热效率高等特点, 在化工、轻工、食品加工等工业部门有着广泛的应用<sup>[6]</sup>。有关管内降膜蒸发和磷酸二氢钾的生产工艺无论是实验还是理论, 前人都做了很多研究, 并取得了许多有用的成果。但真正把二者结合起来, 着眼于应用的研究还未见公开报道。

笔者以热直接法为研究对象, 利用降膜蒸发具有高能量、高传递表面的优点, 提高 HCl 气体逸出表面的同时实现溶液的蒸发浓缩, 将降膜蒸发与气体逸出脱除结合起来, 在理论分析的基础上, 设计实验装置并进行实验研究, 为该技术的应用奠定了基础。

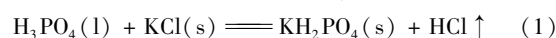
## 1 实验部分

### 1.1 实验过程分析

#### 1.1.1 热法直接制备 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 的热力学分析

热复分解法是利用热量实现磷酸与 KCl 发生复分解反应, 以制得磷酸二氢钾的工艺的总称, 包括高温法和中温法, 其本质区别在于发生反应的温度不同, 提高温度的目的是为了设备产量和原料产率, 但同时也带来了操作不便和反应釜腐蚀严重等不良后果。本研究旨在降低反应温度的同时, 提高设备产量和原料产率。

以磷酸和固体 KCl 为原料, 复分解法制备磷酸二氢钾的反应原理为见反应式(1)。



根据反应物和产物的热力学参数, 反应式(1)的反应热<sup>[7]</sup>为:

$$\Delta H^\theta = -92.31 - 1568.33 + 1277.40 + 436.50 = 53.26 \text{ kJ/mol}$$

可见, 由固体 KCl 和磷酸溶液反应制备

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  晶体及  $\text{HCl}$  气体过程是个吸热过程。

另一方面,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  为晶体及  $\text{HCl}$  为气体时, 反应式(1)的标准吉布斯自由能为:

$$\Delta G^\theta = -95.30 - 1415.95 + 1018.80 + 408.50 = -83.95 \text{ kJ/mol} < 0$$

说明这个反应从热力学角度是能自发进行的。

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  为晶体及  $\text{HCl}$  为气体时, 反应式(1)标准熵变为:

$$\Delta S^\theta = 186.90 + 134.85 - 82.55 - 222.00 = 17.20 \text{ J}/(\text{C} \cdot \text{mol})$$

若反应产物为  $\text{HCl}$  溶液和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液, 则标准熵变为:

$$\Delta S^\theta = 56.65 + 192.90 - 82.55 - 222.00 = -55.00 \text{ J}/(\text{C} \cdot \text{mol})$$

根据熵增原理可知, 在热力学上这个反应能自发进行, 因此过程动力学, 即反应速度是问题的关键。

### 1.1.2 热法直接制备 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 的动力学分析

反应式(1)反应速率表达式为公式(1)<sup>[8]</sup>。由公式(1)可以看出, 反应速率的提高可通过增加反应物浓度或减少生成物浓度来实现。

$$-dC_{\text{KCl}}/dt = k_1 C_{\text{KCl}} C_{\text{H}_3\text{PO}_4} - k_2 C_{\text{KH}_2\text{PO}_4} C_{\text{HCl}} \quad (1)$$

$\text{HCl}$  在水中的溶解度随温度变化较小<sup>[9]</sup>, 这就是通过提高料液温度来移出  $\text{HCl}$  的难点。同时,  $\text{HCl}$  溶解度随压力变化数据表明:  $\text{HCl}$  溶解度随气相分压变化较小, 这就是采取抽真空方式对  $\text{HCl}$  的移出作用不大的原因。

为此, 人们提出直接蒸发料液中的水分, 移出  $\text{HCl}$  在料液中存在的介质——水, 同时, 让  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  结晶出来, 使得反应得以完全进行。其难点为: 料液水分减少, 产物和反应物料的浓度增加, 有利于反应速率的提高, 但不利于反应物料的分。

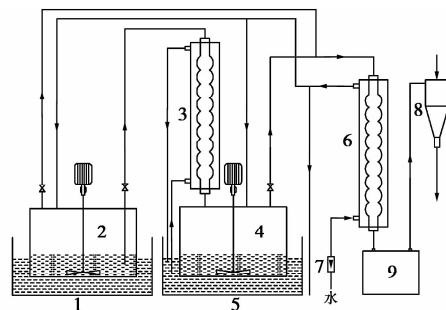
因此, 采用这种方式移出  $\text{HCl}$ , 反应前期应该保持料液有足够水分, 后期减少其中的水分。其水量的多少和操作温度, 还有待实验研究。

## 1.2 实验流程

本实验方案是通过降膜蒸发的方式来加快  $\text{HCl}$  和水的移出。该实验方案的难点在于: 反应物料后期有结晶出现, 影响过程传热和连续运行, 不能用于降膜蒸发。同时为了完全移出反应后期料液中的  $\text{HCl}$ , 就必须完全蒸发掉其中的水分, 此时料液完全处于结晶状态。

因此笔者采用这种方式, 在反应后期直接分离出料液中的液体, 然后结晶出  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  晶体, 母液循

环使用, 这是解决浓缩过程结晶析出的有效办法。建立的实验流程如图1所示。



1—导热油加热槽; 2—反应槽; 3—降膜蒸发器; 4—反应槽; 5—导热油加热槽; 6—冷凝器; 7—转子流量计; 8—喷射真空器; 9—盐酸收集槽

图1 磷酸二氢钾实验流程简图

实验流程说明: 在反应初期把  $\text{KCl}$  配置成常温下的饱和溶液(反应槽1), 其水量为磷酸中的水分和外加水分。用导热油对反应槽内料液进行加热, 蒸发出来的水分和  $\text{HCl}$  在换热器内冷凝成盐酸, 其冷凝潜热由水回收, 吸收了潜热的水用来补充料液中的水分, 维持料液的水平衡。未冷凝的  $\text{HCl}$  气体通过水喷射器洗涤吸收, 同时, 还能保证反应槽内形成微负压。在反应槽1内反应一定时间后的料液, 经降膜蒸发器进行蒸发浓缩和  $\text{HCl}$  的进一步逸出后, 进入反应槽2内继续搅拌和反应, 反应槽2内蒸发的水分和  $\text{HCl}$  气体同样在冷凝器内冷凝成盐酸。待反应完全, 系统维持在  $\text{pH} = 4.2 \sim 4.6$  时, 补充  $\text{KOH}$  中和。然后水解结晶得到产品。

### 1.3 主要实验装置

石墨反应槽为该实验核心装置, 实验用石墨反应槽高  $h = 10 \text{ cm}$ , 直径  $d = 20 \text{ cm}$ 。其他主要设备见表1。

表1 主要实验设备表

序号	名称	型号	主要性能参数
1	降膜蒸发器	玻璃冷凝管	600 mm, 1000 mm, 直型
2	搅拌器	JHBS-1/90	0 ~ 1500 r/min
3	流量计	LZD-YE-2	数显金属转子流量计
4	冷凝器	玻璃冷凝管	1000 mm, 蛇型
5	水环真空泵	SHB-95	流量 80 L/min, 最大真空度 0.095 ~ 0.098 MPa

## 2 结果与讨论

### 2.1 物料比对 $\text{KCl}$ 转化率的影响

在反应温度和反应时间等其他操作条件一定的情况下, 首先研究了物料比对  $\text{KCl}$  转化率的影响。

不同  $H_3PO_4$  与  $KCl$  的摩尔比对  $KCl$  转化率的影响, 见图 2。

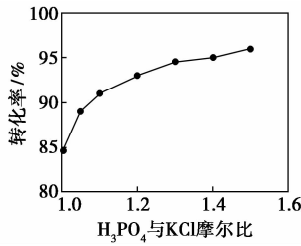


图 2 物料配比对  $KCl$  收率的影响

由图 2 可以看出,随着磷酸加入量的增加,磷酸二氢钾的收率也逐渐增加,当磷酸过量 30% (摩尔分数)时,磷酸二氢钾的收率基本达到较大值,继续增加磷酸的量对磷酸二氢钾的收率影响不大。从磷酸二氢钾收率来看,选磷酸与氯化钾的摩尔比为 1.3:1.0 较为合适。

### 2.2 反应温度对 $KCl$ 转化率的影响

在反应时间和物料配比等其他操作条件一定的情况下,实验研究了反应温度对  $KCl$  转化率的影响。不同反应温度对  $KCl$  转化率的影响,见图 3。

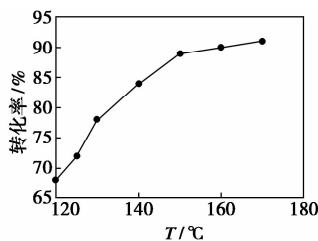


图 3 反应温度对  $KCl$  收率的影响

由图 3 可知,反应温度在  $150^{\circ}C$  以下时, $KCl$  的收率较低,复分解反应温度选在  $150 \sim 170^{\circ}C$  较好。这主要是因为温度较高时,磷酸二氢钾的反应速度和溶解度都较大,蒸发、冷却后能产出相对较多的磷酸二氢钾。同时,温度高也有利于  $HCl$  气体的逸出,有利于正向反应的进行。但随着反应温度的增加,材料的防腐和密封等条件的实现难度也随之增加,因此,实验操作温度选定为  $160^{\circ}C$ 。

### 2.3 反应时间对 $KCl$ 转化率的影响

随着反应的进行,体系黏度增加,反应副产物  $HCl$  气体的逸出也越发困难,此时, $HCl$  气体的逸出成为了过程的控制步骤。实验通过在物料配比和反应温度等操作条件一定的情况下,研究了反应时间对  $KCl$  转化率的影响。反应槽 2 反应时间一定的情况下,反应槽 1 不同反应时间对  $KCl$  转化率的影响,见图 4。

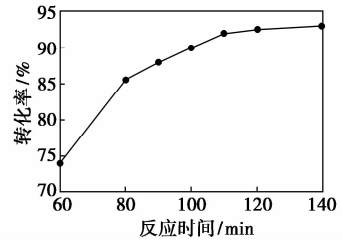
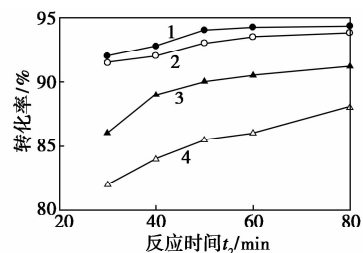


图 4 反应槽 1 反应时间对  $KCl$  转化率的影响 ( $t_2 = 30 \text{ min}$ )

由图 4 可知,在反应槽 2 反应时间一定的情况下, $KCl$  转化率随反应槽 1 内反应时间  $t_1$  的增加而增加,当反应时间  $t_1$  从开始到  $80 \text{ min}$  时  $KCl$  转化率上升较快。随着反应的进行, $KCl$  转化率上升较慢。就  $KCl$  转化率来看,反应槽 1 反应时间控制在  $110 \text{ min}$  较好。

若固定在反应槽 1 内的反应时间  $t_1$ ,而改变反应槽 2 内的反应时间  $t_2$ ,即降膜蒸发后的反应时间,所得结果见图 5。



$t_1$ : 1—130 min; 2—110 min; 3—90 min; 4—60 min

图 5 反应时间 ( $t_1, t_2$ ) 对  $KCl$  转化率的影响

从图 5 可以看出, $KCl$  转化率均随着反应槽 2 内的反应时间 ( $t_2$ ) 的增加而升高,但最终转化率与反应槽 1 内的反应时间 ( $t_1$ ) 的关系也较大,从图 5 中可以看出,在  $t_2$  相同的情况下,转化率随  $t_1$  的增加而升高,但随着  $t_1$  的增加其上升趋势趋于平缓。可以这样理解,在反应开始阶段,副产  $HCl$  的浓度低,其逸出还不是过程的控制步骤。随着反应的进行,系统内  $HCl$  浓度越来越大,其逸出也随着上升,当到达某一浓度时,其逸出与生成速率相等,随着反应的进一步进行和水分的蒸发,系统内  $HCl$  气体的逸出越来越慢,其浓度也越来越高,此时  $HCl$  的逸出便成为过程的控制步骤。若在此条件下将溶液通过降膜管进行蒸发浓缩和  $HCl$  的逸出,然后在反应槽 2 内继续进行转化反应,将有利于  $KCl$  转化率的提高。如果过早地进行降膜蒸发浓缩(料液  $HCl$  浓度过低,其逸出还未成为过程控制步骤),则该过程对  $KCl$  转化率的提升意义不大。反之,若推迟进行

降膜蒸发的时间,则同样会提升 KCl 的转化率,但此时在反应槽 1 内停留时间过长,从而使系统生产能力降低,所以,恰当地选择料液进入降膜蒸发系统的时间即  $t_1$  的选择,是该系统运行的关键。从图 5 中可以看出,要维持较高的转化率和生产能力, $t_1 = 110 \text{ min}$  是反应的最佳时间,这与之前的结论一致, $t_2$  保持在 60 min 左右,即能维持 KCl 较高的转化率和系统较高的生产能力。

## 2.4 降膜蒸发压力对 KCl 转化率的影响

在前面结论的基础上,最后实验研究了操作压力对 KCl 转化率的影响。不同操作压力下的实验结果见图 6。

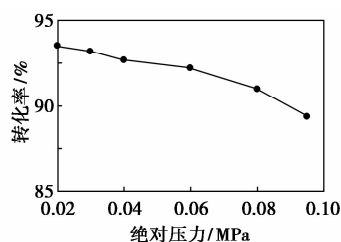


图 6 操作压力对 KCl 转化率的影响

从图 6 中可以看出,降膜蒸发操作压力越低, KCl 转化率越高,这是由于压力降低,更有利于 HCl 气体的逸出,从而推动化学反应的正向进行。但从操作的角度看,真空度越高,维持真空的能耗也增加,故实验选择在微负压(0.08 MPa 绝压)下操作,既有利于反应的进行,又防止了气体 HCl 的泄漏对环境造成危害。

## 2.5 降膜蒸发温度对 KCl 转化率的影响

对于磷酸与 KCl 的加热复分解反应,升高温度有利于提高反应的速度,所以降膜蒸发的温度不能低于反应槽 1 的温度  $T_1$ 。同时,降膜蒸发管也是连接反应槽 1 和反应槽 2 的关键设备,提高降膜蒸发的温度,将有利于水分的蒸发和 HCl 的逸出,实验研究了不同降膜蒸发温度对 KCl 转化率的影响,实验结果见图 7。

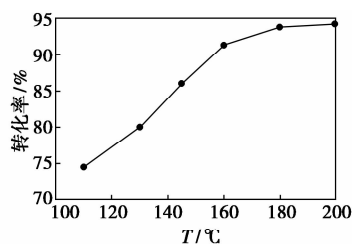


图 7 降膜蒸发温度对 KCl 转化率的影响

注:  $T_1 = 150^\circ\text{C}$ ,  $t_1 = 120 \text{ min}$ ,  $t_2 = 30 \text{ min}$ ,  $p = 0.08 \text{ MPa}$ (绝压)

从图 7 中可以看出,降膜蒸发温度对 KCl 转化率的影响很大,提高降膜蒸发的温度,可有效提高 KCl 的转化率,从图 7 中可以看出,若维持降膜蒸发的温度在  $160^\circ\text{C}$  左右,即可获得大于 90% 的 KCl 转化率,比同样条件下未采用降膜蒸发工艺提高 5% ~ 10%,可见采用该工艺可有效提高反应副产物 HCl 气体的逸出,达到促进化学反应正向进行的目的。

## 3 结语

本文中充分利用降膜蒸发传质表面积大的特点,采用直接法制备磷酸二氢钾,在理论分析的基础上,进行了实验研究,主要研究结论有:

(1) 过程热力学计算表明,利用磷酸与 KCl 热分解法制备磷酸二氢钾是个能自发进行的化学反应,其过程的关键是提高过程控制步骤的反应速度。

(2) 降膜蒸发具有高热流密度和高传递表面的特性,可有效降低实验过程系统的伴热温度。利用降膜蒸发所具有的高比表面积,提供副产物 HCl 气体的逸出表面,进而实现反应过程的正向移动,得到提高过程 KCl 转化率和降低操作温度的目的。

(3) 实验研究了该工艺条件下的物料配比、反应温度、反应时间和操作压力等参数对 KCl 转化率的影响。实验研究得到的最佳操作条件为:磷酸与氯化钾摩尔比为 1.3:1.0,反应时间为 2.5 ~ 3.0 h,反应温度为  $150 \sim 160^\circ\text{C}$ ,降膜蒸发操作压力为 0.08 MPa(绝压)。

## 参考文献

- [1] 杨林,张志业,陈智勇. 磷酸二氢钾的制备方法综述[J]. 磷肥与复肥,2004,19(1):54-56.
- [2] 陈嘉甫,谭光薰. 磷酸盐的生产与应用[M]. 成都:成都科技大学出版社,1989:12.
- [3] 谢英惠,刘景府,袁俊生,等. 磷酸二氢钾的生产工艺[J]. 海湖盐与化工,2004,34(4):9-11.
- [4] 王东头,石香玉. 磷酸二氢钾的生产方法综述[J]. 无机盐工业,2001,33(6):23-26.
- [5] 史兰香,陈向民,张宝华. 磷酸二氢钾的制备工艺[J]. 河北工业科技,2004,21(5):60-63.
- [6] Du Xiaozhe, Wang Buxuan, Wu Shaorong. Energy analysis of evaporating thin falling film instability in vertical tube [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2001, 79(4):477-483.
- [7] 轻工业部设计院. 日用化工理化数据手册[M]. 轻工业出版社,1981:617-615,878-920.
- [8] 天津大学物理化学教研室. 物理化学[M]. 3版. 北京:高等教育出版社,1998.
- [9] 刘光启,马连湘,刘杰,等. 化学化工物性数据手册(无机卷)[M]. 北京:化学工业出版社,2002. ■