

# 溶剂萃取法制取硝酸钾研究进展

谢伟胜

(湖南化工研究院, 湖南长沙 410007)

**摘要:**对萃取 HCl 法、萃取 HNO<sub>3</sub> 法、HCl 和 HNO<sub>3</sub> 分别萃取法 3 种溶剂萃取法在制取硝酸钾的工艺流程、优点和应用情况进行了介绍, 指出溶剂萃取法制取硝酸钾目前需要解决的问题, 并对该技术国产化进行了展望。

**关键词:**硝酸钾; 溶剂萃取; 研究进展

中图分类号: TQ441.22

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)06-0032-05

## Progress in preparation methods for potassium nitrate with solvent extraction

XIE Wei-sheng

(Hunan Research Institute of Chemical Industry, Changsha 410007, China)

**Abstract:** The flow, advantages and its application in potassium nitrate preparation with three solvent extraction processes including HCl extraction, HNO<sub>3</sub> extraction and HCl&HNO<sub>3</sub> extraction separately, are introduced. The current problems existing in these processes to be solved are pointed out, with their localized manufacturing prospected.

**Key words:** potassium nitrate; solvent extraction; progress

硝酸钾作为一种重要的氧化剂, 广泛应用于军事和焰火等领域。此外, 它还是一种营养成分高达 60% 的优质化学肥料。但由于其生产成本较高, 制约了其作为化学肥料在我国农业上的应用。近年来, 以色列与智利硝酸钾生产公司为了急于打开并抢占我国巨大的农用硝酸钾市场, 采用了远远低于国际市场价格的方式向我国销售农用硝酸钾, 严重影响了我国硝酸钾生产的发展<sup>[1]</sup>。尤其是近 2 年来, 受煤、石油等能源价格飞速上涨的影响, 国内硝酸钾工业面临着极大的挑战, 因此在国内外现有硝酸钾生产的基础上, 开发出原料价廉易得、生产过程能耗低的硝酸钾生产新工艺, 降低生产成本和产品价格对促进我国硝酸钾工业的发展是十分必要的。

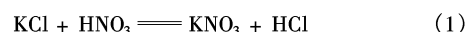
目前生产硝酸钾的方法中, 钾元素均来自于氯化钾。根据 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 来源的不同, 国内生产硝酸钾的方法主要有 2 种<sup>[2]</sup>: ①硝酸铵-氯化钾转化法。系将硝酸铵与氯化钾复分解制得硝酸钾, 并副产氯化铵。由于该方法存在设备腐蚀严重、运转难以控制、所得产品纯度低等一系列问题, 并且副产的氯化铵价格偏低, 能耗较多, 导致硝酸钾产品生产成本比较高。②离子交换法。系将硝酸铵与氯化钾通过离子交换反应制得产品, 并副产氯化铵。该方法主要缺陷是能耗非常高、设备庞大且结构复杂, 由于煤和其他能源价格持续上涨, 导致硝酸钾产品生产成本一直增

加, 经济效益持续下降。

利用硝酸分解氯化钾制取硝酸钾的方法, 由于原料价廉、易得, 近年来备受青睐。其中低温萃取法由于具有下列优点更受青睐<sup>[3-4]</sup>: ①反应温度低, 能耗少, 没有副反应; ②腐蚀性比较小, 设备腐蚀问题容易解决; ③副产物为纯净的盐酸, 可以直接作为产品出售或者发展为其他下游产品。

## 1 研究现状

低温萃取法制取硝酸钾技术的基本思路是将反应过程产生的 HCl 从反应体系中移走, 同时将 KNO<sub>3</sub> 结晶出来作为产品。其中进行的反应如下:



迄今为止, 国内外学者对低温萃取法制取硝酸钾技术进行了大量研究, 先后开发多种低温萃取流程。按萃取目的物不同, 基本上可以分为 3 类: 萃取 HCl 法、萃取 HNO<sub>3</sub> 法、HCl 和 HNO<sub>3</sub> 分别萃取法。

### 1.1 萃取 HCl 法

以色列 Haifa 公司的 IMI 流程是目前唯一在工业上已经得到应用的低温萃取法, 工艺流程如图 1 所示。

KCl 与已冷却的 HNO<sub>3</sub> (60% ~ 70%, 质量分数, 下同) 按化学计量比加入到 5 ~ 10℃ 下操作的反应器中进行反应, 同时还有母液和含有少量硝酸的溶剂 (异戊醇) 加入到反应器中。反应 (1) 通常是可逆

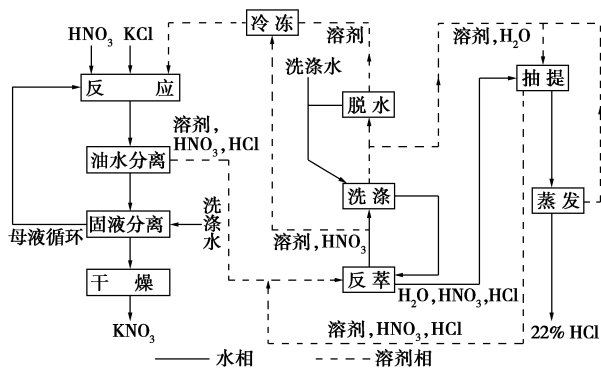


图1 以色列 Haifa 公司 IMI 流程

反应,在溶剂存在的条件下,反应过程生成的 HCl 及部分  $\text{HNO}_3$  被萃取进入有机相,促使反应(1)向右进行。反应一段时间后,油水分离,水相离心分离得到  $\text{KNO}_3$  滤饼,干燥后即得  $\text{KNO}_3$  产品,含有  $\text{K}^+$ 、 $\text{HNO}_3$  的母液返回到反应器中,由于目前难以找到只萃取 HCl 不萃取  $\text{HNO}_3$  的溶剂,含  $\text{HNO}_3$  和 HCl 的溶剂经过一系列的萃取分离后得到含  $\text{HNO}_3$  的溶剂返回系统,同时得到含少量溶剂的 HCl 稀水溶液,经过蒸发回收溶剂,最后得到质量分数为 22% 的稀 HCl 水溶液。

IMI 流程的巧妙之处在于利用有机溶剂不断将反应生成的 HCl 从水相中移走,促使反应向右进行,同时利用有机溶剂将反应器新加入的硝酸(60% ~ 70%)中所带入的  $\text{H}_2\text{O}$  从反应体系中带走,再经过脱水操作将  $\text{H}_2\text{O}$  从溶剂中移出,溶剂返回反应体系循环利用,从而维持反应体系中的  $\text{H}_2\text{O}$  平衡。由于

异戊醇在  $\text{H}_2\text{O}$  的溶解度较大(20℃时溶解度为 0.027),副产物稀盐酸中含有相当量的异戊醇,经过多级蒸发操作,既可以回收溶剂,又可以提高盐酸的纯度和浓度。

IMI 流程还存在一些缺陷需要进一步完善:①作为副产物的 HCl 溶液的浓缩和溶剂回收会消耗较多的热量;②副产物 HCl 溶液中依然含有少量的  $\text{HNO}_3$ (质量浓度约为 1 g/L);③反应发生在固相、水相和溶剂相三相系统中,固体  $\text{KNO}_3$  表面会吸附一定量的溶剂,造成溶剂的损失,增加生产成本;④从反应体系中分离出来的溶剂相,不仅含有 HCl,而且含有  $\text{HNO}_3$ ,正是由于 HCl 和  $\text{HNO}_3$  分离困难,造成 IMI 流程非常复杂,设备投资较大。

## 1.2 萃取 $\text{HNO}_3$ 法

由于 HCl 和  $\text{HNO}_3$  的性质相近,难以找到只萃取 HCl 不萃取  $\text{HNO}_3$  的溶剂,结果导致有机溶剂相中的 HCl 和  $\text{HNO}_3$  分离困难。于是人们希望找到一种对  $\text{HNO}_3$  选择性好的溶剂,将结晶分离后的母液中的  $\text{HNO}_3$  萃取出来,HCl 保留在水相中被移出体系,从而达到 HCl 和  $\text{HNO}_3$  分离的目的。

基于上述思路,Portela 等开发了萃取  $\text{HNO}_3$  流程,如图 2 所示<sup>[5]</sup>。

该工艺采用的溶剂是对  $\text{HNO}_3$  具有良好选择性的磷酸三丁酯(TBP)。因为回收的  $\text{HNO}_3$  返回反应器中,所以萃取过程中尽可能地将  $\text{HNO}_3$  全部从母液中萃取出来,即使带有少量的 HCl 也是允许的。萃取过程只针对固-液分离后的母液,溶剂不进入

(上接第 31 页)

- [9] 钱明. BP 和杜邦加快生产生物丁醇[N]. 中国石化报, 2007 - 03 - 14:5.
- [10] Benoit Faucon BP, ABF and DuPont to Build Biofuel Plant. Wall Street Journal (Eastern edition) [N]. New York, 2007 - 06 - 28: A9.
- [11] Research Project: Cost-effective bioprocess technologies for production of biofuels from lignocellulosic biomass [EB/OL]. [http://www.ars.usda.gov/research/projects/projects.htm?ACCN\\_NO=408951](http://www.ars.usda.gov/research/projects/projects.htm?ACCN_NO=408951), 2008 - 02 - 23.
- [12] Green biologics awarded €855,000 to boost biobutanol fuel development [EB/OL]. <http://biopact.com/2007/01/green-biologics-awarded-855000-to-22.html>, 2007 - 12 - 07.
- [13] Gevo receives funding from virgin fuels and khosla ventures to make biobutanol [EB/OL]. <http://biopact.com/2007/07/gevo-receives-funding-from-virgin-fuels.html>, 2007 - 07 - 19.
- [14] The next generation in biofuels: A new approach to the production of biofuels [EB/OL]. <http://www.energeneticsusa.com>.
- [15] Butanol is an alcohol that replaces gasoline [EB/OL]. <http://www.butanol.com>.
- [16] 功能材料信息. 英计划用甜菜生产生物丁醇[J]. 用作车辆驱动燃料, 2006, 3(5):47.
- [17] Butanol breakthrough soon promises UK developer [EB/OL]. <http://www.bioenergy-business.com/index.cfm?section=technology&action=view&id=10371&return=search>, 2007 - 02 - 05.
- [18] 韩加大新能源的研发投入 [EB/OL]. <http://www.bioon.com/biology/news/316518.shtml>, 2007 - 11 - 21.
- [19] 沈兆兵, 杜风光, 史吉平, 等. 丙酮丁醇生产技术进展 [J]. 广州化工, 2007, 35(5):8 - 10.
- [20] 靳孝庆, 王桂兰, 何冰芳. 丙酮丁醇发酵的研究进展及其高产策略 [J]. 化工进展, 2007, 26(12):1727 - 1732.
- [21] 王丽, 陈卫平. 纤维质原料制燃料酒精的研究进展 [J]. 酿酒科技, 2005(3):57 - 60.
- [22] Thaddeus Chukwumeka Ezeji, Nasib Qureshi, Hans Peter Blaschek. Bioproduction of butanol from biomass: From genes to bioreactors [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2007, 18:1 - 8.
- [23] Ezeji T C, Qureshi N, Karcher P, et al. In alcoholic fuels: Fuels for today and tomorrow [M]. New York: Taylor & Francis, 2006:99 - 122. ■

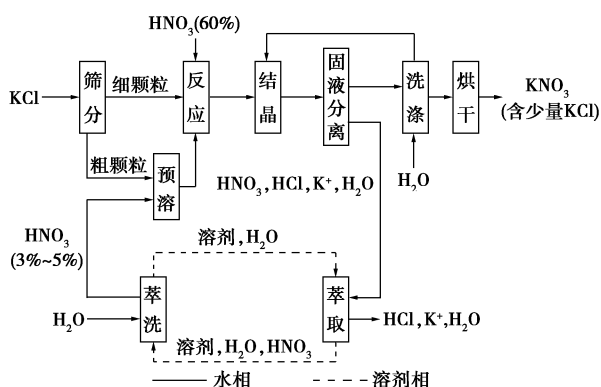


图 2 萃取 HNO<sub>3</sub> 流程图

反应体系,可以避免由于 KNO<sub>3</sub> 固体表面吸附溶剂而造成溶剂的损失。由于 TBP 对 HNO<sub>3</sub> 具有良好的选择性,HNO<sub>3</sub> 与 HCl 的分离流程相比 IMI 工艺简单许多。但本工艺存在以下不足:①结晶温度低(约为 -25℃),需要消耗高品质的冷量;②母液中的 K<sup>+</sup> 无法返回反应体系,造成约有 5% K<sup>+</sup> 的损失,同时还得不到纯净的 HCl 溶液;③由于反应过程中生成的 HCl 无法及时移走,反应不彻底,导致结晶出来的 KNO<sub>3</sub> 产品会含有少量的 KCl。

### 1.3 HCl 和 HNO<sub>3</sub> 分别萃取法

由于萃取 HNO<sub>3</sub> 法和萃取 HCl 法均存在一些問題,人們希望研究出一種新工藝,既能回收未反應完全的 HNO<sub>3</sub> 和 K<sup>+</sup>,又能得到純淨的 HCl 溶液,同時還可以減少溶劑的損失。HCl 和 HNO<sub>3</sub> 分別萃取法成為研究的熱點,相應研究出了多種流程。

#### 1.3.1 溶劑與反應體系直接接觸工藝<sup>[6]</sup>

如圖 3 所示,KCl 與已冷卻的 HNO<sub>3</sub>(60%)以化學計量比加入到 15℃ 下操作的 1<sup>#</sup> 反應器中進行反應,循環母液和回收的含有少量 HNO<sub>3</sub> 的溶劑(異戊醇)也加入到該反應器中。反應過程生成的 HCl 及部分未反應的 HNO<sub>3</sub> 被萃取進入有機相被移除,KNO<sub>3</sub> 結晶經過沉降和離心分離得到 KNO<sub>3</sub> 濾餅,烘乾後即得 KNO<sub>3</sub> 產品,含有 K<sup>+</sup>、HNO<sub>3</sub> 的母液返回到 1<sup>#</sup> 反應器中。含 HNO<sub>3</sub> 和 HCl 的溶劑相經過與稀 HNO<sub>3</sub> 水溶液和從 2<sup>#</sup> 反應器出來的母液萃取後,再用 H<sub>2</sub>O 對其進行洗滌,最後得到的含 HNO<sub>3</sub> 的溶劑返回 1<sup>#</sup> 反應器中和 2<sup>#</sup> 反應器中,含 HNO<sub>3</sub> 和 HCl 的萃余相用選擇性較好的萃取劑 TBP 將水相中 HNO<sub>3</sub> 萃取出來,最後得到 15% 的 HCl 稀水溶液,含 HNO<sub>3</sub> 的 TBP 用 H<sub>2</sub>O 將 HNO<sub>3</sub> 洗滌下來後循環使用,得到的稀 HNO<sub>3</sub> 水溶液用來萃取異戊醇相的 HCl。

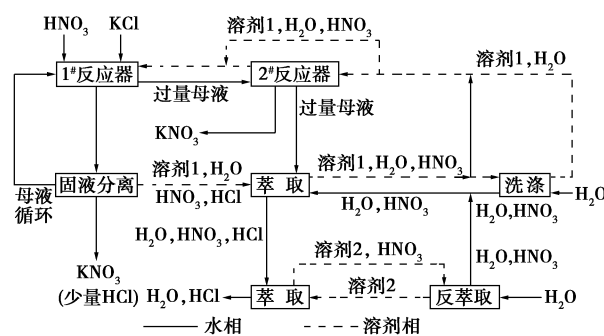


图 3 溶剂与反应体系直接接触工艺流程图

該工藝的特別之處在於設立了 2<sup>#</sup> 反應器,它的主要作用在於:①反應物料來自於 1<sup>#</sup> 反應器過量的水相和經過處理後只含 HNO<sub>3</sub> 的異戊醇相,在 0℃ 下反應並結晶出 KNO<sub>3</sub> 產品,由於反應溫度和結晶溫度更低,HNO<sub>3</sub> 過量,使結晶後母液中的 K<sup>+</sup> 含量低;②從 2<sup>#</sup> 反應器出來的結晶母液經過與從 1<sup>#</sup> 反應器出來的異戊醇相萃取後不再返回反應系統,而是經過 TBP 提取其中的 HNO<sub>3</sub> 後以稀 HCl 溶液離開系統,有效地維持了系統的 H<sub>2</sub>O 平衡。

該工藝突出的優點在於:①作為副產物的 HCl 溶液質量分數為 13%~15%,相比 IMI 工藝來說,若使副產物 HCl 溶液的質量分數濃縮至 22%,消耗的热量更少;②HCl 溶液所含的 HNO<sub>3</sub> 的質量濃度僅約為 0.05 g/L,不存在 HNO<sub>3</sub> 的損失問題,也不需要添加甲醛對其處理;③系統中的 H<sub>2</sub>O 平衡是通過萃取 2<sup>#</sup> 反應器的結晶母液回收其中的 HNO<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O 以稀 HCl 溶液形式離開系統,不需要經過溶劑脫水操作。

該工藝還存在下列問題:①由於 2<sup>#</sup> 反應器的結晶母液中含有的 K<sup>+</sup> 無法回收,造成約 3.1% K<sup>+</sup> 的損失;②流程複雜;③2 種溶劑與 H<sub>2</sub>O 之間都有一定的互溶度,可能會導致 TBP 中含有異戊醇、異戊醇中含有 TBP 的現象,從而影響萃取效果;④反應依然發生在三相體系中,無法解決因固體硝酸鉀吸附溶劑而造成溶劑損失的問題;⑤副產品稀鹽酸中會溶解一定量的異戊醇,該工藝沒有設立溶劑回收操作而造成異戊醇的損失,既增加了生產成本,又影響了副產品稀鹽酸的純度。

#### 1.3.2 溶劑與反應體系不接觸工藝

##### (1) 先萃取 HNO<sub>3</sub> 後萃取 HCl 工藝<sup>[7]</sup>

如圖 4 所示,將以化學計量比的 KCl 與 HNO<sub>3</sub> 以及循環母液同時加入反應器中反應,KNO<sub>3</sub> 結晶過濾、洗滌、烘乾後得到 KNO<sub>3</sub> 產品。選用對 HNO<sub>3</sub> 有較好選擇性的 TBP 萃取過濾所得母液,使母液中 HNO<sub>3</sub> 進入 TBP,然後用只含 K<sup>+</sup> 的水相萃洗溶有

$\text{HNO}_3$  的 TBP, 洗后的 TBP 循环使用, 含  $\text{K}^+$  和  $\text{HNO}_3$  的水相返回反应器。母液经 TBP 萃取后含  $\text{K}^+$  和  $\text{HCl}$  的萃余相用异戊醇萃取, 使  $\text{HCl}$  进入异戊醇中, 所得只含  $\text{K}^+$  的水相经过蒸馏回收异戊醇后用于萃洗溶有  $\text{HNO}_3$  的 TBP, 溶有  $\text{HCl}$  的异戊醇再用  $\text{H}_2\text{O}$  萃洗, 得到的稀盐酸溶液作为副产品利用, 洗后的异戊醇循环使用。

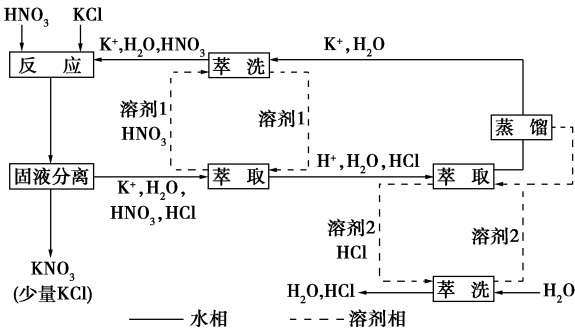


图4 先萃取  $\text{HNO}_3$  后萃取  $\text{HCl}$  工艺流程

该工艺的优点在于: ①由于溶剂只与结晶母液相接触, 可以降低因晶体表面吸附溶剂而造成的溶剂损失量; ②结晶母液经过 2 种有机溶剂萃取  $\text{HCl}$  和  $\text{HNO}_3$  后全部返回到反应体系, 而  $\text{K}^+$  并不会进入有机溶剂相, 因此可以避免  $\text{K}^+$  的损失问题; ③由于 2 种有机溶剂均不返回反应体系, 因此不需要因冷却溶剂而消耗能量。同时该工艺存在一些不足: ①溶剂不与反应体系直接接触, 反应生成的  $\text{HCl}$  不能及时反应体系中移出, 为促进反应(1)向右进行, 需要将反应温度降低到  $0^\circ\text{C}$  以下, 从而需要消耗高品质的冷量; ②2 种溶剂的存在必然导致溶剂互串现象, 从而影响萃取效果; ③副产物稀盐酸中的溶剂没有回收, 导致溶剂的损失量比较大, 同时还影响了盐酸的纯度; ④没有采取有效措施移出硝酸(60% ~ 70%)中所带入的  $\text{H}_2\text{O}$ , 因此不可避免地出现  $\text{H}_2\text{O}$  累积的问题, 所以该工艺没有工业现实意义。

#### (2) 先萃取 $\text{HCl}$ 后萃取 $\text{HNO}_3$ 工艺<sup>[4]</sup>

王桂云等开发了溶剂与反应体系不接触工艺, 如图 5 所示。以化学计量比的  $\text{KCl}$  与  $\text{HNO}_3$  以及循环母液同时加入反应器中反应,  $\text{KNO}_3$  结晶过滤、洗涤、烘干后得到  $\text{KNO}_3$  产品。用溶有  $\text{HNO}_3$  的溶剂异戊醇萃取过滤所得母液, 使  $\text{HCl}$  进入异戊醇, 母液循环返回反应器, 溶有  $\text{HCl}$  与  $\text{HNO}_3$  的异戊醇用稀  $\text{HNO}_3$  萃洗, 洗后含有  $\text{HNO}_3$  的异戊醇循环利用, 水相为  $\text{HCl}$  与  $\text{HNO}_3$  的混合物。选用对  $\text{HNO}_3$  有较好选择性的 TBP 对含  $\text{HCl}$  与  $\text{HNO}_3$  的水相混合物进行萃取分离, 得到含  $\text{HNO}_3$  的 TBP 与稀盐酸溶液, 稀盐

酸溶液浓缩后作为副产品利用, 含  $\text{HNO}_3$  的 TBP 用  $\text{H}_2\text{O}$  反萃, 所得稀硝酸用于萃洗溶有  $\text{HCl}$  与  $\text{HNO}_3$  的异戊醇, TBP 循环使用。

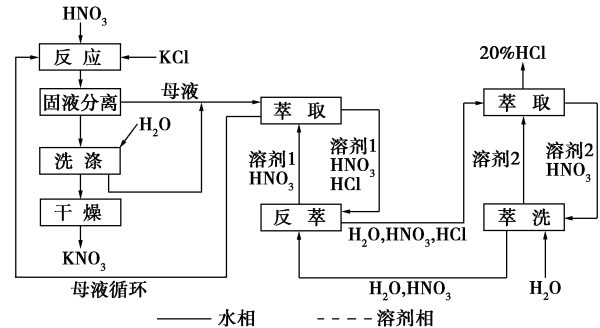


图5 先萃取  $\text{HCl}$  后萃取  $\text{HNO}_3$  工艺流程

该工艺存在的问题与先萃取  $\text{HNO}_3$  后萃取  $\text{HCl}$  工艺<sup>[7]</sup>基本类似, 所以其没有工业现实意义。

## 2 需解决的问题

通过分析上述各种流程可以看出, 每种工艺均有其各自的优缺点。迄今为止, 唯独以色列 Haifa 公司的 IMI 单萃工艺实现了工业化, 其他各种新工艺还有待进一步研究与完善。从反应条件来说, 以色列的 IMI 单萃工艺的反应、结晶温度比较温和, 不需要消耗高品质的冷量。另外从副产物质量来看, 除 IMI 单萃工艺能够得到纯净的盐酸外, 其他工艺得到的盐酸纯度不高。围绕溶剂萃取法制取硝酸钾, 需对下列几个过程进行重点研究。

### 2.1 萃取剂参与下的反应结晶过程研究

在反应体系中加入萃取剂, 将反应生成的  $\text{HCl}$  及时转入有机溶剂相中, 能够有效地促使  $\text{KCl}$  转化为  $\text{KNO}_3$ 。同时随着  $\text{KNO}_3$  浓度的提高,  $\text{KNO}_3$  结晶速度加快, 会出现产品晶粒细小、晶粒表面吸附溶剂量增大等不利后果。因此, 反应和结晶温度以及各组分浓度、有机溶剂的加入量、反应和结晶设备的结构形式等都会对该过程产生重要影响。为了获得最佳的萃取剂参与下的反应结晶工艺参数, 需要研究以下内容。

#### 2.1.1 不同温度下水溶液中 $\text{KCl}$ 和 $\text{KNO}_3$ 溶度积常数的测定

$\text{KCl}$  固体转化为  $\text{KNO}_3$  的反应过程, 首先是  $\text{KCl}$  固体不断溶解并离解成  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$ , 然后利用  $\text{KCl}$  和  $\text{KNO}_3$  溶度积常数的差别, 使  $\text{K}^+$  以  $\text{KNO}_3$  形式结晶出来。对于  $\text{KCl}$  和  $\text{KNO}_3$  等强电解质来说, 溶度积常数不仅与离子浓度有关, 而且与离子活度系数有关。对于该反应结晶过程来说, 不同温度下的溶

度积常数和不同浓度下的各种离子活度系数是非常重要的基础数据,因此这些基础数据的测定是此项目研究首先需要完成的工作。

### 2.1.1.2 $\text{KNO}_3$ 结晶过程研究

$\text{KNO}_3$  结晶速率和晶粒大小将直接影响到产品的质量和夹带溶剂量及产品中  $\text{KCl}$  等杂质的含量,因此研究温度和浓度变化、 $\text{K}^+$  的同离子效应、搅拌速率以及结晶器结构形式等因素对结晶过程的影响十分必要。

### 2.1.1.3 异戊醇与含 $\text{HNO}_3$ 和 $\text{HCl}$ 水溶液体系萃取过程的研究

萃取操作的目的是将反应生成的  $\text{HCl}$  及时从水溶液中转入有机相,使水相中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$  离子浓度积小于  $\text{KCl}$  的溶度积常数,防止  $\text{K}^+$  以  $\text{KCl}$  形式结晶出来,同时又要尽量减少  $\text{HNO}_3$  进入有机相中。因此需要研究的内容有:① $\text{HCl}$  和  $\text{HNO}_3$  在异戊醇相和水相中相平衡关系测定;②温度、浓度和相比(有机溶剂的加入量)等参数对萃取效果的影响;③最佳的萃取操作参数确定。

### 2.1.1.4 萃取剂参与下的反应结晶工艺参数优化

利用上述的研究结果对萃取剂参与下的反应结晶过程进行工艺参数优化,确定出反应结晶温度、有机溶剂的循环量、物流的加入方式、母液浓度和循环量、反应结晶器的结构等参数,以达到溶剂损失量小、杂质含量低以及产品形状美观的目标。

## 2.2 有机相中 $\text{HNO}_3$ 和 $\text{HCl}$ 分离过程的研究

由于异戊醇对  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCl}$  萃取的选择性不是特别高,反应结晶后分离出来的有机相中除含有  $\text{HCl}$  外,还含有少量  $\text{HNO}_3$ ,有机相中  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCl}$  分离过程是单萃工艺的重要组成部分。其目的就是将  $\text{HCl}$  从有机溶剂中分离出来得到纯度较高的副产物盐酸,使  $\text{HNO}_3$  与有机溶剂返回到反应结晶体系中循环使用。有机相中  $\text{HCl}$  和  $\text{HNO}_3$  分离过程实际上就是一个用水从有机相中反萃  $\text{HCl}$  的过程,因此在保证反萃取效果的前提下,降低水的用量极为重要。这不仅可以提高副产品盐酸的浓度,而且可以降低回收溶剂所需要的热量消耗。为达到副产品盐酸浓度高、杂质含量低,热量消耗少的目标,需要进行以下研究。

### 2.2.1 对含 $\text{HCl}$ 和 $\text{HNO}_3$ 的异戊醇反萃过程研究

该过程的研究主要包括萃取工艺及设备的确定、反萃取工艺参数的影响(相比、级数、搅拌功率、混合时间与澄清时间等)及反萃取工艺参数优化,目

的是得到纯度较高的盐酸和减小洗水量。

### 2.2.2 溶剂脱水过程的研究

$\text{HNO}_3$  带入到反应体系的水通过异戊醇带出反应体系,因此在异戊醇返回反应体系之前需要经过脱水过程才能维持反应体系中的水平衡。研究脱水过程目的是确定需脱水处理溶剂的量(只有部分溶剂需要经过脱水操作)、脱水设备结构形式以及脱水操作参数。

### 2.2.3 副产物盐酸中异戊醇回收的研究

由于水会溶解一定量的异戊醇,盐酸中异戊醇的回收不仅是为了降低溶剂的损失,也是为了纯化盐酸。选择合理的蒸发流程、蒸发器结构形式和蒸发效数,确定出最佳的蒸发工艺参数非常重要,因为溶剂回收消耗的热量是  $\text{KNO}_3$  生产中不可忽略的生产成本。

### 2.2.4 单元操作的优化组合

有机相中  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCl}$  分离过程涉及到的操作、物流比较多,将这些单元操作和物流合理安排和优化组合,是实现本工艺节能降耗的重要途径之一。其中包括物流流量的安排、物料的走向、单元操作之间的衔接以及冷热物流之间的换热等内容。

## 3 结语

在国外现有工艺和研究成果基础上,进行消化吸收和改进,研究出一条技术上切实可行,经济效益良好的低温萃取新工艺是解决我国硝酸钾生产企业所面临难题的一条有效途径。因此需要我国科技工作者和硝酸钾生产企业的共同努力,对该项技术进行深入研究,才能实现该技术的工业化和国产化。

### 参考文献

- [1] 张昱.合成氨转化法制取农用硝酸钾简述[J].小氮肥设计技术,2002,23(3):55-57.
- [2] 汪家铭.硝酸钾生产应用与市场前景[J].四川化工,1999(3):33-38.
- [3] 陈靖宇.硝酸钾生产技术及其发展前景(上)[J].化肥工业,1998,25(6):15-20.
- [4] 王桂云,陈之川,马林松,等.溶剂萃取法制备浓用硝酸钾[J].无机盐工业,1998,30(3):13-15.
- [5] Union Explosivos Rio Tinto S A. Process for obtaining potassium nitrate from potassium chloride and nitric acid: US, 4668495[P]. 1987-05-26.
- [6] Haifa Chemicals Ltd. Process for the manufacture of potassium nitrate with co-production of hydrochloric acid: US, 4364914[P]. 1982-12-21.
- [7] Haifa Chemicals Ltd. Process for the manufacture of potassium nitrate: US, 4378342[P]. 1981-10-23. ■