工业磷酸一铵制备磷酸二氢钾技术研究

孟　洋[1]，廖秋实[1,2]，田承涛[1,3]，肖林波[1]，黄　琴[1]，张芷紫[1]，王　焜[1]，刘燕琴[1]，颜　令[1]，鲁邦义[1]，杨　军[1]

（1. 湖北三宁化工股份有限公司，湖北 枝江　443206；2. 湖北省磷酸及磷酸盐工程技术研究中心，湖北 宜昌　443000；3. 武汉工程大学，湖北 武汉　430070）

［摘　要］以工业磷酸一铵及氯化钾为原料制备高纯磷酸二氢钾产品，探究各反应条件对产品纯度及收率的影响。反应阶段最佳条件为工业磷酸一铵与氯化钾摩尔比1.00∶1.40、反应温度100 ℃、过滤温度30 ℃；提纯阶段最佳条件为重结晶蒸发量75%、过滤温度40 ℃；重结晶后固体溶于水制成溶液，甲醇与溶液按照体积比1.0:1.5进行萃取，可以得到单次收率48.26%、纯度99.88%的磷酸二氢钾产品。各级反应残液均可作为原料再利用，萃取剂通过蒸馏进行回收，整个流程无资源浪费。

［关键词］磷酸二氢钾；工业磷酸一铵；重结晶；萃取

［中图分类号］TQ444　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2024）06-0024-04

Preparation of potassium dihydrogen phosphate from industrial monoammonium phosphate

MENG Yang[1], LIAO Qiushi[1,2], TIAN Chengtao[1,3], XIAO Linbo[1], HUANG Qin[1], ZHANG Zhizi[1], WANG Kun[1], LIU Yanqin[1], YAN Ling[1], LU Bangyi[1], YANG Jun[1]

（1. *Hubei Sanning Chemical Co.,Ltd., Zhijiang* 443206, *China*; 2. *Hubei Engineering and Technical Research Center of Phosphoric Acid and Phosphate, Yichang* 443000, *China*; 3. *Wuhan Institute of Technology*, *Wuhan* 430070, *China*）

Abstract: High purity potassium dihydrogen phosphate products are prepared with industrial monoammonium phosphate and potassium chloride as raw materials, the effects of reaction conditions on the purity and yield of products are investigated. The optimum conditions of reaction stage are as follows: The molar ratio of industrial monoammonium phosphate to potassium chloride is 1.00∶1.40, reaction temperature is 100 ℃, filtration temperature is 30 ℃. The evaporation of recrystallization is 75%, the filtration temperature is 40 ℃ during purification stage; After the recrystallized solid is prepared into a solution and extracted with methanol according to the volume ratio of 1.5∶1.0, potassium dihydrogen phosphate with a single yield of 48.26% and purity of 99.88% can be obtained. The residual liquid at all levels of the reaction can be used as raw materials, and the extraction agent can be recovered by distillation, there is no waste of resources in the whole process.

Key words: potassium dihydrogen phosphate; industrial monoammonium phosphate; recrystallization; extraction

磷酸二氢钾，是一种无机化合物，在空气中稳定，易溶于水，不溶于乙醇，由于其特殊的性质，被广泛应用于现代化工、医药、食品、农牧业、石油、造纸、洗涤剂等行业[1]。

人类依靠食物获取营养，而肥料是粮食的“粮食”[2]。作为高效磷钾复合肥，磷酸二氢钾在农作物浸种、浸根、拌种、冲施、滴灌和叶面喷施方面均有应用[3]。采用磷酸二氢钾浸种可提高幼苗生长阶段的抗寒能力，浇施可提高幼苗品质以及促进光合色素的形成，叶面喷施能有效提高农产品果实品质[4-6]。除了提高农作物产量和品质，磷酸二氢钾还可稳定土壤重金属[7]，从而减少重金属在农作物中累积，减少通过食物进入人体的重金属量，保障人类的食品安全。

随着近些年来水溶肥料的蓬勃发展，肥料市场对磷酸二氢钾的需求量越来越大[8]。目前磷酸二氢

［收稿日期］2024-03-28

［作者简介］孟　洋（1999-），女，湖北枝江人，助理工程师，研究方向为磷化工技术。E-mail：294143407@qq.com

［通信作者］廖秋实（1987-），男，湖北松滋人，高级工程师，研究方向为磷化工技术。E-mail：liaoqiushi1987@163.com

［基金项目］湖北省重点研发计划项目（2023BCB079）

钾的生产方法主要包括中和法、萃取法、离子交换法、复分解法、直接法、结晶法、电解法等[9-12]。使用最早和最多的是中和法，但其生产成本较高[13]，且存在一定的局限性，已经难以满足当前各行各业发展的需要[14]。因此笔者以工业磷酸一铵和氯化钾为原料，探寻一种绿色环保、低成本、高效益、有利于资源综合利用的磷酸二氢钾生产方法。

1　实验部分

1.1　实验原料

工业磷酸一铵、氯化钾，化学纯（CP），湖北三宁化工股份有限公司；氨水、甲醇，分析纯（AR），西陇科学股份有限公司。

1.2　实验仪器与设备

ZNCL-TS 型智能磁力搅拌器（巩义市予华仪器有限责任公司）；BCE224I-1CCN 型电子天平（赛多利斯科学仪器（北京）有限公司）；SHZ-CB 型循环水式真空泵（巩义市予华仪器有限责任公司）；DHG-9147A 型电热恒温干燥箱（上海精宏实验设备有限公司）。

1.3　实验原理

工业磷酸一铵和氯化钾在一定条件下反应生成粗磷酸二氢钾以及副产物氯化铵，通过溶解过滤去除不溶性杂质，利用不同物质在水中或有机溶剂中溶解度的差异采用重结晶及萃取的方法去除未反应完的 KCl、$NH_4H_2PO_4$ 及生成的 NH_4Cl 杂质，最终得到高品质磷酸二氢钾。实验的主要化学反应方程式如下：

$$KCl + NH_4H_2PO_4 = KH_2PO_4 + NH_4Cl。 \quad (1)$$

1.4　实验步骤

准确称取工业磷酸一铵配制成均匀溶液，置于 300 mL 烧杯中，加入一定量氯化钾加热反应 1 h，冷却结晶得到粗磷酸二氢钾与富含氮、磷、钾的溶液。富含氮、磷、钾的溶液可作为制备水溶肥的原料，粗磷酸二氢钾通过溶解、过滤、重结晶、甲醇萃取处理后得到高纯度磷酸二氢钾，萃取后对滤液进行蒸馏回收，甲醇循环利用，蒸馏残余液通过添加磷酸二氢钾形成新的饱和溶液，再返回萃取步骤进行循环。实验流程见图 1。

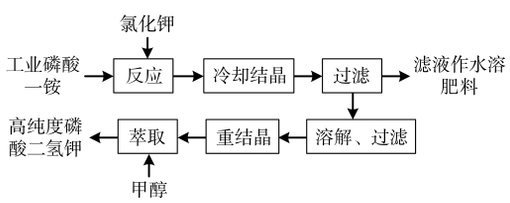

图 1　实验流程

2　结果与讨论

2.1　反应制备粗产品阶段条件确定

2.1.1　最佳反应温度确定

将 200 mL 配制好的工业磷酸一铵溶液分别置于编号为（1）至（6）的 300 mL 烧杯中，用磁力搅拌水浴锅分别加热至 80、85、90、95、100、105、110 ℃后，按照磷酸一铵和氯化钾摩尔比为 1.0∶1.3 向溶液中加入氯化钾固体，待固体全部溶解后用氨水调节 pH 至 4.5，保持相应温度反应 1 h，再将反应液自然冷却至 50 ℃后过滤，于 110 ℃下烘干得到粗磷酸二氢钾，取样分析固体中的 P_2O_5、K_2O、Cl^- 含量，计算粗磷酸二氢钾纯度及收率，结果见图 2 。

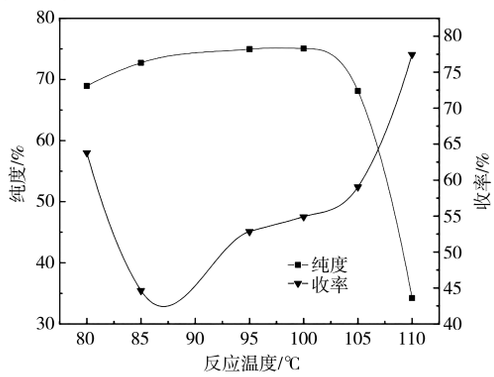

图 2　反应温度对产品纯度及收率影响曲线

由图 2 可见，随着反应温度升高，产品纯度呈先升高再稳定后降低趋势，而固体收率呈先降低后升高趋势。在反应温度较低时，得到的固体大多为未反应的氯化钾，析出固体虽多但纯度不高，之后随反应温度升高氯化钾得到充分反应，纯度升高，在 85 ~ 100 ℃时产品纯度较高，为 75% 左右。继续升高反应温度，体系中水分大量蒸发导致溶液中的杂质析出，固体收率持续上升但产品纯度降低，综合考虑产品纯度及收率，最佳反应温度为 100 ℃。

2.1.2　最佳磷氯比确定

将 200 mL 配制好的工业磷酸一铵溶液分别置于编号为（1）至（6）的 300 mL 烧杯中，用磁力搅拌水浴锅加热至 100 ℃后，分别按照磷酸一铵和氯化钾摩尔比为 1.00∶0.80、1.00∶1.00、1.00∶1.20、1.00∶1.30、1.00∶1.40、1.00∶1.45 向溶液中加入氯化钾固体，待固体全部溶解后用氨水调节 pH 至 4.5，保持 100 ℃反应 1 h，再将反应液自然冷却至 50 ℃后过滤，于 110 ℃下烘干得到粗磷酸二氢钾，取样分析固体中的 P_2O_5、K_2O、Cl^- 含量，计算粗磷酸二氢钾纯度及收率，结果见图 3。

由图 3 可见，随着氯化钾加入量增加，产品纯

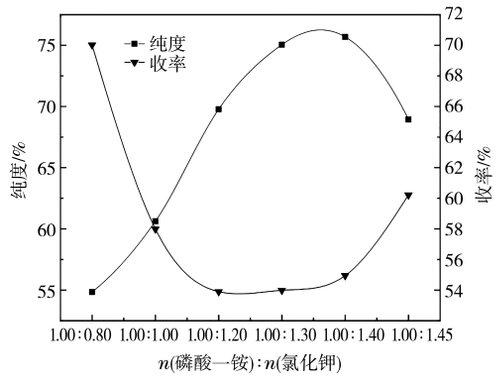

图 3　磷氯比对产品纯度及收率影响曲线

度呈先升后降趋势，在 n(磷酸一铵):n(氯化钾)为 1.00∶1.40 时最高，但产品收率随着氯化钾加入量增加先降低再平稳最后上升。由于工业磷酸一铵相对分子质量远大于氯化钾，因此氯化钾用量少而工业磷酸一铵过量时就呈现出固体收率极高而产品纯度较低的现象。当氯化钾过量则会反应过剩，产品中含有大量氯化钾固体，致使产品纯度较低。因而选择 n(磷酸一铵):n(氯化钾) 为 1.00∶1.40 作为最佳条件，此时产品纯度为 75.68%，收率 55.8%。

2.1.3　最佳过滤温度确定

将 200 mL 配制好的工业磷酸一铵溶液分别置于编号为（1）至（6）的 300 mL 烧杯中，用磁力搅拌水浴锅加热至 100 ℃后，按照磷酸一铵和氯化钾摩尔比为 1.00∶1.40 向溶液中加入氯化钾固体，待固体全部溶解后用氨水调节 pH 至 4.5，保持 100 ℃反应 1 h，再将反应液分别自然冷却至 30、40、50、60、70、80 ℃后过滤，于 110 ℃下烘干得到粗磷酸二氢钾，取样分析固体中的 P_2O_5、K_2O、Cl^-含量，计算产品纯度及收率，结果见图 4。

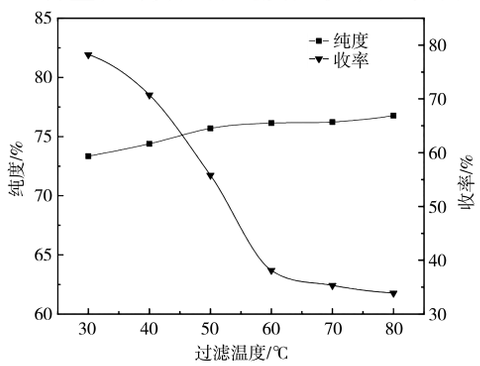

图 4　过滤温度对产品纯度及收率影响曲线

由图 4 可见，随着过滤温度升高，产品纯度呈缓慢上升趋势，而收率快速下降后趋于平稳。由于氯化钾、氯化铵在水中的溶解度远高于磷酸二氢钾，因此随着过滤温度变化，最终析出的固体中成分变化极大，也导致在低温时析出大量晶体而产品纯度相对偏低。基于反应步骤尽量提高产品收率，提纯步骤再提高纯度的考虑，最终选择 30 ℃为反应完冷却过滤温度，此时产品纯度为 73.34%，收率为 78.22%。

2.2　重结晶最佳浓缩程度确定

将按照以上最佳反应条件制得的粗磷酸二氢钾溶于水，过滤除去不溶性杂质，然后取 1 200 mL 溶液平均置于编号（1）至（6）的烧杯中，在 100 ℃下进行蒸发浓缩，分别控制蒸发量为 37.5%、45.0%、50.0%、62.5%、75.0%、82.5%，冷却至 40 ℃过滤得到一次提纯产品，于 110 ℃下烘干并取样，分析固体中的 P_2O_5、K_2O、Cl^-含量，计算产品纯度及收率，结果见图 5。

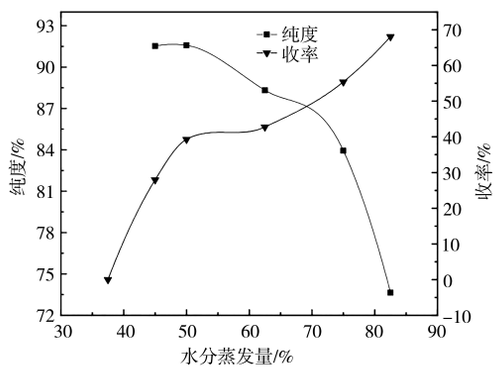

图 5　重结晶时浓缩程度对产品纯度及收率影响曲线

由图 5 可见，随着浓缩程度提高，产品纯度剧烈下降，收率则呈上升趋势。水分大量流失使溶液中的氯化钾、氯化铵等杂质陆续析出，导致析出大量固体而产品纯度下降。综合产品收率及纯度，选择最佳浓缩程度为蒸发 75%的水，此时得到的产品纯度为 83.94%，收率为 55.39%。

2.3　最佳萃取剂用量确定

将重结晶后的固体溶于水中配制成密度为 1.2 g/mL 的溶液，取 100 mL 溶液分别置于编号（1）至（5）的 250 mL 分液漏斗中，按照 V(甲醇):V(溶液) 为 1.0∶3.0、1.0∶2.0、1.0∶1.5、1.0∶1.0、1.0∶0.5 分别加入一定量甲醇进行萃取，萃取温度为 25 ℃，萃取 5 min 后过滤，得到高纯磷酸二氢钾，于 110 ℃下烘干并取样分析固体中的 P_2O_5、K_2O、Cl^-含量，结果见表 1，产品纯度和收率数据见图 6。

表 1　不同萃取剂用量下产品分析结果

V(甲醇):V(溶液)	w(K_2O)/%	w(P_2O_5)/%	w(Cl^-)/%
1.0∶3.0	33.68	52.48	0.24
1.0∶2.0	34.00	52.90	0.29
1.0∶1.5	34.91	52.78	0.31
1.0∶1.0	33.35	52.99	0.78
1.0∶0.5	32.24	53.11	0.89

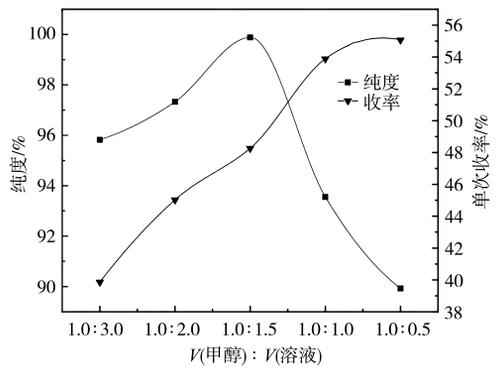

图 6　萃取剂用量对产品纯度及收率影响曲线

由表 1 及图 6 可见，随甲醇用量增加，产品纯度呈先升后降的趋势，固体收率逐渐上升。这是由于随着甲醇加入，磷酸二氢钾逐渐析出，当甲醇与溶液体积比为 1.0∶1.5 时，磷酸二氢钾析出达到饱和，继续增加甲醇用量，氯化钾、氯化铵等杂质开始大量析出富集，导致大量固体析出的同时，产品纯度急剧下降，因此选择 V(甲醇)∶V(溶液) =1.0∶1.5，此时产品纯度为 99.88%。

2.4　甲醇回收验证实验

将萃取后的滤液进行蒸馏，分段收集气相温度区间为 0 ~ 75 ℃、76 ~ 86 ℃、87 ~ 100 ℃的馏出液，分析其甲醇含量，甲醇纯度及收率数据见表 2，蒸馏液红外光谱见图 7。最后的残液中 w(甲醇)为 9.46%，甲醇收率为 7.98%。

表 2　蒸馏甲醇纯度及收率

气相温度/℃	纯度/%	收率/%	总收率/%
0 ~ 75	82.88	43.99	43.99
76 ~ 86	70.93	29.03	73.02
87 ~ 100	23.96	17.73	90.75

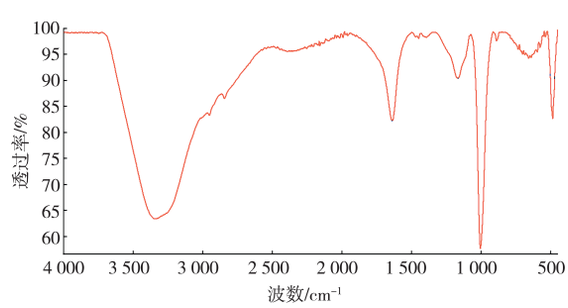

图 7　蒸馏液红外光谱

由表 2 可知，蒸馏气相温度达到 86 ℃以后，馏出甲醇纯度及收率均大幅度降低，气相温度达到 100 ℃时甲醇回收率为 90.75%，其余醇在残液中，残液可作为原料继续利用，达到物料循环利用的目的，此过程仅有 1.27%的甲醇损失。另外蒸馏馏分红外谱图峰与甲醇峰基本对应，验证了馏出液基本为甲醇，为馏出液循环利用奠定了基础。

3　结论

通过实验可知，工业磷酸一铵溶液与氯化钾按照摩尔比 1.00∶1.40 混合后调节 pH 至 4.5，在 100 ℃下反应 1 h，冷却至 30℃过滤得到纯度为 73.34%的粗产品；粗产品溶解过滤后于 100 ℃下蒸发浓缩，冷却至 40 ℃过滤得到纯度为 83.94%的磷酸二氢钾；结晶后的产品配制成密度为 1.2 g/mL 的溶液，再与甲醇按照体积比 1.5∶1.0 在 25 ℃下萃取 5 min，最终得到纯度为 99.88%的磷酸二氢钾产品。萃取剂甲醇通过蒸馏后回收利用率可以达到 98.73%，仅 1.27%的损失。

采用此方法制备磷酸二氢钾，从原料到产品均不涉及重金属，且氯离子含量较低，以其制得的水溶肥作用于农作物，可促进绿色果蔬生长。此法充分利用资源，过程无“三废”产生，符合当下绿色发展的理念。

［参考文献］

［1］ 李伟.磷酸二氢钾的应用及市场分析[J].盐科学与化工,2019,48(1):7-9.
［2］ 刘全清.植物营养与人类生活——谈肥料与人类健康的关系[J].中国农资,2006(4):20-21.
［3］ 贡长生.现代磷化工技术和应用[M].北京:化学工业出版社,2013:638,657-658.
［4］ 于晓东.磷酸二氢钾对提高花生萌发期耐低温胁迫能力的研究[J].种子,2019,38(4):85-86.
［5］ 王鹏程,黄景麟,黄直俊,等.浇施磷酸二氢钾对华重楼幼苗生长与光合特性的影响[J].中南农业科技,2023,44(12):52-54.
［6］ 李文杨,王震,孟祥盈,等.磷酸二氢钾叶面肥对南方红豆杉生长的影响[J].中药材,2023,46(9):2136-2141.
［7］ 张珍珍.铅对芹菜生长的影响以及磷酸二氢钾对铅毒害的缓解效应[D].太原:山西大学,2016.
［8］ 王拥军,张蓓.磷酸二氢钾行业发展前景展望[J].焦作大学学报,2020,34(3):93-96.
［9］ 吴俊虎,杨秀山,许德华,等.磷酸二氢钾生产工艺研究进展[J].磷肥与复肥,2022,37(1):21-25.
［10］ 王伟,王永旗,吕明,等.多步法制备高纯磷酸二氢钾的工艺研究[J].上海化工,2023,48(4):25-28.
［11］ 彭伟,王振杰,刘安荣,等.饲料级磷酸氢钙制备磷酸二氢钾工艺研究[J].磷肥与复肥,2022,37(4):20-22.
［12］ 薛河南,师永林.溶剂萃取法生产磷酸二氢钾技术[J].磷肥与复肥,2023,38(2):16-18.
［13］ 陆春宏,刘佳,曾波,等.磷酸二氢钾制备工艺综述[J].云南化工,2019,46(4):20-22.
［14］ 张宝家,周大伟.磷酸二氢钾的制备方法分析[J].化工管理,2019(5):97-98.