

反溶剂超声法制备超细磷酸二氢铵粉体

丁亚娟, 陈迁乔*

(南京理工大学, 南京江苏 210094)

摘要:在溶剂(水)-反溶剂(乙醇)体系下,利用反溶剂超声分散法制备磷酸二氢铵超细粉体,探索得到一种简便、经济的超细粉体制备方法,为后续灭火材料的制备提供基础。研究了超声时间、溶液初始浓度、溶剂-反溶剂体积比、超声功率等条件对磷酸二氢铵粉体形貌和粒径的影响。利用纳米激光粒度仪、扫描电镜、红外光谱、X-射线衍射等对原料和产物进行表征分析。实验结果表明:超声时间为4 min,磷酸二氢铵溶液浓度为0.1 mol/L,溶剂反溶剂体积比为2:8,超声功率为仪器总功率的9%时,可得粒径500 nm左右的磷酸二氢铵纳米流体;高速离心及真空干燥后,得到粒径2~3 μm的固体颗粒产物。

关键词:磷酸二氢铵;反溶剂;超细粉体

中图分类号:TQ113.7+9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)03-0100-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.024

Preparation of ultrafine ammonium dihydrogen phosphate powder by ultrasound assisted anti-solvent method

DING Ya-juan, CHEN Qian-qiao*

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In a solvent (water)-anti-solvent (ethanol) system, the ultrafine powder of ammonium dihydrogen phosphate is prepared by anti-solvent ultrasonic dispersion method. It is a simple and economical method for the preparation of ultrafine powder. The effects of ultrasonic time, initial concentration of solvent, solvent/anti-solvent volume ratio and ultrasonic power on the morphology and particle size of ammonium dihydrogen phosphate powder are studied. The raw materials and products are characterized by nano laser particle size analyzer, scanning electron microscope, infrared spectroscopy, X-ray diffraction and so on. The results show that the ammonium dihydrogen phosphate nano fluid with about 500 nm of the particle size is achieved under the following conditions: 4 minutes of ultrasonic time, 0.1 mol/L of ammonium dihydrogen phosphate solution, 2:8 volume ratio of the solvent anti-solvent and 9% of total power of the ultrasonic instrument. The powder of ammonium dihydrogen phosphate with 2-3 μm of the particle size are eventually obtained though high-speed centrifugation and vacuum drying.

Key words: ammonium dihydrogen phosphate; anti-solvent; ultrafine powder

Rowland 和 Molina 提出卤代烷化合物是造成臭氧空洞的重要原因后,传统灭火器随之面临淘汰^[1]。研究开发绿色替代产品显得尤为迫切,而超细粉体灭火器即是很好的选择。研究发现,灭火剂粒度的减小可以大大提高其灭火效率。Cheuialh 等^[2]研究发现随着粒径的减小碳酸氢钠灭火剂的灭火效率提高,扑灭相同强度火焰所用的碳酸氢钠灭火剂的量也随之减少。Chattaway 等对比了超细碳酸氢钠及超细碳酸氢钾灭火剂和普通碳酸氢钠及碳酸氢钾干粉灭火剂的灭火效率,并进行了定量研究。结果表明,超细碳酸氢钠、超细碳酸氢钾灭火剂的灭火能力是普通干粉类碳酸氢钠、碳酸氢钾的6~10倍。

磷酸二氢铵在超细粉体灭火器领域也有广泛应用。对磷酸铵盐超细粉体的研究报道也较多。Chemguard 公司通过研磨生产磷酸铵盐灭火粒子大小不超过212 μm。张巍等^[3]利用水相合成法以磷酸二氢铵和硫酸铵为原料,制备了粒径在100~

500 nm 的超微磷酸铵盐干粉灭火剂,但合成工艺较为复杂。唐聪明等^[4]利用超音速气流粉碎机 and 特殊的表面处理方法对磷酸铵盐干粉进行超细化处理,制备出平均粒径为7.28 μm 的超细磷酸铵盐系列干粉灭火剂。邢军等^[5]采用振动球磨方式并添加少量粉碎助剂对磷酸二氢铵干粉进行超细化,制得了超细磷酸二氢铵粉体,再利用甲基含氢硅油在高速粉体混合机内对其表面改性,制得了粒子表面形态规整,粒径为4.12 μm,比表面积为880.43 m²/kg 的超细磷酸二氢铵灭火剂。张晓静等^[6]分别采用离心和气流喷雾干燥法,制备了球形空心的超细磷酸二氢铵灭火剂。黄鑫等^[7]以丙酮作为反溶剂制备了粒径达到亚纳米量级的磷酸铵盐灭火剂,同时对磷酸铵盐亚纳米粉体的灭火性能进行了研究,并与普通磷酸铵盐粉体的灭火性能进行了比较。结果磷酸铵盐亚纳米粉体的灭火性能要明显高于普通粉体。但其在制备工艺后期使用砂芯漏斗过滤,丙酮清洗后氮气吹扫,在室温无水环境下带走丙酮蒸汽。同

收稿日期:2016-09-12

作者简介:丁亚娟(1990-),女,硕士研究生,主要研究方向为微纳米材料制备,13675120956@163.com;陈迁乔(1970-),女,博士,副教授,主要研究过程化工过程强化,通讯联系人,cqq@njjust.edu.cn。

时为防止亚纳米粉体吸潮长大,在表面改性剂中用含氟丙烯酸树脂的丙酮溶液对其进行改性。使得整个流程较为复杂,且丙酮易挥发,有辛辣气味,吸入和接触对人体均有不同程度的伤害。朱红亚等^[1]用溶剂(水)-反溶剂(乙醇)法以自制溶剂反溶剂结晶系统,用喷头加入的方式,制得粒度为 11.74 μm 的磷酸二氢铵粉体,用乙醇替代了丙酮,但产物颗粒粒径相对较大。

目前,开发无毒、无害,更为安全、简便的制备流程,成为制备磷酸二氢铵超细粉体的研究方向和重点。笔者以水-乙醇作为溶剂-反溶剂,通过超声-注射的方法制备超细磷酸二氢铵,实验设备少,操作简单。对制备超细化磷酸二氢铵粉体的优化条件进行了探究,制备出了粒径 2~3 μm 的磷酸二氢铵超细粉体。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

磷酸二氢铵(ADP),分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;无水乙醇,分析纯,上海久亿化学试剂有限公司生产;实验室用水为去离子水。

Scientz-IIID 型超声破碎机;DZF-6050 型真空干燥箱;HC-3018 高速离心机;马尔文 Mastersizer 3000 激光粒度仪;Nicolet IZ 10 型红外光谱仪;XD-3 型 X 射线衍射仪。

(上接第 99 页)

- [7] Lu W, Ma J, Hu J, *et al.* Efficient synthesis of quinazoline-2,4 (1H,3H)-diones from CO₂ using ionic liquids as a dual solvent-catalyst at atmospheric pressure [J]. *Cheminform*, 2014, 45 (20): 221-225.
- [8] Zeng S, He H, Gao H, *et al.* Improving SO₂ capture by tuning functional groups on the cation of pyridinium-based ionic liquids [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5 (5): 2470-2478.
- [9] Zhu A L, Bai S K, Jin W. An efficient and reusable ionic liquid catalyst for the synthesis of 14-aryl-14H-dibenz o[*a,j*] xanthenes under solvent-free conditions [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4: 36031-36035.
- [10] Ding F, He X, Luo X, *et al.* Highly efficient CO₂ capture by carbonyl-containing ionic liquids through Lewis acid-base and cooperative C—H...O hydrogen bonding interaction strengthened by the anion [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50 (95): 15041-15044.
- [11] Qiao K, Hagiwara H, Yokoyama C. Acidic ionic liquid modified silica gel as novel solid catalysts for esterification and nitration reactions [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2006, 246 (1/2): 65-69.
- [12] 张贵宝, 刘晓辉, 李百祥, 等. 1-烯丙基-3-甲基咪唑离子液体单

1.2 超细磷酸二氢铵粉体的制备

称取一定量的磷酸二氢铵原料,以水为溶剂配制磷酸二氢铵水溶液。用移液管移取一定量的乙醇于小玻璃瓶中。在超声状态下,将磷酸二氢铵溶液用注射器注入到无水乙醇中,析出,用纳米粒度分布仪测量溶液中产物粒径。选取较优条件,将超声产物进行离心、收集,尽可能吸干液体,在 60℃ 条件下真空干燥 12 h,得到白色磷酸二氢铵超细粉体。通过扫描电子显微镜观察干燥后磷酸二氢铵固体样品的形貌及大小。用红外光谱、X 射线衍射对原料和产品等进行表征分析。

2 结果与讨论

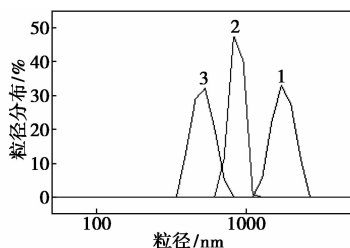
2.1 制备条件对颗粒粒度的影响

2.1.1 超声时间对颗粒粒度的影响

超声时间对生成的磷酸二氢铵颗粒大小和形貌都有影响。控制其他条件不变(溶剂-反溶剂体积比为 2:8,浓度为 0.1 mol/L,超声功率为仪器总功率的 9%),考察超声时间对颗粒大小的影响,如图 1 所示。由图 1 可以看出,超声时间为 2 min 时,颗粒较大,超过 1 μm ,达到 1 784 nm;超声时间为 3 min 时,颗粒粒径减小明显,为 866 nm;超声时间为 4 min 时,颗粒粒径减小到 519 nm。超声 4 min 后溶液温度已达到 60℃,接近乙醇沸点,故采用最长超声时间为 4 min。通过对操作时间的控制,可以有效

体与丙烯腈共聚行为的研究 [J]. *高分子学报*, 2009, 3: 216-221.

- [13] 张媛媛,周康,平郑骅. 以聚乙烯基咪唑为配基的内毒素亲和吸附剂的研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28 (7): 1371-1376.
- [14] 黄凯兵,李钢,刘春艳,等. 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯)高吸油树脂的合成及表征 [J]. *石油化工*, 2006, 35 (9): 841-845.
- [15] 刘兵,史铁钧,郑玉艳. MPS-SiO₂/Ps 核壳型复合粒子的形态与玻璃化转变温度研究 [J]. *应用化工*, 2007, 36 (12): 1171-1175.
- [16] 张叔良. 红外光谱分析与新技术 [M]. 北京:中国医药科技出版社, 1993: 82-85.
- [17] Nandhini K U, Mabel J H, Arabindoo B, *et al.* The influence of phosphotungstic acid acidity on Al-MCM-41 in *t*-butylation of phenol with *t*-butyl alcohol [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2006, 96 (1): 21-28.
- [18] Song K, Guan J, Wu S, *et al.* Alkylation of phenol with tert-butanol catalyzed by mesoporous material with enhanced acidity synthesized from zeolite MCM-22 [J]. *Catalysis Letters*, 2008, 126 (3): 333-340. ■



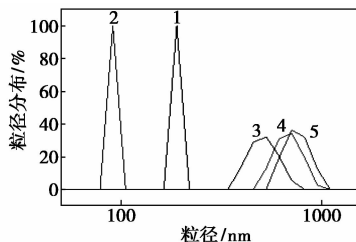
1—超声时间为 2 min; 2—超声时间为 3 min;
3—超声时间为 4 min

图 1 不同超声时间所得磷酸二氢铵颗粒的
粒径分布

地改变产物的粒径尺寸,延长搅拌时间,有利于将尺寸较大的产物晶体颗粒打碎,形成粒度小且均匀的颗粒。故选取的超声时间为 4 min。

2.1.2 溶液初始浓度对颗粒粒度的影响

反溶剂重结晶法制备磷酸二氢铵颗粒是利用磷酸二氢铵水溶液与乙醇混合后,磷酸二氢铵在混合溶液中的饱和溶解度快速降低,形成很大的过饱和度,从而结晶析出的过程^[8]。在控制其他条件不变(溶剂-反溶剂体积比为 2:8,超声时间为 4 min,超声功率为 9%),超声后立即用纳米粒度分布仪考察溶液初始浓度对颗粒大小的影响,如图 2 所示。由图 2 可以看出,溶液初始浓度从 0.05 mol/L 增加到 0.075 mol/L 时,颗粒粒径从 190 nm 减小到 92 nm;当溶液初始浓度从 0.075 mol/L 增加到 0.15 mol/L 时,颗粒粒径不减反增到 500 ~ 800 nm。ADP 初始浓度为 0.05 mol/L 和 0.075 mol/L 时,产量太低,用高速离心机离心后收集不到产物,故 ADP 初始浓度选择 0.1 mol/L。



1—0.05 mol/L; 2—0.075 mol/L; 3—0.10 mol/L;
4—0.125 mol/L; 5—0.15 mol/L

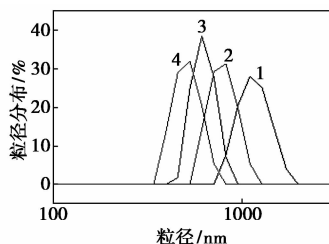
图 2 不同初始浓度所得磷酸二氢铵颗粒的
粒径分布

磷酸二氢铵溶液初始浓度增大可使相同条件下混合溶液中磷酸二氢铵的过饱和度瞬间增大,增加晶核的生长速率,有利于微小颗粒的磷酸二氢铵形成;但是随着溶液初始浓度的增加,结晶后单位溶液中磷酸二氢铵微粒的量迅速增大,使得微粒间相互

碰撞,团聚的机率增大,最终形成的微粒粒径反而增大。

2.1.3 溶剂-反溶剂体积比对颗粒粒度的影响

溶剂-反溶剂比对过饱和度的影响相当显著,所以溶剂-反溶剂比对产物的形态、粒径的影响也非常显著。控制其他条件不变(溶液初始浓度为 0.1 mol/L,超声时间为 4 min,超声功率为仪器总功率的 9%),考察溶剂-反溶剂比对颗粒大小的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,溶剂-反溶剂比为 2:2 时,颗粒大于 1 μm。随着反溶剂量逐渐增大,相同条件下,颗粒逐渐减小;溶剂-反溶剂体积比为 2:8 时,多数微粒粒径已达到 519 nm。



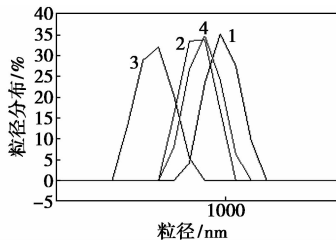
1—2:2; 2—2:4; 3—2:6; 4—2:8

图 3 不同溶剂-反溶剂体积比
所得磷酸二氢铵颗粒的粒径分布

溶剂-反溶剂体积比减小时,磷酸二氢铵原料在混合液中的饱和溶解度降低,过饱和度增加,成核速率大于增长速率。根据 Gibbs-Thomson 方程,晶核的临界半径与体系的过饱和度呈反比,从而导致颗粒粒径降低,并且反溶剂比例的增加使单位体积液体内生成的超细粒子数量减少,颗粒间碰撞、团聚、生长程度降低,也有利于磷酸二氢铵小颗粒的生成。继续增大反溶剂量,乙醇不易回收,成本升高,故溶剂-反溶剂体积比选 2:8。

2.1.4 超声功率对颗粒粒度的影响

控制溶液初始浓度为 0.1 mol/L,超声时间为 4 min,溶剂-反溶剂体积比为 2:8,考察不同超声功率对磷酸二氢铵粒径大小的影响,结果如图 4 所示。



1—3%; 2—6%; 3—9%; 4—12%

图 4 不同超声功率所得磷酸二氢铵颗粒的
粒径分布

由图4可以看出,当超声功率从3%增加到9%时,反溶剂析出结晶粒径从987 nm减小到519 nm;继续增加超声功率至12%,结晶粒径又增大至827 nm。随着超声功率的增大,磷酸二氢铵在混合溶液界面上的不饱和度更均匀,介稳区宽度减小,结晶粒径减小;超声功率继续增大时,溶液流动处于混乱态,不利于形成小粒径结晶。

2.2 优化条件下制得超细粉体及表征

2.2.1 SEM分析

在溶液初始浓度为0.1 mol/L,超声时间为4 min,溶剂-反溶剂体积比为2:8,超声功率为仪器总功率9%的条件下,离心烘干制得样品,用扫描电镜观察产物大小、形貌,结果如图5所示。从图5可以看出,产物粒径在2~3 μm以下,离心干燥后的粒径比离心干燥前大得多,这是由于离心干燥过程中少量水的存在使颗粒出现了团聚长大。

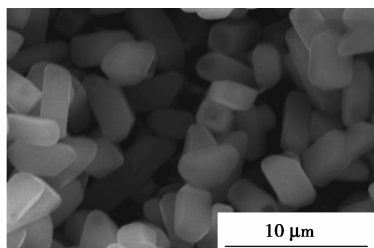
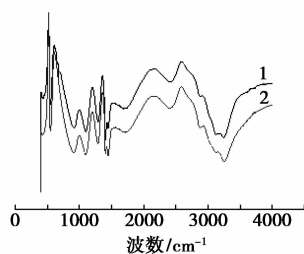


图5 磷酸二氢铵颗粒烘干后的扫描电镜照片

2.2.2 FTIR分析

利用FTIR对所得超细微粒和原料的化学结构进行红外扫描分析,结果如图6所示。由图6可以看出,磷酸二氢铵超细粉体与原料的红外光谱图的吸收峰位置基本一致,由此可判断该方法没有改变磷酸二氢铵的成分、化学结构。



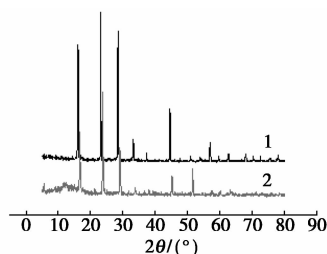
1—磷酸二氢铵原料;2—磷酸二氢铵超细粉体

图6 磷酸二氢铵原料与超细粉体的红外谱图

2.2.3 XRD分析

磷酸二氢铵原料及其超细粉体的X-射线衍射图谱如图7所示。由图7可知,制备得到的粉体仍然具有磷酸二氢铵的特征衍射峰,但峰强变弱,这是由于制得粉体的粒径变小,导致结晶度有一定的减

小,从而峰强减小。



1—磷酸二氢铵原料;2—磷酸二氢铵超细粉体

图7 磷酸二氢铵原料与超细粉体的X射线衍射图谱

3 结论

利用反溶剂超声结晶法制备了磷酸二氢铵超细粉体,并得到最优工艺条件:磷酸二氢铵水溶液初始浓度为0.1 mol/L,超声时间为4 min,溶剂(水)-反溶剂(乙醇)体积比为2:8,超声功率为仪器总功率的9%,在此条件下可制备出粒径在500 nm左右的纳米流体,但离心烘干后磷酸二氢铵固体超细粉体的粒径在2~3 μm。通过红外光谱分析,磷酸二氢铵的成分、化学结构及性质没有改变;X-射线衍射峰强度减小,这是由于粉体粒径减小导致。如何在超声结束的后续离心烘干过程中减少粒径的长大仍在进一步研究。

参考文献

- [1] 朱红亚. 超细化磷酸二氢铵制备新工艺研究[D]. 南京:南京理工大学,2009:7-15.
- [2] Chelliah H K, Lazzarini A K. Comparison of the fire suppression effectiveness of sodium bicarbonate particle and fine-water droplets in non-premixed and premixed flames[C]. Proceedings of Halon Alternatives Technical Working Conference, Albuquerque, NM, USA, 2001:24-26.
- [3] 张巍. 超微磷酸铵盐干粉灭火剂的制备[J]. 消防科学与技术, 2001,(4):39-40.
- [4] 唐聪明,李新利. 磷酸铵盐干粉灭火剂的超微细化及表面处理[J]. 四川化工,2006(4):4-7.
- [5] 邢军,杜志明,陈德胜,等. 超细磷酸二氢铵灭火剂的振动球磨法制备与表面改性[J]. 中北大学学报,2011,32(5):613-618.
- [6] 张晓静,沈志刚,傅宪辉. 超细球形空心磷铵灭火粉的制备与应用[J]. 中国粉体技术,2010,16(2):34-38.
- [7] 黄鑫,刘凌江,周晓猛. 磷酸铵盐亚纳米粉体灭火性能实验研究[J]. 火灾科学,2011,20(4):200-204.
- [8] 谢玉洁,乐园,王洁欣,等. 反溶剂重结晶法制备青蒿素超细粉体[J]. 化工学报,2012,63(5):1607-1614. ■