

# 沉淀转化法制高纯磷酸锌

胡容平, 俞于怀, 吴良, 李开成, 廖欢, 覃中富

(广西化工研究院, 广西南宁 530001)

**摘要:**以工业级硫酸锌、农用碳酸氢铵为原料,采用沉淀转化法制备了高纯磷酸锌。通过正交试验探讨了沉淀剂加料速度、反应温度、搅拌速度、沉淀剂过量系数等不同因素对产品收率和中间产品硫酸根含量的影响,并得到最佳工艺条件。结果表明:该法工艺简单,产品收率达到95%以上,所得产物为四水合磷酸锌,产品易洗涤、纯度高,符合国际标准,具有较好的成本优势和较高的实际生产价值。

**关键词:**磷酸锌;沉淀转化法;高纯度;防锈颜料

中图分类号:TQ132.4+1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)11-0048-04

## Preparation of high purity zinc phosphate by precipitation transformation method

HU Rong-ping, YU Yu-huai, WU Liang, LI Kai-cheng, LIAO Huan, QIN Zhong-fu

(Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning 530001, China)

**Abstract:** High purity zinc phosphate is prepared by precipitation transformation method using zinc sulfate and ammonium bicarbonate as raw materials. Different influencing factors on the reaction yield and content of sulfate ion of the intermediate product, such as precipitant feeding speed, reaction temperature, stirring speed and the excess coefficient of precipitant, are discussed through orthogonal tests and the optimal reaction conditions are obtained. The results show that the process is simple, the yield of product is more than 95%, the product which is proved to be zinc phosphate tetrahydrate is easy to wash, exhibits high purity and meets the standard ISO 6745. The process has good cost advantage and high actual productive value.

**Key words:** zinc phosphate; precipitation transformation method; high purity; anticorrosive pigment

磷酸锌作为目前市场上用量最大的涂料用防锈颜料之一,其生产工艺较为成熟。国内目前生产磷酸锌的工艺主要有2种,一种是以磷酸和氧化锌为原料的直接法。该法生产工艺较为简单,原料易得,目前国内厂家多采用该法生产普通磷酸锌。但该法主要存在以下问题:其一,生产氧化锌过程较难控制重金属的含量,因此对于原料氧化锌的品质要求苛刻;其二,由于反应是固-液反应,生成的磷酸锌易在未反应的氧化锌表面发生包裹现象,氧化锌的转化率低;其三,采用的主要原料磷酸和氧化锌市场价格较高且波动大,产品的生产成本高且受原料价格影响大,竞争力低。另一种是以可溶性锌盐(如氯化锌、硝酸锌、硫酸锌等)和可溶性磷酸盐(如钾、钠、铵的磷酸盐或磷酸氢盐)为原料的间接法。该法生产过程中产生大量的水溶性盐,产品洗涤困难,导致水溶性物质过高,产品质量不容易控制。因此,如何生产低成本、高纯度磷酸锌一直是国内相关科研人员研究的重点。李艳华<sup>[1]</sup>、陈樑<sup>[2]</sup>、袁爱群<sup>[3]</sup>、唐波<sup>[4]</sup>、薛福连<sup>[5]</sup>等均采用价格便宜的低品位氧化

锌(ZnO质量分数65%~95%)为原料,用某种溶剂,如氨-碳铵混合溶液,将氧化锌提取、净化,转化为可溶性的锌盐溶液再与磷酸反应制磷酸锌。该工艺对生产设备和操作要求较高,且溶剂回收和再利用是工艺难点。笔者通过沉淀转化法,以工业级硫酸锌、农用碳酸氢铵(简称碳铵)为原料,经复分解反应制得中间产物碱式碳酸锌沉淀,分离净化后再与磷酸反应生成磷酸锌。该工艺简单,产品易洗涤、纯度高,具有较高的推广价值。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

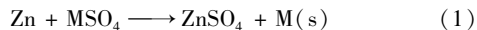
磷酸,工业品,质量分数85%;七水硫酸锌,工业品,质量分数98%;碳酸氢铵,农业用,质量分数98%;锌粉,工业品,质量分数94%。

### 1.2 实验原理

#### 1.2.1 净化原理

工业级的硫酸锌杂质多,不能直接用于合成磷酸锌。其中的可溶性重金属(如铅、镉等)可利用锌

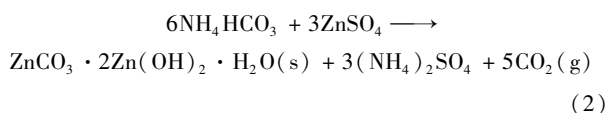
的化学活性,在加热搅拌下,经置换反应除去。置换反应式如式(1)。



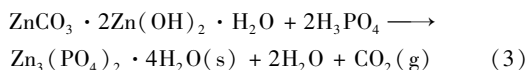
式(1)中:M指重金属铅、镉等。

### 1.2.2 反应原理

硫酸锌与碳铵在水溶液中发生复分解反应<sup>[6]</sup>,反应方程式如式(2)。



上步生成的碱式碳酸锌沉淀与磷酸反应生成更难溶的磷酸锌沉淀,经洗涤、过滤、干燥即得产品。反应方程式如式(3)。



### 1.3 分析与测试

Zn含量用EDTA滴定法分析;PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>含量用磷钼酸喹啉沉淀重量法分析;SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量用ICS-90型离子色谱分析;重金属铅、镉用ICP-AES法测定;产物用D/Max 2500V型X射线衍射仪(XRD)进行物相分析,用NICOLET380FT-IR型红外光谱仪进行化学组分分析。

### 1.4 实验方法

将工业级硫酸锌配成一定浓度的溶液,加入占硫酸锌质量约1%~2%的锌粉,加热搅拌约1h后过滤。将一定浓度的碳铵溶液,以一定的速率加入精制过的硫酸锌溶液,保持在一定温度下反应,当无气泡产生时第1步反应结束。将制得的碱式碳酸锌沉淀过滤、洗涤,加水调成悬浮液,加热至一定温度,搅拌,滴加磷酸,反应再次产生CO<sub>2</sub>气体。当pH达到5时第2步反应结束,保温1h后将制得的磷酸锌沉淀过滤、洗涤、120℃下干燥、粉碎得到高纯磷酸锌产品。流程如图1所示。

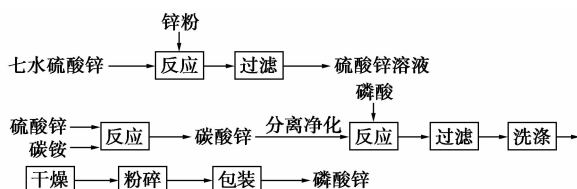


图1 高纯磷酸锌制备工艺流程

### 1.5 正交试验表设计

从工艺流程可看到,中间产物碱式碳酸锌的收率将直接影响最终产物磷酸锌的收率,而碳酸锌所含的水溶性盐(硫酸铵)是否容易洗去也是本工艺考察的重要指标。第1步沉淀反应的实验设计将以

碱式碳酸锌的收率及其硫酸根含量为考察指标。选用L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交方案,研究了碳铵过量系数(A)、搅拌速度(B)、碳铵加料速度(C)和反应温度(D)4个因素的影响,每个因素3个水平设计试验方案,以确定该步的最佳工艺,试验的因素与水平如表1所示。

表1 第1步反应因素水平表

水平	因素			
	A <sup>①</sup> /%	B/r·min <sup>-1</sup>	C/mL·min <sup>-1</sup>	D/℃
1	110	200	5	50
2	120	300	8	60
3	130	400	12	70

注:①表示比理论用量过量的质量百分比。

第2步沉淀反应的实验设计以磷酸锌的收率为考察指标。选用L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交方案,研究了磷酸过量系数(H)、搅拌速度(L)、磷酸加料速度(M)和反应温度(N)4个因素的影响,每个因素3个水平设计试验方案,试验的因素与水平如表2所示。

表2 第2步反应因素水平表

水平	因素			
	H <sup>①</sup> /%	L/r·min <sup>-1</sup>	M/mL·min <sup>-1</sup>	N/℃
1	110	400	3	70
2	120	500	6	80
3	130	600	9	90

注:①表示比理论用量过量的质量百分比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应物配比和浓度的选择

反应物的配比是按目标产物成分的摩尔比来计算的。浓度太高,反应速度快,水溶性盐易被包裹在沉淀中,洗涤困难,影响产物质量;浓度太低,反应的产率低且水处理量大。经实验确定,硫酸锌浓度在2.0~2.5 mol/L为宜,碳铵浓度在2.5~3.0 mol/L为宜。

### 2.2 正交试验结果与讨论

根据表1、表2进行正交试验,结果分别见表3、表4。采用直观分析即极差分析法对实验结果进行分析。

由表3中的极差R<sub>i</sub>值可知,各因素对碳酸锌收率、硫酸根含量影响的显著性由大到小依次为:碳铵加料速度(C) > 搅拌速度(B) > 反应温度(D) > 碳铵过量系数(A),其中,碳铵加料速度和搅拌速度对这2项指标的影响都很大,而反应温度和碳铵过量系数对碳酸锌中硫酸根含量的影响都很小。因此,综合考虑,第1步反应的最佳工艺为C<sub>1</sub>B<sub>2</sub>D<sub>1</sub>A<sub>2</sub>,即

碳铵加料速度 5 mL/min, 搅拌速度 300 r/min, 反应温度 50℃, 碳铵过量系数 120%。

表 3 第 1 步反应正交实验方案和结果

实验号	A	B	C	D	碳酸锌收率/%	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 质量分数/% <sup>①</sup>
1	1	1	1	1	97.63	0.23
2	1	2	2	2	92.42	0.28
3	1	3	3	3	80.32	0.69
4	2	1	2	3	88.30	0.40
5	2	2	3	1	90.07	0.55
6	2	3	1	2	94.1	0.29
7	3	1	3	2	85.66	0.62
8	3	2	1	3	95.58	0.18
9	3	3	2	1	86.76	0.47
K <sub>1</sub> (收率)/%	90.123	90.530	95.770	91.487		
K <sub>2</sub> (收率)/%	90.823	92.690	89.160	90.727		
K <sub>3</sub> (收率)/%	89.333	87.060	85.350	88.067		
极差 R <sub>1</sub>	1.49	5.63	10.42	3.42		
K <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> )/%	0.400	0.417	0.233	0.417		
K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )/%	0.413	0.337	0.383	0.397		
K <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )/%	0.423	0.483	0.620	0.423		
极差 R <sub>2</sub>	0.023	0.146	0.387	0.026		

注:①SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 质量分数为洗涤 2 次后的含量。

表 4 第 2 步反应正交实验方案和结果

实验号	H	L	M	N	磷酸锌收率/%
1	1	1	1	1	91.10
2	1	2	2	2	94.45
3	1	3	3	3	95.84
4	2	1	2	3	96.40
5	2	2	3	1	90.61
6	2	3	1	2	95.14
7	3	1	3	2	92.69
8	3	2	1	3	97.55
9	3	3	2	1	91.81
K <sub>1</sub>	93.797	93.397	94.597	91.173	
K <sub>2</sub>	94.050	94.203	94.220	94.093	
K <sub>3</sub>	94.017	94.263	93.047	96.597	
极差 R <sub>3</sub>	0.253	0.866	1.550	5.424	

由表 4 中的极差 R<sub>3</sub> 值可知, 各因素对磷酸锌收率影响的显著性由大到小依次为: 反应温度(N) > 磷酸加料速度(M) > 搅拌速度(L) > 磷酸过量系数(H), 反应温度和磷酸加料速度对磷酸锌收率影响很大。因此, 第 2 步反应的最佳工艺为 N<sub>3</sub>M<sub>1</sub>L<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, 即反应温度 90℃, 磷酸加料速度 3 mL/min, 搅拌速度 600 r/min, 磷酸过量系数 120%。

## 2.3 沉淀剂加料速度的影响

由表 3 和表 4 的结果可看出, 沉淀剂加料速度对产品收率和硫酸根含量的影响都很大。第 1 步反应中, 在反应物浓度一定的条件下, 碳铵滴速越快, 沉淀瞬间沉淀物质的总浓度越高, 溶液的相对过饱和度越大, 成核速度大, 容易生成颗粒细小的沉淀, 产物不易过滤、洗涤, 损失大, 所以碳酸锌收率及硫酸根含量都低。第 2 步反应因反应物浓度都较高, 反应剧烈, 磷酸滴速过快时, 反应瞬间释放大量的二氧化碳气体, 极易冒槽, 降低产品收率。因此两步反应中沉淀剂都以慢加为宜。

## 2.4 反应温度的影响

第 1 步反应中, 温度过高, 碳铵分解速度加快, 损耗大, 产物收率低, 因此反应宜在较低温度 50℃ 下进行。第 2 步反应中, 反应温度对产品收率具有显著影响。这是因为磷酸锌溶解度随温度的升高而减小<sup>[5]</sup>。高温下, 一方面有利于促进二氧化碳气体的排出, 提高反应速度, 另一方面有利于降低磷酸锌的溶解度, 提高产品收率, 降低杂质含量。因此该步反应宜在 90℃ 下进行。

## 2.5 搅拌速度的影响

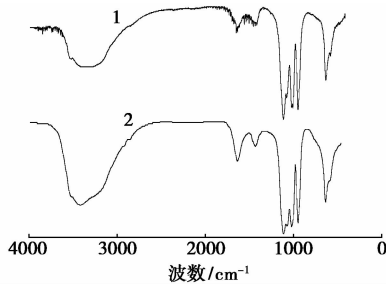
由表 3 结果可知, 搅拌速度对沉淀的过滤洗涤性能有显著影响。搅拌速度过快, 搅拌的剪切作用过强, 容易生成凝乳状沉淀, 不易过滤洗涤; 搅拌速度过慢, 反应进程慢, 易生成大颗粒沉淀, 吸附或包裹的杂质离子多, 洗涤难度加大。经实验确定, 第 1 步反应的搅拌速度以 300 r/min 为宜。第 2 步反应中, 为促进传热和传质, 保证生成的磷酸锌在液相中悬浮以形成大小均匀的沉淀粒子, 反应须在高速搅拌下进行, 以 600 r/min 为宜。

## 2.6 沉淀剂过量系数的影响

对于沉淀反应来说, 要使沉淀趋于完全, 根据同离子效应, 必须添加过量的沉淀剂。但沉淀剂用量不宜过多, 否则会因盐效应增加而促使沉淀溶解, 降低产品收率。因此碳铵和磷酸的过量系数以 120% 为宜。

## 2.7 红外光谱分析

本工艺所制磷酸锌的红外图谱与磷酸锌标准谱图一致(图 2)。由图 2 看到, 3 600 ~ 3 200 cm<sup>-1</sup> 的宽吸收带为 O—H 的伸缩振动吸收峰, 在 1 650 cm<sup>-1</sup> 附近处, 该峰为水分子的 H—O—H 弯曲振动吸收峰, 表明产品含有结晶水。950 ~ 1 200 cm<sup>-1</sup> 为磷氧四面体的非对称伸缩振动吸收峰。



1—本工艺所制磷酸锌的红外谱图;2—磷酸锌标准谱图

图2 产品红外光谱图

2.8 XRD 分析

图3是产物的XRD谱图。经计算机检索,产物的特征峰值和相对强度与JCPDS卡片号为33-1474的 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 标准图谱相一致,因此可确定所得产物就是四水合磷酸锌。

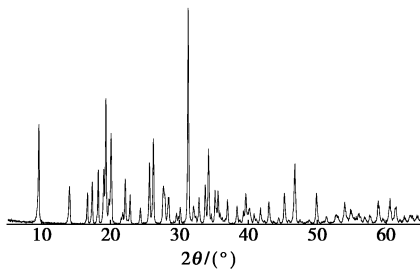


图3 产物XRD谱图

2.9 重复性实验

根据实验所得最佳工艺条件,即第1步反应碳铵加料速度5 mL/min,搅拌速度300 r/min,反应温度50℃,碳铵过量系数120%,第2步反应磷酸加料速度3 mL/min,搅拌速度600 r/min,反应温度90℃,磷酸过量系数120%,进行3次重复性实验,结果见表5。由表5可看出,本工艺的重复性良好,中间产物与产品收率平均在95%以上,硫酸根质量分数均小于0.05%。

表5 最佳工艺重复性实验结果

实验号	碳酸锌收率/%	碳酸锌中SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 质量分数/%	磷酸锌收率/%	磷酸锌中SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 质量分数/%
1	97.75	0.15	97.68	0.05
2	97.89	0.13	98.35	0.03
3	98.05	0.12	97.90	0.03
平均	97.90	0.13	97.98	0.04

2.10 产品主要指标比较

将本工艺所制产品与涂料用颜料磷酸锌的国际标准ISO6745比较,结果见表6。

表6 产品主要指标比较结果

指标名称	ISO6475	本法
Zn的质量分数/%	50.5~52.0	50.52
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 的质量分数/%	47.0~49.0	48.31
600℃灼失量/%	8.5~13.0	10.9
水溶性Cl <sup>-</sup> 的质量分数/%	≤0.025	<0.01
水溶性SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 的质量分数/%	≤0.05	0.04
pH	6.0~8.0	6.9
Pb的质量分数/10 <sup>-6</sup>	≤10	8
Cd的质量分数/10 <sup>-6</sup>	≤10	3

2.11 原料成本比较

将本工艺所制产品与利用直接法所制产品相比较,单位产品所需原料成本见表7。

表7 单位产品原料成本比较

项目	直接法			本法		
	单价/元	消耗/t	金额/元	单价/元	消耗/t	金额/元
85%磷酸	4000	0.55	2200	4000	0.55	2200
99.7%氧化锌	18000	0.60	10800			
七水硫酸锌				4000	2.15	8600
农用碳铵				500	1.1	550
锌粉				25000	0.002	50
总计			13000			11400

3 结语

本工艺以工业级硫酸锌、农用碳铵为原料,采用沉淀转化法制备了高纯磷酸锌。最佳工艺条件是:硫酸锌浓度在2.0~2.5 mol/L,碳铵浓度在2.5~3.0 mol/L;第1步沉淀反应碳铵加料速度5 mL/min,搅拌速度300 r/min,反应温度50℃,碳铵过量系数120%;第2步沉淀反应磷酸加料速度3 mL/min,搅拌速度600 r/min,反应温度90℃,磷酸过量系数120%。该法工艺简单,产品收率达到95%以上,所得产物为四水合磷酸锌,产品易洗涤、纯度高,符合国际标准,具有较好的成本优势和较高的实际生产价值。

参考文献

[1] 李艳华,钟英. 磷酸锌生产工艺研探[J]. 云南化工,1994(2): 51-52.  
 [2] 陈樑,陈云华,赵宾,等. 低纯度氧化锌制备磷酸锌研究[J]. 云南化工,2001(3):9-12.  
 [3] 袁爱群,马少妹,周泽广. 磷酸锌防锈颜料低成本工艺的探索[J]. 中国涂料,2002(6):42-44.  
 [4] 唐波. 高品质磷酸锌的研制[J]. 贵州化工,2004(6):22-24.  
 [5] 薛福连. 磷酸锌生产工艺研探[J]. 硫磷设计与粉体工程,2006(3):20-21.  
 [6] 张保平,张金龙,唐谟堂,等. 碳化法制备碱式碳酸锌过程的热力学分析及其产物表征[J]. 湿法冶金,2005(4):199-202. ■