

# 三聚氰胺复盐结晶法净化湿法磷酸萃余酸制磷酸氢二钠的研究

吴惠芳,周骏宏\*,方进

(黔南民族师范学院磷化工实验室,贵州都匀558000)

**摘要:**湿法磷酸虽然在生产成本上比热法磷酸具有优势,但初级产品一般品质较低,须采取适当的净化措施才能保证质量与热法媲美。笔者以湿法磷酸净化后产生的萃余酸为研究对象,以三聚氰胺为净化剂,利用复盐沉淀法进行净化制备磷酸二氢钠,净化后得到的磷酸二氢钠、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 质量分数达到99%,杂质中铝质量分数为0.0022%,钙质量分数为0.005%,镁质量分数为0.13%,铁质量分数为0.01%。

**关键词:**湿法磷酸;三聚氰胺;萃余酸;磷酸氢二钠

中图分类号:TQ12

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)06-0081-02

## Melamine salt crystallization process for purifying wet-process phosphoric acid raffinate to prepare disodium hydrogen phosphate

WU Hui-fang, ZHOU Jun-hong, FANG Jin

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal College for Nationalities, Duyun 558000, China)

**Abstract:** Although the wet-process phosphoric acid has more prominent advantages than phosphoric acid by specific heat method in terms of production cost, its quality is poor. Some purification measures should be taken to guarantee that the quality can be compared favorably with heat method. In this study, the residual acid produced from phosphoric acid by wet process is purified with melamine as cleaning agent to prepare disodium hydrogen phosphate by double salt precipitation method. The mass fraction of disodium hydrogen phosphate and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  obtained through purification are over 99%. The mass fractions of aluminium, calcium, magnesium and iron of impurities are only 0.0022%, 0.005%, 0.13% and 0.01%, respectively.

**Key words:** wet phosphoric acid; melamine; raffinate; disodium hydrogen phosphate

磷酸氢二钠可以用来制作柠檬酸、软水剂、织物增重剂、防火剂,并用于釉药、焊药、医药、颜料、食品工业,制取其他磷酸盐用作工业水质处理剂、印染洗涤剂、品质改良剂、中和剂、抗生素培养剂、生化处理剂、食品品质改良剂。作为一种重要的无机化工原料,对改善产品质量特别是食品行业发挥着非常重要的作用。食品添加剂磷酸氢二钠是目前全世界应用最广泛的食品品质改良剂之一,广泛应用于加工型食品各个领域,对于食品品质改良起着重要作用。当以湿法磷酸为原料制备食品添加剂磷酸氢二钠盐时,湿法磷酸相对于热法磷酸的生产成本较低,相应地,采用湿法磷酸为原料生产磷酸氢二钠的原料成本就很低。但是湿法磷酸具有较多、较高的杂质,一般只能用来生产肥料级的产品,磷酸氢二钠的纯度直接影响到其应用范围和使用价值。磷酸钠盐的纯度与湿法磷酸的净化程度密切相关,必须采取净化除杂后才能用来制备高品质

的磷酸氢二钠。

## 1 实验部分

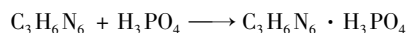
### 1.1 实验仪器及试剂

仪器:数显恒温加热磁力搅拌器、电热恒温鼓风干燥箱、电子天平、砂芯漏斗、烧杯等。

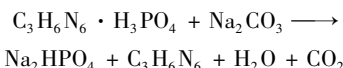
试剂:湿法磷酸(44.2%),主要成分是五氧化二磷,并含有有镁、铁、铝、硅、氟等杂质;三聚氰胺、碳酸钠、硝酸、喹钼柠酮等。

### 1.2 实验原理

三聚氰胺与湿法磷酸主要发生下列化学反应:



磷酸三聚氰胺与碳酸钠发生下列反应:



### 1.3 工艺流程

工艺流程如图1所示。

收稿日期:2014-10-29

基金项目:2014年贵州省大学生创新训练计划(201410670005)

作者简介:吴惠芳(1993-),女,本科,研究方向为磷化工,1142107333@qq.com;周骏宏(1970-),男,本科,教授,通讯联系人,0854-8737008, zuhzj@aliyun.com。

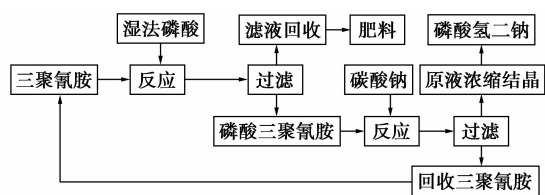


图 1 复盐结晶净化法净化萃余酸制磷酸氢二钠流程

## 1.4 实验步骤

### 1.4.1 反应条件的确定

经过实践及查阅文献确定实验的反应条件,其中制磷酸三聚氰胺的反应条件为:三聚氰胺与湿法磷酸的物质的量比例为 1:1.05,溶解三聚氰胺加入的蒸馏水为 600 mL,反应温度为 95℃,反应时间为 1 h,冷却后抽滤。制磷酸氢二钠的反应条件为:溶解磷酸三聚氰胺加入的蒸馏水为 300 mL,反应温度为 55℃,反应时间为 30 min,反应终点 pH = 8.8,趁热抽滤。

### 1.4.2 磷酸三聚氰胺复盐的制取

通过结晶净化法净化湿法磷酸,称取湿法磷酸 69.8 g(44.2%)和三聚氰胺 52.2 g。向三聚氰胺中加入 600 mL 蒸馏水,加热到 95℃时缓慢加入湿法磷酸,保持温度在 95℃反应 1 h,生成难溶的磷酸三聚氰胺复盐和含各种杂质的溶液。待冷却至室温后进行抽滤,滤饼磷酸三聚氰胺复盐用于后续制磷酸氢二钠,滤液则可回收用于生产肥料。

### 1.4.3 磷酸氢二钠的制取

向磷酸三聚氰胺复盐中加入 300 mL 蒸馏水后放入 55℃的恒温水浴锅中加热,达到恒温时缓慢加入碳酸钠,同时测量 pH,当 pH 达到 8.8 左右时停止加入碳酸钠,再恒温反应 30 min 后,即得磷酸氢二钠溶液和不溶的三聚氰胺,趁热过滤分离,并用水冲洗滤饼,将磷酸氢二钠溶液和冲洗滤饼的洗液合并即得磷酸氢二钠原液,三聚氰胺经回收处理后循环使用。

### 1.4.4 蒸发结晶

在蒸发结晶时,先将磷酸氢二钠原液进行缓慢加热,待浓缩液液面出现晶膜时停止加热,慢慢冷却结晶,分离晶体即得磷酸氢二钠产品。

### 1.4.5 五氧化二磷质量分数的测定

准确称取制得的磷酸氢二钠 0.050 0 g 左右,放入烧杯中。加入 100 mL 蒸馏水盖上玻片,用电热板加热至沸腾后加入 5~10 mL 硝酸,继续加热至沸 3 min 左右后加入喹钼柠酮到不再有沉淀产生后小

火使其微沸 1 min 左右,用少量水冲洗表面皿和杯壁。取下烧杯,冷却至室温,静置沉淀。用预先干燥至恒量的玻璃坩锅抽滤,先将上层清液滤完,然后以倾泻法洗涤沉淀 1~2 次,将沉淀全部转入至玻璃坩锅中,再用水洗涤 5~6 次。

将玻璃坩锅置于(180±2)℃烘箱内干燥至恒重(60 min 左右),置于干燥器中冷却 30 min,称重并计算:

$$\rho = [0.03207 \times (m - m_0) / M] \times 100\%$$

式中: $m_0$  为坩锅的质量,g; $m$  为磷钼酸喹啉沉淀和坩锅的质量,g; $M$  为式样的质量,g。

## 2 实验结果

### 2.1 净化过程磷的收率

五氧化二磷的收率如表 1 所示。

表 1 五氧化二磷的测定及收率

	原料	滤渣	滤液	磷酸二氢钠
消耗量或产量/g	68.9	60.8	310.1	86.4
测得的 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 质量分数/%	44.20	9.87	2.09	20.51
折算的 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 质量/g	30.85	6.00	6.48	17.72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 的收率/%	100	19.45	21.00	57.44

制得的产品磷酸二氢钠的一次磷收率为 57.44%,但因为滤液可以循环使用,滤渣三聚氰胺也可循环使用,所以,最终的磷收率要高于此值很多。

### 2.2 产品磷酸二氢钠的组成

磷酸二氢钠及主要杂质情况如表 2 所示。

表 2 磷酸二氢钠及主要杂质测定结果

项目	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	Fe	Al	Cr
质量分数/%	99.00	0.001	0.0022	0.0001
项目	Ca	K	Pb	Mg
质量分数/%	0.005	0.004	<1	0.13

### 2.3 X 射线粉末衍射分析

所得样品的 X 射线粉末衍射图如图 2 所示。由图 2 可知,样品为磷酸二氢钠 12 水合物。

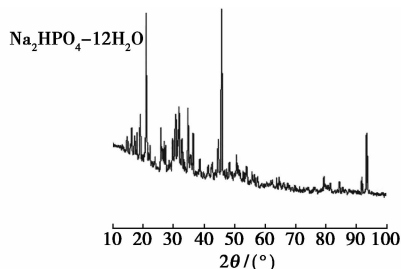


图 2 X 射线粉末衍射图谱

析纯。

### 1.1.2 仪器

pHS-3C 精密 pH 计; H50 磁力转子搅拌机; DK-S26 型电热恒温六孔水浴锅加热装置; SHZ-D (Ⅲ) 循环水式真空抽滤装置; 101-2-S 型电热恒温鼓风干燥箱; ACO-9610 超静音可调式气泵; XRD-7000 S/L 型 X 射线衍射仪; ZEISS Ultra 55 场发射扫描电子显微镜 (SEM)。

### 1.2 制备工艺流程

具体工艺流程如图 1 所示。

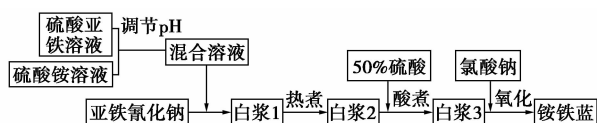


图 1 铵铁蓝制备工艺流程

将一定浓度的硫酸亚铁溶液和硫酸铵溶液各 150 mL 混合, 用 0.1 mol/L 稀硫酸调节 pH, 并加入到搅拌中的亚铁氰化钠溶液中, 控制反应温度。反应 10 min 后制得白浆  $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot (\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 再将白浆在 90℃ 水浴中热煮 1 h, 随后加入 50% 硫酸调节白浆相对酸度 (反应式所需酸量的倍数, 如相对酸度为 3, 表示加入的酸量是反应式所需酸量的 3 倍) 至 3。沸水浴 2 h 后, 调节温度到 60℃, 加入 0.1 mol/L 的氯酸钠进行氧化反应 1 h 后, 得到铵铁蓝。然后将所得铵铁蓝沉淀进行抽滤、洗涤、干燥和研磨后, 即得到铵铁蓝粉末。

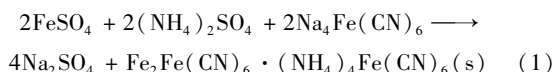
### 1.3 分析检测与表征

采用纳氏试剂分光光度法测定  $\text{NH}_4^+$  质量分数。由于该方法测定的样品为溶液, 故先用适量 NaOH 溶液将粉末铵铁蓝溶解。采用 X 射线衍射仪、电镜 (SEM) 对铵铁蓝进行分析。

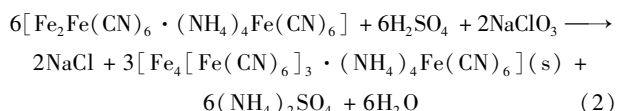
## 2 结果与讨论

### 2.1 铵铁蓝制备原理

采用硫酸亚铁、硫酸铵和亚铁氰化钠为原料制备铵铁蓝时, 其反应过程包括 2 个步骤: 首先是  $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot (\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  白浆的制备:



然后再将白浆  $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot (\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  中的 2 个  $\text{Fe}^{2+}$  氧化, 制得铵铁蓝:



铵铁蓝的外观色质与其中  $\text{NH}_4^+$  的质量分数有关,  $\text{NH}_4^+$  质量分数越高, 铵铁蓝色泽越鲜艳。而产品中  $\text{NH}_4^+$  质量分数的高低与制备过程中的反应物浓度和工艺条件有关。故为了得到较高  $\text{NH}_4^+$  质量分数的铵铁蓝产品, 需要对制备条件进行控制。

### 2.2 工艺条件对铵铁蓝 $\text{NH}_4^+$ 质量分数的影响

根据制备铵铁蓝的反应原理, 在亚铁氰化钠浓度不变的条件下, 体系中硫酸亚铁和硫酸铵浓度对铵铁蓝中的  $\text{NH}_4^+$  质量分数产生影响。

#### 2.2.1 硫酸亚铁浓度对 $\text{NH}_4^+$ 质量分数的影响

为考察体系中硫酸亚铁浓度变化对产品中  $\text{NH}_4^+$  质量分数的影响, 固定亚铁氰化钠浓度、硫酸铵浓度和反应温度等工艺条件, 调节反应液中硫酸亚铁浓度分别为 0.2、0.23、0.25、0.27、0.29 mol/L, 此时硫酸亚铁浓度与  $\text{NH}_4^+$  质量分数之间的关系如图 2 所示。

由图 2 可知, 当硫酸亚铁浓度在 0.2~0.29 mol/L

(上接第 82 页)

## 3 结论

(1) 利用净化剂三聚氰胺苯甲酸中的磷酸组分形成复盐沉淀而与其他杂质组分有效分离, 净化效果非常好, 特别适用于苯甲酸这种杂质多、杂质质量分数高的酸性成分的净化。

(2) 该方法将苯甲酸的净化过程与纯净磷酸氢二钠的生产结合为一体。过程简单, 反应条件温和, 能耗低, 结果理想, 实验路线在实际工业生产中具有很高的可行性和经济价值。

## 参考文献

- [1] 尤彩霞, 杨政发, 王贵珍, 等. 溶剂萃取法净化苯甲酸制磷酸二氢钾[J]. 无机盐工业, 2014, 46(1): 56-58.
- [2] 钟雪莲, 尤彩霞, 李富兰, 等. 苯甲酸净化制三聚磷酸钠研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(3): 28-30.
- [3] 汤德元, 杨三可, 王邵东, 等. 一种苯甲酸的净化方法: 中国, 2009101026942[P]. 2010-05-19.
- [4] 徐春. 净化湿法磷酸的苯甲酸用于 DAP 生产[J]. 磷肥与复肥, 2010, 25(3): 37-39.
- [5] 杜怀明, 罗容珍, 刘兴勇, 等. 溶剂沉淀法净化苯甲酸工艺研究[J]. 磷肥与复肥, 2011, 26(4): 17-19.
- [6] 路超, 张伟, 刘杰, 等. 氧化-沉淀法净化湿法磷酸的研究[J]. 无机盐工业, 2011, 43(9): 49-51. ■