

## 摘要

本文研究了以亚磷酸钙工业废渣为原料制取亚磷酸的工艺条件。实验结果表明，制取亚磷酸的最佳工艺条件为：在 1500 mL 去离子水中加入亚磷酸钙工业废渣 500.0g、碳酸钠 350.0g、反应温度 80℃、反应时间 8 h；向亚磷酸钠溶液中加入 163.3 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 得到亚磷酸粗产品，加入 300 ml 无水乙酸萃取亚磷酸粗产品，在减压蒸馏温度为 100℃、减压蒸馏真空度为 0.08 MPa、蒸馏时间为 2 h 的条件下富集蒸馏亚磷酸，得到 115.6g 亚磷酸产品。亚磷酸产率为 84.6%，产品纯度达到 HG/T2520-93 《工业亚磷酸标准》中工业级标准。

次磷酸钠废渣的资源化处理和利用，不仅填补了国内次磷酸钠的废渣的处理研究的空白，而且对于工业化设国产具有开创性的意义。亚磷酸钙工业废渣可以变废为宝，节约资源，有显著的环境效益、经济效益和社会效益。

关键词： 亚磷酸钙；次磷酸钠；亚磷酸；碳酸钙；废渣；综合利用

## Abstract

This paper relates to a process for recovering phosphorous acid from phosphite calcium residue as raw materials. The results were showed as follows: the optimal conditions for producing phosphorous acid was that sodium phosphite were obtained by the reaction of 500.0g phosphite calcium industrial residue with 350.0g the solution of sodium carbonate at 80°C in 1500ml deionized water for 8 hours. 163.3g sulfuric acid was added to the solution of sodium phosphate, The crude production of phosphorous acid was prepared. The production was extracted with 300ml acetic acid, Phosphorous acid was evaporated in vacuum with 0.08MPa at 100°C for 2 hours, and get 115.6g production. The yield of product was 84.6%. The purity of product was employed by the industrial standard of HG/T2520-93 " standards of industrial phosphorous acid "

The recycling and comprehensive utilization of solid waste of the sodium hypophosphite, not only filled up a blank of solid waste research, but also had the found meaning to industrialization produce. The craft can change solid waste for the treasure. It has very broadly applied foreground and high commercial value.

**Key words:** phosphite calcium; sodium hypophosphite; phosphorous acid; calcium carbonate; waste residue; integrated utilization

# 第一章 概述

## 第一节 次磷酸钠的研究现状

### 1.1.1 次磷酸钠的发展

次磷酸钠，俗称次亚磷酸钠，无色单斜晶系结晶或有珍珠光泽的晶体或白色结晶粉末，由水溶液制备得到的次磷酸钠的晶体为一水合物 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )，易潮解，在水、酒精和乙酸中溶解度很大，不溶于乙醚。干燥的状态下化学性质稳定，加热超过  $200^\circ\text{C}$  即分解。由于次磷酸钠的还原性非常强，在有机合成工业、化学镀、电镀的领域使用较多。很多专家也深入研究了次磷酸钠的工业生产，其相关衍生物的种类与数量也与日俱增，这些方面让次磷酸钠在磷化工行业中占有重要的地位。

早在 18 世纪初期，P. L. Dulong 根据之前提出的以黄磷与碱金属和碱土金属氢氧化物制取次磷酸钠的基础方法，利用水解碱土金属磷化物的方法首次制得次磷酸盐。但是由于次磷酸盐的合成比较困难，同时次磷酸钠市场狭窄，在此后相当长的时间内，一直未能实现大规模生产<sup>[1]</sup>。自 20 世纪 40 年代起，世界上许多国家继美国之后相继将次磷酸钠应用于化学镀镍的方法中，在 20 世纪 80 年代，化学镀镍的平均年增长率为 15%。表面处理领域在近近年来仍然以稳定的增长率发展，继而促使化学镀镍的工业生产规模的扩大，应用范围的扩宽，从而推动了以次磷酸钠为代表的次磷酸盐工业的发展，次磷酸盐的需求量也大大增加了，次磷酸钠的需求量在国际市场上以每年 10%~15% 的速度递增<sup>[2-3]</sup>。同时，次磷酸钠的工业生产工艺也随之出现较大的发展，主要改进集中在减少原料的损耗、降低生产成本、缩短反应时间、提高产品的产率和纯度、副产品的再循环利用以及采用智能电子控制方面。

在上个世纪末，国外的次磷酸钠的生产能力约为 3 万吨，次磷酸钠的生产厂家主要集中在北美、欧洲、东亚等几个国家。北美以美国的 HUKU 公司为代表，规模最大，年产量约为 5000 吨，STUFF 公司年产量约为 4000 吨，欧洲以德国的 Piesteritz 公司为首，年产量约为 3000 吨，东亚的日本的大道制药株式会社年产量约为 2000 吨。中国的次磷酸钠的发展也非常迅速，次磷酸钠的生产厂家很多，以张家港市化工厂为代表，已有几十年历史，产品畅销国内外<sup>[4]</sup>。

上个世纪末期,次磷酸钠的应用领域的不断扩大,使得化学镀工业发展迅速,次磷酸钠的需求不断增加,产品供不应求。国内的厂家由于国外的生产厂家各个方面的约束,扩大生产能力受到限制,迎来了难得发展的机遇<sup>[5]</sup>。随着次磷酸钠的应用领域不断扩大、生产能力也日益提高,次磷酸钠工业生产中产生大量亚磷酸钙工业废渣,每生产 1t 次磷酸钠可产生 1t 亚磷酸钙工业废渣。目前,我国次磷酸钠年产量约占全世界总产量的 70%,达数十万吨,与此同时产生的亚磷酸钙工业废渣对环境的危害越来越大。因此,亚磷酸钙工业废渣的处理成为当今我国低碳经济发展亟待解决的问题之一。

### 1.1.2 次磷酸钠的主要用途

在化学镀研究中,次磷酸钠既可以作为镀盐的主盐,又是反应的还原剂,每升镀液中添加的次磷酸钠的量与硫酸盐的量相当,并且使用次磷酸钠作为还原剂的镀层表面要比用甲醛作为还原剂而获得的镀层更光滑,而且次磷酸钠在镀速及镀层组成、结晶形态方面也显示出甲醛所不具有的优势<sup>[6]</sup>。同时以次磷酸钠作为还原剂的化学镀铜技术中,由于该体系中没有有毒气体的排放,可以减少对人体和环境的伤害,还具有副反应容易控制,不消耗碱,镀液使用寿命长等特点,因此该技术得到迅速发展<sup>[7-10]</sup>,在电镀领域中,次磷酸钠的应用前景广阔。

次磷酸钠也被应用在食品加工和保鲜方面<sup>[11]</sup>。各国食品化学家强烈反对把亚硝酸钠作为食品添加剂,由于亚硝酸钠能与食物中的胺类反应产生有毒致癌的亚硝胺类物质。而次磷酸钠作为食品添加剂却是安全无毒,其  $LD_{50}$  (30d) 为 1.6g/kg,食用后完全可以从尿液中排出,并且对食品具有很好的抑菌及保鲜作用;还可作为食品添加剂使用。国外已经将其用于水果蔬菜的保鲜方面,并且所占的比重不断提高。

次磷酸钠还可作为工程塑料稳定剂和有机合成还原剂,制备聚酰胺高分子聚酰胺物,加快化学反应;并可作为化学反应的稳定剂,机械纸浆的漂白,过氧化物的稳定剂。

次磷酸钠还可以用作制备食品工业锅炉水添加剂和各种工业防腐剂及油田阻垢剂<sup>[12]</sup>,并且从化学镀的废水中去除氯化物和氰酸盐同时回收各种金属。

次磷酸钠还可用防脱色剂、作抗氧剂和分散剂用于纺织物整理及医药等行业<sup>[13]</sup>。

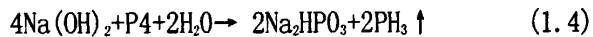
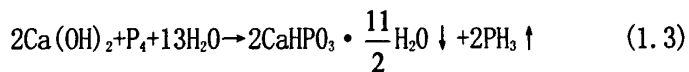
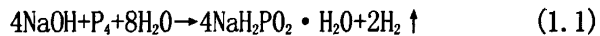
### 1.1.3 次磷酸钠的工业制法

最常见的工业制法是以黄磷作为原料，与碱金属(或)碱土金属氢氧化物反应而制得次磷酸钠，常见具体工艺过程主要有一步法、二步法、彼斯特里茨法和一步连续法等<sup>[14]</sup>。

#### 1、一步法

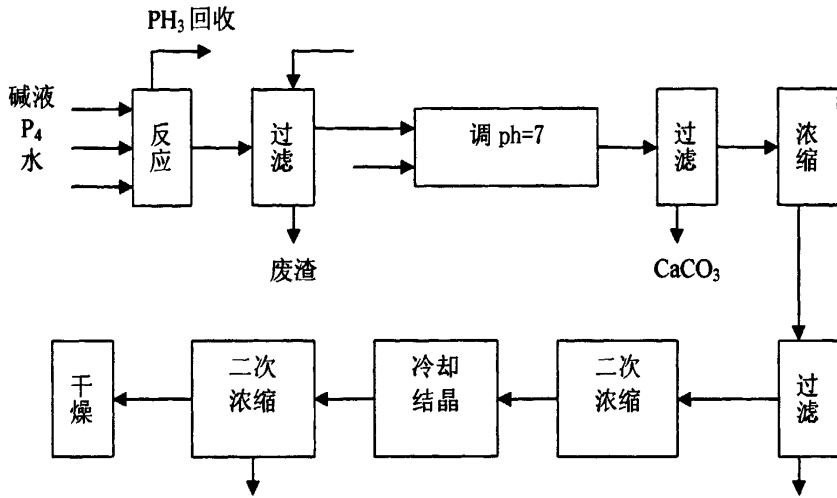
一步法是指用 NaOH 或者碱土金属氢氧化物和 NaOH 的混合物(以 NaOH 为主)或者碱土金属氢氧化物与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的混合物中的一种物质与黄磷反应直接制得次磷酸钠的方法。充分反应后溶液过滤，除去滤渣，滤液经过浓缩富集、冷却结晶、离心干燥等一系列步骤后即得到产品<sup>[1]</sup>。

若以黄磷与氧化钙和碳酸钠的混合物作为原料，通过一步法制备得到次磷酸钠作为研究对象，由于不同的研究方法得出不尽相同的机理，所以有的文献<sup>[15]</sup>认为其制备反应方程为：



在上述反应中，(1.1)是主要反应。从这些反应可以看出，反应结束后溶液中主要含有次磷酸钠、亚磷酸钠和次磷酸钙；反应后废渣中主要包括亚磷酸钙；反应尾气主要是磷化氢和氢气，以及反应体系保护气氮气。

一步法工艺流程简图如图 1.1 所示。该工艺与两步法相比，不仅工序简化，而且次磷酸钠初始的浓度也提高了，减少了蒸汽的消耗，降低产品的成本。目前很多厂家工业生产次磷酸钠都采用一步法<sup>[16]</sup>。



图表 1.1 制备次磷酸钠工艺流程

## 2、二步法

二步法又称复分解法，即将黄磷与碱土金属氢氧化物(或着与碱土金属氢氧化物及少量碱金属氢氧化物)作为原料，在稀有惰性气体的保护下，进行反应生成碱金属次磷酸盐，然后再加入碳酸钠进行复分解反应，得到次磷酸钠溶液与碳酸钙沉淀。过滤除去碳酸钙沉淀，滤液同样经过富集浓缩、冷却结晶、离心干燥后，即得产品。次磷酸钠工业化生产最早使用的是二步法<sup>[17]</sup>，但这个工艺由于路线冗长，设备投资大，单元操作多，产品收率低，现在基本上已经为一步法所取代。

## 3、彼斯特里茨法

德国彼斯特里茨(Piestritz)厂研究出用泥磷代替黄磷生产次磷酸钠的方法<sup>[18]</sup>将泥磷加热熔化，加入  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{NaOH}$  溶液，产生  $\text{PH}_3$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  的混合气体，燃烧生成  $\text{P}_2\text{O}_5$  制备成为磷酸。滤渣可作粘结剂，滤液加入  $\text{H}_3\text{PO}_2$  调整 pH 值。中和一部分溶液。其余大部分溶液浓缩后的滤液进入结晶槽进行冷却结晶，离心机分离。

## 4、一步连续法

一步连续法<sup>[11]</sup>是由美国斯托弗公司和虎克公司联合开发的工艺，目前国外多采用此技术生产。这种工艺制备出来的次磷酸钠的纯度很高，达到 99%以上，深受国内外次磷酸钠厂家的欢迎和喜爱。

应用以上工艺制备次磷酸钠都是产生大量的废渣，这些废渣的主要成分是亚

磷酸盐，以亚磷酸钙为代表。

## 第二节 目前国内外次磷酸钠含磷废渣处理的研究现状

### 1.2.1 国内常见的处理方法

因为目前次磷酸钠废渣的组成变化因生产厂家而异，故不方便直接资源化处理，因此数量庞大的废渣对环境有一定污染，挖地深埋是国内外大都采用的消极处理的办法，既占用和污染场地又未充分利用有价资源。还有不了解废渣危害的人把含磷废渣直接用于田间施肥，不但会引起土壤污染，更会因为其富高水溶性的磷而引起水体富营养化。若回收利用这种含磷废渣，不但解决了环境污染问题，又能转化为附加价值更高的产品，是处理亚磷酸钙废渣最有效最环保的方法，但是废渣的回收技术有待提高。<sup>[19]</sup>

之前的研究中，对含磷废渣的加工处理主要有两种工艺，分别是制备亚磷酸和亚磷酸氢钙。无论何种工艺，首先都要进行预处理，酸解含磷废渣，制得粗亚磷酸，然后再将亚磷酸进行净化处理和进一步加工为成品。

### 1.2.2 利用次磷酸钠制备亚磷酸的研究现状

目前国内外已经开发出的次磷酸钠工业废渣处理技术主要有离子交换法和电解法<sup>[20]</sup>。

#### 1、离子交换法

亚磷酸钙通过复分解反应可以转化为可溶解的亚磷酸盐，一般都转化为亚磷酸钠和亚磷酸钾，然后所得到溶液通过阳离子交换树脂，将钠离子或者钾离子转化为氢离子，得到亚磷酸交换液，往溶液中通入  $H_2S$  除去过量的砷以及重金属离子，亚磷酸溶液经过冷却结晶、离心脱水等工序得到成品。其中复分解所用到的盐可以是碳酸盐、硬脂酸盐、重碳酸盐、草酸盐等，它们能与钙离子形成难溶于水的钙盐，通常选择碳酸钠作为复分解反应的盐。

Wisnouskas 等<sup>[21]</sup>就是采用离子交换法以亚磷酸钙工业废渣为原料制备了高纯度亚磷酸。王惠平等<sup>[22]</sup>采用某化工厂亚磷酸钙废渣制备了质量分数为 98.2% 的亚磷酸钠。离子交换法虽然制备的亚磷酸的纯度高，但是也存在着一些缺陷和问题，生产成本低，在树脂再生的过程中产生大量洗树脂的废水，处理起来比较困难，造成二次污染环境而影响了其实用性。

## 2、电解法

电解法也是利用亚磷酸钙转化为可溶性的亚磷酸盐,对亚磷酸盐溶液进行电解。溶液电解时,阳极室主要是水电解为氧离子和氢离子的反应,产生的氢离子通过阳离子交换膜进入到产品室,与进入到该室的亚磷酸根离子相互反应,结合为亚磷酸。而阴极室是水电解产生氢离子和氢氧根离子,产生的氢氧根离子与进入到阴极室的钠或者钾离子结合,生成氢氧化钠或氢氧化钾。张英喆等<sup>[23]</sup>以石墨为阳极,不锈钢为阴极,先利用电解法制备出质量分数为10%的亚磷酸溶液,然后经过富集浓缩后得到高浓度亚磷酸。在整个实验过程中,干渣中亚磷酸钙回收率可达80%。这个采用电渗析法生产亚磷酸的方法,在产品室形成产品亚磷酸,在阴极室生成副产品氢氧化钠或氢氧化钾,而另外各室的溶液可反复使用,无废渣和废水产生,对环境不造成污染,为清洁生产。虽然电解法工艺简单,产品纯度高,无污染,但耗电量大,生产成本低,很难工业实施。

## 3、利用含磷废渣制备亚磷酸氢钙

溶剂萃取法:首先要用酸溶解含磷废渣(酸解),制得粗亚磷酸。加入有机溶剂萃取亚磷酸,除去杂质后,再加入无机相将亚磷酸从有机相溶液中反萃取提纯。水作为无机萃取相时,反萃取率不高,得到的亚磷酸浓度较低。而利用氢氧化钙悬浊液,与亚磷酸反应生成亚磷酸氢钙,对有机相进行萃取后,得到纯净的亚磷酸钙产品,反萃取效果显著。

黄莉等<sup>[19]</sup>利用溶剂萃取法,首先,往废渣中加入硫酸,使之转化为粗亚磷酸,初始亚磷酸浓度为15%,再加入正丁醇作为有机相提纯亚磷酸,最后加入氢氧化钙悬浊液进行反萃取,保证水相与有机相的相比为1:8,萃取时间为20min,这种方法在小试与中试试验中都取得良好的效果。但是本方法生产步骤繁琐,特别是萃取和反萃取会产生大量的酸碱废液,难于处理,易产生二次污染且难以大规模工业实施,影响了此工艺的实用性。

### 1.2.3 利用亚磷酸钙废渣制备饲料级磷酸三钙

废渣中的亚磷酸钙可以转化为磷酸三钙作为饲料使用。有文献指出<sup>[24]</sup>,亚磷酸钙在高温煅烧会发生自氧化还原反应,转变为磷酸三钙。从反应方程中推论,有1/4的磷元素以气体磷化氢的形式存在,这些磷化氢与氧气在高温条件下生成五氧化二磷白色固体,将五氧化二磷收集起来通入氢氧化钙溶液吸收,转化为磷酸三钙。但是饲料级和食品级磷酸三钙对杂质的要求比较严格,同时废渣中杂质



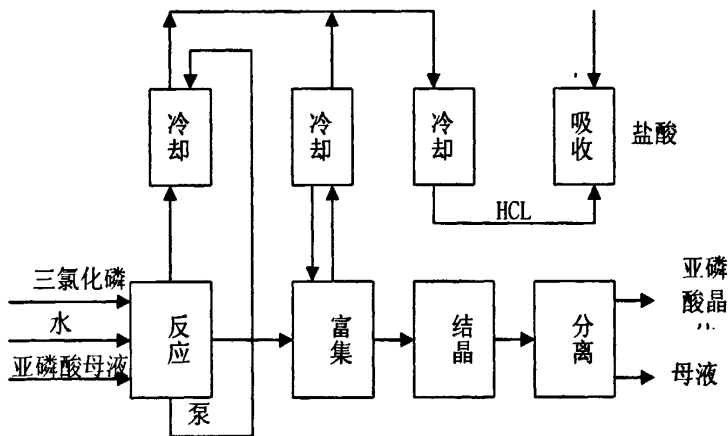
种类繁多，砷化物及某些重金属不容易细算，因此前期废渣的预处理比较麻烦。利用废渣制备饲料级和食品级磷酸三钙的技术还有一定的困难，需要进行更多的研究。

### 第三节 亚磷酸的生产现状

#### 1.3.1 亚磷酸的生产及应用

亚磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ )，无色晶体，有较强的吸湿性和潮解性，易溶于水和醇类。在空气中缓慢氧化成正磷酸，加热到  $180^\circ\text{C}$  时亚磷酸被分解成正磷酸和磷化氢(剧毒、易爆)。亚磷酸为二元酸，其酸性强于磷酸，它具有强还原性，容易将  $\text{Ag}^{2+}$  还原成金属银，能将硫酸还原成二氧化硫。有强吸湿性和潮解性，有腐蚀性。亚磷酸主要用作还原剂，尼龙增白剂，也用作亚磷酸盐原料，农药中间体以及有机磷水处理药剂的原料。

以三氯化磷为原料，通过其水解制备亚磷酸，该方法工艺简单易行，是目前国内经常采用生产亚磷酸的方法。郭爱红<sup>[25]</sup>等对制备亚磷酸的工艺进行了研究。生产工艺流程如图 1.2 所示



图表 1.2 亚磷酸工业化生产工艺

#### 1、三氯化磷水解反应

在反应釜中按比例加入一定量水和少量亚磷酸饱和溶液（质量分数为 88.7%）。往混合液中缓慢加入三氯化磷溶液，严格控制三氯化磷加入速度以及反

反应釜内反应温度。反应时产生的氯化氢废气经冷凝器冷却后送至吸收塔转变成成为盐酸处理。原料完全加入后，反应一定时间，用泵将反应混合物送至蒸发釜。

## 2、富集

在富集釜内对反应后的产品进行负压富集，当浓缩的亚磷酸溶液温度达到恒定时，维持温度恒定不变，进行多次喷水并且反复蒸发溶液，以去除产品中多余的氯化氢气体，直至无氯化氢气味为止。蒸发出的水和氯化氢一起经过冷却送至吸收塔。

## 3、结晶

将富集后的亚磷酸粗产品送至结晶釜中，冷却结晶，经离心分离后，可以得到合格产品。

## 4、氯化氢的吸收

将反应釜和结晶釜所产生的氯化氢气体，经冷却后送至填料吸收塔，用水吸收制成约 25% 的盐酸溶液。

该方法制备的亚磷酸的纯度达 99% 以上，产率可达 95%。这样生产出来的产品以及副产物都没有浪费，是现在工业生产亚磷酸中普遍采用的生产方法。

# 第四节 纳米碳酸钙的分类和应用

## 1.4.1 碳酸钙的分类及特点

碳酸钙分轻质碳酸钙(PCC)和重质碳酸钙(GCC)两种。随着科学技术的不断发展，目前已经在轻质碳酸钙的基础上开发出活性碳酸钙和纳米级碳酸钙。纳米碳酸钙是属于超微细( $<0.02\ \mu\text{m}$ )碳酸钙的范围内，另外不同的粒径范围，碳酸钙的等级不同，粒径 $>5\ \mu\text{m}$ 的称为微粒， $1-5\ \mu\text{m}$ 的称为微粉，粒度在 $0.1-1\ \mu\text{m}$ 范围内的是微细碳酸钙，而在 $0.02-0.1\ \mu\text{m}$ 之间的是超细碳酸钙。纳米碳酸钙的平均粒径范围是 $1-100\text{nm}$ <sup>[26]</sup>。

轻质碳酸钙，又称沉淀碳酸钙，是利用化学反应合成的方法制得的。重质碳酸钙，又称为研磨碳酸钙，是利用物理机械直接粉碎天然的矿石的方法制得的，天然矿石包括方解石、石灰石、白垩、贝壳等。

活性碳酸钙是在普通轻质碳酸钙的基础上对碳酸钙的结晶形态、粒子大小、粒度分布及表面性能等方面改性而得到的，以求达到在复合材料制品中的填充和

改性的双重目的。不仅可以降低所填充产品的成本，还能完善和提高制品的硬度、弹性模量、尺寸稳定性和热稳定性，因此，在很多工业生产过程中，活性碳酸钙被广泛利用着。

纳米碳酸钙由于粒径较小，使得晶体的结构与表面电荷都发生了变化，性质的改变拓展了纳米碳酸钙的应用领域，突出的性能使得碳酸钙在很多行业称为炙手可热的原料，不仅提高产品的性能，同时降低成本。纳米级碳酸钙称为许多行业必不可少的工业产品之一，深受众多行业生产者的喜爱和欢迎<sup>[27]</sup>。

### 1.4.2 碳酸钙的应用

在我国国内进行轻质碳酸钙的生产的厂家超过几百家，但是就目前的情况来看，橡胶行业是轻质碳酸钙的主要应用行业，该行业的应用量达轻质碳酸钙的40%左右，从有关统计资料可以了解到在该行业轻质碳酸钙的增长量约在10%。总之，轻质碳酸钙的应用及发展非常乐观<sup>[28]</sup>。

碳酸钙作为填料主要应用于橡胶工业与塑料工业中。碳酸钙的加入不仅使各种橡胶或塑料制品耐高温性能提高，还减少了原本的橡胶或塑料等原料的用量，较细的颗粒使产品的延展性以及抗变形、抗撕拉能力有了显著的提升，提高了产品的稳定性、硬度和刚性。并且利用碳酸钙的分散性好的优点，使得浅色的产品因为添加了碳酸钙而制成了半透明甚至是透明的产品，优化了产品的外观，增加产品的多样性。

碳酸钙优异的遮光性与分散性、透明性以及油墨或涂料的超强吸收性和干燥性，决定着油墨行业与涂料行业也成为碳酸钙施展能力的领域。在油墨或者涂料中添加碳酸钙，不仅不影响遮盖力，而且产品的光泽度高，并不影响产品的干燥性能，因此高功能性的碳酸钙在幽默市场和涂料市场被大量推广应用<sup>[29,30]</sup>。

特殊纸制品市场是纳米级碳酸钙应用最具潜力的领域。特殊纸制品只主要包括婴儿用的尿不湿，女性用的卫生巾等，碳酸钙常被用来代替纸浆，降低原料成本。又因为碳酸钙的颗粒膨胀性高，粒度较小，在造纸过程中，对机器的磨损较小，同时吸附性好，不易脱色，所以碳酸钙远远优于传统的填充剂。添加碳酸钙生产出来的纸制品平整均匀，质量较好<sup>[28]</sup>。

### 1.4.3 轻质碳酸钙的生产

纳米碳酸钙仍然属于化合法制备生产的轻质碳酸钙。轻质碳酸钙以石灰石为原料，高温煅烧后产生氧化钙和二氧化碳，将氧化钙加水消化，得到氢氧化钙溶

液。除去溶液中的杂质后，将二氧化碳通入到氢氧化钙悬浊液中，通过添加剂来控制碳酸钙的晶型，即得到要求晶型的碳酸钙浆液。接着对浆液进行脱水、干燥，最后得到产品。

目前，纳米碳酸钙的工业化生产工艺主要有：间歇鼓泡碳化法、连续喷雾多段碳化法、超重力反应结晶法<sup>[45]</sup>。

间歇鼓泡碳化法的工艺，受外界条件影响较大，同时生产出来的碳酸钙晶型不易控制，导致碳酸钙颗粒不均匀，影响最终产品的质量。

连续喷雾多段碳化法，较间歇鼓泡法就有了很大程度的进步，不仅生产规模化，而且产品晶型好，颗粒均匀，可以制得优质的碳酸钙产品。

超重力反应结晶法是近几十年内发展的新技术，将超重力技术应用于碳酸钙的结晶上，大大提升了工厂的生产效率，降低的生产成本，更加有效的提升了碳酸钙的市场竞争力。

三种方法的制备原料都需要较为纯净的原料，目前还不能接受废渣转化为纳米碳酸钙的工艺，因为本文的生产工艺具有较好的创新点。

## 第五节 本论文主要研究内容及研究意义

### 1.5.1 本论文的研究内容

由于次磷酸钠工业废渣的研究已经持续了很多年，本实验室也从事多年关于此废渣的研究，因此本论文主要从以下三大部分来进行研究：

第一部分，以含有亚磷酸钙的次磷酸钠工业废渣为原料，利用强酸制备弱酸的原理加入硫酸来溶解废渣，一步法直接制得亚磷酸粗溶液，考虑硫酸的加入量与亚磷酸的萃取对产品质量的影响，测定终产品的各个指标，最终确定最佳实验条件并进一步考察最佳实验条件，根据行业标准确定产品的质量。

第二部分，利用碱溶解废渣的方法，先制得中间产物亚磷酸钠后加入硫酸制备亚磷酸，考虑亚磷酸钠制备的反应条件，以及酸的加入量对产品质量的影响，分析该方法制得的产品指标，确定最佳的实验条件，根据行业标准确定产品质量。

第三部分，利用废渣中钙盐占比较高的优势，本实验室又开发出利用废渣制备高纯度亚磷酸钙的方法，以废渣为原料，加入一定量的亚磷酸和水，将废渣中的钙盐完全转化为亚磷酸钙沉淀，对产品进行相应的分析。

### 1.5.2 研究的意义

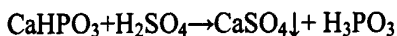
从现有资料看，国内工业生产次磷酸钠的废渣制备亚磷酸的研究，起步比较晚，工业化生产还不完善，尽管进行过很多相关的研究，但是最终都没有办法规模化投入工业生产。本论文的研究含亚磷酸钙的次磷酸钠工业废渣制备亚磷酸的工艺，同时也解决了次磷酸盐工业生产中存在的这个实际问题。不仅可以完善工业化处理废渣的工艺，并可拥有良好的市场前景，增加次磷酸钠工业生产的效益，减少了环境污染，同时产生的副产物也可以作为其他行业的原料，形成了绿色循环经济，符合清洁生产的要求和可持续发展的要求，所得亚磷酸和纳米级碳酸钙，具有广阔的市场应用前景，为次磷酸钠工业废渣的资源化应用提供了切实的依据。

## 第二章 理论基础

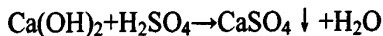
### 第一节 化学原理

#### 2.1.1 酸溶解废渣制备亚磷酸

用硫酸将废渣溶解，利用强酸制备弱酸的原理，使得废渣中的亚磷酸钙转化为硫酸钙和粗亚磷酸产品。反应式为：

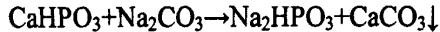


废渣中的其他成分也分别和硫酸反应生成硫酸钙沉淀。反应式为：

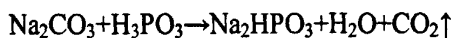


#### 2.1.2 利用纯碱溶解废渣制备亚磷酸

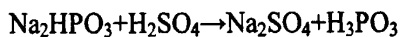
将废渣与纯碱进行复分解反应，使废渣中的亚磷酸钙转化为亚磷酸钠。同时产生大量的轻质碳酸钙沉淀。反应式为：



加入少量亚磷酸将反应中过量的碳酸钠去除掉，同时不引入新的杂质。反应式为：



以亚磷酸钠为原料，与硫酸反应生成亚磷酸产品以及硫酸钠。反应式为：



### 第二节 离子交换树脂的作用原理

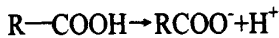
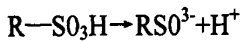
#### 2.2.1 离子交换树脂的命名和组成

离子交换型树脂是离子交换技术的物质基础，是水处理工业中去除杂质离子最常用的技术。树脂的性能的优劣，对产品的最终结果有决定性的影响。目前，我国的离子交换树脂的发展也十分迅速，天津也是离子交换树脂的主要产地之一。

离子交换树脂是一类高分子化合物，化合物呈现功能基的网状结构，其树脂的一般结构是由耐酸碱腐蚀的三维网状骨架和功能基团连接构成的主干，还有功能基团上用于交换带有相反电荷的离子。

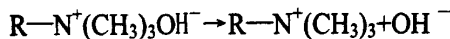
离子交换树脂按照可交换的离子性质来分类的话，有两种，一种是阳离子交换树脂，另外一种为阴离子交换树脂。

有磺酸( $-SO_3H$ )和羧酸( $-COOH$ )等酸性功能基团连接在骨架上的是阳离子交换树脂。这类树脂的交换基部分在水中可以发生电离。若以  $R$  来表示树脂的骨架部分，表示形式为  $R-SO_3H$  或  $R-COOH$  的阳离子交换树脂在水中时的电离情况分别如下：



$R-SO_3H$  型的树脂电离时具有相当于盐酸或硫酸的强酸性，又容易电离，因此被叫做强酸性阳离子交换树脂。而  $R-COOH$  型的树脂被称作弱酸性阳离子交换树脂，因其较难电离，电离能力类似有机酸，因此具有类似弱酸的性质。

功能基团有季铵基、伯胺基、叔胺基连接在骨架上的树脂是阴离子交换树脂。其中，交换基在季铵基上的羟基的树脂，被称为强碱性阴离子交换树脂，电离时具有强碱性。用  $R$  表示树脂中的骨架部分时，这种季铵基树脂在水中会发生如下的电离：



弱碱性阴离子交换树脂的功能基团在伯胺、仲胺、叔胺基上，电离时碱性较弱。强碱性阴离子交换树脂为了化学稳定性，通常会转型为  $Cl$  盐型树脂出售，在使用之前，必须用  $NaOH$  溶液将碱型树脂进行转型饱和<sup>[31]</sup>。

离子交换树脂产品的命名主要由三个数字组成：第一个数字被称为分类号，主要表明产品交换基团的性质；第二个数字被称为骨架的代号，主要表示树脂骨架的组成；第三个数字被称为顺序号，是为了区别交换基团或交联剂等的差异。一般情况下，凝胶型树脂的交联度是在型号后用“ $\times$ ”号连接的阿拉伯数字表示；大孔树脂的型号前标以“ $D$ ”加以区别，它不需表明交联度。例如，本实验选用的  $001 \times 7$  的树脂即表示凝胶型强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂，交联度为 7%<sup>[31]</sup>。

## 2.2.2 离子交换树脂的不同分类

(1) 离子交换树脂按树脂的骨架结构不同, 可以分为凝胶型树脂和大孔型树脂两大类。

将苯乙烯和二乙烯基苯(DVB)混合物在引发剂存在的条件下, 进行自由基悬浮聚合后就形成了凝胶型离子交换树脂, 这种树脂是具有交联网状结构的聚集体。DVB 是树脂形成的交联剂, 若加入的 DVB 量比较多, 则形成紧密结构的树脂, 得到的树脂链的分枝比较多; 若加入的 DVB 量减少, 则形成网目较大的树脂, 树脂链分枝较少。因此加入 DVB 的量占单体总量的百分数表示树脂中网状结构粗密的尺度, 称为交联度。通常把高于 8% 的称为高交联度树脂, 以 8% 作为标准交联度树脂, 低于 8% 的称为低交联度树脂。由于交联度比较高的树脂吸水量有限制, 所以骨架的链难于伸展, 不易溶胀; 而交联度低的树脂容易吸水量, 也比较容易溶胀。离子交换树脂吸水会产生微孔, 溶液扩散进微孔内进行离子交换, 树脂的交联度决定微孔的大小。因此, 交联度是离子交换树脂的重要指标之一。

大孔离子交换树脂是以凝胶型树脂为基础的一种新型树脂。因为树脂内部无论何种情况都存在着更多、更大的孔道, 使得溶液中离子更加容易迁移扩散, 离子交换进行速度较快, 工作效率比凝胶型树脂大大提高。这些孔道的形成是因为在网状骨架固化和链节结构单元形成的过程中, 加入了适量的致孔剂, 并且填充惰性分子, 在骨架相对固定后, 再去除致孔剂, 便形成了这些永久性的通道, 不受干湿状况的影响。<sup>[40,46]</sup>

(2) 根据其所带的交换功能基的特征, 离子交换树脂可以分为阴离子交换树脂、阳离子交换树脂和其他树脂。阳离子交换树脂是指能与阳离子交换的带有酸性功能基团的聚合物; 阴离子交换树脂是指能与阴离子交换的带有碱性功能基的聚合物。

(3) 根据离子交换树脂功能基的性质, 离子交换树脂还可以分为强酸、弱酸、强碱、弱碱、螯合、两性及氧化还原等七类<sup>[32]</sup>。



表 1 树脂分类

代号	分类名称
0	强酸性
1	弱酸性
2	强碱性
3	弱碱性
4	螯合性
5	两性
6	氧化还原性

### 2.2.3 离子交换树脂的选择性

溶液中离子的浓度和种类影响着离子交换反应进行的难易程度，在稀溶液中，树脂的交换选择性表现在离子浓度相同的情况下，不同的离子交换树脂的交换能力也表现出不同。

在高浓度溶液中，树脂的选择性只与离子所带电荷及水合半径有关，对不同离子的选择性几乎没有差异。电荷量越高或水合离子半径越小，离子交换反应就越容易进行。反之，若离子的水合半径越大，电荷越低，交换基团固定离子的作用越大，树脂对它的选择性就越强。

若离子带有相同电荷的，原子量增大，选择性随之增大。选择性系数通常用来表示不同树脂对不同离子的选择性。另外交联度在一定程度上影响着离子选择性，树脂的交联度越高，选择性越高。

影响离子交换树脂交换选择性的因素取决于：

- ①树脂本身的性质；
- ②pH，弱酸型在较大的 pH 时交换容量大，弱碱型在较小的 pH 下交换容量大；
- ③活性基团中固定离子对交换活动离子的亲和力，价态高比价态低的容易交换；
- ④同族中原子序数越高越容易被交换。

另外还有其它规律，如当离子交换剂的交换容量增大，或结构中架桥横键数量增大，则选择性增大；离子交换液温升高、离子浓度高，则选择性下降；亲和力大的，平衡交换容量亦大<sup>[33]</sup>。

## 2.2.4 树脂的稳定性

### (1)树脂的热稳定性

树脂结构中功能基团决定着树脂的热稳定性。盐型树脂比酸型、碱型树脂更耐高温，更稳定。例如，钠型磺化聚苯乙烯树脂，耐受的最高温度为 120℃，强碱性聚苯乙烯树脂只能耐受 60℃ 的温度，而带有羟基和酚醛阴离子树脂在 30℃ 以下使用才稳定。

### (2)化学稳定性

①耐酸碱性能 一般无机离子交换剂只有在 pH=6—7 的条件下才能正常使用，是不能在强碱强酸条件下进行的。而具有有机结构的强酸、强碱性树脂可使用的范围为 pH=1—14。在 pH≥5 时弱酸型阳树脂才能正常进行交换，在 pH≤9 时弱碱阴树脂采能够发挥正常作用。一般有机合成树脂的抗酸性优于抗碱性，但是，在碱的浓度过高，无论是阳树脂还是阴树脂，超过 1mol/L 时，都会发生分解。

②抗氧化性能 离子交换过程会因为溶液中含有如氯、双氧水、次氯酸、臭氧等各种氧化剂物质，而遭受不同程度的破坏作用，因此需要在树脂使用前除去这些干扰物质。如果不除去，不同类型的树脂，受到不同程度的损害。各种树脂抗氧化的能力进行比较的话，交联度高的树脂抗氧化能力交联度低的树脂；大孔树脂胜过凝胶型树脂；聚苯乙烯类树脂高于酚醛类树脂，钠型树脂强于氢氧型树脂。

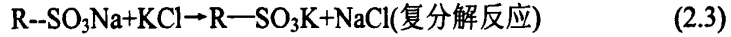
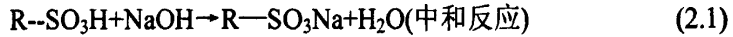
## 2.2.5 离子交换反应

### 2.2.5.1 离子交换反应分类

离子交换树脂根据官能基团的种类可分类为强电解质型(强碱性、强酸性)与弱电解质型(弱碱性、弱酸性)，由于各种树脂电离的酸度与碱度的不同，可进行的离子交换反应也发生差别。离子交换反应有中和反应，中性盐分解反应，复分解反应等，可分别有效利用树脂的不同性能。各种离子交换树脂的离子交换反应与其特征如下：

#### ①强酸性阳离子交换树脂

由于官能基团是磺酸基，在水中电离状况是  $R-SO_3H^+ \rightarrow R-SO_3^- + H^+$ ，在一切 pH 值范围内发生离子交换反应。强酸性阳离子交换树脂可以进行的各种离子交换反应。如式(2.1)-(2.3)所示

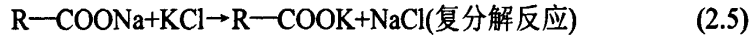
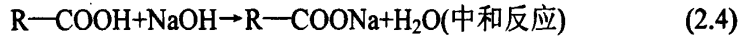


上述式子中,最重要的是式(2.2)的中性盐分解反应。由于水中存在交换溶液的电解质以中性盐的形态解离,所以中性盐的分解反应有酸产生。

### ②弱酸性阳离子交换树脂

弱酸性的树脂的官能基全部是羧酸基。在水中的电解状况如:  $\text{R-COOH} \rightarrow \text{R-COO}^- + \text{H}^+$ ,但由于这种解离的比例比较低,所以这种离子交换反应的最佳 pH 范围为  $\text{pH}=4-14$ 。

弱酸性阳离子交换树脂的代表性的离子交换反应,如式(2.4)-(2.5)所示。

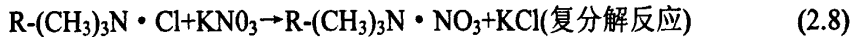
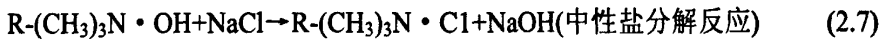
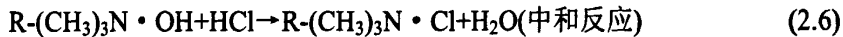


在上述的离子交换反应中,由于这种树脂的酸性比较弱,所以几乎不发生中性盐分解反应,产生酸。因此弱酸性阳离子交换树脂氯形时极容易用酸再生,可转变为相等于使用再生剂的化学当量的氢离子形。

### ③强碱性阴离子交换树脂

强碱性阴离子交换树脂特有季铵盐基分为 I 形与 II 形。树脂的电离情况:  $\text{R-(CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{OH} \rightarrow \text{R-(CH}_3)_3\text{N} + \text{OH}^-$ ,这种强电离可以在一切 pH 范围内进行离子交换反应。

代表性的离子交换反应,如式(2.6)-(2.8)

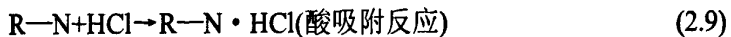


在强碱性阴离子交换树脂的离子交换反应中,式(2.6)所示的中和反应式极重要的。在制备去离子水的应用中,就是利用强酸性阳离子交换树脂的这种中和反应。这些树脂由于碱性强,所以在水中存在硅酸及碳酸那样的解离度较小的弱酸离子也容易被吸附。

### ④弱碱性阴离子交换树脂

弱碱性阴离子交换树脂的官能基有伯胺、仲胺及叔胺的树脂,虽然胺的种类碱性各异,但在水中的电离能力比较弱,所以这种树脂的离子交换反应的 pH 范围是  $\text{pH}=0-9$ 。

弱碱性阴离子交换树脂的离子交换反应，如式(2.9)(2.10)



在上述的离子交换反应中，由于与强碱性阴离子交换树脂相比，电离显示的碱性弱，所以几乎不发生式(2.7)所示的中性盐分解反应。主要是式(2.9)所示的酸吸附反应。弱碱性阴离子交换树脂由于碱性弱，所以用碱极容易被再生，因此使用等化学当量的再生剂就可能转变为游离碱形，所以在节省资源的去离子水的制备过程中，是利用了这种特征<sup>[34]</sup>。

### 2.2.5.2 离子交换速度

离子交换过程除受到离子浓度和树脂对各种离子交换能力地影响外，同时离子扩散过程也影响着离子交换过程。离子扩散过程归结为离子交换与时间的关系，即离子交换速度问题。

以钠型树脂除钙为例，离子扩散过程一般可分为 5 个步骤

- ①溶液中  $Ca^{2+}$  向树脂表面迁移，并通过树脂表面边界水膜；
- ② $Ca^{2+}$  在树脂孔道内运动，到达交换位置；
- ③ $Ca^{2+}$  在树脂上  $Na^+$  进行交换反应；
- ④交换下来的由树脂孔道向外迁移；
- ⑤通过树脂表面边界水膜进入溶液；

其中， $Ca^{2+}$  与  $Na^+$  的交换属于离子之间的化学反应，其反应速度非常快，可瞬间完成。

通常离子交换速度通常受到膜扩散过程或者孔道扩散过程的影响。若离子的膜扩散速度大于孔道扩散速度，则孔扩散速度制约着离子交换的速度。反之，若离子的膜扩散速度小于孔道扩散速度，则膜扩散决定着离子交换的速度。离子交换反应的离子交换速度取决于哪种扩散过程，要视溶液浓度、流速、树脂粒径、交联度等因素。

①溶液浓度 浓度梯度是扩散的推动力，因此溶液浓度是影响扩散过程的重要因素。当水中离子浓度大于  $0.1\text{mol/L}$  时，离子的膜扩散速度进行很快，此时，孔道扩散过程成为限制步骤，通常所说的树脂再生过程就属于这种情况；当水中离子浓度低于  $0.003\text{mol/L}$  时，离子的膜扩散速度受到制约，在此情况下，离子交换速度由膜扩散过程所决定，水的离子交换软化过程即属于这种情况。

②流速或搅拌速率 膜扩散过程与流速或搅拌速率有关，因为边界水膜的厚

度与流速或搅拌速率成反比的缘故。而流速或搅拌速率变化基本上不影响孔道扩散过程。

③树脂粒径 对于膜扩散过程，离子交换速度反比于颗粒粒径，而孔道扩散过程中，离子交换速度与颗粒粒径的二次方成反比。

④交联度 交联度显著影响着孔道扩散的速度，而对于膜扩散过程影响甚微。

### 2.2.5.3 离子交换过程

若以离子交换柱中装填钠型树脂为例，从上而下通入含有一定浓度钙离子的硬水。离子交换反应进行一段时间后，然后停止运行，从离子交换柱中逐层取出树脂样品并测定该部分吸附的钙离子含量以及饱和程度。下图 2.1(a)中，黑点表示吸附交换后的钙型树脂，白点表示为转化的钠型树脂，1 段表示树脂中钠离子已全部被钙离子所取代，达到饱和，2 段表示正在进行离子交换反应的部分，其饱和程度随着流向逐渐减小(每层白点与黑点的比例只是形象地表示该薄层中树脂地饱和程度)，3 段表示树脂表示尚未进行交换地区段。如把整个树脂层中各点饱和程度连成曲线，即得下图(b)中所示的饱和程度曲线。

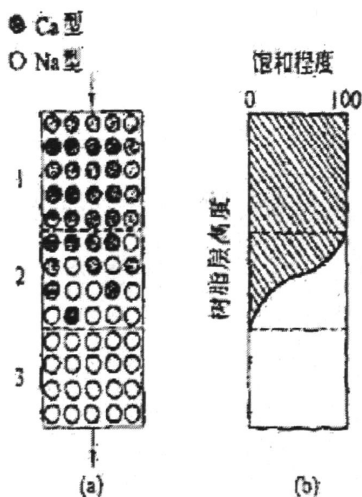


图 2.1 树脂层饱和程度示意图

实验证明，树脂层离子交换过程可分为两个阶段如图 2.2 所示。第一阶段即离子交换反应刚开始进行的一段时间内，树脂饱和程度弧线形状随时间不断变化，随即形成一定弧度的曲线，我们称之为交换带形成阶段。第二阶段是已经定

型的交换带随着水流方向以一定速度向为发生反应的部分推移的过程。此时，每股进水的钙、镁离子都与某一定厚度的交换带进行离子交换反应，因此，所谓交换带也就是指在某一时刻正在进行离子交换反应的树脂软化工作层。这个软化工作层并非是保持固定不变的，而是随着时间的推移而缓慢地向下进行，交换带厚度从某种程度上被认为是处于动态的软化工作层的厚度。

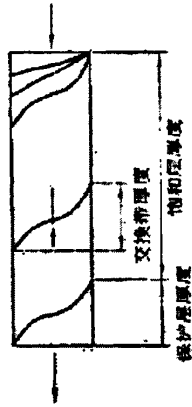


图 2.2 树脂层离子交换过程示意图

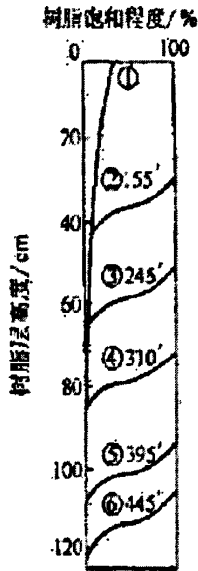
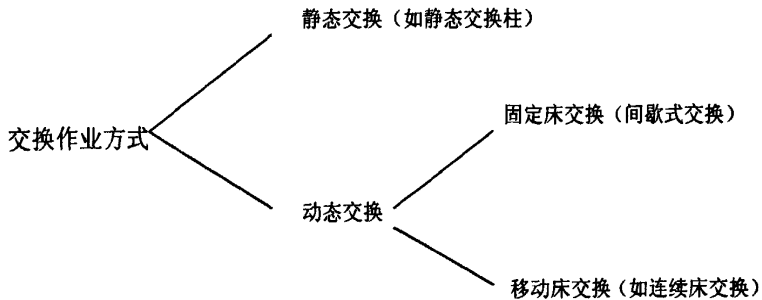


图 2.3 树脂层离子交换软化过程示意图

当交换带下端到达树脂层底部，硬度也就开始泄漏。此时，整个树脂层可分为两部分：树脂交换容量得到充分利用的部分称为饱和层，树脂交换容量只是部分利用的部分称为保护层。可见，交换带厚度相当于此时的保护层厚度。在水的离子交换软化的情况下，交换带厚度主要与进水流速及进水总硬度有关。

离子交换过程的作业方式可分为静态与动态两种，在动态交换中又可分为固定床和连续床。

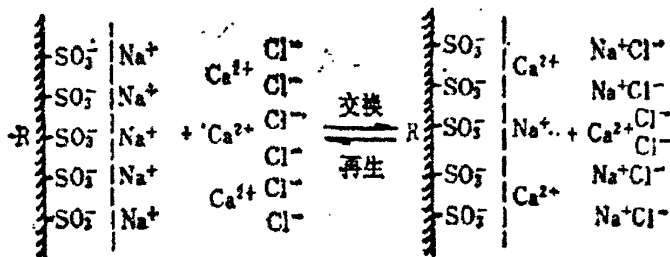


### 2.2.6 离子交换平衡

离子交换是一个离子交换反应过程，这个反应过程反应发生在固态的树脂和溶液接触的界面之间，并不是发生在均相溶液中的。同时这个离子交换反应的过程是可逆的(见图 2.4)。在离子交换过程中，树脂结构本身并不发生变化，而是

溶液中的离子在树脂分子网中，发生离子交换反应，被交换下来的离子以同样方式扩散到溶液中。

图 2.4 离子交换反应的界面过程



不同的离子有不同的选择型系数，不仅仅取决于离子交换剂的性质，还需要考虑溶液中离子的浓度和种类，同时离子交换树脂对不同离子具有的不同选择性质也影响着系数的大小。选择型系数也是判断交换反应方向和交换程度的一个重要参数，

根据离子交换选择系数，便可知道树脂对离子的相对亲和能力。

一般的树脂对离子亲和能力的大小有以下规律：

①化合价高的离子的亲和能力大于低价离子。例如： $\text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ ，这种亲和力随着溶液中总离子浓度的减小而增加。

②同价离子交换反应的程度随水合离子半径的减小和原子序数的增加而增加： $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}$ ， $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 。

③溶液中离子浓度高时，交换反应不遵循以上规律，常与之相反，这也是树脂再生的基础。

树脂的交联度和水合离子间的关系也会影响交换反应的进行速度。若交联度大，大的水合离子很难通过树脂通道进入树脂内部。在水处理中，选用对某种离子高亲和力的树脂去除该离子可提高交换速率，充分利用交换容量，但是再生时则需要较高的再生液浓度对树脂进行再生处理。

### 2.2.7 离子交换容量

离子交换树脂在化学性能方面的另外一个重要指标是离子交换容量。它是指一定质量的树脂功能基所带有的可交换的离子的总量。化学实验上常用每克(或每毫升)树脂功能基所含的可交换的离子的毫克当量或每千克树脂功能基上的克



当量数来表示。在工业生产应用上,多数使用单位体积的树脂所带有的可交换的基团(或离子)的当量数来表示。因此离子交换容量分为重量交换量和体积交换量两种。

根据测定方法和计算方法的不同,离子交换容量可以分为总交换容量、解盐交换量、表观交换量、工作交换量和穿漏交换量。

总交换量是离子交换树脂具有的离子交换反应的交换基的总量;解盐交换量是反映离子交换树脂酸碱性强弱的标志;表观交换量是指在实验条件下所表现出来的离子交换量。工作交换量有时也叫实用交换量,一般都低于总交换量,指在特定的工作条件下,树脂表现出来的交换量。穿漏交换量是指离子交换柱进行动态吸附时,流出液中需要除去的离子超过标准时所表现出的树脂交换量,这种交换量不是一成不变的,会因为操作条件的变化而得到不同的结果。在出现离子穿透时,树脂上的功能基的离子交换并未达到平衡。因此,穿漏交换量总是小于总交换量。这一指标在离子交换树脂的应用中具有重要的意义<sup>[35]</sup>。

### 2.2.8 离子交换树脂的广泛应用

由于离子交换树脂中聚合物骨架具有稳定性,因此在树脂上反复进行可逆的离子交换反应能,树脂的使用寿命也比较长。树脂应用在工业生产过程中,可以使生产流程简化,生产时间缩短,还能使生产效率和产品质量都得到相应的提高。

目前离子交换树脂主要应用于水处理工艺中,其中包括锅炉的给水、电子工业用水、核电站蒸发器用水、药品生产用水等大量不含离子性物质的优质纯水以及含有重金属离子的废水处理等领域。随着工业向高技术发展对工业用水的水质也提出了更高纯度的要求,环境废水的高度处理也变得更加必要,以及离子交换树脂在化工工艺、超纯制药、制糖等方面应用的迅速发展,因此离子交换的重要性也就提得更高了。

## 第三章 实验部分

### 第一节 实验目的

对亚磷酸钙废渣组成进行分析,同时用两种不同的制备亚磷酸的方法进行最佳条件的讨论,确定最佳的实验方案,并对最终产品的质量进行检测,为废渣处理的工业化生产提供可靠的依据。

### 第二节 实验试剂及设备

#### 3.2.1 实验仪器

实验中所用的仪器如表 3.1 所示

表 3.1 实验所用主要仪器

仪器名称	产地
DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器	河南省予华仪器有限公司
722 型光栅分光光度计	上海第三分析仪器厂
DGG-101-0 恒温干燥箱	天津市天宇实验有限公司
AB104-N 分析天平 (感量 0.1mg) 磁力搅拌器	Mettler-Toledo Group

#### 3.2.2 实验试剂

浓硫酸: 分析纯

无水乙酸: 分析纯

无水碳酸钠: 分析纯

无水乙醇: 分析纯

硫酸银: 分析纯

氢氧化钠: 分析纯

盐酸: 分析纯

淀粉：分析纯  
八水合氢氧化钡：分析纯  
氯化银：分析纯  
碘：分析纯  
磷酸二氢钠：分析纯  
磷酸氢二钠：分析纯  
丙三醇：分析纯  
重铬酸钾：分析纯  
溴酸钾：分析纯  
溴化钾：分析纯  
邻苯二甲酸氢钾：分析纯

### 第三节 分析和测试方法

#### 3.3.1 废渣的来源

本实验的废渣是以黄磷、氧化钙和碳酸钠为原料制备的次磷酸钠所产生的亚磷酸钙废渣。由浙江某化工厂提供。样品取回后立即进行预处理及成分分析，经过与处理后的样品混合均匀后，密封保存于样品袋中，用于下一步的实验中。

#### 3.3.2 亚磷酸钙废渣的预处理

取一定量的含亚磷酸钙的次磷酸钠废渣，在 105℃ 下干燥至恒重，再用研钵粉碎，过 30 目实验标准筛混匀后置于样品袋中密封保存以备分析之用。

#### 3.3.3 亚磷酸钙废渣的组成分析

##### 3.3.3.1 含水量

准确称取  $M_1$ g 湿渣，放置在表面皿中，在 105℃ 下烘干至恒重，得到  $M_2$ g:

$$\text{含水量} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\%$$

##### 3.3.3.2 氢氧化钙及碳酸钙等钙离子的测定

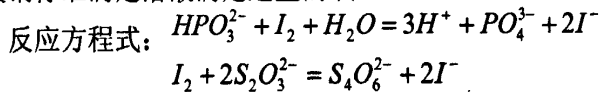
利用差量法进行测定，首先测定出废渣中的钙离子的总量，然后测定出亚磷酸钙中钙离子的含量，两者之差就是所求的钙离子的含量。

## 3.3.3.3 亚磷酸钙含量的测定

由于废渣中的大量的亚磷酸钙是不溶于水的，需要对样品进行预处理。取 10g 经过预处理的废渣与 10g 无水碳酸钠置于 100ml 烧杯中，加 50ml 水搅拌溶解，形成的浑浊液放在 80℃ 水浴中加入 4 小时后抽滤，用 1:3 的硫酸调节滤液的 pH 至中性，定容于 100ml 容量瓶中待测。参考 HG/T3253-2000《工业次磷酸钠》<sup>[36]</sup>中的分析方法，对产品中的亚磷酸钠含量进行测定，再换算成亚磷酸钙的含量。

## (1)原理

试样中的亚磷酸根与已知量的过量的碘溶液反应，用淀粉作指示剂，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定过量的碘。



## (2)试剂和材料

36% 乙酸溶液：1+9

磷酸氢二钠-酸二氢钠缓冲溶液：pH=7.3±0.2，将 75 ml 0.5mol/L 磷酸氢二钠与 25ml 0.5mol/L 磷酸二氢钠溶液混匀，检查其 pH 值。

碘溶液：c(1/2I<sub>2</sub>)约 0.1mol/L。在天平上称取 I<sub>2</sub> (预先研磨过) 约 6.4g，置于 250ml 烧杯中，加入 12g KI，再加少量水搅拌，待 I<sub>2</sub> 全部溶解后，转移至 500ml 棕色容量瓶中定容，摇匀，避光保存。

硫代硫酸钠标准滴定溶液：c(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)约 0.1mol/L；称取五水硫代硫酸钠晶体约 6.2g，溶于冷却的煮沸的水中，加入约 0.05g 碳酸钠后，稀释定容到 250ml 棕色容量瓶中，放置 1-2 周后标定。

淀粉指示液：5g/L。在称量 5g 可溶性淀粉烧杯中，加入少量水，摇匀。把得到的糊状物倒入约 1L 水后，搅拌均匀并煮沸至完全透明。

## (3)分析步骤

取约 5g 试样(精确至 0.01g)置于 500ml 碘量瓶中，用 20ml 水溶解。加 25 ml 磷酸氢二钠—磷酸二氢钠缓冲溶液，用移液管加入 25ml 碘溶液，塞紧瓶塞，水封，慢慢摇匀，于暗处在 20℃ 以下存放 30 min。然后加入 36% 乙酸溶液 20 ml，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至溶液呈浅黄色。加入 2 ml 淀粉指示液，继续滴定至溶液蓝色消失即为终点。同时作空白试验。

## (4)分析结果的表述

以质量分数表示的亚磷酸钠(Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>)含量(X<sub>1</sub>)按式(3.1)计算：

$$X_1 = \frac{c(V - V_1) \times 0.06298}{m} \times 100 = \frac{6.298c(V - V_1)}{m} \quad (3.1)$$

式中  $c$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L

$V$ ——滴定空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, ml

$V_1$ ——滴定样品所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, ml

$m$ ——样品的质量, g

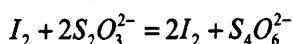
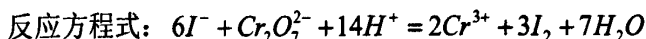
0. 6298——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000\text{mol/L}$ ] 相当的以克表示的亚磷酸钠的质量

(5)允许差.

取平行测定结果的算术平均值为测定结果, 平行测定结果的绝对差值不大于 0. 10%。

(6)硫代硫酸钠的标定<sup>[37]</sup>

精确称取 0.15 克左右预先干燥过的重铬酸钾基准试剂, 放在一个 250ml 的碘量瓶中, 加入 20ml 水使之溶解, 再先后加入 2g 碘化钾和 10ml 1: 9 的硫酸, 迅速盖上瓶塞并水封, 以防止碘挥发。稍加摇动, 使之充分混合溶解。然后在暗处放置 5 分钟后, 加入 50ml 水稀释, 用硫代硫酸钠溶液滴定到溶液呈浅黄色时, 加入 2ml 淀粉溶液。继续滴入硫代硫酸钠溶液, 直至蓝色刚刚消失而出现  $\text{Cr}^{3+}$  的绿色为止。做平行滴定, 根据所消耗的硫代硫酸钠溶液的体积, 计算硫代硫酸钠溶液浓度。



$$\text{结果: } C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{6 \times c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \quad (3.2)$$

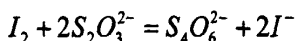
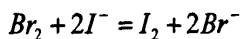
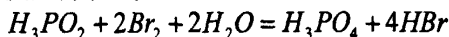
### 3.3.3.4 次磷酸钠的含量的测定

准确称取经预处理的 100g 含磷废渣, 加入到盛有 100ml 蒸馏水的烧杯中, 用玻璃棒搅拌 20min。抽滤后取滤液, 并定容到 100ml 容量瓶中。参考 HG/T3253-2000《工业次磷酸钠》<sup>[36]</sup>中次磷酸钠的分析方法对次磷酸钠进行测定。

(1)原理

样品中的次磷酸根与已知过量的溴溶液反应, 剩余的过量的溴单质与碘化钾置换反应生成碘, 以可溶性淀粉作指示剂, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定置换反应析出的碘。

反应方程式:



(2)试剂和材料

碘化钾溶液: 200g/L, 只限于使用无色溶液

硫酸溶液: 1+9

硫代硫酸钠标准滴定溶液:  $c(Na_2S_2O_3)$ 约 0.1mol/L;

淀粉指示液: 5g/L。

溴溶液  $c(1/2Br_2)$ 约 0.1mol/L, 称取 2.78g 溴酸钾和 10g 溴化钾(精确至 0.01g)溶解在水中, 转移到 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

(3)分析步骤

称取 0.8g 样品(精确至 0.0002g)溶解于水中, 转移到 250ml 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

用移液管移取 25ml 待测溶液置于 250ml 碘量瓶中。再移入 50ml 溴溶液, 快速加入 10ml 硫酸溶液(1+9), 立即盖好瓶塞并水封, 并缓缓摇匀, 在 15℃~25℃下避光放置 1h。然后迅速加入 10ml 碘化钾溶液(200g/L), 盖紧瓶塞, 水封, 缓缓摇匀。10min 后, 水洗瓶塞, 用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至试验溶液变成浅黄色, 加入 2ml 淀粉指示液, 并在大力摇动下继续滴定至溶液蓝色消失即为终点。同时进行空白试验与平行试验。

(4)分析结果的表述

以质量分数表示的次磷酸钠含量按式(3.3)计算:

$$X_2 = \frac{c(V - V_1) \times 0.02650}{m \times \frac{25}{250}} \times 100 - 0.4207 X_1 = \frac{26.50c(V - V_1)}{m} - 0.4207 X_1 \quad (3.3)$$

式中:  $c$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L

$V$ ——空白试验所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL

$V_1$ ——滴定试验溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL

$m$ ——试样质量, g

0.02650——与 1.00ml 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [ $C(Na_2S_2O_3)=1.000mol/l$ ] 相当的以克表示的次磷酸钠的质量

0.4207——亚磷酸钠换算成次磷酸钠的系数

$X_1$ ——为算出的亚磷酸钠的百分含量，%

(5)允许差

两次平行测定结果的算术平均值为最终测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.40%。

### 3.3.4 铁离子检测方法

(1)原理

铁离子在空气—乙炔火焰中易于原子化，可在灵敏线 248.3nm 处进行火焰原子吸收测定。

(2)仪器和试剂

原子吸收分光光度计；

铁空心阴极灯；

铁储备溶液(1000  $\mu$  g/ml):准确称取 3.511g  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，加硝酸(1:1)20ml 溶解，转移至 500ml 容量瓶中，稀释至刻度线，摇匀。制得 100mg/L 标准溶液。

(3)测量步骤

标准曲线绘制：在 50mL 容量瓶中，加入适量的储备溶液，用重蒸馏水稀释至刻度，摇匀检测。标准系列为每 mL 含铁 0  $\mu$  g, 1  $\mu$  g, 2  $\mu$  g, 3  $\mu$  g, 4  $\mu$  g, 5  $\mu$  g 2%的  $\text{HNO}_3$  溶液。测量样品的操作与此相同。

表 3.2 铁离子标准溶液浓度

浓度 ( $\mu$ g/ml)	吸光度
0	0
1	0.031
2	0.062
3	0.095
4	0.124

所绘制的铁标准曲线如图 3.1 所示

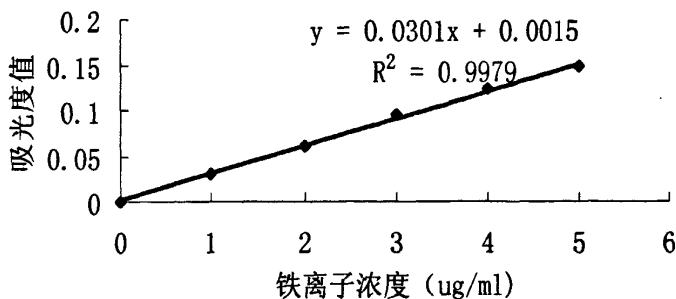


图 3.1 铁离子含量标准曲线

#### (4)计算

$$C(\text{Fe, mg/l}) = f \times c$$

其中:  $f$ —稀释比;

$c$ —由校准曲线查的铁的浓度(mg/l)。

### 3.3.5 钙离子检测方法

#### (1)原理

钙离子在空气-乙炔火焰中易于原子化,可在灵敏线 422.7nm 处进行火焰原子吸收测定。

#### (2)仪器和试剂

原子吸收分光光度计;

钙空心阴极灯;

钙储备溶液(1000ug / ml): 溶解 2.497g 干燥的碳酸钙于最小体积的 1: 4 的  $\text{HNO}_3$  中。用玻璃棒转移入 1L 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀待用。

#### (3)测量步骤

标准曲线绘制: 在 50mL 容量瓶中,加入适量的储备溶液,用重蒸馏水稀释至刻度,摇匀检测。标准系列为每 mL 含钙离子  $0\mu\text{g}$ ,  $5\mu\text{g}$ ,  $10\mu\text{g}$ ,  $15\mu\text{g}$ ,  $20\mu\text{g}$  2%的  $\text{HNO}_3$  溶液。测量样品的操作与此相同。

表 3.3 钙离子的标准溶液浓度



### 第三章 实验部分

浓度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	吸光度
0	0
5	0.051
10	0.109
15	0.147
20	0.196
25	0.244

所绘制的钙标准曲线如图 3.2 所示:

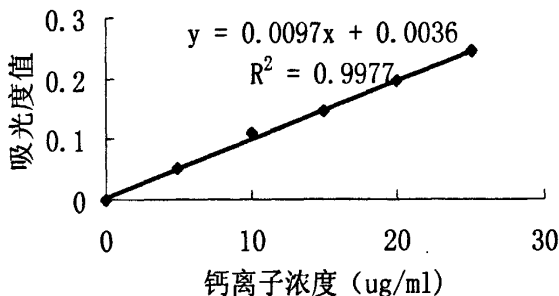


图 3.2 钙离子含量标准曲线

#### (4)计算

$$C(\text{Ca, mg/L}) = f \times c$$

其中:  $f$ —稀释比;

$c$ —由校准曲线查的钙的浓度( $\text{mg/L}$ )。

### 3.3.6 硫酸根检测方法

#### (1)原理

在酸性溶液中, 铬酸钡与硫酸盐生成硫酸钡沉淀, 并释放出铬酸根离子。溶液中和 pH 后, 多余的铬酸钡及生成的硫酸钡仍是沉淀状态, 过滤除去沉淀。在碱性条件下, 铬酸根离子呈现黄色, 可进行分光光度法测定。

#### (2)仪器和试剂

分光光度计; 比色管;

铬酸钡悬浮液: 称取 19.449g 铬酸钾与 24.44g 氯化钡分别溶于 1L 蒸馏水中, 加热至沸腾。将两液共同倒入 3L 的烧杯中, 此时生成黄色铬酸钡沉淀。待

沉淀下降后，倒出上层清液，然后每次用约 1L 蒸馏水洗涤沉淀，共需洗涤五次左右。最后加蒸馏水至 1L，使里悬浮液，每次使用前混匀；

1+1 氨水；2.5mol / L 盐酸溶液；

硫酸盐标准溶液：称取 1.4786g 无水硫酸钠，溶于少量水，置于 1000ml 容量瓶中，稀释至标线。此溶液 1.00ml 含 1.00mg 硫酸根。

### (3)测量步骤

分别取 7 个 150mL 的锥形瓶，加入 0, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00 和 6.00ml 硫酸盐标准溶液，加蒸馏水至 50mL，然后各加 1mL 2.5mol/L 盐酸溶液，加热煮沸 5 分钟左右。取下后各加 2.5mL 铬酸钡悬浮液，再煮沸 5 分钟左右。取下锥形瓶后，稍冷，向各瓶逐滴加入 1+1 氨水至呈柠檬黄色悬浊液，再多加两滴。待溶液冷却后，用慢性定性滤纸过滤，滤液收集于 50mL 比色管中，用蒸馏水洗涤锥形瓶和滤纸三次，收集于比色管中，用蒸馏水稀释到标线。在分光光度计上 10mm 比色皿，420nm 波长处测量吸光度。并做出标准曲线。样品的测量方法和步骤与标准系列相同。

表 3.4 硫酸根标准系列质量

硫酸根质量 (mg)	吸光度
0	0
0.25	0.045
0.50	0.072
1.00	0.125
2.00	0.227
4.00	0.484
6.00	0.705

所绘制的硫酸根标准曲线图 3.3

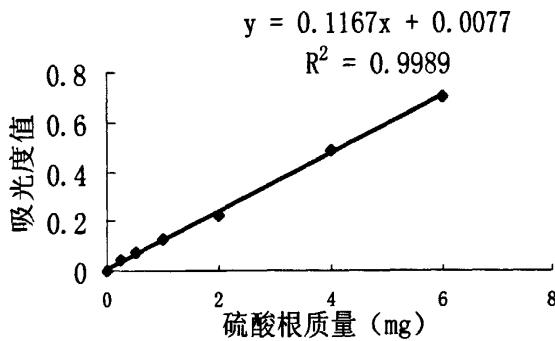


图 3.3 硫酸根质量标准曲线

(4)计算

$$C(\text{SO}_4^{2-}, \text{mg/L}) = \frac{M}{V} \times 1000$$

其中：M—由校准曲线查得的 $\text{SO}_4^{2-}$ 量；

V—取水样体积。

### 3.3.7 氯离子检测方法<sup>[38]</sup>

(1) 实验原理

利用以硝酸-甘油-水为介质,氯化银分光光度比浊法测定样品中氯离子的含量,本系的稳定性高,分析条件易于控制。测定波长为 380nm,氯离子含量在 50-300  $\mu\text{m}/50\text{ml}$  范围内呈线性关系。

(2) 试验仪器及试剂

0.1mol/l AgNO<sub>3</sub> 溶液:准确称取干燥的 AgNO<sub>3</sub> 固体 4.2467g, 用去离子水充分溶解后定容于 250ml 的容量瓶中, 配成 0.1mol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 标准溶液, 并储存于棕色瓶中备用。

5.0mol/l HNO<sub>3</sub>;

1+1 丙三醇;

0.1 mg/ml 氯离子标准溶液。

配制:称取 0.165g 于 500-600℃灼烧至恒重的氯化钠(优级纯),溶于水,移入 1000 ml 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。所用离子交换水使用前需进行 Cl<sup>-</sup>检验。

### (3) 试验方法

取 1.5 ml 0.1 mg/ml 的氯离子标准溶液于 50ml 容量瓶中,加 2 ml 5 mol/l 硝酸,2 ml 1+1 丙三醇,2 ml 0.1 mol/l 硝酸银溶液,用水稀释至刻度,摇匀。避光放置 30 min。用 722 型分光光度计在 380 nm 处,用 3 cm 比色皿,以相应的试剂空白为参比,测定吸光度。

### (4) 工作曲线

在选定的试验条件下,氯离子量在 50-300 μg/50 ml 范围内呈良好的线性关系, 分别取 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0ml 氯离子标准溶液于 50ml 容量瓶中, 依次加入 2 ml 5 mol/L 硝酸,2 ml 1+1 丙三醇,2 ml 0.1 mol/L 硝酸银溶液, 用水稀释至刻度,摇匀,避光放置 30min, 按照上述实验方法配制标准曲线, 在 380nm 处比色的工作曲线。

表 3.5 氯离子质量标准曲线

氯离子质量 (mg)	吸光度
0	0
0.50	0.017
1.00	0.031
2.00	0.061
3.00	0.093
4.00	0.125

所绘制的氯离子质量标准曲线如图 3.4 所示

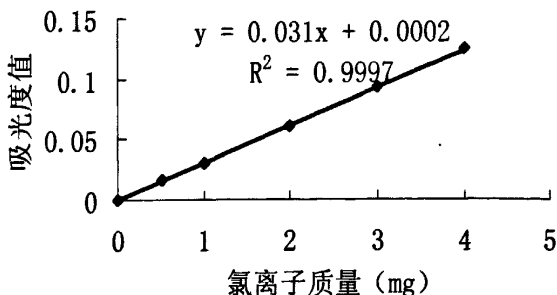


图 3.4 氯离子质量标准曲线

(5) 计算

$$\text{Cl}^{-}(\text{mg/L}) = \frac{M}{V} \times 1000$$

式中：M-由样品的吸光度，从标准曲线上查到的氯离子的含量（mg）

V-移取样品的体积（ml）

## 第四节 酸溶解废渣制备亚磷酸的实验步骤

### 3.4.1 制备粗亚磷酸的实验

称取一定质量的经预处理的亚磷酸钙废渣于烧杯中，加入相同质量分数不同体积的硫酸，在恒温水浴条件下进行反应。在反应的过程中，保持匀速搅拌，使其充分反应，最终得到最佳温度、最佳的硫酸加入量和最佳的反应时间。

### 3.4.2 温度对亚磷酸产率的影响

考察温度对实验的影响主要是温度对实验产品中亚磷酸产率的影响。分别称取 100g 经过预处理的亚磷酸钙废渣于 500ml 烧杯中，加入质量分数为 20% 的硫酸 300ml 在 50℃、60℃、70℃、80℃ 等不同温度下，恒温搅拌反应 1.5h，然后抽滤，将滤液定容于 500 毫升容量瓶中，进行检测。

### 3.4.3 硫酸加入量对亚磷酸产率的影响

分别称取 100g 经过预处理的亚磷酸钙废渣于 500ml 烧杯中，保持 80℃ 恒温

水浴条件下,加入质量分数为20%的硫酸250ml、270ml、300ml、350ml、400ml等不同体积下,充分搅拌反应1.5h,抽滤,将滤液定容于500毫升容量瓶中,进行检测。

### 3.4.4 反应时间对亚磷酸产率的影响

分别称取100g经过预处理的亚磷酸钙废渣于500ml烧杯中,加入质量分数为20%的硫酸300ml,在80℃水浴条件下,搅拌反应0.5h、1h、1.5h、2h等不同时间后,抽滤,将滤液定容于500毫升容量瓶中,进行检测。

### 3.4.5 亚磷酸粗产品除杂实验

#### 3.4.5.1 金属离子的去除

由于制备的亚磷酸的产品中,金属离子主要来源于废渣,因此,为了达到行业标准中要求的金属离子含量的要求,同时不引入杂质离子,故粗产品中的金属杂质选择用离子交换树脂来除去。

##### (1)树脂选用

离子交换树脂的种类非常多,因此要达到所要的效果而选择合适的树脂是十分重要的。树脂的选用与分离的离子的种类和形式,溶液体系浓度,pH值等介质条件以及分离要求等因素有密切的关系,一般来说,应该比较之后选择容量大,选择性好同时交换速度快,强度高,易再生,价廉易得的树脂。

由于001×7强酸性树脂对钠等碱金属及重金属离子的亲和力比较大,并且交换容量大,同时还具有树脂容积大,离子选择性好,化学稳定性能好,价格低廉,在市场上容易购买的特点;另外在离子交换过程中,001×7还具有容易迁移扩散,离子交换速度较快,工作效率高等特性,是亚磷酸粗产品除杂的理想离子交换材料。因此本研究选用此种树脂进行亚磷酸除杂提纯的工艺研究。

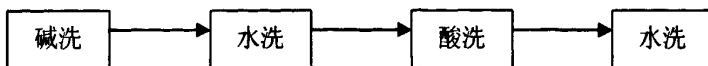
001×7强酸性阳树脂,棕黄色至棕褐色球状颗粒,主要应用于硬水软化,纯水制备,湿法冶金,稀有元素分离等<sup>[39]</sup>。

##### (2)树脂的预处理

因为新树脂中杂质含量比较高,往往残存有单体,各种添加剂及低聚物等,还会含有Fe, Cu, Pb等无机杂质,在使用时会逐渐溶解于溶液中,因此在树脂第一次使用前要用酸、碱溶液进行预处理,除去树脂表面的可溶性杂质,以免影响最终产品的质量。

①饱和食盐水洗涤 准备使用的新树脂先用饱和食盐水浸泡,除去可溶性杂质,取两倍于树脂体积的饱和食盐水,将树脂置于食盐水中浸泡 24h。然后用去离子水反复冲洗树脂,至洗涤水无黄色,透明为止。

②碱、酸预处理洗涤 不管是阴阳离子型的新树脂,都需要经过碱酸溶液的清洗杂质,碱溶液用 4%的 NaOH,酸溶液用 4%的 HCl,碱、酸洗涤的步骤大致如下:



根据实验经验,上述洗涤过程通常需要重复三个循环方能合格。因为碱酸溶液洗杂质是一个溶解过程,由于进行过程比较缓慢,需要将静态法和动态法两种方法相结合,效果较好,即先以 4%的 NaOH 溶液浸泡 8h 之后,排除碱液,去离子水淋洗至中性,再以 4%的 HCl 溶液浸泡 8h 之后,倒出浸泡液后,去离子水淋洗至中性,这样的浸泡、淋洗应该进行多次。

③转型 经酸、碱洗涤后的树脂加入亚磷酸溶液进行转型后方可使用,转型操作与再生操作相同。

阳离子交换树脂经酸、碱洗涤后,应转为 H 型,实验中选用 10%的亚磷酸,其用量是理论量的 4—5 倍。

树脂的预处理以动态洗涤和静态洗涤结合的方式为好。树脂转型后再用去离子水洗涤,直到出水的洗涤液的 pH 值约等于 7 为止<sup>[43]</sup>。

### (3)树脂交换容量的测定

树脂的离子交换性质不仅取决于离子化基团的数量,而且取决于在给定的介质的 pH 值下,其电离度以及溶液中所有离子的特性和浓度。所以,为了对各种不同离子的交换能力进行比较,就必须严格遵守试验条件不变。树脂的活性可用在一定条件下被单位重量(或体积)的树脂吸附的可溶性电解质数量,即“树脂交换容量”表示<sup>[40]</sup>。

静态平衡交换容量的测定:将准确称取一定量的树脂与已知浓度和体积的吸附溶液置于 250 毫升的磨口锥形瓶中,在恒温振摇放置 24 小时,以保证达吸附平衡,取上层清液进行数据分析。按下式计算吸附率 E%和饱和吸附量  $Q_R$ :

$$E\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

吸附率

$$Q_R = \frac{(c_0 - c_e)v}{M_R}$$

$C_e$ ——平衡溶液金属离子的浓度(mg / L)

$C_0$ ——起始溶液金属离子的浓度(mg / L)

$M_R$ ——树脂重量

动态交换吸附曲线的测定<sup>[41]</sup>是将一定量的湿树脂装于直径为 4cm 的离子交换柱中,用饱和食盐水浸泡 24 小时后,依次用酸、碱洗涤,最后用亚磷酸转为 H 型。在静态实验所得最佳酸碱度条件下,用吸附液以一定的流速流过床柱,从流出液每隔一定体积取样分析其中金属的含量,计算它们的吸附率,以吸附液体积与交换树脂的体积比为横坐标,以吸附率为纵坐标,所得曲线即为交换吸附曲线。做动态交换吸附曲线的两段比较平缓曲线的切线构成一个角,做此角的平分线与动态交换吸附曲线交于一点,即穿透点,所对应的浓度即为穿透浓度  $C_0$ ,对应的出流体积为  $V_b$ ,按照下式即可计算

工作交换容量:

$$\text{工作交换容量} = \frac{V_b \times (C_0 - C)}{\text{树脂体积 } (I)} = \frac{V_b \times C_0}{\text{树脂体积 } (I)}$$

其中  $V_b$ —为穿透体积

$C$ —流出液中离子的平均浓度

$C_0$ —吸附液原始浓度( $C$  相对于  $C_0$  可忽略不计)

#### (4)树脂吸附实验

在实验中选取了两种吸附方法:静态吸附与动态吸附。

在测定树脂的饱和吸附容量和选择最佳酸碱度时,采用静态吸附法。

动态交换是在离子交换柱内进行的。根据溶液通过树脂的方式不同又可分为顺流吸附和逆流吸附,即是固定床吸附与移动床吸附。

顺流吸附的步骤是:将经过预处理的湿树脂装柱,大约树脂厚度为 10-15cm,将一定浓度的吸附液从柱的上部加入,让吸附液以固定流速流过树脂层,接取流出的溶液试样,分析待测组分的含量。在顺流吸附中,分为一段吸附与多段吸附,多段吸附即是把多个树脂柱串联使用,多段吸附能更完全的吸附杂质离子,得到更纯的产品<sup>[42]</sup>。

#### (5)树脂再生

离子交换过程中,当树脂上功能基团所带的可以交换的离子与溶液中的离子大部分或绝大部分进行交换,或者当通过交换柱的流出液中残存的离子浓度超过某一规定指标时,就可以认定树脂的离子交换达到了平衡或者称树脂已经达到饱和,需要进行再生操作,为下一个交换过程的顺利进行创造条件。



离子交换树脂的再生是离子交换应用技术中极为重要的一环，再生的好坏直接影响到树脂的工作交换容量和交换所得产品的质量，而再生剂在很大程度上决定着离子交换系统进行的经济性和环境成本。

树脂再生方式同树脂吸附一样分为动态再生和静态再生两种方式，影响树脂再生的因素主要有：再生方式，再生剂种类、再生剂的用量，再生液的流速、浓度、温度等。经过多次实践，本实验采用 4 倍树脂体积的 10% 盐酸以 4—7ml/min 流速淋洗树脂，使树脂再生，同时将树脂重新转型为 H 型<sup>[44]</sup>。

#### 3.4.6 亚磷酸粗产品的萃取

将制得的亚磷酸溶液中加入一定质量的  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，将过量的硫酸根转化成硫酸钡沉淀，过滤，然后将溶液以 6—10ml/min 通过 001×7 树脂，将金属杂质离子除去，再分三次加入一定体积的无水乙酸进行萃取，除去溶液中多余的  $\text{Ca}_2\text{SO}_4$ ，收集滤液后，再减压蒸馏，蒸去多余的乙酸溶液后，将溶液富集，得到亚磷酸终产品。

## 第五节 利用纯碱溶解废渣制备亚磷酸的实验步骤

### 3.5.1 含亚磷酸钙废渣转化为亚磷酸钠的反应

分别称取 500g 经过预处理的亚磷酸钙废渣于 1000ml 烧杯中，保持 20℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃ 等不同温度的水浴条件下，加入无水碳酸钠 100g、200g、250g、300g、350g、380g 等不同质量条件下，充分搅拌反应 2 h、3 h、4 h、5 h、6 h、7 h、8 h 等不同时间，抽滤，将滤液分别定容于 1 升容量瓶中，进行检测。

### 3.5.2 亚磷酸钠制备亚磷酸

将反应生成的亚磷酸钠滤液趁热过滤以除去碳酸钙，向滤液中加入 19.8 g 亚磷酸，调节溶液 pH 至 5~6，将过量的碳酸钠转化成亚磷酸钠，然后加入一定量硫酸，将亚磷酸钠完全转化为亚磷酸。

将所得亚磷酸溶液置于 500 mL 圆底烧瓶中减压蒸馏至近干，用 300 mL 无水乙酸分 3 次萃取亚磷酸，除去产品中的硫酸钠。再将所得亚磷酸溶液减压蒸馏，除去乙酸，得到亚磷酸产品。

---

## 第六节 废渣转化为亚磷酸钙的实验操作步骤

### 3.6.1 废渣制备亚磷酸钙

称取 100g 废渣置于 250mL 烧杯中，加入 41.4g 亚磷酸和 200g 水，搅拌均匀后，在 80℃ 水浴条件下，搅拌反应 2h 后，加入一定量的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  悬浊液调节 pH 至中性，过滤，得到亚磷酸钙沉淀。

### 3.6.2 亚磷酸钙结晶的处理

将得到的亚磷酸钙沉淀转移至表面皿中，置于 105℃ 的烘箱中干燥至恒重，待沉淀完全失去表面水后，用研钵研磨粉碎后，将其转移至塑封袋中保存，检测其中亚磷酸钙产品的纯度。

## 第四章 结果与讨论

### 第一节 酸溶解废渣制备亚磷酸实验结果讨论

#### 4.1.1 硫酸加入量对亚磷酸产率的影响

在亚磷酸钙废渣加入量为 100.0g、温度为 80℃、反应时间为 1.5h 的条件下，硫酸的加入量对亚磷酸产率的影响见图 4.1。由图 4.1 可见，随着质量分数为 20% 的硫酸加入量的增加，亚磷酸的产率逐渐增大，当硫酸的加入量为 300-310mL 时，亚磷酸产率最高，故本实验硫酸加入量为 300mL。

#### 4.1.2 反应温度对亚磷酸产率的影响

在亚磷酸钙废渣加入量为 100.0g、硫酸加入量为 300ml、反应时间为 1.5h



图 4.1 硫酸加入量对亚磷酸产率的影响

20%硫酸加入量 (ml)

的条件下反应温度对亚磷酸产率的影响见图 4.2。由图 4.2 可见，随着反应温度增加，亚磷酸的产率逐渐增大，当反应温度超过 80℃时，亚磷酸产率开始衰减，故本实验选择的反应温度为 80℃。

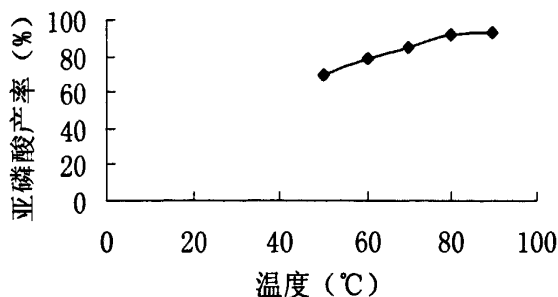


图 4.2 反应温度对亚磷酸产率的影响

### 4.1.3 反应时间对亚磷酸产率的影响

在亚磷酸钙废渣加入量为 100.0g、硫酸加入量为 300ml、温度为 80℃的条件下反应时间对亚磷酸产率的影响见图 4.3。由图 4.3 可见，随着时间的增加，亚磷酸的产率逐渐增大，当反应时间超过 1.5h 时，亚磷酸产率持续增长缓慢，故本实验选择的反应时间为 1.5h。

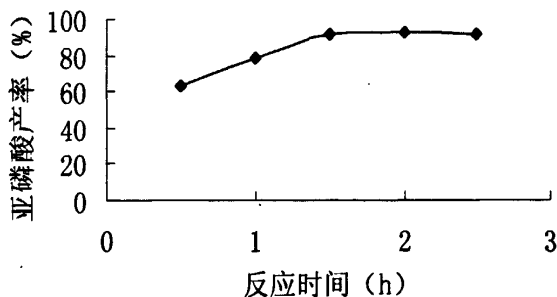


图 4.3 反应时间对亚磷酸产率的影响

### 4.1.4 树脂除杂体积及流速对亚磷酸产率的影响

称取 1g 的湿树脂置于 250mL 具塞锥形瓶中，加入 100mL 亚磷酸质量分数为 5%，10%，15%，20% 的溶液，溶液中铁离子浓度为 10mg/L，钙离子浓度为 10mg/L，搅拌放置 24h 后测定钙铁离子的去除效率如图 4.4 所示。由图 4.4 可知，过柱的亚磷酸溶液的质量分数为 10%，钙铁离子的去除率最高达 95.3%。

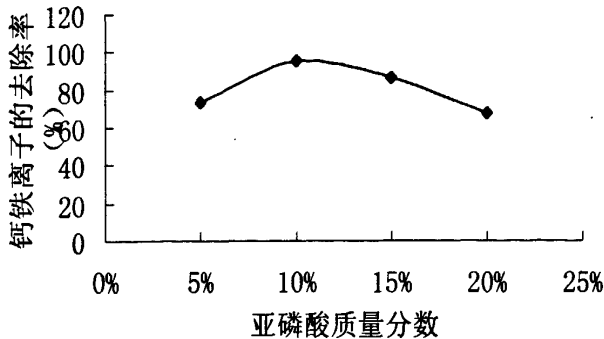


图 4.4 亚磷酸质量分数对钙铁离子去除率的影响

因此，本实验选择的树脂除杂的体积确定为 100g 废渣制备的亚磷酸，过柱需要的树脂体积为 100ml，过柱的速度控制在 6-10ml/min。实验结果显示，亚磷酸产品中的金属离子除去率达到 95%以上，金属离子的含量在工业级产品对金属离子的要求范围内。

## 第二节 利用纯碱溶解废渣制备亚磷酸实验结果与讨论

### 4.2.1 反应温度的确定

在亚磷酸钙工业废渣加入量为 500.0 g、碳酸钠加入量为 350.0 g、反应时间为 8 h 的条件下，反应温度对亚磷酸根转化率（滤液中亚磷酸根含量与工业废渣中亚磷酸根含量的比值）的影响见图 4.5。由图 4.5 可见，反应温度为 80~90 °C 时，亚磷酸根转化率最高，故本实验反应温度选择 80 °C。

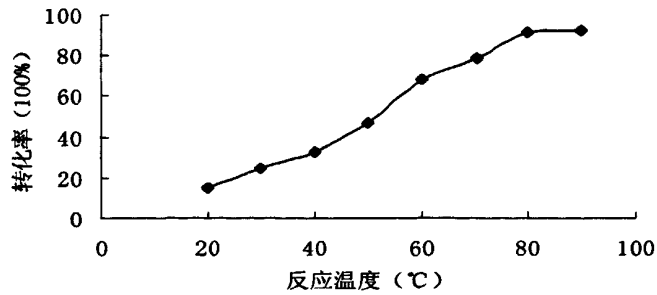


图 4.5 反应温度对亚磷酸根转化率的影响

### 4.2.2 碳酸钠加入量的确定

在亚磷酸钙工业废渣加入量为 500.0 g、反应温度为 80 °C、反应时间为 8 h 的条件下，碳酸钠加入量对亚磷酸根转化率的影响见图 4.6。由图 4.6 可见，碳酸钠加入量大于 350.0 g 后，亚磷酸根转化率最高，综合考虑，本实验最佳碳酸钠加入量为 350.0 g。

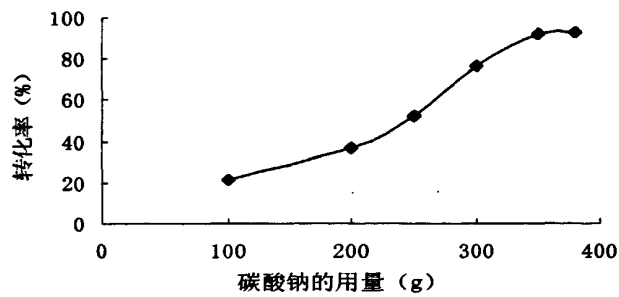


图 4.6 碳酸钠加入量对亚磷酸根转化率的影响

### 4.2.3 最佳反应时间的确定

在亚磷酸钙工业废渣加入量为 500.0 g、碳酸钠加入量为 350.0 g、反应温度为 80 ℃ 的条件下，反应时间对亚磷酸根转化率的影响见图 4.7。由图 4.7 可见，随反应时间延长，亚磷酸根转化率提高，综合考虑，本实验最佳反应时间为 8 h。

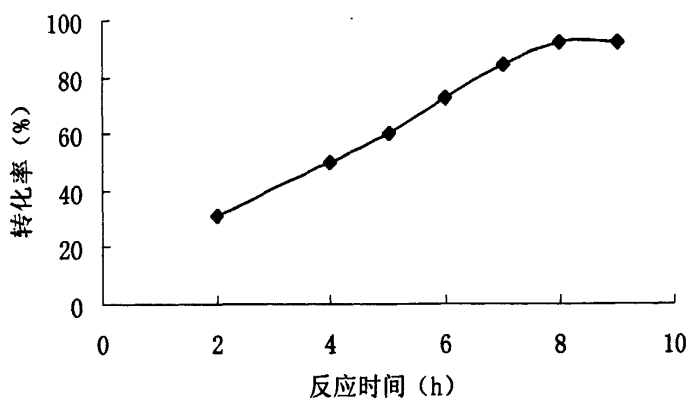


图 4.7 反应时间对亚磷酸根转化率的影响

### 4.2.4 硫酸加入量对亚磷酸产率的影响

在亚磷酸钙工业废渣最佳溶解条件下制备亚磷酸钠滤液，然后制备亚磷酸。硫酸加入量对亚磷酸产率（ $(\text{亚磷酸终产品质量} + \text{加入亚磷酸的质量}) / (\text{亚磷酸钙转化亚磷酸理论质量} + \text{加入亚磷酸的质量}) \times 100\%$ ）的影响见图 4.8。由图 4.8 可见：随硫酸加入量增加，亚磷酸产率提高；但硫酸加入量过多，产品中硫酸含量高，影响产品质量，亚磷酸产率略有下降。实验测定的最佳硫酸加入量与化学计量比结果保持一致。本实验条件下，亚磷酸钙工业废渣加入量为 500.0 g，碳酸钠加入量为 350.0 g，生成亚磷酸钠为 210.0 g，最佳硫酸加入量为 163.3 g。

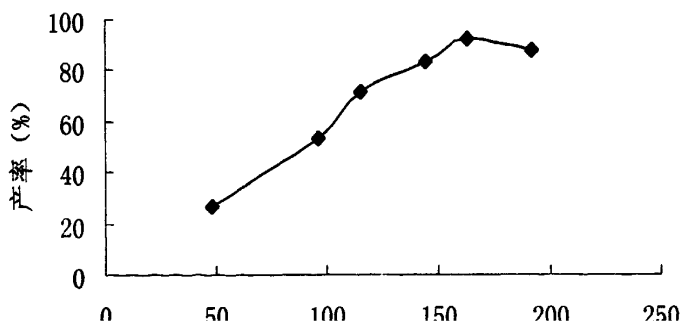


图 4.8 硫酸加入量对亚磷酸产率的影响

#### 4.2.5 无水乙酸加入量对亚磷酸产率的影响

在硫酸加入量为 163.3 g 的条件下, 无水乙酸加入量对亚磷酸产率的影响见图 4.9。由图 4.9 可见: 无水乙酸加入量小于 300 mL 时, 随无水乙酸加入量增加, 亚磷酸产率升高; 无水乙酸加入量大于 300 mL 时, 随无水乙酸加入量增加, 亚磷酸产率降低。因此, 萃取亚磷酸粗产品的无水乙酸最佳加入量为 300 mL。

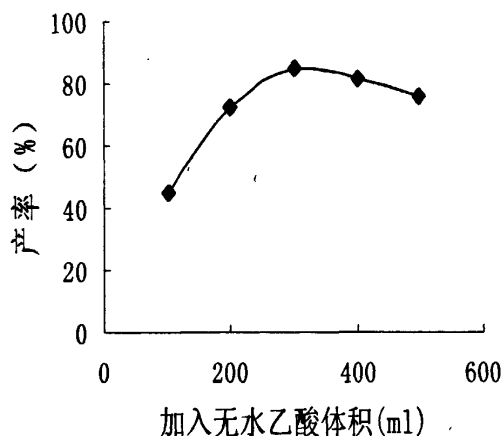


图 4.9 无水乙酸加入量对亚磷酸产率的影响

#### 4.2.6 减压蒸馏工艺条件对亚磷酸产率的影响

在减压蒸馏温度为 100 °C、减压蒸馏真空度为 0.08 MPa 的条件下, 蒸馏时间对亚磷酸产率的影响见图 4.10。由图 4.10 可见: 随蒸馏时间延长, 亚磷酸产率先升高后降低; 蒸馏时间为 2 h 时, 亚磷酸产率最高; 蒸馏时间过长, 亚磷酸容易发生缓慢氧化, 产率降低。

在减压蒸馏温度为 100 °C、蒸馏时间为 2 h 的条件下, 减压蒸馏真空度对亚磷酸产率的影响见图 4.11。由图 4.11 可见: 随减压蒸馏真空度提高, 亚磷酸产率升高; 真空度为 0.08 MPa 时, 亚磷酸产率最高; 再提高减压蒸馏真空度, 亚磷酸溶液沸腾剧烈, 分离不彻底, 亚磷酸产率下降。最佳减压蒸馏真空度为 0.08



MPa。

富集蒸馏亚磷酸的最佳工艺条件：减压蒸馏温度为 100 ℃；减压蒸馏真空度为 0.08 MPa；蒸馏时间为 2 h。在此最佳条件下得到 115.6 g 亚磷酸产品，亚磷酸产率为 84.6%，产品纯度达到 HG/T2520-93《工业亚磷酸标准》中工业级标准<sup>[34]</sup>。

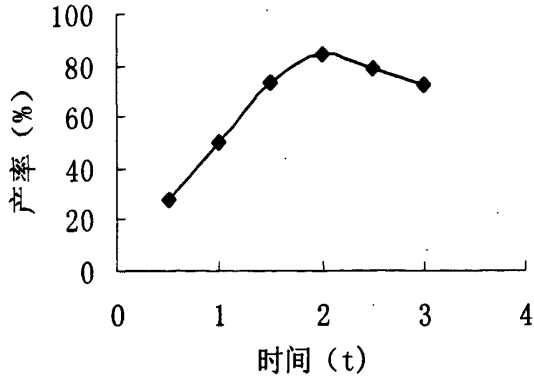


图 4.10 减压蒸馏时间对亚磷酸产率的影响

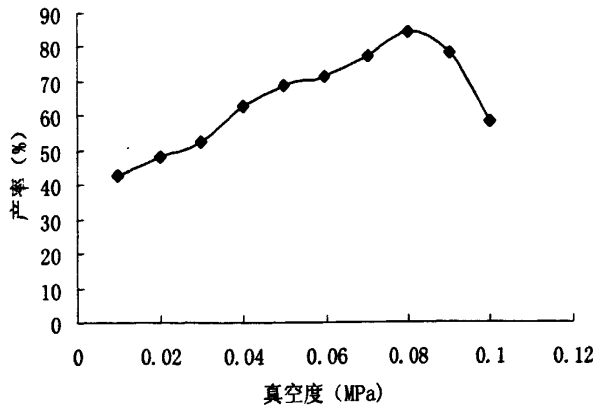


图 4.11 减压蒸馏真空度对亚磷酸产率的影响

#### 4.2.7 副产物碳酸钙的粒径分析

碱溶解废渣产生的碳酸钙沉淀，颜色呈白色，颗粒细腻，取部分样品进行粒径分析，测试结果如下图 4.12:

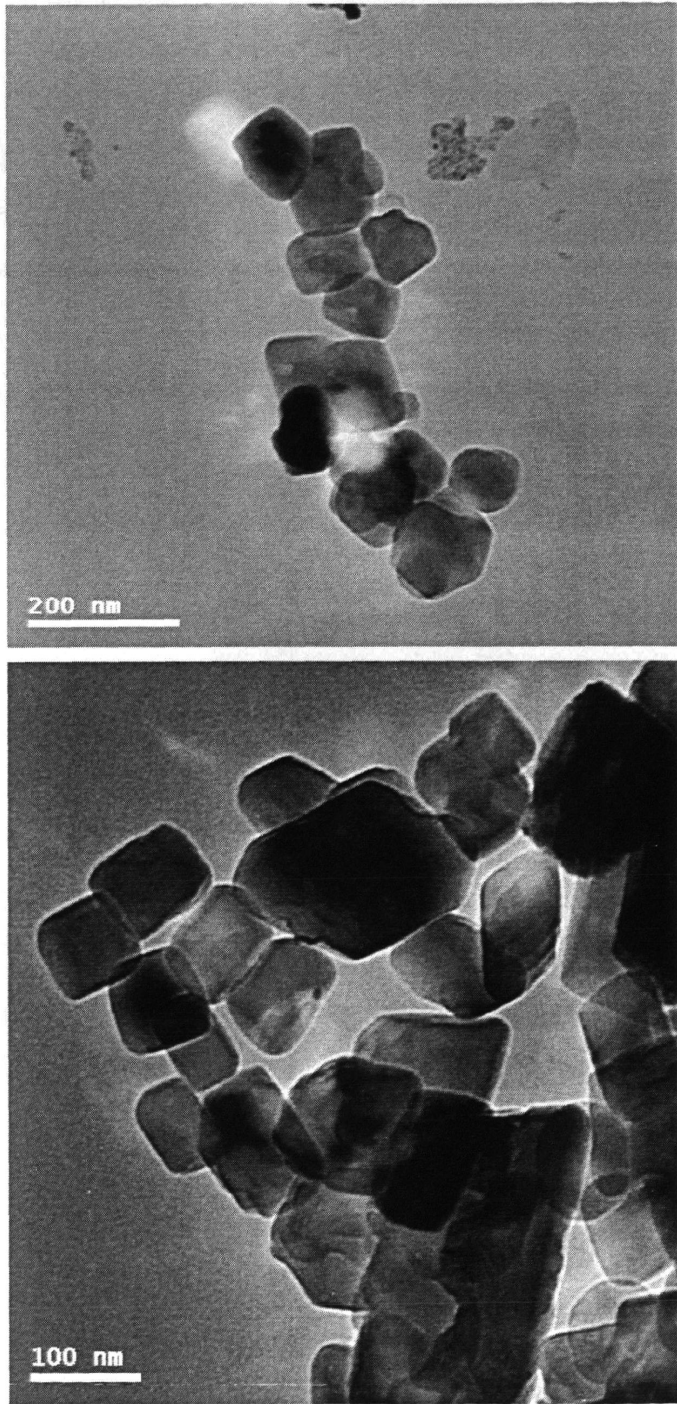


图 4.12 碳酸钙的粒径图

通过上图我们发现碳酸钙的粒径在 200nm 以下，达到轻质碳酸钙的纳米级要求，可以将滤渣进行干燥、粉碎、分筛再利用，满足了绿色循环经济的要求，同时还可给工厂带来一定的经济效益。

### 第三节 废渣转化制备亚磷酸钙的产品纯度分析

#### 4.3.1 废渣制备亚磷酸钙产品纯度的分析

称取 5.2364g 制备好的亚磷酸钙产品至 100mL 的烧杯中，加入 10g 无水碳酸钠和 100g 去离子水，搅拌均匀后，置于 80℃ 水浴条件下，搅拌反应 8 小时，后趁热过滤，加入少量盐酸调节 pH 至中性，转移入 250mL 容量瓶中，定容，摇匀，待测。

用移液管量取 1mL 样品进行  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0.1002mol/L) 滴定分析后，检测结果如下表：

表 4.1 滴定样品消耗的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的体积

标号	空白 1	空白 2	空白 3	样品 1	样品 2	样品 3
消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积(ml)	23.22	23.20	23.17	20.23	20.27	20.24

通过公式 3.1 计算

$$X_1 = \frac{0.1002(23.20 - 20.24) \times 0.06298 \times \frac{120}{126}}{5.2364 \div 250} \times 100 = 84.36\%$$

式中  $\frac{120}{126}$  是将亚磷酸钠转化为亚磷酸钙进行计算，250 是表示取了 250 份中的一份，所得到的结果是产品中的亚磷酸钙占样品中的质量分数。

由于最终的样品是含有一个结晶水的亚磷酸钙，因此总体算下来亚磷酸钙结晶的含量达到 97%。这说明，废渣转化成为亚磷酸钙原料的研究是有确实的理论依据的。

## 第五章 结论

### 第一节 最佳工艺流程

#### 5.1.1 酸溶解废渣制备亚磷酸

称取 500.0 g 亚磷酸钙工业废渣置于 3 L 带磁力搅拌器的烧瓶中，加入 750 mL 质量分数为 20% 的硫酸，升温至设定反应温度，保温搅拌反应一段时间，趁热过滤以除去硫酸钙，向滤液中加入一定质量的  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，将过量的硫酸根转化成硫酸钡沉淀，然后将溶液缓慢通过 001×7 树脂，将杂质离子完全除去，再减压富集，得到亚磷酸产品。

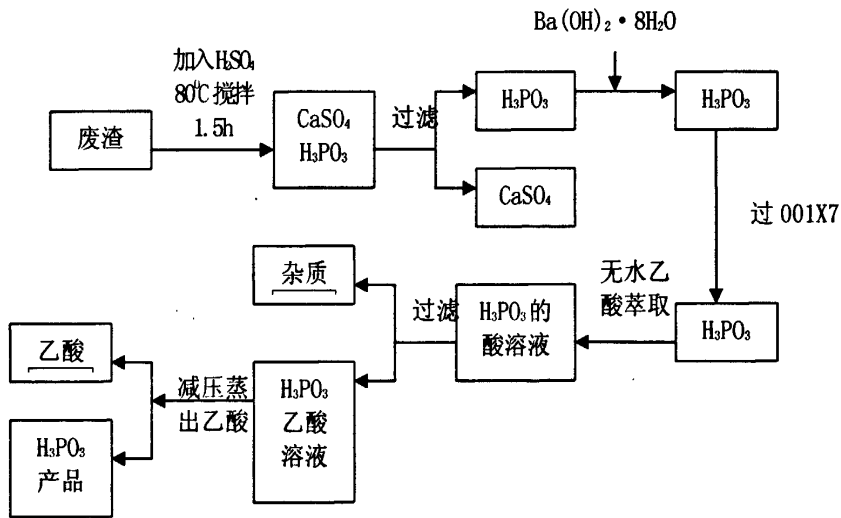


图 5.1 酸溶解废渣制备亚磷酸工艺流程图

#### 5.1.2 利用纯碱溶解废渣制备亚磷酸最佳工艺流程

以亚磷酸钙工业废渣为原料制取亚磷酸的最佳工艺条件为：在 1 500 mL 去离子水中加入亚磷酸钙工业废渣 500.0 g、碳酸钠 350.0 g、反应温度 80 ℃、反应时间 8 h，生成亚磷酸钠 210.0 g；向亚磷酸钠溶液中加入 163.3 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  得到

亚磷粗产品，加入 300 mL 无水乙酸萃取除去亚磷酸粗产品中的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，在减压蒸馏温度为  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、减压蒸馏真空度为  $0.08\text{ MPa}$ 、蒸馏时间为 2 h 的条件下富集蒸馏亚磷酸，得到 115.6 g 亚磷酸产品。亚磷酸产率为 84.6%，产品纯度达到 HG/T2520-93《工业亚磷酸标准》中工业级标准。

生产工艺如图所示：

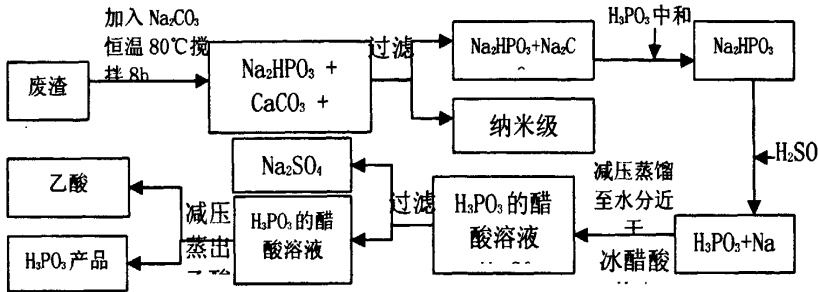


图 5.2 亚磷酸工业生产流程图

### 5.1.3 废渣制备亚磷酸钙结晶产品的可行性分析

根据废渣制备亚磷酸钙的预实验结果可知，废渣转化为亚磷酸钙结晶产品的纯度比较高，并且亚磷酸钙作为另一重要的涂料原料，具有广阔的市场前景，不仅解决了废渣的资源化问题，同时创造了经济效益，符合循环经济的标准。

## 第二节 最终所得亚磷酸的质量分析

最后制得的亚磷酸的标准符合 HG/T2520-93《工业亚磷酸标准》中工业级标准。如下表：

表 5.1 亚磷酸工业级标准

项目	工业级
亚磷酸 (H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ) 质量分数/%	≥ 97.0
氯化物 (以 Cl 计) 质量分数/%	≤ 0.02
铁 (Fe) 质量分数/%	≤ 0.005
磷酸盐 (以 PO <sub>4</sub> 计) 质量分数/%	≤ 0.6
硫酸盐 (以 SO <sub>4</sub> 计) 质量分数/%	≤ 0.01

### 第三节 产品经济效益分析

#### 5.3.1 酸溶解废渣的经济效益分析

每生产 1 吨亚磷酸, 需干渣 3 吨 (CaHPO<sub>3</sub>), 浓硫酸 (96%) 1.25 吨, 费用约为 1250 元 (工业级浓硫酸售价为 1000 元/吨计), 其他原料费用约为 1200 元, 总原料费用约为 2450 元。再加上人工, 水电等费用。总费用约为 3400 元。

以年产 1 万吨次磷酸钠计, 生产干渣约为 1.92 万吨, 可制得纯亚磷酸约为 6150 吨, 1 万吨石膏。亚磷酸售价按 8400 元/吨计, 其销售收入约为 5000 多万元, 获利约为 2000 多万元 (不包括税收), 石膏售价按 3800 元/吨计, 其销售收入约为 3000 多万元, 可见其经济效率是非常可观的。

#### 5.3.2 碱溶解废渣的经济效益分析

每生产 1 吨亚磷酸, 需干渣 3 吨 (CaHPO<sub>3</sub> 含量为 51%), 纯碱 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 1.74 吨, 其费用约为 1740 元 (1000 元/吨), 其他原料费用约为 1600 元, 总原料费用约为 3340 元。再加上人工、水电等费用, 总费用应在 4400 元左右。

以年产 1 万吨次磷酸钠计, 生产的废渣约为 1.92 万吨 (干渣), 可制得纯亚磷酸约 6400 吨和 1 万吨纳米级碳酸钙。亚磷酸销售价按 8400 元/吨, 其销售收入为 5376 万元, 获利约 2560 万元 (未考虑税收)。可见其经济效益是非常可观的。

### 第四节 结论及展望

本论文所使用的制备亚磷酸的方法均属于国内首创, 制备得到的亚磷酸产品

不管是经济效益或者是实验工艺流程都为工业化大规模生产提供了可靠的依据。长久以来，次磷酸钠工业废渣的资源化处理吸引国内诸多专家的注意力，本实验室也同样从事多年的废渣的研究，为废渣的多途径处理做了许多基础研究。

次磷酸钠的废渣转化为亚磷酸产品，真正的实现了废渣的绿色循环生产，技术上可行、工艺简单、操作方便、产品质量好，可以满足各个领域的需要。

废渣转化为亚磷酸钙产品还是一个空白的市场，是一个有待于深入研究的课题，相信在未来的涂料市场一定能够看到次磷酸钠废渣转化成为的亚磷酸钙原料，应用前景十分广阔。



## 参考文献

- [1] 宋耀.次磷酸钠工业生产综述.天津化工, 1999, Vol.13 (5): 11~15
- [2] 商连弟.酸热法脱氟磷酸钙的生产.现代化工, 1995, Vol.15 (6): 19~21
- [3] 王惠平, 唐忠松.次磷酸钠生产中“三废”的综合治理.化学世界, 1999, Vol.40 (3):159~161
- [4] 马一平等.次磷酸钠的生产应用[J].江苏化工, 1998,3:41-42
- [5] 陈嘉甫.发展次磷酸钠的几个问题.无机盐工业, 1996 (5): 31~32
- [6] 白拴堂, 王玉娉.化学镀铜新工艺及在电子工业中应用.电镀与环保, 1999, ,19 (4): 5~8
- [7] Kukanskis. Method for Continuous Metal Deposition from a Non-autocatalytic Electroless Plating Bath Using Electric Potential: US, 4459184[P]. 1984-07-10.
- [8] Fetrier, R Donald. Electroless Copper Deposition Solutions with Hypophosphite Reducing Agent: US, 4325990[P].1982-04-20.
- [9] R.Liu\*, W.S.Zong, C.Z.Gao, Z.X.Chi,L.J.Zhang. New and Clean Strategy for the Determination of  $Cu^{2+}$  in Electroless Copper Plating Baths. Spectrochimica Acta PartA, 2007,68(1):150~ 155.
- [10] D H Cheng, W Y Xu, Z Y Zhang, Z H Yiao. Electroless Copper plating Using Hypophosphite as Reducing Agent[J].Met Finish, 1997, 95(1):34-37.
- [11] 马一平, 王惠平.次磷酸钠的生产应用.江苏化工, 1996, Vol.26 (3): 41-42
- [12] 程建忠.次磷酸及相关磷化工产品的清洁生产研究: [硕士学位论文].天津: 南开大学, 2001
- [13] 马朝玲.次磷酸钠生产中的尾气处理工艺.硫磷设计与粉体工程, 2007 (5): 37~40
- [14] 熊宗林, 刘创杰, 贡民牛.磷化工概论.北京: 化学工业出版社, 1990: 385~402
- [15] Estes, William E. Method to Improve Yields of Sodium Hypophosphite. US: 4552737.1985
- [16] Harry T.Cullinan,Jr., S.K.Ram, Mass Transfer in a Ternary Liquid-Liquid System, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1976,Vol.54(3):156-159
- [17] Svetlana N Arbuzova, Lambert Brandsma. Reactions of alkali metal acetylides with red phosphorus . Mendeleev Communications, 1998
- [18] 王福生, 郭爱红, 谢藏娥.一步法制备次磷酸钠的研究.天津化工, 2003, Vol.17 (3): 4~6
- [19] 黄莉, 陈应祥, 郭志琴.萃取法从亚磷泥制取亚磷酸氢钙.无机盐工业, 1997, (6):35~37
- [20] 赵达文, 毕成良, 李利芳等.次磷酸钠工业生产废渣的资源化处理.天津化工, 2007, (3): 36-37
- [21] Wisnouska S . Process for preparing phosphorus acid from industrial waster materials : US,4380531[P].1983-05-24.
- [22] 王惠平, 马一平.从次磷酸钠生产废渣中提取亚磷酸[J].江苏化工, 1998, 26(4):21-23.
- [23] 张英喆, 钟志鹏, 谢藏娥.以次磷酸钠生产废渣为原料回收亚磷酸[J].城市环境与城市生态, 2002, 15(4): 30-32.

## 参考文献

- [24] 单光渝, 冯德永等.利用含磷废液制取饲料级磷酸三钙.CN:1384051A.2002.12.11
- [25] 郭爱红, 毕成良, 梁培玉, 韩长秀, 张宝贵.亚磷酸工业生产方法的研究[J]天津化工,2005,(9):36~37
- [26] 胡庆福, 刘祝增, 刘树文等.碳酸钙产品分类与命名建议, 无机盐化工, 2008 (3): 15-17
- [27] 王文堂.纳米碳酸钙的应用及生产技术.化工科技市场, 2001, (9): 12-15
- [28] 轻质碳酸钙市场前景广阔[J].中国粉体工业,2006,(02).
- [29] 郭鸿霖.纳米材料在建筑涂料中的应用探索[C].全国纳米涂料研讨会论文集, 北京, 2001.34-37
- [30] 童忠良.中国纳米碳酸钙工业生产现状及应用[J].化工进展.2003[4]: 372-375
- [31] 何炳林.离子交换与吸附树脂, 上海科技教育出版社, 1995
- [32] 许景文.离子交换树脂, 净水技术, 1993,3
- [33] 王方主编.国际通用离子交换技术手册.北京: 科学技术文献出版社, 2000
- [34] 姜志新, 谌竞清, 宋正孝.离子交换分离工程.天津: 天津大学出版社, 1992
- [35] 马荣骏.离子交换在湿法冶金中的应用, 冶金工业出版社, 1990
- [36] 全国化学标准化技术委员会.HG/T3253-2000 工业次磷酸钠[S].北京: 中国标准出版社, 2000.
- [37] 化工部化工产品标准审查委员会主编, 中国无机化工产品质量标准全书, 化工部标准化研究所, 1992
- [38] 杨学分, 分光光度法测定工业亚磷酸中的氯离子.云南化工, 2000, (8): 15-17
- [39] 钱庭宝, 刘维林.离子交换树脂应用手册.天津南开大学出版社, 1989
- [40] 钱庭宝.离子交换剂应用技术.天津科学技术出版社, 1984
- [41] 陶祖贻, 赵爱民编著.离子交换平衡及动力学, 北京: 原子能出版社, 1989
- [42] 王春华.离子交换法处理纯水.氯碱工业, 1997.
- [43] 丁桓如, 吴春华, 龚云峰等, 工业用水处理工程[M].北京: 清华大学出版社, 2005:229-230
- [44] 杨成栋, 汪海.离子交换树脂的污染与再生, 泰山医学院学报, 2007 (6) :459-460
- [45] 张士成, 诸葛剑兰, 韩跃新等.纳米碳酸钙的制备及应用[J].非金属矿, 1997 (4): 22-25
- [46] 夏笃编译.离子交换树脂[M].北京: 化学工业出版社, 1983

## 致谢

光阴似箭,又是三个春秋从我们身边悄然逝去。经过自己不断的努力和师长、朋友的支持今天终于完成了我的硕士论文,心中洋溢的满是收获的喜悦。

暮然回首,在实验室度过的欢乐时光,既有辛勤劳作的充实,收获成功的喜悦,也有在失败和迷茫中的不断探索。使我一生都将难以忘怀的是张宝贵教授对我的悉心指导和关怀,对导师严谨的科学态度、高尚的师德、博大的胸怀和广博的学识永远铭记在心,并且将在我日后的学习和生活中产生深远的影响。同时,也难忘身边的朋友和同学的帮助和关怀,感谢韩长秀师姐、毕成良师兄、唐雪娇师姐、李俐俐师姐、韩新宇师姐、杨丽师兄、王晓英师姐对我的帮助,正是他们的支持和鼓励,才使我不断前进,取得了今天的这些成果。

在此,还要感谢同寝室的高超、白璐、宋君等,感谢她们对我的帮助和支持,使我难忘南开三年的精彩生活。

最后,我将此论文献给我挚爱的家人,谢谢他们一直以来对我的关爱、支持、宽容和理解。

## 个人简历

姓名: 周逸潇 籍贯: 河南省周口市郸城县

出生日期: 1985年5月12日

政治面貌: 中共党员

2004.9-2008.6 南开大学滨海学院环境科学系 获得理学学士学位

2008.9-2011.6 南开大学环境科学与工程学院 攻读工学硕士学位

## 在学期间发表的学术论文与研究成果

### 发表论文

- [1] 周逸潇, 韩长秀, 杨丽, 毕成良, 刘英华, 张宝贵. 亚磷酸钙工业废渣制取亚磷酸. 化工环保. 2011, (3): 256-259 (核心)
- [2] 周逸潇, 杨丽, 毕成良, 韩新宇, 张宝贵. 磷系阻燃剂的现状与展望. 天津化工, 2009, (1): 1-4
- [3] 周逸潇, 许庆峰, 杨丽, 张宝贵. 汽车尾气污染的净化处理技术. 天津化工, 2009, (6): 54-56
- [4] 杨丽, 周逸潇, 韩新宇, 毕成良, 张宝贵. 阻燃剂阻燃机理的探讨. 天津化工, 2010, (1): 1-4
- [5] 杨丽, 周逸潇, 韩新宇, 王晓英, 张宝贵. 三聚氰胺的定量分析. 天津化工, 2009, (6): 41-42
- [6] Lili Li, Changxiu Han, Xinyu Han, Yixiao Zhou, Baogui Zhang, Jianli Hu. Catalytic Decomposition of Toxic Chemicals Over Metal-Promoted Carbon Nanotubes. Environment Science & Technology. (SCI 已录用)
- [7] 杨丽, 韩新宇, 毕成良, 韩长秀, 周逸潇, 张宝贵. 新型阻燃剂二乙基次磷酸铝合成研究. 化学试剂. (核心 已录用)
- [8] Li Yang, Xinyu Han, Xuejiao Tang, Changxiu han, Yixiao Zhou, Baogui Zhang. A novel photo-initiated approach for preparing aluminum diethylphosphinate under atmospheric pressure. Chinese Chemical Letters, 2011, 22(04) 285-388
- [9] Xinyu Han, Li yang, Changxiu Han, Lili Li, Yixiao Zhou, Baogui Zhang. Synthesis of sodium diethylphosphinate by gas-liquid free radical addition reaction under atmospheric pressure. Advanced Materials Research. 2011. 1, 183-185 (2011) pp35-39 (EI)

### 申请专利

张宝贵, 杨丽, 韩新宇, 周逸潇等. 二乙基次磷酸盐的制备方法及应用. 专利申请号: 201010213516.6