

研究简报

低热固相合成磷酸铵铜微肥及信噪比控制合成

吴洪特^{1,2}, 廖 森¹, 吴文伟¹, 廖 敏¹, 曹 红¹

(¹ 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004; ² 长江大学化学与环境工程学院, 湖北荆州 434023)

关键词: 固相反应; 磷酸铵铜; 缓溶微肥

中图分类号: TQ 115

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 05-1215-05

Synthesis and characterization of multi-micronutrient fertilizer ammonium cupric phosphate *via* solid state reaction

WU Hongte^{1,2}, LIAO Sen¹, WU Wenwei¹, LIAO Min¹, CAO Hong¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;

² School of Chemical and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, Hubei, China)

Abstract: A novel method for the synthesis of multi-micronutrient fertilizer ammonium cupric phosphate was studied, and the target product was obtained successfully with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as raw materials and PEG-400 as template *via* the one step low heat solid state reaction. SNR (signal-to-noise) calculated with XRD data of the products was used as testing indicators, and uniform experimental design as well as data mining technology were used in the test. The synthesis tests were carried out, and were guided by the results of data mining technology. The test results indicated that the product synthesized with the optimal technical condition was $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with size of 51nm. For the products are all fertilizer, so it is obvious that a mixture of the synthesis products can be used as fertilizer without any separation. The synthesis process is not only simple but also without any waste water, so the synthesis is a much more potential industrial process when it is compared with those syntheses in liquid state in view of the process itself or environment protection.

Key words: solid state reaction; ammonium cupric phosphate; micronutrient fertilizer

引 言

磷酸铵铜 (CuNH_4PO_4) 是含有微量元素的缓效磷氮肥。国内已见诸报道的磷酸铵铜微肥的合成是在液相中反应所得^[1], 生产工艺相对复杂, 流程多, 且生产过程有废水产生。本文采用固相反应合

成法^[2-11]一步合成磷酸铵铜多元微肥, 从而克服了液相法的缺点。过渡金属的磷酸铵盐或者磷酸盐比较易于形成多孔材料, 从而具有用作催化剂的潜在前景, 本文对结晶良好的磷酸铵铜的合成进行了相关的研究, 且尝试用信噪比作为实验的考察指标, 并应用数据挖掘技术^[12], 不仅成功地合成了目标

2006-09-04 收到初稿, 2006-10-30 收到修改稿。

联系人: 廖森。第一作者: 吴洪特 (1963—), 女, 副教授。

基金项目: 教育部科研重点项目 (205120); 广西科学基金项目 (桂科基 0575006); 广西测试基金项目 (2006 年)。

Received date: 2006-09-04.

Corresponding author: Prof. LIAO Sen. E-mail: liaosen@gxu.edu.cn

Foundation item: supported by the Project of Chinese Ministry of Education (205120), the Science Fund of Guangxi (0575006) and the Test Fund of Guangxi (2006).

产物,而且定量获悉了得到含最少杂质产物的条件。

1 实验部分

1.1 实验设计

借鉴相关文献^[1-2]的报道,用磷酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 在聚乙二醇-400 (PEG400)作模板的诱导下,与硫酸铜 $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 在室温下进行固相反应^[7],合成得到含有磷酸铵铜的反应混合物,混合物在室温下静置一定的时间后,再在一定的温度下保温晶化,得到磷酸铵铜晶体。合成条件考察的主要影响因素有:磷酸铵与硫酸铜的摩尔比(X_1)、室温静置时间(X_2)、保温温度(X_3)、保温时间(X_4)。考察的指标为产物与杂质XRD谱的信噪比。当硫酸铜每次的用量均固定为10.00 mmol (2.50 g)时,各因素水平见表1,表2为4因素10水平的均匀设计实验方案(Y 为信噪比)。均匀设计方案的构造方法见文献^[13]。

表 1 因素拟水平表

Table 1 Factors and imitative levels

No.	X_1	X_2/h	$X_3/^\circ\text{C}$	X_4/h
1	1.0	5.0	50	3.0
2	1.02	5.5	50	3.5
3	1.04	6	60	4
4	1.06	6.5	60	4.5
5	1.08	7	70	5
6	1.10	7.5	70	5.5
7	1.12	8	80	6
8	1.14	8.5	80	6.5
9	1.16	9	90	7.0
10	1.18	9.5	90	7.5

表 2 均匀设计实验方案与结果

Table 2 Experimental project of uniform design and results

No.	X_1	X_2/h	$X_3/^\circ\text{C}$	X_4/h	Y
1	1.00	6.0	60	5.0	16.42
2	1.02	7.5	80	7.5	30.76
3	1.04	9.0	50	4.5	3.330
4	1.06	5.0	70	7.0	2.835
5	1.08	6.5	90	4.0	7.896
6	1.10	8.0	50	6.5	8.891
7	1.12	9.5	70	3.5	5.145
8	1.14	5.5	90	6.0	8.090
9	1.16	7.0	60	3.0	15.43
10	1.18	8.5	80	5.5	14.55

1.2 实验步骤

硫酸铜每次的用量固定为10 mmol (2.50 g),在研钵中研成粉末,并以此为基准。根据表2,定量称取磷酸铵粉末,与50 μl 的PEG400一起置于研钵中,混合研磨成均匀润湿状粉末,接着加入上述的硫酸铜粉末混合均匀后研磨,反应混合物很快变为糊状,并逐渐固化,充分混合研磨30 min后,用塑料袋封好,在室温静置让其充分反应,保温晶化后,用蒸馏水洗涤,洗去可溶性的无机盐,用1 mol \cdot L⁻¹的氯化钡检不出硫酸根后,抽滤,最后用5~10 ml的酒精洗涤,抽干,并置于烘箱中,在120 $^\circ\text{C}$ 烘干2.0 h,得到产物。产物用日本(理学)Rigaku D/Max 2500 V型X射线衍射仪测定试样的XRD谱,Cu靶,带石墨单色器。其中 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯,PEG-400为工业品。

2 结果与讨论

2.1 实验考察指标的确定

图1为用表2的均匀设计实验方案合成得到的10个产物的XRD图,经计算机检索获悉10个产物均是 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,但是均含有少量的杂质。图1中9 $^\circ$ 左右和12 $^\circ$ 左右的峰就是杂质峰,杂质为 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。无机化合物低热固相合成的转化率比较高,接近理论值,且有时难以从产物中分离出少量杂质,故以产率作为实验考察的指标没有什么意义,由图1可见,产物中有少量的杂质,为此本文把控制杂质的生成作为实验考察的指标,在这里引入信噪比作为衡量杂质多少的指标。选用谱图中10 $^\circ$ 附近最高峰为产物的代表峰,9 $^\circ$ 附近的峰为杂质的代表峰,计算公式为

$$Y = \frac{P_1 - B_1}{P_2 - B_2}$$

式中 Y 为信噪比; P_1 为产物代表峰最大值及其前后两点的均值; P_2 为杂质代表峰最大值及其前后两点的均值; B_1 为产物代表峰最大值对应基线的值; B_2 为杂质代表峰最大值对应基线的值。10个样品的信噪比见表2,信噪比越大,杂质越少,样品就越纯。

2.2 数据处理建模

对表2的数据进行逐步回归分析处理^[10,14],所得的方程如下

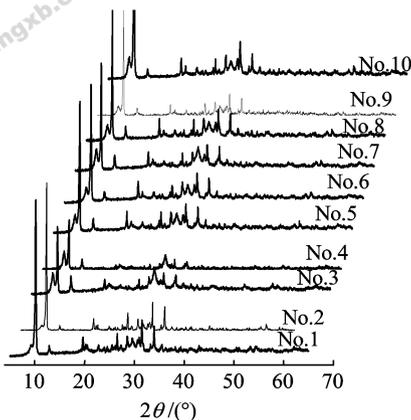


图 1 产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of products

$$Y = 22.159 - 3.5546 \times (X_2 - 7.25)^2 - 1.9713 \times 10^{-2} \times (X_3 - 70)^2 + 0.51138 \times (X_4 - 5.25)^3 + 0.15002 \times (X_3 - 70) \times (X_4 - 5.25) \quad (1)$$

相应的参数及方程的 F 检验结果见表 3。总的方程 (F) 及方程的第 1 变量项 (F_1) 通过了 $\alpha=0.01$ 的 F 检验, 方程的第 2、第 3 变量项通过了 $\alpha=0.025$ 的 F 检验, 第 4 变量项通过了 $\alpha=0.05$ 的 F 检验, 故方程显著。

表 3 回归参数及 F 检验结果

Table 3 Regression parameters and results of F test

Parameter	Result	Parameter	Result
F	14.7569	$F_{1,8} (0.01)$	11.3
R	0.9601	$F_{1,8} (0.025)$	7.57
S	3.1449	$F_{1,8} (0.05)$	5.32
FO	2.0	$F_{4,5} (0.01)$	11.4
F_1	38.32	F	$>F_{4,5} (0.01)$
F_2	8.92	F_1	$>F_{1,8} (0.01)$
F_3	8.59	F_2, F_3	$>F_{1,8} (0.025)$
F_4	5.32	F_4	$>F_{1,8} (0.05)$

F — F statistic of equation; R — R -square; S —standard deviation; FO— F critical value; F_i — F statistic of equation item.

2.3 静态数据挖掘

用网格法^[15]对方程进行寻优, 最优值为: $X_2 = 7.25$ h, $X_3 = 78.0^\circ\text{C}$, $X_4 = 7.50$ h, $Y = 29.42$ 。

2.4 动态数据挖掘

为了直观起见, 以最优值为基准, 可以变换得到如下反映各因素对指标影响的方程

$$Y = 29.423 - 3.5546 \times (X_2 - 7.25)^2 \quad (2)$$

$$Y = 27.984 - 1.9713 \times 10^{-2} \times (X_3 - 70)^2 + 0.33754 \times (X_3 - 70) \quad (3)$$

$$Y = 20.8974 + 0.51138 \times (X_4 - 5.25)^3 + 1.2002 \times (X_4 - 5.25) \quad (4)$$

3 个方程均为曲线方程, 作 X - Y 图得图 2~图 4。

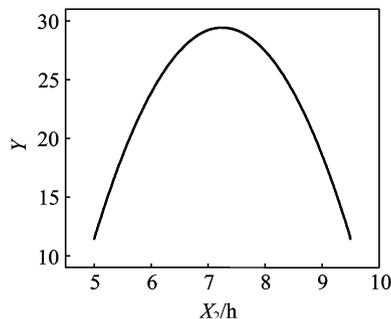


图 2 X_2 对 Y 的影响

Fig.2 Effect of X_2 on Y

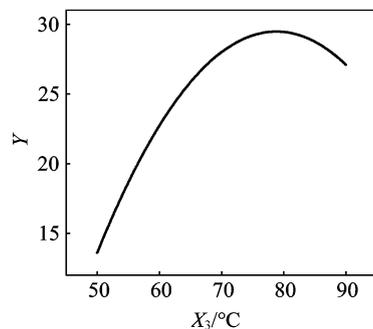


图 3 X_3 对 Y 的影响

Fig.3 Effect of X_3 on Y

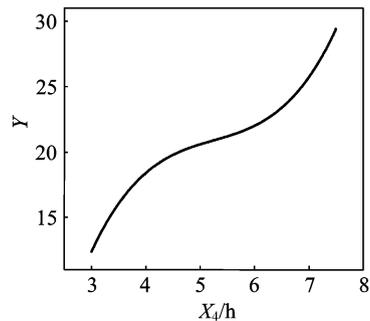


图 4 X_4 对 Y 的影响

Fig.4 Effect of X_4 on Y

由图 2 可见, X_2 对 Y 的影响为开口向下的对称抛物线, 故为了获得较大的 Y 值, X_2 应尽量取实验范围的中间值。图 3 为 X_3 对 Y 的影响的曲线, 是开口向下抛物线, 抛物线的右半部不完整, 由图可见, $X_3 = 78$ 时对应最大的 Y 值。图 4 为 X_4 对 Y 的影响的曲线, 是一条随 X_4 增大而上升的三次线, X_4 越大, Y 值越大, 即为了获得最大的 Y 值, X_4 应取最大值。

2.5 验证实验

用网格法对方程进行寻优得到的最佳参数,

$X_2=7.25\text{h}$, $X_3=78.0^\circ\text{C}$, $X_4=7.50\text{h}$ 进行验证实验, 在这里因 X_1 不显著没有进入回归方程, 故可以在实验范围内根据需要取 $X_1=1.0$ 。图 5 为上述最佳参数实验得到的产物的 XRD 图, 经计算机检索获知, 目标产物为 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 含有少量的杂质, 经计算信噪比为 30.10, 产物颗粒中微晶的平均尺寸为 51 nm, 产物烘干后为蓬松的粉末状固体。

由表 1 可见, 最优点的参数中, X_4 处于实验范围的上限, 若把 X_4 往上限的方向扩大范围后再进行实验, 还会获得更好的结果, 不过由图 5 可见, 此时杂质峰已经比较微弱了, 且计算表明, 目标产物与杂质的信噪比也比较大了, 考虑到按目前最佳参数合成的产物已比较理想, 而延长保温时间, 会增加能耗, 故不再进行下一方案的实验。

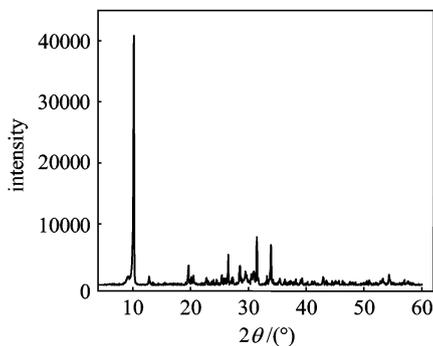


图 5 最佳产物的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of optimal product

3 结 论

本文应用固相合成的方法, 一步合成得到了缓溶微肥磷酸铵铜 NH_4CuPO_4 , N、Cu、P 的原子比为 1 : 1 : 1, 不用分离, 转化率接近 100%。用 XRD 数据计算得到的产物与杂质的信噪比作为实验的指标去控制杂质的生成是可行的。

在本文的固相合成反应中, 反应产物除了微溶的 NH_4CuPO_4 外还有可溶的硫酸铵或者硫酸氢铵, 这两种化合物在农业上也可以作为铵肥, 故可以不分离这些可溶性的产物, 把反应混合物干燥后即可作为肥料, 不仅合成的工艺简洁、收率高, 而且生产过程没有废水的产生, 从工艺及环保上均比液相法具有优势, 是一种颇具工业应用前景的合成法。但本文的方法在工业生产上是否可行, 还有待在相应的小试及中试中验证。

References

- [1] Shan Chengxiang (单承湘), Wu Guorong (吴国荣), Xu Mincai (许民才). Preparation of ammonium copper phosphate. *Journal of Anhui Chemical Industry* (安徽化工), 1996 (2): 51-52
- [2] Wu Hongte (吴洪特), Song Baoling (宋宝玲), Sun Yabo (孙雅博), Huang Zhongyang (黄中央), Wei Yiping (韦一萍), Liao Sen (廖森). Data mining technology in a novel method for the synthesis of sodium aluminium carbonate hydroxide. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (5): 1236-1241
- [3] Zhou Yimin (周益民), Xin Xingquan (忻兴泉). Synthetic chemistry for solid state reaction at low-heating temperatures. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 1999, **3** (5): 273-292
- [4] Qian Gang (钱刚), Wang Haijuan (王海娟), Zhou Xingui (周兴贵), Yuan Weikang (袁渭康). Modeling of solid-state polymerization of PLLA. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (1): 157-162
- [5] Gan Yiru (甘一如), Huang Yongdong (黄永东), Liu Jinsheng (刘晋生), Zhang Xuezu (张雪竹), Zhang Guifeng (张贵峰). Thymosin α_1 synthesis with DIC and its identification. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (2): 305-308
- [6] Zhan Xiaoli (詹晓力), Yang Xiaobo (杨小波), Chen Fengqiu (陈丰秋). Grafting kinetics and graft polymerization rate model of solid phase grafting of acrylic acid on polypropylene. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (1): 110-115
- [7] Xie Jianjun (谢建军), Liu Pengsheng (刘朋生), Dai Wenli (戴文利). Modeling for solid-state polymerization of nylon 6 with bifunctional acid regulator. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2002, **53** (10): 1056-1060
- [8] Wu Zhihong (吴志鸿), Liao Sen (廖森), Jiang Qiuyu (姜求宇), Song Baoling (宋宝玲), Wang Jianshe (王建设), Zhou Mingshan (周明山). Synthesis of ammonium aluminium carbonate hydroxide and α alumina with the novel method. *Light Metal* (轻金属), 2004 (9): 12-16
- [9] Wu Zhihong (吴志鸿), Liao Sen (廖森), Wang Jianshe (王建设), Jiang Qiuyu (姜求宇), Song Baoling (宋宝玲), Zhou Mingshan (周明山). Synthesis of ammonium aluminium carbonate hydroxide with a new method and data mining study of the method. *China Science Learned Journal* (中国科学学报), 2004, **1** (2): 15-19
- [10] Jiang Qiuyu (姜求宇), Liao Sen (廖森), Wang Jianshe (王建设), Guan Yushi (关裕时), Luo Fen (罗芬), Zhang Kaifen (张开芬). Synthesis of zinc carbonate nano-

- crystals with a novel method and data mining. *The Chinese Journal of Process Engineering* (过程工程学报), 2005, **5** (1): 82-85
- [11] Liao Sen (廖森), Song Baoling (宋宝玲), Wu Wenwei (吴文伟), Jiang Qiuyu (姜求宇), Tan Chunyang (谭春阳). Application of data mining technology to zinc phosphate nanocrystals synthesis. *Nonferrous Metals* (有色金属), 2005, **57** (1): 30-34
- [12] Ji Genlin (吉根林), Shuai Ke (帅克), Sun Zhihui (孙志辉). Data mining technology and its application. *Journal of Nanjing Normal University* (南京师范大学学报: 自然科学版), 2000, **23** (2): 25-27
- [13] Fang Kaitai (方开泰). *Uniform Design and Tables of Uniform Design* (均匀设计与均匀设计表). Beijing: Science Press (科学出版社), 1994
- [14] Zhou Jixiang (周纪芎). *Practical Method of Progress Analysis* (实用回归分析方法). Shanghai: Shanghai Science Press, 1990
- [15] Liao Sen (廖森), Chen Chaoqiu (陈超球), Hang Jiada (杭嘉达), Li Weigang (李伟刚). A practical optimum editing program method using in applied chemistry study. *Jouranal of Guangxi Teachers Education University: Natural Science Edition* (广西师范学院学报: 自然科学版), 1995, **12** (2): 75-80