

硫酸铵的精制与除杂

李新¹, 于光亮², 白洪彬¹, 邱新荣¹, 王立贤¹, 刘振义¹

(1. 北京三聚环保新材料股份有限公司, 北京 100080;

2. 中国石油辽河油田公司国际合作部, 辽宁 盘锦 124125)

摘要:为实现碳酸氢铵合成无定型羟基氧化铁材料的同时对副产物硫酸铵进行回收, 针对硫酸铵中铁杂质的去除, 对除杂过程中的影响因素作了较为系统的考察。笔者采用氧化沉淀分离法结合絮凝剂的使用, 能够有效地除去硫酸铵中的铁杂质, 除杂率达到 100%。

关键词:硫酸铵; 精制; 除杂; 铁杂质

中图分类号: TQ113.7+3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0066-03

Purification of ammonium sulfate

LI Xin¹, YU Guang-liang², BAI Hong-bin¹, QIU Xin-rong¹, WANG Li-xian¹, LIU Zhen-yi¹

(1. Beijing SJ Environmental Protection And New Matenal Co., Ltd., Beijing 102308, China;

2. Chinese PetroChina Liaohe Oilfield Company International Cooperation Department, Panjin 124125, China)

Abstract: To facilitate the simultaneous synthesis of no-crystal iron oxide hydroxide from ammonium bicarbonate and recovery of ammonium sulfate by-product, the factors affecting the purification of ammonium sulfate are studied. In this study, the efficient removal of iron impurity in ammonium sulfate can be achieved by combining the oxidation-precipitation separation method with employment of flocculants. The impurity removal rate can reach 100%.

Key words: ammonium sulfate; purification; impurity removal; iron impurity

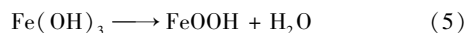
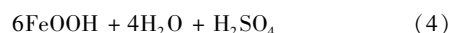
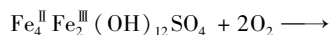
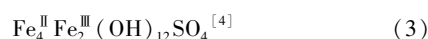
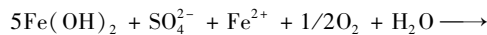
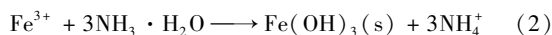
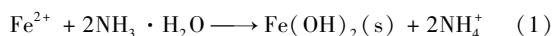
羟基氧化铁是工业应用领域的重要材料, 可用作颜料、催化剂、脱硫剂、重金属脱除剂、磁记录介质的前驱体、磁性涂料、气体传感器等^[1]。对于无定型羟基氧化铁及纳米羟基氧化铁的制备, 工业中常采用中和沉淀法, 合成后滤液中含有大量的盐, 多数做排放处理, 造成环境污染。结合三聚环保新材料股份有限公司的碳酸氢铵合成无定型羟基氧化铁工艺, 实现在生产羟基氧化铁的同时对副产物硫酸铵进行回收, 变废为宝。

硫酸铵不仅是一种优良的氮肥, 还应用于食品加工、稀土开采、生物学上蛋白纯化、电镀、蓄电池生产、衣物染色、皮革脱色等领域^[2]。

在合成羟基氧化铁材料所得到的滤液中有很高含量的硫酸铵, 其中含有一定的铁杂质, 影响硫酸铵的色度与氮含量, 故需进行精制处理。

1 试验原理及流程

沉淀分离法是利用被测组分和干扰组分与某种试剂(沉淀剂)反应的产物溶解度不同而进行分离^[3]。针对本实验特点, 为不引入新的杂质, 采用氨水作沉淀剂。



硫酸铵精制流程如图 1 所示。

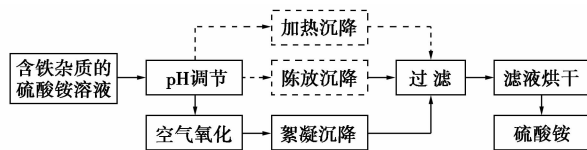


图 1 硫酸铵精制流程

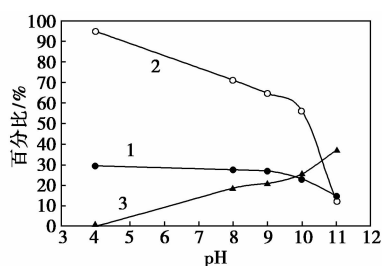
2 除杂因素考察

2.1 pH 对硫酸铵中铁的除杂的影响

pH 对硫酸铵中铁的除杂的影响如图 2 所示。

如图 2 可以看出, 总铁质量分数随 pH 增高而减少, 净化度增大, 即使将 pH 调节至 11, 总铁除杂率不足 40%, 可见仅进行 pH 调节, 除杂效果不佳。pH 对二价铁的氧化程度有很大影响, 由于氢氧化铁(III)浓度积远远小于氢氧化亚铁(II)浓度积, 增加 pH 有利于后续沉降处理。

试验中发现, 当 pH 调节至 10.3 时, 体系瞬间



1—硫酸铵质量分数;2— $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{总}}$ 质量分数;3—净化度

图2 pH对硫酸铵中铁的除杂的影响

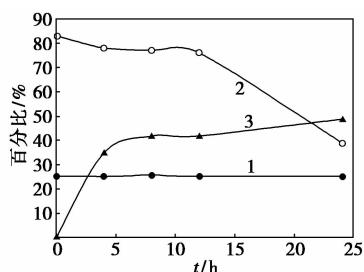
由墨绿色转变为红黄色,由 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{总}}$ 曲线可以得知,当pH处于10左右时,曲线出现拐点,此时二价铁比例下降速度加快;Ruby等^[5]研究了在 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 阴离子共同存在下,绿锈(SO_4^{2-})的形成比绿锈(CO_3^{2-})快,但稳定性较差;在pH为10.5时,绿锈(SO_4^{2-})中阴离子易与 CO_3^{2-} 交换,此时,在 CO_3^{2-} 存在下绿锈(SO_4^{2-})不稳定^[4]。由于实验体系中没有 CO_3^{2-} 存在,所以当pH达到10.3左右时,绿锈(SO_4^{2-})变得不稳定后,又没有 CO_3^{2-} 进行交换使其形成绿锈(CO_3^{2-}),所以绿锈分解。

由于采用加入浓氨水调节体系pH,故会使溶液体积增加,硫酸铵浓度降低,当pH增大到9.5时,加入的氨水量明显增加,致使硫酸铵浓度迅速下降;实验中曾尝试使用氨气对体系进行pH调节,效果更好,并能有效屏蔽由于加入浓氨水使溶液体积增加,致使硫酸铵浓度降低的问题,但为了数据的平行性,仍采用更容易控制的氨水对体系进行pH调节。

综合考虑,硫酸铵中铁杂质的除去,pH应调节至9.5。

2.2 陈放时间对硫酸铵中铁除杂的影响

陈放时间对硫酸铵中铁除杂的影响如图3所示。



1—硫酸铵质量分数;2— $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{总}}$ 质量分数;3—净化度

图3 陈放时间对硫酸铵中铁除杂的影响

由图3可以看出,陈放时间的延长有利于对硫酸铵中铁的除杂,但影响不大。陈放24h的净化度仍不足50%,大量形成的沉淀出现穿滤。考虑到时

间成本,不建议通过陈放来提高净化度。

2.3 加热对硫酸铵中铁除杂的影响

试验中发现,经加热沸腾的硫酸铵铁杂质溶液逐渐由绿色变成黑色,可见加热有利于铁离子的水解,并且可以破坏体系中由于加入碱液而形成的胶体,从而使铁的化合物快速结晶成核。加热沸腾以后,适当冷却有利于铁杂质的聚沉,减少穿滤。加热对硫酸铵中铁除杂影响如表1所示。

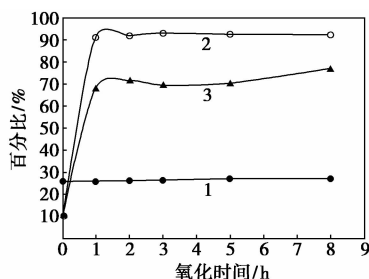
表1 加热对硫酸铵中铁除杂的影响

	初始状态	未加热	加热	加热冷却
总铁质量分数/%	4.3	3.6	3.5	3.3
净化度/%	0	16.28	18.60	23.26

由表1可以看出,加热沸腾5min后冷却再进行抽滤,有利于除杂,但效果并不明显,除杂率不足25%,考虑到能耗问题,应尽可能避免在蒸发结晶硫酸铵之前就耗费大量热能。

2.4 氧化时间对硫酸铵中铁除杂的影响

氧化时间对硫酸铵中铁除杂影响如图4所示。



1—硫酸铵质量分数;2—氧化程度;3—净化度

图4 氧化时间对硫酸铵中铁除杂影响

由图4可以看出,通入空气1h以后,氧化程度已经达到91%以上,随后再次延长通气时间,氧化程度将出现平台,与此同时净化度达到70%以上,并同样基本维持恒定,可见净化度与通气氧化时间关系不大,而与氧化程度有关。氧化后,形成沉淀的颗粒度很小,有一定程度的穿滤。将氧化时间确定为1h,如果氧化程度未达到91%以上,有必要适当延长氧化时间。

2.5 絮凝剂加入时机对硫酸铵中铁除杂的影响

絮凝剂加入时机对硫酸铵中铁除杂影响如表2所示。

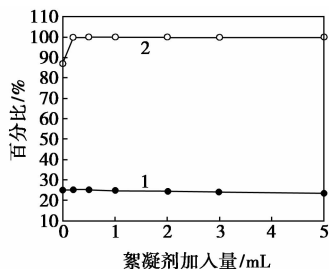
表2 絮凝剂加入时机对硫酸铵中铁除杂的影响

絮凝剂加入顺序	对照样	先氧化后絮凝	先絮凝后氧化
浆液氧化程度/%	—	76.74	68.09
净化度/%	—	88.33	84.67

由表 2 可以看出,先加入絮凝剂再氧化,使体系中细小的铁化合物颗粒聚集,被絮凝剂包裹,影响氧化效率,并且在通气鼓泡氧化的过程中使部分已经聚集絮凝的铁氧化物颗粒受到剪切力再次被打散,影响聚沉。建议先进行通气氧化后再加入絮凝剂。

2.6 絮凝剂加入量对硫酸铵中铁除杂影响

絮凝剂加入量对硫酸铵中铁杂质影响如图 5 所示。



1—硫酸铵的质量分数;2—净化度

图 5 絮凝剂加入量对硫酸铵中铁杂质的影响

加入絮凝剂后,净化度明显提高,0.4% 聚丙烯酰胺溶液加入量达到 0.5 mL 后,完全无穿滤现象。随着絮凝剂加入量的增大,滤液中硫酸铵质量分数略有降低,主要是由于絮凝剂的加入带入了水分,絮凝剂本身对硫酸铵没有吸附沉淀作用,对硫酸铵回收率没有影响。

0.4% 聚丙烯酰胺溶液加入 0.2 mL 后,形成的絮凝颗粒度较小,体系仍有少量穿滤,随着絮凝剂加入量的增大,虽然对净化度没有贡献(净化度已经达到 100%),但絮凝颗粒度增大,有利于工业中用孔径较大滤布过滤。

综合考虑,为了保证絮凝效果,防止穿滤,絮凝剂加入量为每 50 mL 液体加入 0.5 mL 的 0.4% 的聚丙烯酰胺溶液,折合聚丙烯酰胺固体加入量为

40 $\mu\text{g/g}$ 。

2.7 絮凝静置时间对硫酸铵中铁除杂影响

絮凝静置时间对硫酸铵中铁除杂影响如表 3 所示。

表 3 絮凝静置时间对硫酸铵中铁除杂影响

絮凝时间/min	对照	0	10	20	60
总铁质量分数/%	4.41				未检出
净化度/%	0				100

加入足量的絮凝剂搅拌均匀后,无需静置,净化度可达 100%。

3 结果与讨论

(1)通过对硫酸铵精制过程中各种影响因素的考察,确定了精制工艺为:将 pH 调节到 9.5,通入空气进行氧化,氧化程度达到 91% 以上加入絮凝剂,搅拌均匀后进行过滤,随后进行蒸发结晶。

(2)利用碳酸氢铵合成无定型羟基氧化铁材料的同时对副产物硫酸铵进行回收,精制得到的硫酸铵对于铁的除杂率可达 100%。

参考文献

- [1] 巩志坚,田原宇,李文华,等. 不同方法制备羟基氧化铁的脱硫活性研究[J]. 煤炭转化,2006,29(3):71-74.
- [2] 百度百科. 硫酸铵[EB/OL]. (2006-08-17)[2014-03-20]. <http://baike.baidu.com/view/415801.htm>.
- [3] 方敏. 高纯度纳米氧化铁黄与铁红的研制[D]. 湖南:中南大学,2006:17.
- [4] 宋芳. 绿锈制备的实验与模拟[D]. 上海:同济大学,2008:7-8.
- [5] Ruby C, Gehin A, Aissa R, et al. Chemical stability of hydroxysulphate structure of hydroxysulphate and hydroxycarbonate green rusts synthesised by coprecipitation[J]. J Phys Chem Solids, 2006, 67: 1016-1019. ■

阿克苏诺贝尔装饰漆打造多彩低碳社区

近日,阿克苏诺贝尔宣布公司旗下的一款绿色节能装饰漆产品已被选用于常熟聚和佳苑二期项目,这将不仅助力于打造低碳环保多彩的现代化新城,更是阿克苏诺贝尔运用可持续发展理念、发挥色彩专长打造宜居城市环境的又一成功案列。

常熟聚和佳苑二期项目的建筑外墙采用多乐士专业生态隔热弹性外墙漆,与传统涂料相比,这款绿色节能的水性外墙漆具有超强的常温 and 低温弹性,以及优异的防水抗污性和耐候性,有助于建筑持久如新。此外,该产品凭借国际先进的太阳光反射技术,能够实现比传统油漆高达 3 倍的反射率,从而降低墙面温度,减少室内制冷能耗,实现高效的节能减排作用,全年最高节能率可达 10%。

常熟聚和佳苑由常熟市碧溪镇人民政府投资建设,是常熟市碧溪地区最大的安置房项目。二期项目于 2013 年启动,预计于 2015 年年中竣工,包括 21 幢 16~32 层住宅楼和 5 幢沿街商业楼,同时设有单层高的地下车库。据悉,常熟聚和佳苑二期项目是迄今使用多乐士专业生态隔热外墙涂料最大的项目,总涂刷面积超过 26 万 m^2 。此前该款产品已广泛应用于万科集团在东莞,广州,厦门等地的多个项目,出众的外墙保护性能和高效的节能环保性能备受认可。

绿色建筑是未来中国城市化发展的必然趋势,未来阿克苏诺贝尔将为打造更加多彩宜居的城市与社区提供更多创新的解决方案。(孟宪雯)