

沉淀法去除工业级硫酸铝中铁的研究进展

何智媚¹, 刘晓伟², 李明玉³

(1. 国家知识产权局专利局专利审查协作广东中心, 广东 广州 510530; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广东 广州 510655; 3. 暨南大学 环境学院, 广东 广州 510632)

[摘要]文章对目前硫酸铝除铁技术中最常用方法之一的沉淀法进行研究,并结合国内专利申请和论文对沉淀法中的高锰酸钾/二氧化锰法、铁氰化钾与亚铁氰化钾法、黄钾铁矾/黄铵铁矾法及有机络合法进行机理分析和进展研究。

[关键词]硫酸铝; 除铁; 沉淀法

[中图分类号]TQ

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2014)22-0099-02

The Research Progress of Iron Removing from Industrial Grade Aluminum Sulfate by Precipitation

He Xhimei¹, Liu Xiaowei², Li Mingyu³

(1. Patent Examination Cooperation Center of the Patent Office, SIPO, Guangzhou 510530; 2. South China Institute of Environmental Science, MEP, Guangzhou 510655; 3. School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: One of the common methods which is precipitation for removing iron from aluminum sulfate is researched. And the method of potassium permanganate/manganese dioxide, the method of potassium hexacyanoferrate (III) and potassium hexacyanoferrate (II), the method of jarosite/ammoniojarosite and the method of complexation are analysed about the mechanics and researched of the progress combining with patents and papers.

Keywords: aluminum sulfate; removal of iron; precipitation

我国铝土矿的品位较低,铝土矿中以含铁铝土矿居多,造成工业上制备的硫酸铝产品中铁含量偏高^[1-2]。由于硫酸铝产品中的亚铁离子呈现黄色,使得制备所得的工业硫酸铝溶液为黄绿色液体,这种带有颜色的工业硫酸铝产品远远不能满足如优质造纸、高级织物或对水质要求较高的水处理行业的要求^[3-4],因此人们开始关注研究从工业硫酸铝溶液中去铁的方法。然而,由于铝与铁的化学性质相似,若使用普通的化学分离方法,分离的难度较大,分离的成本较高,同时造成铝出现不同程度的损失^[5-6]。因此,寻找一种操作简便、分离效率高、经济可行的分离方法成为目前亟需解决的问题。

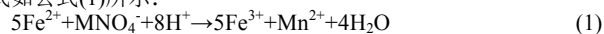
目前国内外硫酸铝分离铁的研究主要集中于以下三种方法:重结晶法、沉淀法、有机萃取法^[7]。其中,利用沉淀法去除硫酸铝中的铁由于操作简单、去除效率较高而应用较为广泛。

沉淀法主要有高锰酸钾/二氧化锰法、铁氰化钾与亚铁氰化钾法、黄钾铁矾/黄铵铁矾法及有机络合法,以下结合目前国内专利申请和论文进行详细机理分析和进展研究。

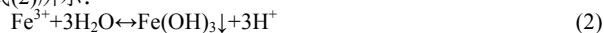
1 高锰酸钾/二氧化锰法^[8-10]

1.1 反应机理

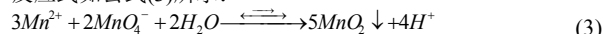
高锰酸钾为强氧化剂,在溶液中起氧化亚铁离子的作用,反应式如公式(1)所示:



反应生成的铁离子发生水解,生成氢氧化铁沉淀,反应式如公式(2)所示:



同时,过量的高锰酸钾与硫酸锰发生反应,生成活性二氧化锰,反应式如公式(3)所示:



反应生成的活性二氧化锰吸附氢氧化铁沉淀,生成棕色的共沉淀。此过程促使了铁离子的水解反应往正反应方向进行,从而使硫酸铝溶液中的铁以沉淀形式析出。

1.2 研究进展

林更等人的研究表明,在温度为 90 °C、沉淀时间 30 min 时,控制碱式硫酸铝的浓度为 3.0 g/L,铁离子与二氧化锰摩尔比为 1:2~1:4,此时的除铁效果最佳^[11]。

蔡会武等人实验表明,当温度为 100 °C,反应时间为 15 min, pH 为 3.0 时,控制工业硫酸铝的质量分数为 30%,可使工业硫酸铝溶液中的铁由 4.17% 下降到 0.27%^[12]。

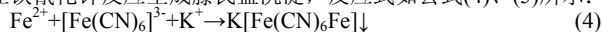
赵春禄等人申请专利“一种在硫酸铝生产过程中除铁的方法”,其中在酸浸液中依次加入少量高锰酸钾和硫酸锰溶液,反应后沉降分离,当原料中的活性 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 25\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 3.35\%$ 时,经处理的硫酸铝产品中 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.02\%$,外观晶莹洁白^[13]。

高锰酸钾/活性二氧化锰法的生成工艺较为简单,投资费用较低,但缺点是反应所需的硫酸铝浓度较高,必须进行浓缩操作以使硫酸铝浓度达到反应要求,使操作复杂化,同时,反应过程中会伴随部分氢氧化铝的析出,铝离子的损失较大。

2 铁氰化钾与亚铁氰化钾法^[14]

2.1 反应机理

二价铁离子与铁氰化钾反应生成普鲁士蓝沉淀,三价铁离子与亚铁氰化钾反应生成滕氏蓝沉淀,反应式如公式(4)、(5)所示:



2.2 研究进展

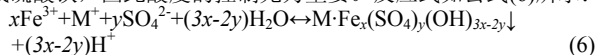
梅永进等人研究表明,先采用铁氰化钾去除工业硫酸铝溶液中的亚铁离子,再用氧化剂如过氧化氢氧化未反应完全的亚铁离子,采用亚铁氰化钾去除工业硫酸铝溶液中的铁离子,或用还原剂还原溶液残留的铁离子,仍采用铁氰化钾去除溶液中存在的亚铁离子^[15]。反应后的沉淀过滤后可获得铁含量小于 0.005% 的无铁硫酸铝溶液。

铁氰化钾与亚铁氰化钾法工艺较为简单,除铁效果较好,但由于需要过滤沉淀,沉淀颗粒细小,操作难度较大,同时产生的普鲁士蓝沉淀及滕氏蓝沉淀呈蓝色,而沉淀难以完全过滤,故过滤不完全会造成高纯硫酸铝产品的二次污染。

3 黄钾铁矾/黄铵铁矾法

3.1 反应机理

由于黄钾铁矾/黄铵铁矾(简称黄碱铁矾)在酸性条件下溶解度极小,容易形成晶体,因此可使硫酸铝溶液中的铁以黄钾铁矾/黄铵铁矾形式析出。黄碱铁矾可看作氢氧化铁向硫酸铁转化的中间产物,若 pH 过高,则易于生成氢氧化铁,若 pH 过低,则易于生成硫酸铁,因此酸度的控制尤为重要。反应式如公式(6)所示:



$\text{M} \cdot \text{Fe}_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_{3x-2y}$ 为黄碱铁矾; M 为钠离子、钾离子、铵离子等碱式金属离子。

3.2 研究进展

于淑秋等人的研究表明,黄钾铁矾/黄铵铁矾法能去除铝盐中的铁杂质,硫酸铝质量分数为 20%~30%,三氧化二铁质量分数为 5%~12% 时,反应温度小于 375 °C,采用硫酸浸出,并控制最终的酸浓度小于 20 g/L,此条件下,黄钾铁矾/黄铵铁矾法能有效去除铁离子,最终可以获得符合工业造纸对硫酸铝溶液中铁离子浓度控制要求的硫酸铝产品,除铁后,铁浓度约为 0.5~0.6 g/L^[16]。

邹学功等人对黄钾铁矾/黄铵铁矾法除铁的动力学和热力学进行了研究。实验表明,黄钾铁矾/黄铵铁矾法除铁的动力学速度

[收稿日期] 2014-10-07

[作者简介] 何智媚(1986-),女,广东佛山人,硕士研究生,主要研究方向为水处理技术研究。

与反应温度、酸度、硫酸铁的浓度、碱式金属离子的浓度有关,其中,反应速度的顺序为黄钾铁矾>黄铵铁矾>黄钠铁矾,这是由以上三种物质相同温度下的溶解度所决定的。黄钾铁矾、黄铵铁矾、黄钠铁矾的热力学势能均较大,顺序为钾离子>铵离子>钠离子^[17]。

翟玉春等人申请专利“一种综合利用含铝物料的方法”,其中公开了粗制硫酸铝铵溶液采用两种方案处理:方案一为若溶液中铁浓度高于1 g/L,先采用黄铁矾法沉铁,再采用针铁矿法深度除铁;方案二为若溶液中铁浓度低于1 g/L,直接采用针铁矿法沉铁^[18]。

黄钾铁矾/黄铵铁矾法中,黄铵铁矾法使用最为普遍,黄钾铁矾法由于黄钾铁矾溶解度最小,因此除铁效果最佳。此外,黄钾铁矾/黄铵铁矾法需要对酸度进行严格控制,对操作性要求较高,且需要采用酸性腐蚀容器及在加压条件下反应,因此对容器要求较高。

4 有机络合法^[19-22]

4.1 反应机理

有机络合法主要采用有机络合沉淀剂与亚铁离子或铁离子反应生成溶解度较小的含铁络合物,铁离子因此以沉淀形式析出,从而达到分离铝离子与铁离子的目的,获得低铁硫酸铝产品。

4.2 研究进展

张道洪申请专利“一种利用铝土矿制备无铁硫酸铝的方法”,其中利用二硫代氨基甲酸根与硫酸铝溶液中的铁离子进行固相反应。研究表明,二硫代氨基甲酸根反应产生的络合物沉淀容易沉降且方便过滤,固相反应不带入水而不降低硫酸铝的浓度,二硫代氨基甲酸根稳定性较好不易分解,可以在较高温度条件下使用^[23]。

刘安昌等人申请专利“一种去除硫酸铝中铁离子的方法”,其中将 KOH 溶液加入至少一种二胺基化合物中,冷却,滴加二硫化碳后,升温继续反应,所得沉淀剂加入硫酸铝溶液中,搅拌,与铁离子络合,生成不溶于水的棕黑色有机络合沉淀物。研究表明,母液浓缩后的固体产品中的含铁量达到 20~100 ppm。除铁离子后,硫酸铝产品质量指标符合 HG-2225-91 优等品标准^[24]。

有机络合法工艺简单,操作方便,可在室温下进行,大大节省能耗,但有有机络合剂需自行配制,且制备过程却较为复杂,同时,固液分离较为困难。

5 结论

化学沉淀法的主要优点在于除铁效果明显,除铁效率较高,且操作简便,处理成本低,但其一般较为适用于含铁量较高的粗制硫酸铝除铁,而深度除铁的效果则并不明显,目前对于深度除铁更为普遍的是选用有机萃取法,因此对于化学沉淀法的应用有一定的限制。由此可见,各硫酸铝除铁方法各有利弊,在实际应用中,技术人员应根据各方法的特点并结合工艺所需进行选择。

参考文献

- [1]乐志强. 硫酸铝的开发[J]. 无机盐工业, 1992, (5): 19-23.
- [2]何朝晖,易汝平. 我国硫酸铝工业现状及发展趋势[J]. 无机盐工业, 2001, 33(1): 17-19.
- [3]傅宗昌. 试论我国硫酸铝生产现状与发展[J]. 无机盐工业, 1992, (2): 33-37.
- [4]Bigam J M, Nordstrom D K. Iron and Aluminum Hydroxy-sulfates from Acid Sulfate Waters. Reviews in Mineralogy & Geochemistry

[J]. Mineralogical Soc America, Washington, 2000: 351-403.

[5]Bailey J K, Brinker C J, Mecartney M L. Growth mechanisms of iron oxide particles of differing morphologies from the forced hydrolysis of ferric chloride solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1993, 157(1): 1-13.

[6]Subrt J, et al. Uniform particles with a large surface area formed by hydrolysis of Fe₂(SO₄)₃ with urea[J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(6): 905-914.

[7]黄伦光,庄海兴. 溶剂萃取法从含铁硫酸铝溶液中除铁的工艺研究[J]. 湿法冶金, 1998, (2): 1-10.

[8]邓良辉. 高岭土生产硫酸铝除铁新方法的探讨[J]. 化学世界, 1984, (4): 100-102.

[9]马建民,曹智战. 一种生产优质硫酸铝的新方法[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 1999, 12(2): 228-230.

[10]谢玉群,童九如. 高岭土生产硫酸铝及沉淀法除铁的研究[J]. 现在化工, 1996, (2): 26-27.

[11]林更. 活性二氧化锰除铁在无铁硫酸铝生产中的应用[J]. 无机盐工业, 2008, 40(1): 37-38.

[12]蔡会武,吴建宁,郭红梅,等. 高铁硫酸铝除铁研究[J]. 西安科技大学学报, 2006, 26(1): 78-80.

[13]赵春禄,刘振儒,郝永红. 在硫酸铝生产过程中除铁的方法: 中国, 93120355.4[P]. 1994-07-27.

[14]贾丽慧,刘安昌,温玉萍. 中国硫酸铝除铁技术的研究进展[J]. 无机盐工业, 2006, 38(8): 1-3.

[15]梅永进,陆英英. 工业硫酸铝除铁试验[J]. 鹭江职业大学学报, 2002, 10(1): 73-75.

[16]于淑秋. 黄钾铁矾法除铁新发展[J]. 有色金属(冶炼部分), 1987, (4): 44-50.

[17]邹学功. 黄钾铁矾除铁理论分析[J]. 冶金丛刊, 1998, (6): 18-20.

[18]翟玉春,辛海霞,王佳东,等. 一种综合利用含铝物料的方法: 中国, 201110256459.4[P]. 2012-04-25.

[19]Talens-Alession FI, Anthony S, Bryce M. Complexation of organic compounds in the presence of Al³⁺ during micellar flocculation[J]. Water Research, 2003, 38(6): 1477-1483.

[20]Fujii M, Rose AL, Waite TD, et al. Effect of divalent cations on the kinetics of Fe(III) complexation by organic ligands in natural waters [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2007, 72(5): 1335-1349.

[21]Fritsch E, Allard T, Benedetti MF, et al. Organic complexation and translocation of ferric iron in podzols of the Negro River watershed. Separation of secondary Fe species from Al species[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2009, 73(7): 1813-1825.

[22]Jansen B, Mulder J, Verstraten JM. Organic complexation of Al and Fe in acidic soil solutions - Comparison of diffusive gradients in thin films analyses with Models V and VI predictions[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 498(1-2): 105-117.

[23]张道洪. 利用铝土矿制备无铁硫酸铝和超细活性白炭黑的方法: 中国, 200610035724.5[P]. 2006-10-25.

[24]刘安昌,邹菁,黄少云. 一种去除硫酸铝中铁离子的方法: 中国, 200310111376.1[P]. 2004-11-10.

(本文文献格式: 何智媚,刘晓伟,李明玉. 沉淀法去除工业级硫酸铝中铁的研究进展[J]. 广东化工, 2014, 41(22): 99-100)

(上接第 106 页)

- [15]郭奕好,全小荣,秦秋荣. 火针联合克拉霉素治疗囊肿型痤疮 65 例临床观察[J]. 江苏中医药, 2011, 43(1): 63.
- [16]吴芳芳,杨素清,张淑杰,等. 背俞穴刺络拔罐治疗青春期痤疮[J]. 齐齐哈尔医学院学报, 2010, 31(10): 1586.
- [17]魏波,陈孝银. 散刺法治疗痤疮 120 例[J]. 中国针灸, 2002(8): 1200-1201.
- [18]吕爱平,郑光,吕诚,等. 一种治疗痤疮的中药复方制剂及其制备方法: 中国, CN 102370759[P]. 2012-03-14.
- [19]董世贤. 一种治疗痤疮的罗葡杏油膏及其制备方法: 中国, CN 102764344[P]. 2012-11-07.

[20]杨柳. 一种治疗痤疮的外用散剂: 中国, CN 102114168[P]. 2011-07-06.

[21]赖德明. 一种治疗顽固性粉刺痤疮的药物: 中国, CN 102430043[P]. 2012-05-02.

[22]兰洁,吕洁. 治疗痤疮及疤痕的天然药物复方: 中国, CN102106882[P]. 2011-06-29.

(本文文献格式: 陈伶俐,丁丰,易少凌. 痤疮发病机制与中医药内外治疗的研究进展[J]. 广东化工, 2014, 41(22): 105-106)