DOI:10.3969/j.issn.2095-1035.2011.04.0015

有机络合剂去除活化法生产活性炭的回收磷酸液中铁离子

黄凤妹 黄 伟 洪晓峰 陈 锋

(南平市产品质量检验所,福建 南平 353000)

摘 要 用磷酸液活化活性炭,磷酸液可重复回收利用,由于木屑、炭屑等原材料的影响,用于反复活化浸渍的磷酸液中铁含量将从小于 10 μg/g 上升到几百 μg/g,甚至更高,不能满足医药、食品等行业对活性炭中铁离子含量低的要求。对回收来的磷酸液进行除铁纯化具有一定的经济意义。探讨了一种通过用二甲胺(33%)、氢氧化钠(15%)(或氢氧化钾)、二硫化碳三种药品于一定条件下,制得的有机络合沉淀剂,常温下可将回收来的磷酸母液中铁离子除去,除铁效果显著,达到 50 μg/g 以下,从而使回收的磷酸液能满足医药、食品等行业用活性炭的生产之需。方法工艺简单、成本低,是一种值得推广的应用技术。

关键词 磷酸法生产活性炭;回收磷酸液;有机络合沉淀剂;铁离子

中图分类号:O658;TD926.5 **文献标识码**:A **文章编号**:2095-1035(2011)04-0061-03

Using Organic Complexing Agent to Remove Iron Ions from Recovery Phosphate Solution in Activated Carbon Production

HUANG Fengmei, HUANG Wei, HONG Xiaofeng, CHENG Feng

(*Product quality inspection of Nanping, Nanping, Fujian* 353000, *China*)

Abstract Phosphoric acid solution can be recycled when it was used to activate activated carbons. Due to the influences of the raw materials including sawdust and charcoal, the iron content in the phosphate solution which was used repeatedly for dipping for carbon activation increased from less than 10 μg/g up to several hundred μg/g, and sometime even higher. Such high iron content can not meet requirement for low iron content for activated carbon which can be used in medical, food and other industries. So it is economically significant to eliminate iron from recycling phosphoric acid solution. A new organic complexing precipitation method was proposed and discussed in this paper. Dimethylamine (33%), sodium hydroxide (15%) (or potassium hydroxide) and carbon disulfide were used under certain conditions to perpare organic complexing precipitants. At room temperature, precipitation agent can remove iron from recycling phosphoric acid solution with remarkable effect (iron content can be reduced down to 50 μg/g or less). Thus, through precipitation treatment, recovery phosphoric acid solution can meet the requirement for medical, food and other industries. This method is a simple, low cost application technology and worthy of promotion.

Keywords activated carbon; phosphoric acid; phosphoric acid solution recovered; organic complex precipitant; iron

收稿日期:2011-07-28 **修回日期**:2011-09-29

基金项目:南平市科技局项目课题(N2010D05)。

作者简介:黄凤妹,女,工程师,主要从事化工、食品的检测。E-mail:nphfm2004@126.com

1 前言

有些生产活性炭的企业是用磷酸液[1]对木屑进行炭化活化,其磷酸液可重复回收利用[2],但此时磷酸液中铁离子的含量将大大增加,不能满足医药、食品等行业对活性炭中铁离子要求含量低的生产之需。降低回收磷酸液的铁离子含量,提高其可利用度具有重大的经济效益。

回收来的磷酸液用离子交换树脂除铁效果不好,存在着离子交换树脂的再生问题,而铁离子又较易使离子交换树脂发生"中毒"现象;用化学沉淀法去除铁离子:如亚铁氰化钾、铁氰化钾去除铁离子、又存在着生成的蓝色沉淀颗粒细,不易过滤,且蓝色会污染环境;用高锰酸钾法,黄铁铵矾法等又存在着除铁工艺不易控制、工艺复杂、除铁效果不佳等问题。采用在常温下,直接加入 30%的有机络合沉淀剂(即 N,N-二甲氨基二硫代甲酸钠;俗名:福美钠,是由二甲胺、氢氧化钾、二硫化碳于一定的条件下反应制得的)除去磷酸液中的铁离子[3-5],得到理想的效果,工艺简单,易于操作,处理成本便宜,可运用于活性炭生产企业中。

2 实验部分

2.1 实验原理

由于 N,N-二甲氨基二硫代甲酸钠(俗名:福美钠)其分子结构中含有氮、硫等原子,能与二价铁和三价铁有效地结合,并生成不溶于水的络合物,从而达到除铁的目的。相关的化学方程式:

$$CH_3-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-CH_3+S=C=S+NaOH(或\ KOH)\rightarrow H_2O+C_3H_6NNaS_2 \quad (1)$$

$$3C_3H_6NS_2Na\cdot 2H_2O(福美钠)+Fe\rightarrow C_9H_{18}FeN_3S_6+3Na^++6H_2O \quad (2)$$

2.2 实验药品

回收的磷酸液;

有机络合沉淀剂(30%)(即 N,N-二甲氨基二硫代甲酸钠;俗称:福美钠;化学纯):称取 36.3 g 二甲胺(40%)于反应瓶中,加入 86 g 氢氧化钾(15%)[也可用 61.5 g氢氧化钠(15%)],冷却至 10～20 ℃,滴加二硫化碳 24.5 g,滴加速度以控制温度不超过 20 ℃为宜(时间大约 2 h)。滴加完毕,升温至 40～50 ℃,继续反应 0.5～1 h,即可,此即为有机络合铁离子沉淀剂(30%)。

2.3 回收磷酸液中铁离子含量的测定

将待测用的磷酸液稀释若干倍,使其最终测定液的吸光度落在曲线范围内。取约 2.5 g 的稀释液于 100 mL 容量瓶中,加水至约 60 mL,加入pH=4.5 乙酸-乙酸钠缓冲液、抗坏血酸、邻菲啰啉液,定容,摇匀。于室温下放置 15 min 后,再于波长为 510 nm 下测其吸光度值,计算铁离子量[1,6]。

2.4 实验方法

取回收来的磷酸液 500 mL(含铁离子约为 600 μg/g,浓度约为 30%,密度为 1.192 g/cm^3)于 800 mL的烧杯中,常温下,加入 10～12 g 有机络合沉淀剂(福美钠)水溶液(30%),搅拌反应十几分钟后,即有棕黑色的沉淀物生成,过滤,除去生成的沉淀,得到的磷酸液铁离子含量小于 50 μg/g, 可重复回收运用于活性炭的生产,处理效果见表 1。

表 1 用有机络合除铁剂(30%)除铁效果

Table 1 Evaluation of iron removal efficency for organic complexing precipitant (30%)

项目	回收来的磷酸液	处理后磷酸液
铁离子含量/(μg·g^{-1})	596	13

从表 1 可以看出,原磷酸液中总铁离子量约为 600 μg/g,经处理后铁离子含量为<50 μg/g。可满足于医药、食品等行业用活性炭的生产。

3 结果与讨论

3.1 沉淀剂用量对除铁效果的影响

在常温下反应 5 min,有机络合沉淀剂加入量与除铁效果见表 2 及图 1。从表 2 可知:磷酸液 500 mL(含铁离子约为 600 μg/g,浓度约为 30%,密度为 1.192 g/cm^3)于 800 mL 的烧杯中,常温下,加入 10～12 g 有机络合沉淀剂(30%)水溶液,即可达到除铁的目的。

表 2 有机络合沉淀剂加入量与除铁效果

Table 2 Effects of addition of organic complexing precipitant on iron removal efficency

有机络合剂(30%)用量/g	室温下反应时间/min	磷酸液中铁离子的含量/(μg·g^{-1})
0	5	600
4	5	421
8	5	208
10	5	13
12	5	13
16	5	14

3.2 有机络合剂与铁离子作用时间的影响

有机络合剂用量为 12 g 时,有机络合剂与铁离

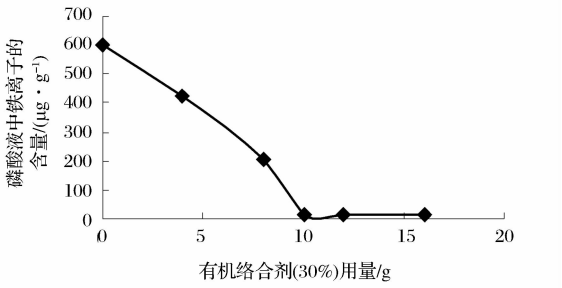

图 1　有机络合沉淀剂加入量与除铁效果

Figure 1. Effects of addition of organic complexing agents on iron removal efficency.

子作用时间与除铁效果见表 3 及图 2。从表 3 可看出:其作用时间达 5 min 时即可达到除铁的目的。

表 3　有机络合剂的作用时间与除铁效果

Table 3　Effects of the reaction time of organic complexing agents on iron removal efficency

室温下反应时间/min	有机络合剂(30%)用量/g	磷酸液中铁离子的含量/(μg·g⁻¹)
5	12	11.5
15	12	13
25	12	13

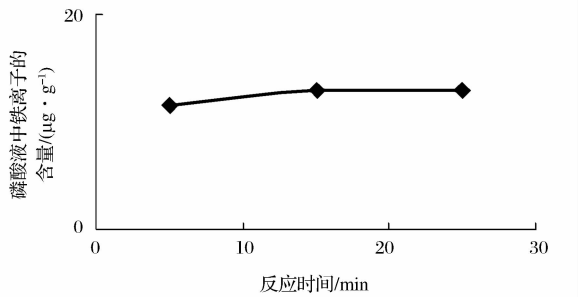

图 2　有机络合剂与铁离子作用时间效果

Figure 2. Effects of the reaction time of organic complexing agents on iron removal efficency.

3.3　反应温度对沉淀效果的影响

反应时间为 5 min、有机络合沉淀剂用量为 12 g 时,反应温度对沉淀效果的影响见表 4 及图 3。从表 4 可看出:在温度为 30 ℃以下,有机络合剂的除铁效果最好,当反应温度升高时,产品中的铁离子反而会升高,说明随着反应温度的升高,形成的铁离子络合物的溶解度有所增大。

表 4　反应温度对除铁效果的影响

Table 4　Effects of temperature on iron removal efficency

反应温度/℃	有机络合剂(30%)用量/g	磷酸液中铁离子的含量/(μg·g⁻¹)
20	12	11.5
30	12	11.2
40	12	22.6
50	12	24.2
60	12	33.5

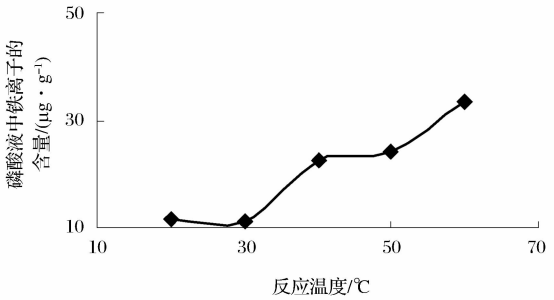

图 3　反应温度对除铁效果的影响

Figure 3. Effects of temperature on iron removal efficency.

4　结语

用 30%左右的有机络合沉淀剂作为生产活性炭的回收磷酸液的除铁剂,工艺条件简单,于常温下即可反应生成沉淀,生成的沉淀颗粒大,易于过滤除去,不污染环境,该沉淀物见光或高温下会分解掉,是一项较有应用前景、值得推广的技术。

参考文献

[1] 中国石油和化学工业协会. GB/T2091—2008 工业磷酸[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[2] 南京林产工业学院. 木材热解工艺学[M]. 北京:中国林业出版社,1983.

[3] 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.

[4] 钟莺莺,朱海豹,裘亚钧,等. 单泵柱切换离子色谱法分析复杂基体中痕量阴离子[J]. 中国无机分析化学,2011,1(1):78-82.

[5] 李国平,薛娟琴,刘漫博,等. 离子交换法处理曝气后氯化亚铜的废水研究[J]. 中国无机分析化学,2011,1(3):32-34.

[6] 中国石油和化学工业协会. GB/T3049-2006 工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1,10-菲啰啉分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.