

基于铈酸铵结晶废液中氨氮处理工艺研究

祝志兵 张 飞 罗钊荣

江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂 江西 贵溪 335424

摘要: 本文针对铈酸铵结晶废液氨氮处理工艺进行了研究。试验表明,通过在铈酸铵结晶废液中加入氢氧化钠,控制一定的碱度,升温加热,硫酸铵中氨氮得到较好回收,并与铈有效分离,且工艺简单,生产成本低。处理后铈酸铵结晶废液硫酸铵中氨氮以氨气形式回收再利用,氨回收率达98%以上,实现氨氮与铈的高效分离回收。

关键词: 铈酸铵; 结晶废液; 氨氮; 工艺; 分离

引言: 江铜贵冶铈酸铵生产线以亚砷酸还原终液为原料,使用氨水^[1]、煤油等药剂,经“萃取—反萃—结晶”工序生产,制取铈酸铵产品。在浓缩结晶过程中产出铈酸铵结晶废液^[2],约40 m³/a,其主要成分为铈酸铵、硫酸铵,铈平均含量0.85 g/L,硫酸根平均含量97.45 g/L,目前返萃取工序回收有价金属铈。但因结晶废液含硫酸铵杂质高,在现有工艺条件下无法分离回收,影响废水处理系统氨氮指标。因此,研究一种铈酸铵结晶废液氨氮^[3]处理工艺技术,极为迫切和必要。

本文针对铈酸铵结晶废液氨氮处理工艺进行了研究。试验表明,通过在铈酸铵结晶废液中加入氢氧化

钠,控制一定的碱度,升温加热,硫酸铵中氨氮得到较好回收,并与铈有效分离,且工艺简单,生产成本低。处理后铈酸铵结晶废液中硫酸铵含量 ≤ 0.18 g/L,实现氨氮与铈的高效分离回收。

1 试验原料处理流程及反应机理

1.1 试验原料

实验所用原料为江铜贵冶新材料车间铈酸铵产出的结晶废液,其典型成分为(g/L): Re 0.85、SO₄²⁻ 97.45、NH₄⁺ 36.49。

1.2 工艺流程

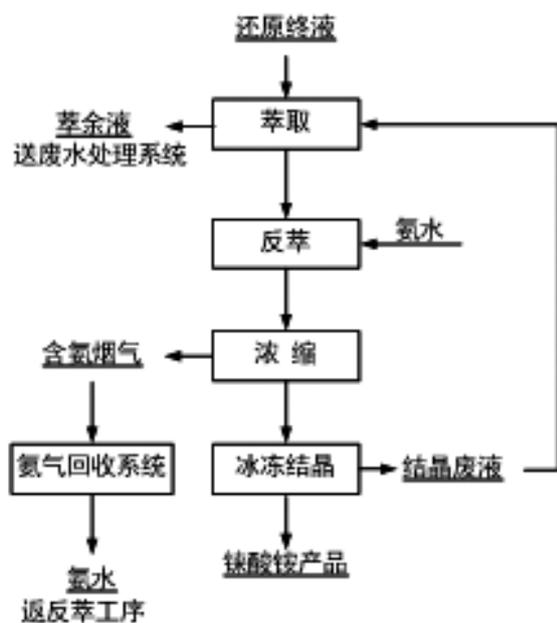


图1 铈酸铵结晶废液原处理工艺流程



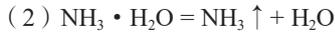
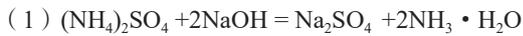
图2 铈酸铵结晶废液改进后处理工艺流程

1.3 试验原理

在室温下,氨水易挥发出氨气,随温度升高和放置时间延长而挥发率增加,且随浓度的增大挥发量增加。

因此,为了置换出结晶废液中硫酸铵中铵根离子,在结晶废液中加入氢氧化钠调控溶液初始pH值,使硫酸根离子反应形成硫酸钠,释放出的铵根离子形成游离氨水,

再通过加热方式使氨气溢出与铼分离并分别进行回收主要反应如下：



2 结果与讨论

2.1 pH值对结晶废液中氨回收率的影响

控制试验条件：反应时间3.0h，反应温度85℃，考察结晶废液pH值分别为8.5、9.5、10.5、11.5、12.5对氨回收率的影响。图3为铼酸铵结晶废液初始pH值对氨回收率的影响。

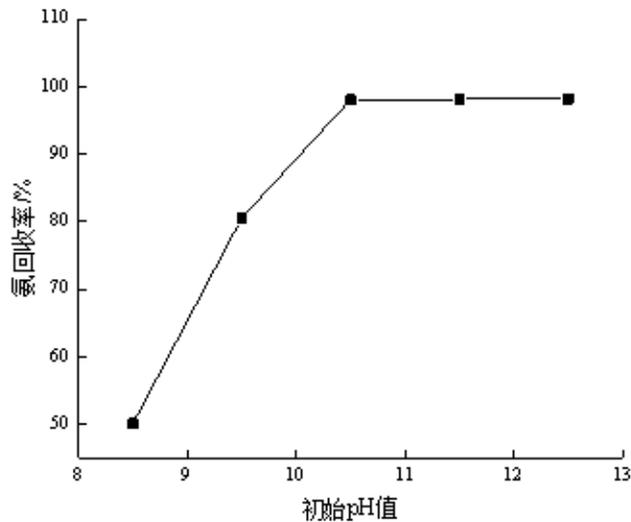


图3 铼酸铵结晶废液pH值对氨回收率的影响

由图3可知，随着铼酸铵结晶废液初始pH值的增大，氨回收率迅速上升，当pH值达10.5时，氨回收率趋于平稳，继续增大pH值会增加氢氧化钠消耗。考虑生产实际，故铼酸铵结晶废液初始pH值选用10.5为佳。

2.2 反应时间对结晶废液中氨回收率的影响

控制试验条件：结晶废液pH值10.5，反应温度85℃，考察反应时间分别为1.0h、2.0h、3.0h、4.0h、5.0h对氨回收率的影响。图4为反应时间对氨回收率的影响。

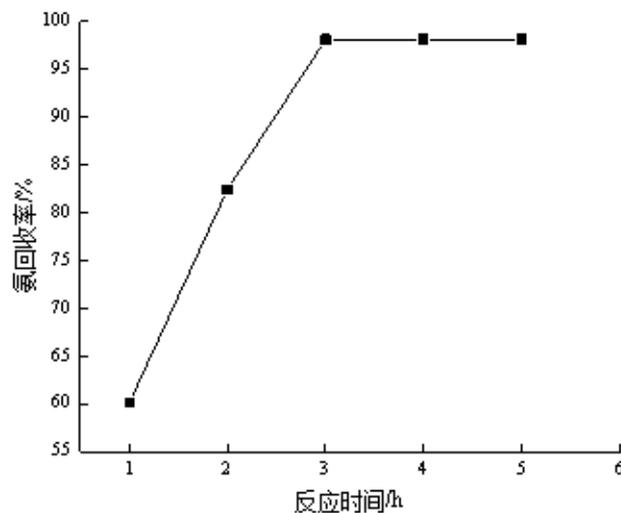


图4 反应时间对氨回收率的影响

由图4可知，随着反应时间的延长，氨回收率迅速上升，当反应时间达3.0h时，氨回收率趋于平稳，继续延长反应时间对氨回收率影响不大。考虑生产实际，故反应时间选用3.0h为佳。

2.3 反应温度对结晶废液中氨回收率的影响

控制试验条件：结晶废液pH值10.5，反应时间3.0h，考察反应温度分别为55℃、65℃、75℃、85℃、95℃对氨回收率的影响。图5为反应温度对氨回收率的影响。

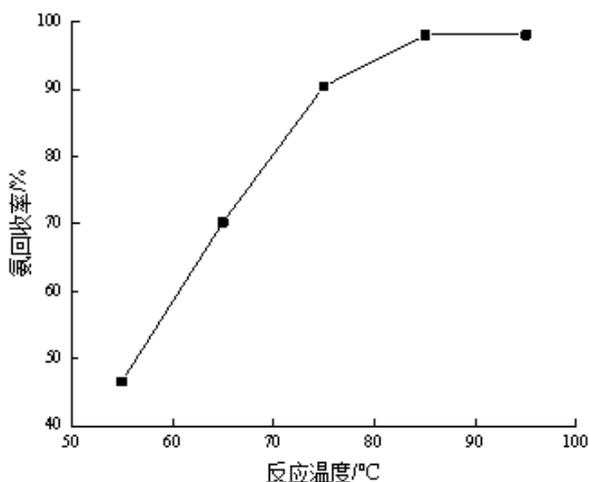


图5 反应温度对氨回收率的影响

由图5可知,随着反应温度的上升,氨回收率迅速上升,当反应温度达85℃时,氨回收率趋于平稳,继续升高反应温度对氨回收率影响不大,且温度太高结晶废液沸腾容易冒槽。考虑生产实际,故反应温度选用85℃为佳。

3 综合扩大试验

根据前期单因素试验得出的最佳控制参数,对铈酸铵结晶废液进行综合扩大试验,共进行了5批次试验。试验数据见表2。

表2 铈酸铵结晶废液处理数据统计表

序号	结晶废液/m ³	氢氧化钠消耗量/kg	起始pH值	终点pH值	起始NH ₃ 量/kg	回收NH ₃ 量/kg	氨回收率/%
1	1.5	131.5	10.46	7.32	55.11	54.11	98.19
2	1.6	134.6	10.57	7.64	57.02	55.92	98.07
3	1.8	139.3	10.39	7.84	58.94	57.81	98.08
4	1.6	134.2	10.64	7.86	56.91	55.83	98.10
5	1.9	141.7	10.51	6.98	59.46	58.37	98.17
均值	1.68	136.26	10.51	7.53	57.49	56.41	98.12

由表2可知,经5个批次的铈酸铵结晶废液氨氮回收工业试验,共处理结晶废液8.4 m³,氨气总量287.44 kg,回收氨气总量282.04 kg,氨气回收率98.12%,实现氨氮与铈的高效分离回收。

4 结语

1) 常规氨气回收系统难以回收铈酸铵结晶废液中铵根离子,通过加入氢氧化钠,控制一定的碱度,释放出铵根离子被置换后可得到高效回收。

2) 铈酸铵结晶废液最佳工艺参数为:反应时间3.0h,初始pH值10.5,反应温度85℃,氨气回收率达98%以上,铈酸铵结晶废液中硫酸铵含量 ≤ 0.18 g/L;

基金项目: 国家重点研发计划:铜冶炼过程稀有稀散金属分离富集与纯化技术(2023YFC2907903)

作者简介: 祝志兵(1979-),男,汉族,江西金溪人,高级工程师,主要从事科研管理工作。E-mail: zzbdc1@163.com

3) 优化后工艺路线可使铈酸铵结晶废液中硫酸铵中氨氮与铈有效分离并有效回收利用,综合回收其中有价金属,且操作简单,流程短,处理成本低。

参考文献

- [1] 李晓萍,刘小波,金向军,等. 化肥厂高浓度氨氮废水的处理和回用[J]. 吉林大学学报(理学版), 2006, (02): 295-298.
- [2] 王丽娟,孙体昌,郑亚杰. 用磷酸铵镁制备废水处理中氨氮吸附剂的研究[J]. 化工安全与环境, 2007, 20(12): 19-20.
- [3] 王晓娟,李小康. 乳状液膜法处理稀土废水[J]. 有色金属(冶炼部分), 2010, (03): 31-33.