



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111039310 B

(45) 授权公告日 2021.07.23

(21) 申请号 201811455730.5

(22) 申请日 2018.11.30

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111039310 A

(43) 申请公布日 2020.04.21

(66) 本国优先权数据  
201811190750.4 2018.10.12 CN

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所  
地址 100190 北京市海淀区中关村北二街1号

(72) 发明人 张洋 郑诗礼 范兵强 张贺东  
刘久传 申长帅

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332

代理人 巩克栋

(51) Int.Cl.

C01D 7/02 (2006.01)

C01C 1/244 (2006.01)

C05C 3/00 (2006.01)

审查员 费良浩

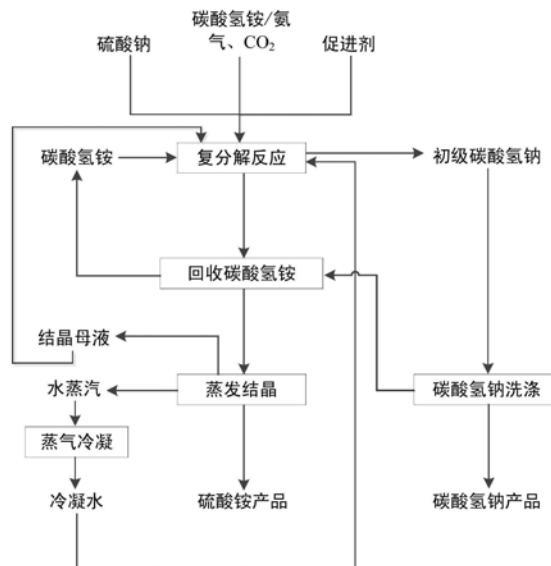
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法,所述方法包括将硫酸钠和碳酸氢铵在促进剂的作用下进行复分解反应,从而制得碳酸氢钠联产硫酸铵;所述方法流程简单,成本低廉,硫酸钠利用率>85%,碳酸氢钠纯度>90%,硫酸铵产品纯度满足GB535-1995的要求。



1. 一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法,其特征在于,所述方法包括将硫酸钠和碳酸氢铵在促进剂的作用下进行复分解反应,从而制得碳酸氢钠联产硫酸铵;

所述促进剂包括磷酸氢二铵、磷酸氢二钠、甲酸铵、甲酸钠中的任意一种或至少两种的混合物;

所述方法包括以下步骤:

(1) 硫酸钠与碳酸氢铵或二氧化碳和氨气的混合物进行复分解反应,同时加入促进剂,反应浆料经液固分离、洗涤后得到碳酸氢钠产品和碳酸氢钠洗涤液;所述促进剂的加入量使得进行复分解反应的溶液中促进剂的摩尔量与硫酸根离子的摩尔量之比为(0.7~2):1;

(2) 将液固分离得到的碳酸氢钠母液与碳酸氢钠洗涤液混合闪蒸回收碳酸氢铵,并将制备得到的碳酸氢铵返回步骤(1)所述的复分解反应;

(3) 步骤(2)闪蒸得到的闪蒸母液经蒸发结晶得到硫酸铵、水蒸气和结晶母液,并将水蒸气冷却的冷凝水和结晶母液返回步骤(1)所述的复分解反应。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述复分解反应中碳酸氢铵加入量要使溶液中的铵离子与钠离子的摩尔之比 $\geq 1$ 。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述复分解反应的温度为15~45℃。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述复分解反应的温度为20~40℃。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述复分解反应的温度为30~35℃。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述复分解反应的pH为7.0~9.0。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述复分解反应的pH为7.5~8.5。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述复分解反应的pH为8.0~8.5。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述液固分离的方法包括过滤。

10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述洗涤的液固体积质量比为0.3~0.5L/kg。

11. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述闪蒸的温度为60~100℃。

12. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述闪蒸的温度为70~90℃。

13. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述闪蒸的温度为80~85℃。

14. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述蒸发结晶的温度为50~90℃。

15. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述蒸发结晶的温度为60~80℃。

16. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法具体包括以下步骤:

(1) 硫酸钠、冷凝水、结晶母液及促进剂混合形成混合液,闪蒸回收的碳酸氢铵及补充的碳酸氢铵或二氧化碳和氨气的混合物缓慢加入到所述混合液中在温度为15~45℃、pH为7.0~9.0的条件下进行复分解反应,复分解反应完成后经过滤、洗涤得到碳酸氢钠产品,所述洗涤的液固体积质量比为0.3~0.5L/kg;

(2) 将步骤(1)中过滤得到的碳酸氢钠母液与碳酸氢钠洗涤液混合,并在60-100℃条件下闪蒸回收碳酸氢铵,回收得到的碳酸氢铵返回步骤(1);

(3) 将步骤(2)中的闪蒸母液在50~90℃条件下进行蒸发结晶得到硫酸铵产品、水蒸气和结晶母液,水蒸气经冷凝形成冷凝水返回步骤(1),结晶母液返回步骤(1)。

## 一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于制碱及二次资源回收领域,尤其涉及一种以硫酸钠原料,制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法。

### 技术背景

[0002] 随着化工行业对环保的严格要求,含硫酸钠的高盐废水已不被允许排放;常规处理工艺为高盐废水蒸发结晶析出废硫酸钠,蒸发冷凝水返生产系统回用。目前,我国每年产生的硫酸钠预计超过1000万吨,其附加值低、应用领域窄,导致大量堆存。废硫酸钠属可溶盐,在雨水冲刷下,易进入土壤及河流,威胁环境安全;而含少量硫酸铵的废硫酸钠不仅会恶化土壤条件,由于氨氮作用,还会使河流、湖泊富营养化,破坏生态环境,更加威胁环境安全;同时废硫酸钠中少量的钒、铬是国家重点防控的重金属。

[0003] 如能将废硫酸钠制备为碳酸钠(或其前驱体碳酸氢钠)与硫酸铵,则可从根本上解决废硫酸钠的环境问题,并可实现资源利用。碳酸钠为大宗化工原料,目前一般以氯化钠经索尔维法或联合制碱法制得,而原料氯化钠大多为海水晾晒并精制或经盐井获得。硫酸铵为大宗肥料及工业原料,应用领域宽广;目前硫酸铵常由硫酸与氨水或碳铵反应后制得。碳酸钠与硫酸铵常规制备方法存在的主要问题为成本高昂,且原料常常紧缺。目前国内外对硫酸钠制备碳酸氢钠的技术路线进行了广泛的研究。

[0004] 芒硝制备纯碱的方法最早为路布兰法,该法是用芒硝、煤粉、石灰石为原料经高温熔融反应生成碳酸钠,将熔融物冷却、粉碎、浸出,然后将浸出液浓缩、通入二氧化碳碳化,再经沉淀除杂质、浓缩、分离、烘干制得纯碱。该方法反应复杂、操作温度高,产品纯度低、收率低,三废污染严重,现已被淘汰。

[0005] 有科学家又研制出用芒硝和煤粉再旋转炉中进行高温(1050-1080℃)熔融,生成 $\text{Na}_2\text{S}$ ,将熔料倾出,经冷却、破碎、浸取,然后将浸出液通 $\text{CO}_2$ 碳化生成 $\text{NaHCO}_3$ ,经分离、煅烧制得纯碱。该法也因能耗高、反应复杂,又需高温,三废污染严重,产品质量差而基本被淘汰。

[0006] 后来有相关研究得出以芒硝、合成氨、石灰石为原料生产纯碱的方法。该方法首先是用合成氨和芒硝制得浓氨卤,再将浓氨卤打入碳化塔,从塔底压入经净化后的石灰窑气,经碳化反应生成 $\text{NaHCO}_3$ ,经取出、分离、洗涤、煅烧制得纯碱。该法除用芒硝代替食盐外,其他和苏尔维法相似。该方法工艺流程复杂,所需设备多而庞大,建厂投资巨大,而且在碳化塔中进行的气液相反应过程中,氨和 $\text{Na}^+$ 的利用率仅有64-65%,工厂成本高,经济效益差。该法经气液相反应后生成的重碱结晶细小,给分离、洗涤和煅烧工序带来了很不利的因素。

[0007] 前苏联科学家曾向硫酸钠制备碳酸钠反应体系中加入有机胺类促进复分解反应的进行,可将转化率提高至90%以上,但是由于该类有机物可溶于水,导致分离该有机物异常困难,且由于有机物在硫酸铵及碳酸钠中的残留,导致产品销售困难;此外,生产过程中有机胺损失较多,生产成本太高。

[0008] CN101544385A公布了一种以硫酸钠为原料辅以有机胺制备碳酸钠联产硫酸钙的方法,该方法借鉴了前苏联的工艺路线,能够实现钠的转化率达到90%以上;但是有机胺

沸点高,粘度大,蒸发回收能耗高;碳酸氢钠和硫酸钙中有机胺夹带多,回收困难,损失多,生产成本低。

[0009] CN104355326A,CN102198953A,CN202016881U中公开了一种复分解法制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法,该方法将硫酸钠和碳酸氢铵为原料,通过复分解反应获得碳酸氢钠,分离得到的母液经高温脱氨,130℃蒸发浓缩得到硫酸钠晶体,分离后母液再通过冷却结晶得到硫酸钠和硫酸铵的复盐,母液再通过蒸发结晶得到硫酸铵产品,该方法流程复杂,经过多次高温、冷却等工序,能耗高,且钠离子和硫酸根的利用率低,蒸发深度大,物料循环量大,生产成本低,目前未有工业化先例。

[0010] CN87104642A,CN1046142A,US5830442,CN1761617A中公开了一种工艺方法,该方法通过对碳酸氢钠母液进行深度冷却,得到硫酸钠晶体,使得母液中的硫酸铵:硫酸钠接近2:1,进而通过蒸发结晶获得硫酸铵。该种方法的冷却温度太低,最佳冷却温度为-5℃~-2℃,能耗高,且总体收率低,硫酸根的利用率仅为25%左右,物料循环量大,生产运行成本低,目前为止,未有工业化先例。

[0011] CN105000579A,CN105712382A中公开了一种沉淀法,该方法通过碳酸氢铵和硫酸钠复分解反应制备碳酸氢钠,然后在碳酸氢钠母液中加入石灰,回收其中的氨,但该过程氨的回收率仅有50%左右,造成资源浪费,增加运行成本,且产生的硫酸钙,产量大、价值低、品质差,销售困难,易引起二次污染。CN103754898A中公开了一种利用硫酸钠与氯化钙制备氯化钠结合联合制碱法生产碳酸钠的方法,该方法以硫酸钠和氯化钙为原料,通过复分解反应得到氯化钠溶液和硫酸钙固体,进而通过联合制碱法生产碳酸钠,该方法简单易行,工艺成熟,但仍旧没有绕开新固废硫酸钙的产生,没有获得推广应用。

[0012] 上述文献虽然公开了一些碳酸氢钠和硫酸铵的制备方法,但依然存在制备工艺复杂,原料利用率低、成本高,产物纯度不足等问题,因此开发一种短流程、硫酸钠转化率好、成本低、制备得到的碳酸氢钠和硫酸铵的纯度高的技术路线仍具有重要意义。

## 发明内容

[0013] 针对现有技术存在的不足,本发明的目的在于提供一种流程短、硫酸钠转化率高、成本低的技术路线,所述方法通过在复分解反应中添加促进剂,使得复分解反应后生成的碳酸氢钠的结晶区扩大,碳酸氢钠的析出率相对于不加入促进剂的情况增加了10-20%,从而使硫酸钠总转化率>85%,碳酸氢钠纯度>90%;同时在硫酸铵的结晶过程中也扩大了硫酸铵的结晶区,有效避免硫酸钠与硫酸铵复盐或混盐的产生,得到的硫酸铵产品纯度符合GB535-1995的要求。

[0014] 为达此目的,本发明采用如下技术方案:

[0015] 本发明提供了一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法,所述方法包括将硫酸钠和碳酸氢铵在促进剂的作用下进行复分解反应,从而制得碳酸氢钠联产硫酸铵。

[0016] 本发明所述方法将硫酸钠和碳酸氢铵在促进剂的作用下进行复分解反应,所述复分解反应生成的碳酸氢钠和硫酸铵与促进剂共存条件下,所述碳酸氢钠和硫酸铵的结晶区扩大,使得碳酸氢钠的析出率和硫酸铵的析出率分别提高了10~20%(示例性的包括10%、12%、15%、17%或20%等)和20~30%(20%、22%、25%、27%或30%),同时抑制了硫酸钠与硫酸铵复盐和混盐的产生,从而有利于提高制备得到的碳酸氢钠和硫酸铵的纯

度。

[0017] 优选地,所述促进剂包括磷酸氢二铵、磷酸氢二钠、硝酸铵、硝酸钠、甲酸铵、甲酸钠中的任意一种或至少两种的混合物,所述混合物示例性的包括磷酸氢二铵和磷酸氢二钠的混合物、硝酸铵和硝酸钠的混合物、甲酸铵和甲酸钠的混合物或磷酸氢二钠、硝酸铵和硝酸钠的混合物等。

[0018] 本发明所述促进剂包括磷酸氢二铵、磷酸氢二钠、硝酸铵、硝酸钠、甲酸铵、甲酸钠中的任意一种或至少两种的混合物,所述促进剂在复分解反应的过程中提高了碳酸氢钠的析出率,使得碳酸氢钠的析出率相较于未添加促进剂的制备过程提高了10-20%,从而有利于硫酸钠利用率的提高。

[0019] 优选地,所述促进剂的加入量使得进行复分解反应的溶液中促进剂的摩尔量与硫酸根离子的摩尔量之比为(0.7~2):1,例如0.7:1、0.9:1、1:1、1.5:1或2:1等。

[0020] 优选地,所述硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法具体包括以下步骤:

[0021] (1) 硫酸钠与碳酸氢铵或二氧化碳和氨气的混合物进行复分解反应,同时加入促进剂,反应浆料经液固分离、洗涤后得到碳酸氢钠产品和碳酸氢钠洗涤液;

[0022] (2) 将液固分离得到的碳酸氢钠母液与碳酸氢钠洗涤液混合闪蒸回收碳酸氢铵,并将制备得到的碳酸氢铵返回步骤(1)所述的复分解反应;

[0023] (3) 步骤(2)闪蒸得到的闪蒸母液经蒸发结晶得到硫酸铵、水蒸气和结晶母液,并将水蒸气冷却的冷凝水和结晶母液返回步骤(1)所述的复分解反应。

[0024] 本发明所述方法在硫酸钠与碳酸氢铵或二氧化碳和氨气的混合物反应的过程中加入促进剂,所述促进剂的存在使得碳酸氢钠的结晶区扩大,从而使得碳酸氢钠的析出率相较于未添加促进剂的制备过程增加了10-20%,从而使复分解反应向生成产物的方向移动,使得硫酸钠的总转化率>85%(示例性的包括88%、91%、92%、95%或98%)。从而提高了硫酸钠的利用率;所述碳酸氢钠母液中包含复分解反应生成的硫酸铵、未反应的碳酸氢铵和促进剂;所述碳酸氢铵经闪蒸回收,返回复分解反应,所得闪蒸母液包含硫酸铵和促进剂,促进剂的存在扩大了硫酸铵的结晶区,使得硫酸铵的析出率相对于没有促进剂存在的情况增加了20-30%,同时避免了硫酸钠与硫酸铵复盐和混盐的产生,所得硫酸铵的纯度符合GB535-1995的要求,蒸发过程产生的蒸汽经冷凝后用于溶解硫酸钠,蒸发结晶产生的结晶母液返回复分解反应中,因促进剂仍保留在结晶母液中,从而实现了促进剂的循环利用。

[0025] 优选地,所述复分解反应中碳酸氢铵加入量要使溶液中的铵离子与钠离子的摩尔之比 $\geq 1$ ,例如1、1.5、2、2.5、3、4或5等;

[0026] 优选地,所述复分解反应的温度为15~45℃,例如15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃或45℃,优选为20~40℃,进一步优选为30~35℃;

[0027] 优选地,所述复分解反应的pH为7.0~9.0,例如7.0、7.2、7.5、7.8、8.0、8.5或9.0等,优选为7.5~8.5,进一步优选为8.0~8.5;

[0028] 优选地,步骤(1)所述洗涤的液固体积质量比为0.3~0.5L/kg,例如0.3L/kg、0.35L/kg、0.4L/kg、0.45L/kg或0.5L/kg等。

[0029] 优选地,步骤(2)所述闪蒸的温度为60~100℃,例如60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃或100℃等,优选为70~90℃,进一步优选为80~85℃。

[0030] 优选地,步骤(3)所述蒸发结晶的温度为50~90℃,例如50℃、60℃、70℃、80℃或

90℃,优选为60~80℃。

[0031] 作为本发明优选的技术方案,所述方法具体包括以下步骤:

[0032] (1) 硫酸钠、冷凝水、结晶母液及促进剂混合形成混合液,闪蒸回收的碳酸氢铵及补充的碳酸氢铵或二氧化碳和氨气的混合物缓慢加入到所述混合液中在温度为15~45℃、pH为7.0~9.0的条件下进行复分解反应,复分解反应完成后经过滤、洗涤得到碳酸氢钠产品,所述洗涤的液固体积质量比为0.3~0.5L/kg;

[0033] (2) 将步骤(1)中过滤得到的碳酸氢钠母液与碳酸氢钠洗涤液混合,并在60-100℃条件下闪蒸回收碳酸氢铵,回收得到的碳酸氢铵返回步骤(1);

[0034] (3) 将步骤(2)中的闪蒸母液在50~90℃条件下进行蒸发结晶得到硫酸铵产品、水蒸气和结晶母液,水蒸气经冷凝形成冷凝水返回步骤(1),结晶母液返回步骤(1)。

[0035] 本发明所述的方法中利用步骤(3)中蒸发结晶产生的水蒸汽冷凝后产生的冷凝水溶解硫酸钠,从而实现了水的循环利用;所述结晶母液中含有促进剂,将其返回复分解反应中实现了促进剂的循环利用,将步骤(2)闪蒸回收的碳酸氢铵返回步骤(1)的复分解反应,实现碳酸氢铵的循环利用,从而提高了碳酸氢铵的利用率。

[0036] 与现有技术相比,本发明至少具有以下有益效果:

[0037] (1) 本发明所述方法通过在复分解反应中添加促进剂,使得反应生成碳酸氢钠的结晶区扩宽,从而使复分解反应向生成产物的方向移动,提高了硫酸钠的利用率,硫酸钠的总转化率>85%,碳酸氢钠纯度>90%;同时也扩大硫酸铵的结晶区,有效避免复盐或混盐的产生,得到的硫酸铵产品纯度符合GB535-1995的要求;

[0038] (2) 本发明所述方法的促进剂在溶液中的溶解度较大,在制备过程中可进行循环利用,从而降低了成本;

[0039] (3) 本发明所述方法的工艺流程短,能耗低,且钠和硫酸根的利用率高,在同类技术领域具有较高的竞争优势;

[0040] (4) 本发明所述方法以硫酸钠为原料,与碳酸氢铵进行复分解反应,通过有效的相区强化手段,制备出碳酸氢钠和硫酸铵;不仅能够实现硫酸钠制碱联产硫酸铵,而且具有脱氨的作用,对于含氮硫酸钠废水的处理能够省去脱氨工序,具有显著的环境效益和经济效益。

## 附图说明

[0041] 图1是本发明的硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0042] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0043] 本发明提供了一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法,其工艺流程如图1所示,所述方法包括如下步骤:

[0044] (1) 硫酸钠、促进剂和任选的冷凝水、结晶母液混合形成混合液,将如下任选的步骤(2)中回收的碳酸氢铵及补充的碳酸氢盐(或二氧化碳和氨气)缓慢加入到所述混合液中进行复分解反应,复分解反应完成后经过滤得到初级碳酸氢钠、所述初级碳酸氢钠经洗涤得到碳酸氢钠产品和碳酸氢钠洗涤液;

[0045] (2) 将步骤(1)中过滤得到的碳酸氢钠母液与碳酸氢钠洗涤液混合形成混合液,将混合液闪蒸回收碳酸氢铵,回收得到的碳酸氢铵返回步骤(1)的复分解反应中;

[0046] (3) 将步骤(2)中的闪蒸母液进行蒸发结晶得到硫酸铵产品、水蒸气和结晶母液,水蒸气经冷凝形成冷凝水返回步骤(1)用于溶解硫酸钠,结晶母液返回步骤(1)。

[0047] 具体实施方式部分所述的“任选的”含义在于,在制备方法开始时没有冷凝水、结晶母液和回收的碳酸氢铵,则在硫酸钠中需加入外来水进行溶解硫酸钠,同时加入促进剂,而当产生冷凝水和结晶母液后,所述冷凝水可以代替部分外来水,用于溶解硫酸钠,同时结晶母液中含有促进剂可以代替部分促进剂;当产生回收的碳酸氢铵后,可用碳酸氢铵代替部分外加的碳酸氢铵,从而提高原料的利用率。

[0048] 实施例1

[0049] 一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法,包括如下步骤:

[0050] (1) 将硫酸钠、硝酸铵和任选的冷凝水、结晶母液混合,进而在35℃下,缓慢的加入碳酸氢铵,并保证溶液中铵离子的摩尔量与钠离子的摩尔量之比不低于1;复分解反应完成以后,液固分离得到初级碳酸氢钠,经洗涤后得到碳酸氢钠产品和碳酸氢钠洗涤液;硝酸铵的加入量使得进行复分解反应的溶液中硝酸铵与硫酸根离子的摩尔量之比为1.5:1;

[0051] (2) 将步骤(1)中的碳酸氢钠洗涤液与液固分离得到的碳酸氢钠母液混合,80℃闪蒸回收碳酸氢铵,并将碳酸氢铵返回步骤(1)的复分解反应中;

[0052] (3) 将步骤(2)中闪蒸得到的闪蒸母液在80℃条件下蒸发结晶得到硫酸铵产品,水蒸气(经冷凝)和结晶母液返回步骤(1)。

[0053] 本实施例制备得到的产品中:硫酸铵中氨氮含量为21.08%,游离酸小于0.1%,满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为92%,硫酸钠的利用率93%。

[0054] 实施例2

[0055] 一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法,包括如下步骤:

[0056] (1) 将硫酸钠、硝酸钠和任选的冷凝水、结晶母液混合,进而在35℃下,缓慢的加入碳酸氢铵,并保证溶液中铵离子和钠离子的摩尔比不低于1;复分解反应完成以后,液固分离得到初级碳酸氢钠,经洗涤后得到碳酸氢钠产品和碳酸氢钠洗涤液,硝酸钠的加入量使得进行复分解反应的溶液中硝酸钠与硫酸根离子的摩尔量之比为2:1;

[0057] (2) 将步骤(1)中的碳酸氢钠洗涤液与液固分离得到的碳酸氢钠母液混合,80℃闪蒸回收碳酸氢铵,回收碳酸氢铵返回步骤(1);

[0058] (3) 将步骤(2)中的闪蒸得到的闪蒸母液在80℃蒸发结晶得到硫酸铵产品,水蒸气(经冷凝)和结晶母液返回步骤(1)。

[0059] 本实施例制备得到的产品中:硫酸铵中氨氮含量为21.11%,游离酸小于0.1%,满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为95%,硫酸钠的利用率94%。

[0060] 实施例3

[0061] 一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法,包括如下步骤:

[0062] (1) 将硫酸钠、甲酸钠和任选的冷凝水、结晶母液混合,进而在35℃下,缓慢的加入碳酸氢铵,并保证溶液中铵离子和钠离子的摩尔比不低于1;复分解反应完成以后,液固分离得到初级碳酸氢钠,经洗涤后得到碳酸氢钠产品和碳酸氢钠洗涤液,甲酸钠的加入量使得进行复分解反应的溶液中甲酸钠与硫酸根离子的摩尔量之比为0.7:1;

[0063] (2) 将步骤(1)中的碳酸氢钠洗涤液与液固分离得到的碳酸氢钠母液混合,80℃闪蒸回收碳酸氢铵,生成的碳酸氢铵返回步骤(1);

[0064] (3) 将步骤(2)中的闪蒸得到的闪蒸母液80℃蒸发结晶得到硫酸铵产品,水蒸气(经冷凝)和结晶母液返回步骤(1)。

[0065] 本实施例制备得到的产品中:硫酸铵中氨氮含量为21.13%,游离酸小于0.1%,满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为94%,硫酸钠的利用率95%。

[0066] 实施例4

[0067] 一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法,包括如下步骤:

[0068] (1) 将硫酸钠、甲酸铵和任选的冷凝水、结晶母液混合,进而在35℃下,缓慢的加入碳酸氢铵,并保证溶液中铵离子与钠离子的摩尔比不低于1;复分解反应完成以后,液固分离得到初级碳酸氢钠,经洗涤后得到碳酸氢钠产品和碳酸氢钠洗涤液,甲酸铵的加入量使得进行复分解反应的溶液中甲酸铵与硫酸根离子的摩尔量之比为1.5:1;

[0069] (2) 将步骤(1)中的碳酸氢钠洗涤液与液固分离得到的碳酸氢钠母液混合,80℃闪蒸回收碳酸氢铵,并将碳酸氢铵返回步骤(1);

[0070] (3) 将步骤(2)中闪蒸得到的闪蒸母液80℃蒸发结晶得到硫酸铵产品,水蒸气(经冷凝)和结晶母液返回步骤(1)。

[0071] 本实施例制备得到的产品中:硫酸铵中氨氮含量为21.15%,游离酸小于0.1%,满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为95%,硫酸钠的利用率90%。

[0072] 实施例5

[0073] 本实施例与实施例1的区别在于,将硝酸铵替换为含有等摩尔量的铵离子的磷酸氢二铵,其他条件与实施例1完全相同。

[0074] 本实施例制备得到的产品中:硫酸铵中氨氮含量为20.51%,游离酸小于0.1%,满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为91%,硫酸钠的利用率89%。

[0075] 实施例6

[0076] 本实施例与实施例5的区别在于,将磷酸氢二铵等摩尔的替换为磷酸氢二钠,其他条件与实施例5完全相同。

[0077] 本实施例制备得到的产品中:硫酸铵中氨氮含量为20.3%,游离酸小于0.1%,满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为93%,硫酸钠的利用率91%。

[0078] 实施例7

[0079] 本实施例与实施例1的区别在于,将硝酸铵等摩尔的替换为摩尔比为2:1的磷酸氢二钠与甲酸钠的混合物,其他条件与实施例1完全相同。

[0080] 本实施例制备得到的产品中:硫酸铵中氨氮含量为21.02%,游离酸小于0.1%,满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为93.5%,硫酸钠的利用率92%。

[0081] 实施例8

[0082] 本实施例与实施例1的区别在于,将硝酸铵等摩尔的替换为摩尔比为2:1的磷酸氢二铵与甲酸铵的混合物,其他条件与实施例1完全相同。

[0083] 本实施例制备得到的产品中:硫酸铵中氨氮含量为20.54%,游离酸小于0.1%,满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为91.5%,硫酸钠的利用率86%。

[0084] 实施例9



[0085] 一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法,包括如下步骤:

[0086] (1) 将硫酸钠、摩尔比为1:1:1的硝酸铵、磷酸氢二铵和甲酸铵的混合物与任选的冷凝水、结晶母液混合,进而在45℃下,缓慢的加入碳酸氢铵,并保证溶液中铵离子的摩尔量与钠离子的摩尔量之比不低于1;复分解反应完成以后,液固分离得到初级碳酸氢钠,经洗涤后得到碳酸氢钠产品和碳酸氢钠洗涤液;硝酸铵、磷酸氢二铵和甲酸铵的总加入量使得进行复分解反应的溶液中硝酸铵、磷酸氢二铵和甲酸铵的总的摩尔量与硫酸根离子的摩尔量之比为1.8:1;

[0087] (2) 将步骤(1)中的碳酸氢钠洗涤液与液固分离得到的碳酸氢钠母液混合,100℃闪蒸回收碳酸氢铵,并将碳酸氢铵返回步骤(1)的复分解反应中;

[0088] (3) 将步骤(2)中闪蒸得到的闪蒸母液在90℃条件下蒸发结晶得到硫酸铵产品,水蒸气(经冷凝)和结晶母液返回步骤(1)。

[0089] 本实施例制备得到的产品中:硫酸铵中氨氮含量为20.5%,游离酸小于0.1%,满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为91%,硫酸钠的利用率87%。

[0090] 实施例10

[0091] 一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法,包括如下步骤:

[0092] (1) 将硫酸钠、摩尔比为1:1:1的硝酸钠、磷酸氢二钠和甲酸钠的混合物与任选的冷凝水、结晶母液混合,进而在15℃下,缓慢的加入碳酸氢铵,并保证溶液中铵离子的摩尔量与钠离子的摩尔量之比不低于1;复分解反应完成以后,液固分离得到初级碳酸氢钠,经洗涤后得到碳酸氢钠产品和碳酸氢钠洗涤液;硝酸钠、磷酸氢二钠和甲酸钠的总加入量使得进行复分解反应的溶液中硝酸钠、磷酸氢二钠和甲酸钠的总的摩尔量与硫酸根离子的摩尔量之比为1.8:1;

[0093] (2) 将步骤(1)中的碳酸氢钠洗涤液与液固分离得到的碳酸氢钠母液混合,60℃闪蒸回收碳酸氢铵,并将碳酸氢铵返回步骤(1)的复分解反应中;

[0094] (3) 将步骤(2)中闪蒸得到的闪蒸母液在50℃条件下蒸发结晶得到硫酸铵产品,水蒸气(经冷凝)和结晶母液返回步骤(1)。

[0095] 本实施例制备得到的产品中:硫酸铵中氨氮含量为21.3%,游离酸小于0.1%,满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为90.5%,硫酸钠的利用率86%。

[0096] 实施例11

[0097] 一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法,包括如下步骤:

[0098] (1) 将硫酸钠铵复盐、硝酸钠和任选的冷凝水、结晶母液混合,进而在35℃下,缓慢的加入碳酸氢铵,并保证溶液中铵离子和钠离子的摩尔比不低于1;复分解反应完成以后,液固分离得到初级碳酸氢钠,经洗涤后得到碳酸氢钠产品和碳酸氢钠洗涤液,硝酸钠的加入量使得进行复分解反应的溶液中硝酸钠与硫酸根离子的摩尔量之比为1.5:1;

[0099] (2) 将步骤(1)中的碳酸氢钠洗涤液与固液分离得到的碳酸氢钠母液混合,80℃闪蒸回收碳酸氢铵,将所得碳酸氢铵返回步骤(1);

[0100] (3) 将步骤(2)中闪蒸得到的闪蒸母液80℃蒸发结晶得到硫酸铵产品,水蒸气(经冷凝)和结晶母液返回步骤(1)。

[0101] 本实施例制备得到的产品中:硫酸铵中氨氮含量为20.89%,游离酸小于0.15%,满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为94%,硫酸钠的利用率88%。

[0102] 实施例12

[0103] 一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法,包括如下步骤:

[0104] (1) 将硫酸钠与硫酸铵的混盐、甲酸钠和任选的冷凝水、结晶母液混合,进而在35℃下,缓慢的加入碳酸氢铵,并保证溶液中铵离子和钠离子的摩尔比不低于1;复分解反应完成以后,液固分离得到初级碳酸氢钠,经洗涤后得到碳酸氢钠产品和碳酸氢钠洗涤液,甲酸钠的加入量使得进行复分解反应的溶液中甲酸钠与硫酸根离子的摩尔量之比为1.5:1;

[0105] (2) 将步骤(1)中的碳酸氢钠洗涤液与液固分离得到的碳酸氢钠母液混合,80℃闪蒸回收碳酸氢铵,并将所得碳酸氢铵返回步骤(1);

[0106] (3) 将步骤(2)中闪蒸得到的闪蒸母液80℃蒸发结晶得到硫酸铵产品,水蒸气(经冷凝)得到冷凝水和结晶母液返回步骤(1)。

[0107] 本实施例制备得到的产品中:硫酸铵中氨氮含量为20.29%,游离酸小于0.2%,满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为93%,硫酸钠的利用率87.5%。

[0108] 实施例13

[0109] 一种硫酸钠制备碳酸氢钠联产硫酸铵的方法,包括如下步骤:

[0110] (1) 将硫酸钠、甲酸钠和任选的冷凝水、结晶母液混合,进而在35℃下,缓慢的加入碳酸铵(二铵),并保证溶液中铵离子与钠离子的摩尔量之比不低于1;待晶体完全溶解后,向溶液中通入二氧化碳;复分解反应完成以后,液固分离得到初级碳酸氢钠,经洗涤后得到碳酸氢钠产品和碳酸氢钠洗涤液;甲酸钠的加入量使得进行复分解反应的溶液中甲酸钠与硫酸根离子的摩尔量之比为1.5:1;

[0111] (2) 将步骤(1)中的碳酸氢钠洗涤液与液固分离得到的碳酸氢钠母液混合,80℃闪蒸回收碳酸氢铵,并将所得碳酸氢铵返回步骤(1);

[0112] (3) 将步骤(2)中闪蒸得到的闪蒸母液80℃蒸发结晶得到硫酸铵产品,水蒸气(经冷凝)得到冷凝水和结晶母液返回步骤(1)。

[0113] 本实施例制备得到的产品中:硫酸铵中氨氮含量为20.98%,游离酸小于0.1%,满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为96%,硫酸钠的利用率92%。

[0114] 对比例1

[0115] 本对比例与实施例1的区别在于,不加入硝酸铵。

[0116] 本对比例制备得到的产品中:硫酸铵中氨氮含量为11%,不满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为90%,硫酸钠的利用率60%。

[0117] 对比实施例1-13与对比例1可以看出,本发明所述方法制备得到的硫酸铵中氨氮含量为20.29~21.15%,游离酸含量<0.2%,满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度>90%,硫酸钠的利用率>85%,而对比例1不加入促进剂,其制备得到的硫酸铵中氨氮含量为11%,不满足GB535-1995的要求;碳酸氢钠纯度为90%,硫酸钠的利用率60%,由此可以看出本发明通过在复分解反应的原料中加入促进剂,扩大碳酸氢钠和硫酸铵的结晶区,从而提高硫酸铵的纯度和硫酸钠的利用率的方法是可行的,同时由实施例11-13可以看出将硫酸钠的来源由纯硫酸钠替换为硫酸钠铵复盐或硫酸钠与硫酸铵混盐,或将碳酸氢铵替换为碳酸铵并通入二氧化碳,其所得产品均可满足产品纯度要求,因此本发明所述硫酸钠可选用纯硫酸钠、硫酸钠铵复盐和硫酸钠铵的混盐。

[0118] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细结构特征,但本发明并

不局限于上述详细结构特征,即不意味着本发明必须依赖上述详细结构特征才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明所选用部件的等效替换以及辅助部件的增加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

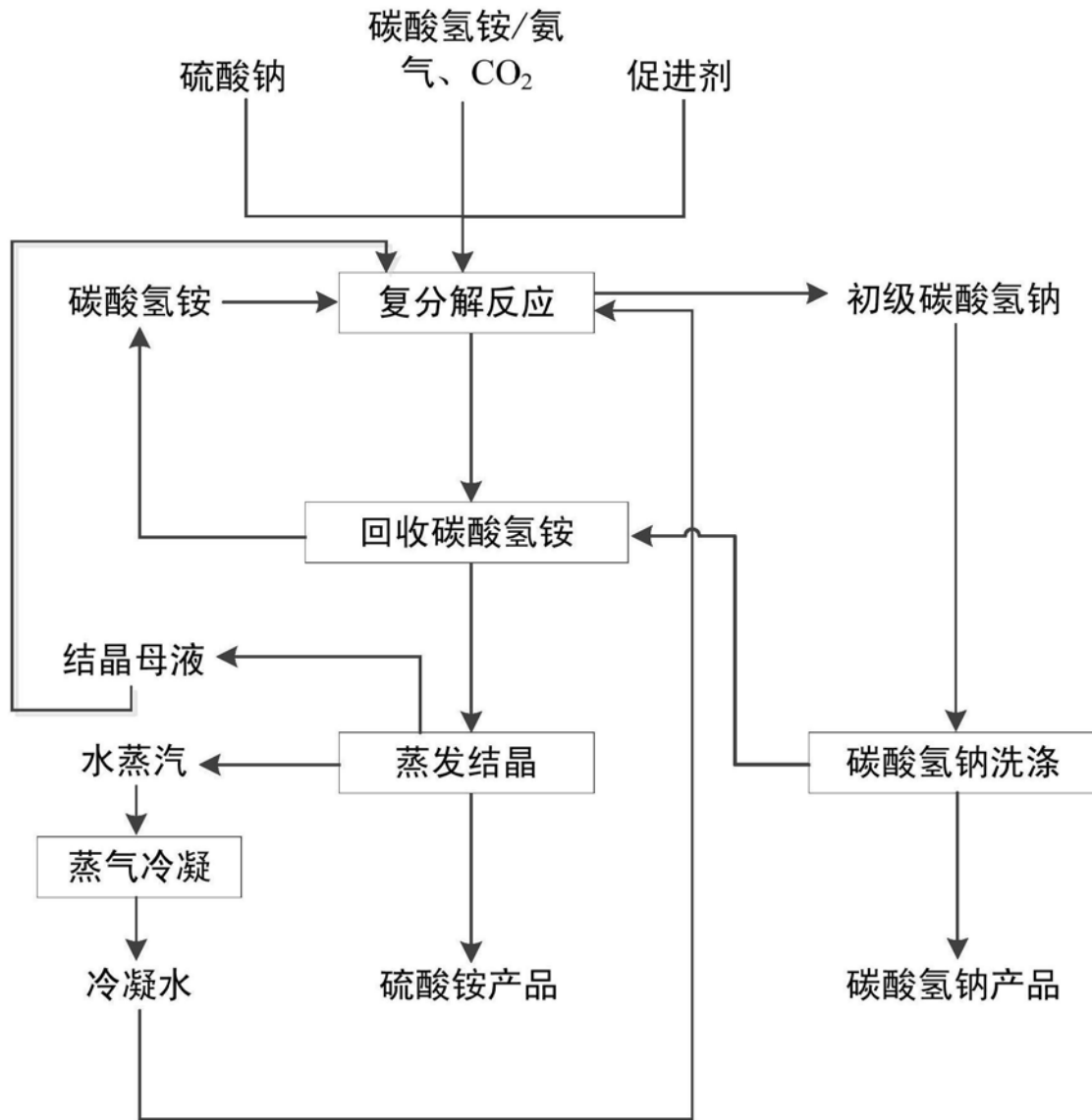


图1