

# 电解法生产过硫酸铵的研究

赵建宏,孙培永,王留成,宋成盈,徐海升,王福安

( 郑州大学化工学院,河南 郑州 450002 )

摘 要:以电合成对氨基苯酚的副产品—硫酸铵为原料,在自制的箱式电化学反应器中,采用钛基镀铂电极为阳极,铅锑合金电极为阴极,Nafion 427 阳离子交换膜为隔膜,电解制备过硫酸铵.以电流效率及产率为优化目标,考察了多种因素对电解反应的影响.所得到的优化条件为:副产物硫酸铵中对氨基苯酚含量小于 0.05%,初始浓度为 36.5%,阳极添加剂为 0.06% 的聚磷酸铵,电解温度 15℃,电流密度 10 000 A·m<sup>-2</sup>,通电量 72.48 A·h.在此较佳条件下进行了 5 批次的重复电解实验,电流效率均高于 80%,产率均高于 55%.产物经结晶、分离、干燥,可得到质量分数 99.5% 以上的过硫酸铵产品.

关键词:硫酸铵;过硫酸铵;电解

中图分类号:O 646.5 文献标识码:A

## 0 引言

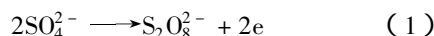
对氨基苯酚的合成工艺有多种,其中电化学法由于具有反应条件温和、选择性好、产品纯度高及绿色环保等优点,已成为近年来国内外研究的热点<sup>[1]</sup>.此法的特点是反应在一定浓度硫酸溶液中进行,产品分离过程产生大量副产物硫酸铵.按照作者最近开发成功的电化学还原硝基苯合成对氨基苯酚工艺<sup>[2]</sup>计算,每生产一吨对氨基苯酚将产生 3~4 吨硫酸铵,处理这些硫酸铵成为整个电合成工艺的重要组成部分.常规方法是将副产物硫酸铵经过简单的结晶、分离、干燥后直接用作农用化肥.然而,此法经济效益较低,且硫酸铵中所含的少量对氨基苯酚(含量约为 0.5~1.1%)将会给农田造成污染,使电合成工艺的“绿色环保”美誉大打折扣.另一种方法是将副产物硫酸铵脱除其中微量对氨基苯酚后,通过电解法生成过硫酸铵.过硫酸铵主要用于制备过硫酸盐和双氧水;还用于制备苯胺类染料的氧化剂,有机高分子引发剂,高分子聚合物的助聚剂以及石油工业采油层压裂剂等<sup>[3]</sup>.目前工业生产过硫酸铵有两种方法,即电解法和蒽醌法<sup>[4]</sup>.蒽醌法生产过硫酸铵存在纯度低,提纯麻烦,且生产过程污染大的缺点.本文以电合成对氨基苯酚的副产品——硫酸铵为原料,电解法生产过硫酸铵,既可解决环保问题,又可大大提高产品附加值.该研究为电合成对

氨基苯酚工艺的贯通提供了帮助.

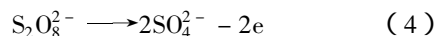
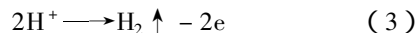
## 1 电解原理

采用电解法生产过硫酸铵,可能发生的反应有<sup>[5]</sup>

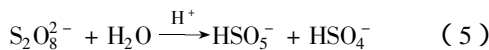
阳极:



阴极:



水解反应:



以上反应中,式(1)(3)为主反应,调节电解液配比和电流密度等可使其顺利进行.反应(2)的发生将致使电流效率下降,必须采取措施抑制.析氧过电位高的阳极材料能很好地抑制氧的析出,通过加入少量的添加剂如脲、SCN<sup>-</sup>等亦可抑制反应(2)的发生.用隔膜将阳极液和阴极液隔离,可防止反应(4)发生.反应(5)主要通过降低电解温度,控制电解时间来抑制.

## 2 实验部分

### 2.1 电合成实验

实验在自制的箱式电解槽中进行,阳极为自

制钛基镀铂电极,阴极为铅锑合金电极,隔膜为 Nafion427 型阳离子交换膜.阳极液为 36.5% 的副产物硫酸铵、8% 的硫酸及添加剂的水溶液,每次电合成实验所用阳极液的总量均为 700 g,;阴极液为等体积的 25% 硫酸溶液.阴、阳极电解液采用磁力泵强制循环,循环流量均为 19 L/min,;进行恒电流电解.电解完毕,电解液经冷冻结晶、分离、干燥得到产品.

2.2 副产物硫酸铵醇洗实验

将副产物硫酸铵与无水乙醇按 1:3 质量比置于带有搅拌和回流装置的三口烧瓶中进行醇洗处理,控制温度为 60~65℃,一定时间后抽滤干燥即可.醇洗后硫酸铵中对氨基苯酚含量采用文献[6]的方法进行分析.

2.3 稳态极化曲线测定

采用三电极系统恒电流法,阳极液为含 25% 硫酸铵(AR 级)的硫酸溶液,阴极液为 25% 的硫酸溶液,饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,辅助电极为铅锑合金电极,在 20℃ 下分别测定不同电极的稳态极化曲线.

2.4 电流效率、产率和产品纯度的测定

电解结束后,称取适量阳极液(精确至 0.000 1 g),加入过量标准硫酸亚铁溶液,用标准重铬酸钾溶液反滴定,确定反应液中过硫酸铵的浓度,计算电流效率和产率.产品过硫酸铵纯度按照 GB655—94 进行分析.

3 结果与讨论

3.1 电极材料的选择

制备过硫酸铵为阳极氧化反应,阳极材料应具有较高的耐蚀抗氧化能力及较高的析氧过电位.常用的阳极材料有 Pt、PbO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>、石墨<sup>[7]</sup>等. Pt 由于具有极高的耐蚀抗氧化能力和较高的析氧过电位,是较佳的阳极材料,但纯 Pt 价格昂贵,不适宜工业生产应用.图 1 为不同电极的稳态极化曲线.可以看出,钛基镀铂电极与纯铂电极具有几乎相同的电化学性能,故本研究采用自制钛基镀铂作为阳极.由于铅锑合金在酸中稳定,价格便宜易加工,本实验采用铅锑合金电极为阴极.

3.2 副产硫酸铵醇洗效果的影响

电解温度控制在 20℃,阳极液中硫酸铵浓度为 36.5%(质量浓度,下同),硫酸浓度为 8%,添加剂为 0.021% 的硫氰酸铵,阴极液硫酸浓度为 25%,电流密度为 9 000 A·m<sup>-2</sup>,通电量为 21.6 A·h,考察副产硫酸铵中对氨基苯酚含量对

电解生产过硫酸铵反应的电流效率和产率的影响.实验结果如表 1 所示.

实验发现,直接使用未加处理的副产物硫酸铵(含有约 0.5%~1.1% 对氨基苯酚)作原料进行电解实验,其电流效率大大低于同样条件下使用 AR 级硫酸铵的结果.这可能是由于其中所含对氨基苯酚在电极表面吸附、氧化而使电极表面状态发生改变所致.因此,对副产物硫酸铵中的对氨基苯酚进行脱除(醇洗)处理是必要的.表 1 为分别使用醇洗前后的硫酸铵电解实验结果,当副产硫酸铵中的对氨基苯酚含量小于 0.05% 时,其电流效率与使用 AR 级硫酸铵接近.后续电解实验所使用的原料均为醇洗后对氨基苯酚含量小于 0.05% 的硫酸铵.

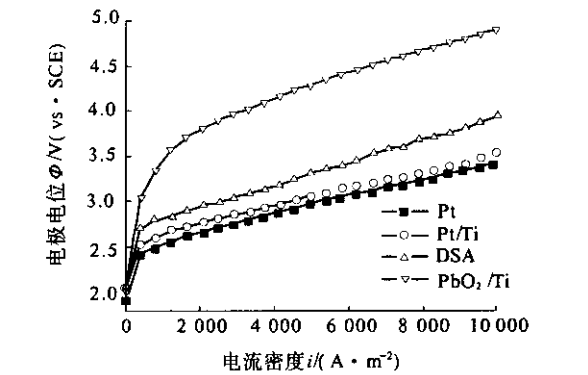


图 1 不同电极的稳态极化曲线  
Fig.1 The polarization curves for various anodes

表 1 副产硫酸铵醇洗效果对电流效率和产率的影响  
Tab.1 The effect of p - Aminophenol content in ammonium sulfateon current efficiency and productive rate %

| 硫酸铵中对氨基苯酚含量 | 电流效率  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 产率 |
|-------------|-------|--|
| 0.000       | 89.62 | 37.90  |
| 0.050       | 85.93 | 36.72  |
| 0.100       | 77.75 | 25.83  |
| 0.200       | 66.05 | 19.32  |
| 1.100       | 41.55 | 16.50  |

3.3 阳极添加剂的选择

在过硫酸铵的电化学生产中,添加剂是电解液的必要成分之一.一般认为,添加剂只影响 O<sub>2</sub> 发生的动力学,而不影响 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(或 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>)放电的动力学,使析氧速度降低,有利于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(或 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>)离子放电过程的进行.本实验考核了几种添加剂对电流效率和产率的影响,实验条件同 3.2,结果如表 2 所示.

表 2  添加剂对电流效率的影响

| Tab.2  The effect of additive on current efficiency % |       |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 项目  | 无  脲  |       | 聚磷酸铵  |       |       | 硫氰酸铵  |
| 加入量   | 0     | 0.09  | 0.04  | 0.06  | 0.08  | 0.021 |
| 电流效率  | 69.10 | 72.20 | 83.73 | 84.90 | 85.80 | 85.95 |

从表 2 可以看出 ,采用硫氰酸铵时电流效率最高 ,但由于 SCN<sup>-</sup> 离子与 Fe<sup>3+</sup> 离子的反应非常灵敏 ,溶液中含微量 Fe<sup>3+</sup> 离子 ,电解液即呈红色 ,从而影响产品质量 .另有实验证明<sup>[8]</sup> ,SCN<sup>-</sup> 离子可以被氧化成 CN<sup>-</sup> 离子 ,污染环境 .聚磷酸铵除抑制氧的析出外 ,还具有一定络合能力 ,可以络合电解液中的重金属离子 ,从而达到稳定过硫酸铵 ,使其不易分解 ;同时不产生污染环境的气体和废液 .聚磷酸铵作阳极添加剂时反应的电流效率与使用硫氰酸铵非常接近 ,故本文后续实验均用聚磷酸铵作阳极添加剂 ,加入量为 0.06 % .

3.4  电解温度的影响

使用 0.06 % 的聚磷酸铵作阳极添加剂 ,考察电解温度对电流效率的影响 ,其他条件同 3.2 ,结果如表 3 所示 .电解温度升高 ,反应( 5 )加快 ,不利于主反应的进行 ;虽然温度越低 ,S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 分解越慢 ,但过低的温度降低了电解液的电导 ,使槽电压升高 ,能耗增加 .考虑电流效率和能耗等各方面因素 ,电解时温度控制在 15 ℃ 为宜 .

表 3  电解温度对电流效率的影响

| Tab.3  The effect of temperature on current efficiency |        |       |
|--|--------|-------|
| 反应温度/℃   | 电流效率/% | 槽电压/V |
| 10   | 89.97  | 7.20  |
| 15   | 90.38  | 6.85  |
| 20   | 85.14  | 6.50  |
| 25   | 77.78  | 6.10  |
| 30   | 71.67  | 5.75  |

3.5  电流密度的影响

电流密度反映电极反应的速度 ,对电流效率有较大的影响 .由表 4 可以看出 ,电流密度较小时 ,基本不发生主反应 ,其电流大部分用于析氧 ,故电流效率低 .电流密度增大 ,电流效率增加 ,达到 10 000 A·m<sup>-2</sup> 以上时 ,基本维持稳定 ,而电耗随电流密度的增大而增大 .综合考虑选用电流密度为 10 000 A·m<sup>-2</sup> .

3.6  通电量的影响

调节通电量,考察对电流密度和产率的影响.

结果如表 5 所示 .

表 4  电流密度对电流效率的影响

| Tab.4  The effect of current density on current efficiency |       |   |                            |
|--|-------|---|----------------------------|
| 电流密度   | 电流效率  | ( NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 产率 | 电耗                         |
| /( A·m <sup>-2</sup> )                                     | / %   | / %   | /( kW·h·kg <sup>-1</sup> ) |
| 2 000  | 35.81 | 13.94   | 1.53                       |
| 4 000  | 46.35 | 17.03   | 1.68                       |
| 8 000  | 79.54 | 25.89   | 1.91                       |
| 9 000  | 90.41 | 36.91   | 1.96                       |
| 10 000   | 92.95 | 37.28   | 2.05                       |
| 11 000   | 85.46 | 29.47   | 2.53                       |
| 12 000   | 80.46 | 25.95   | 3.20                       |

表 5  通电量对电流效率和产率的影响

| Tab.5  The effect of the electrical charge on current efficiency and productive rate |        |   |
|--|--------|---|
| 通电量/( A·h )  | 电流效率/% | ( NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 产率/% |
| 51.77  | 86.61  | 40.01   |
| 62.12  | 83.72  | 50.36   |
| 72.48  | 82.95  | 57.90   |
| 82.83  | 72.95  | 58.68   |
| 93.19  | 65.46  | 59.29   |

由表 5 可知 ,随着通电量的增加 ,电流效率逐渐减小 ,产率逐渐增加 .这可能是由于随着通电量的增加 ,生成过硫酸铵的速度小于析氧反应的速度 ,所通电量基本用于析氧 ,而生成过硫酸铵的质量一直增加 ,因此产率也逐渐增大 .通电量大于 72.48 A·h 时 ,产率几乎不再发生变化 ,电流效率急剧降低 ,说明体系中硫酸铵浓度已基本反应完毕 ,增加的电量基本用于析氧 ,故采用通电量选用 72.48 A·h .

3.7  电合成过硫酸铵重复实验

按照前述确定的较佳工艺条件 ,进行了 5 次重复实验 ,结果见表 6 .

表 6  最佳工艺条件下的 5 次重复实验结果

| Tab.6  The results of repeat experiments at the optimal conditions |       |   |      |
|--|-------|---|------|
| 实验序号   | 电流效率  | ( NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 产率 | 纯度   |
| 1  | 83.12 | 58.36   | 99.5 |
| 2  | 82.95 | 57.90   | 99.6 |
| 3  | 81.76 | 56.98   | 99.5 |
| 4  | 81.76 | 56.85   | 99.7 |
| 5  | 82.46 | 57.29   | 99.5 |
| 平均   | 82.40 | 57.48   | 99.5 |

由表 6 可知 ,过硫酸铵的电流效率稳定在 80 % 以上 ,产率在 55 % 以上 .所得产品经分析 ,纯度均大于 99.5 % .

## 4 结论

(1) 以电合成对氨基苯酚的副产品——硫酸铵为原料,在自制的箱式电化学反应器中,采用钛基镀铂电极为阳极,铅锑合金为阴极,Nafion427 阳离子交换膜为隔膜,电化学氧化合成过硫酸铵.适宜条件为:阳极液中采用 0.06% 的聚磷酸铵为添加剂,副产物硫酸铵中对氨基苯酚含量小于 0.05%,硫酸铵初始浓度为 36.5%,硫酸浓度为 8%,阴极液中硫酸浓度为 25%,电解温度 15℃,电流密度  $10\,000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,通电量  $72.48\text{ A}\cdot\text{h}$ .

(2) 在上述条件下进行的电解实验,电流效率均高于 80%,硫酸铵产率高于 55%,电解后产物经冷冻结晶、分离、干燥可得到质量分数达 99.5% 以上的过硫酸铵产品.

## 参考文献:

[1] 王留成,徐海升,赵建宏,等.对氨基苯酚的直接电

还原合成技术研究进展[J].化学世界,2004,45(7):380~383.

[2] 王留成,徐海升,赵建宏,等.对氨基苯酚合成工艺最新进展[J].精细与专用化学品,2002,10(18):24~25.

[3] 司徒杰生.无机石油化学品[M].北京:石油工业出版社,1988.

[4] 赵世忠,陈力.电解法制备过硫酸铵的研究[J].无机盐工业,1992(1):5~9.

[5] MALAFOSSE J, RIGNON M. Process for preparing peroxodisulfates of alkali metals and ammonium[P]. United States:4310394,1982.

[6] 杨许召.直接电还原法合成对氨基苯酚的研究[D].郑州:郑州大学,2004:56~70.

[7] 范祥清,修荣.电解法制备过硫酸铵的应用研究[J].无机盐工业,1997(2):7~9.

[8] 高改玲,张进胜.电化学法制过硫酸盐所用添加剂的研究[J].无机盐工业,1991(4):12~13.

## Study on the Process for Electrosynthesis of Ammonium Persulfate

ZHAO Jian-hong, SUN Pei-yong, WANG Liu-cheng, SONG Cheng-ying, XU Hai-sheng, WANG Fu-an

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** Ammonium persulfate is synthesized by electrochemical method using ammonium sulfate as the raw material, which is the by-product of the synthesis of p-Aminophenol. Ti/Pt and Pb-Sb are used as anode and cathode respectively, and Nafion427 cationic exchange membrane is used as separating diaphragm. Various factors affecting the current efficiency and productive rate are studied and the optimal operating conditions are consequently obtained: p-Aminophenol content in ammonium sulfate  $\leq 0.05\%$ , the content of ammonium polyphosphate (as the additive) in anode electrolyte is 0.06%, the content of ammonium sulfate is 36.5%, temperature is 15℃, current density is  $10\,000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , and electrical charge is  $72.48\text{ A}\cdot\text{h}$ . The experiments are repeated for five times under the optimal conditions, and the results show that the current efficiency reaches above 80%, the productive rate reaches above 55%, and the purity of ammonium persulfate reaches 99.5%.

**Key words:** ammonium sulfate; ammonium persulfate; electrolysis