

和反馈体系。通过信息化平台对安全生产数据进行实时采集和分析,能够及时发现潜在的安全隐患,并通过平台的预警系统进行自动报警。这一机制可以保障企业在实际生产过程中对风险的动态监控,有效提升预警与响应速度。

定期的安全检查和评估工作也是长效运行机制的重要保障。企业应当建立一套完善的安全检查制度,规定各级安全检查的频次、内容和标准。通过定期的检查、抽查以及不定期的专项检查,能够及时发现制度执行中的问题和漏洞,确保每个环节的管控措施得以落实。在检查过程中,安全检查人员应结合现场情况,针对性的提出整改建议,并监督落实整改措施。这一过程应与信息化平台结合,确保检查记录与整改反馈的透明和可追溯^[4]。长效运行机制的优化路径在于持续的改进与创新。企业应根据内外部环境的变化,适时调整和优化风险管控措施。随着安全管理技术和手段的不断发展,企业应不断引入新的工具和技术,以提升安全管控能力。在安全监控、应急响应等方面引入更为先进的智能化设备和软件,提升监控的精准度与反应速度。企业还应根据实际运行数据,逐步完善风险评估体系,避免因生产环境变化或技术更新导致的管控漏洞。

6 化工安全风险管控机制的实践案例与效果分析

在某化工企业的安全风险管控机制实施过程中,企业通过对生产过程中的各类风险进行详细评估与分类,建立了基于风险等级的分级管控体系。该体系的核心在于针对不同风险类别,采取不同的控制策略。对于高危风险,企业重点关注设备维护与检修,定期对关键设备进行检测,并设置了严格的操作规程和应急预案;对于较高危风险,则通过优化生产工艺和调整操作流程,减少潜在危险的发生;低危风险则主要依赖常规检查和管理措施进行控制。通过这种分类管理模式,企业能够更精准地投入资源,针对性地实施管控,避免了资源的浪费与管理的盲目性。

在信息化建设方面,该企业引入了先进的监控系统,

利用传感器对生产设备的关键参数进行实时监测,数据通过网络传输至监控中心^[5]。一旦监测到异常波动,系统立即发出预警,并自动推送到相关操作人员和管理层。结合物联网技术,企业能够实时掌握生产过程中的设备运行状态,确保出现风险时能够快速响应并采取应急措施。此外,企业还通过信息化平台实现了所有安全管理数据的集中存储与分析,为后续的决策提供了数据支持。

实践表明,该化工企业的风险管控机制在实际应用中取得了显著成效。通过风险分级管控体系的实施,企业在有效识别和应对各类安全风险的同时,大幅度提高了风险管控的精准度和反应速度。事故发生率显著下降,安全生产环境得到了持续改善。在应急管理方面,信息化平台的应用提高了响应效率,事故发生后的处置更加迅速与精准。化工企业的安全生产能力得到了大幅提升,管控机制的效果得到了实际验证。

7 结语

化工安全风险管控体系的构建与实施,是化工企业保障安全生产的重要保障。通过风险分级、信息化技术应用以及长效运行机制的优化,企业能够显著提升风险管理的效率与精准度,减少安全事故的发生。未来,随着技术的不断发展与管理模式的创新,化工行业的安全管理水平将进一步提高,为企业的可持续发展奠定坚实基础。

参考文献

- [1] 任兴亮.化工企业中的安全风险分级防控与应对措施[J].石油化工安全环保技术,2025,41(1):21-22+45,10002.
- [2] 曹祥熙,史舒仪,郭威,武潭,高晓蕾.化工园区安全风险评估的方法与发展趋势[J].工业安全与环保,2025,51(10):85-89+108.
- [3] 商振东.精细化工企业安全生产中的风险分级管控与事故预防[J].天津化工,2025,39(3):146-148.
- [4] 徐欢欢,李乐乐,朱梦茹.基于化工安全分析的页岩气开采过程风险评估[J].化工安全与环境,2025,38(5):22-25.
- [5] 黄志昌.石油化工企业安全风险因素与管理策略研究[J].化工管理,2025(3):101-104.

Process Research and Industrial Application of High Purity Crystalline Sodium Sulfide

Wei Yan

Chongqing Liyuan Chemical Co. Ltd., 400000, China

Abstract

In response to the problem of high impurity content of industrial sodium sulfide (30-300ppm of iron ions, .2-0.5wt% of sulfate) which is difficult to meet the needs of high-end fields, an integrated process of “pre-treatment—hydroide of barium primary impurity removal—zinc oxide secondary impurity removal—low temperature crystallization” is proposed. The process parameters were optimized through single factor and orthogonal experiments. results showed that under the conditions of molar ratio of barium hydroxide addition of 1:1.05, reaction temperature of 85°C, molar ratio zinc oxide addition of 1:1.1, reaction temperature of 90°C, crystallization temperature of 55°C and crystallization time of 12h the purity of sodium sulfide product reached more than 98%, the content of iron ions was reduced to 3.5ppm, and the content of sulfate $\leq 0.5\text{wt}\%$. The utilization rate of mother liquor cycle in this process reached 85%, and it had been verified and operated in the industrial experimental device which provided technical support for the large-scale production of high purity crystalline sodium sulfide.

Keywords

Industrial sodium sulfide; High purity crystal; Step impurity removal; temperature crystallization; Industrial application

高纯度晶体硫化钠的工艺研究与工业化应用

颜伟

重庆立源化工有限公司, 中国·重庆 400000

摘要

针对工业硫化钠杂质含量高(铁离子 30-300ppm、硫酸盐 0.2-0.5wt%)难以满足高端领域需求的问题,提出“预处理—氢氧化钡一次除杂—氧化锌二次除杂—低温结晶”的集成工艺。通过单因素与正交实验优化工艺参数,结果表明:在氢氧化钡投加摩尔比 1:1.05、反应温度85°C,氧化锌投加摩尔比 1:1.1、反应温度 90°C,结晶温度 55°C、结晶时间 12h 的条件下,产品硫化钠纯度达 98% 以上,铁离子含量降至 3.5ppm,硫酸盐含量 $\leq 0.5\text{wt}\%$ 。该工艺母液循环利用率达85%,已在工业实验装置中验证运行,为高纯度晶体硫化钠规模化生产提供技术支持。

关键词

工业硫化钠; 高纯度晶体; 分步除杂; 低温结晶; 工业化应用

1 引言

1.1 研究背景

硫化钠作为基础化工原料,在选矿、造纸、染料、橡胶等行业具有不可替代的作用。随着医药中间体(如硫代嘌呤合成)、含硫聚合物(如聚苯硫醚 PPS)等高端领域发展,传统制备方法(如无水芒硝-炭粉还原法)生产的工业硫化钠,因原料带入及生产过程副反应,常含有硫酸钠(Na_2SO_4)、硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、铁($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)、钙(Ca^{2+})、钡(Ba^{2+})等杂质含量相对较高,无法满足高等制革、医药、PPS 制造等行业的要求。利用工业硫化钠生产线经过焙烧、热化浸取后制备的硫化钠卤液(硫化钠含量约 28% 左右)作原料生

产晶体硫化钠产品($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$),经过多级澄清、过滤除杂后,再经蒸发浓缩、结晶、分离、筛选、干燥即得到杂质含量相对较低的晶体硫化钠产品,使得 Na_2S 质量分数达到 45%,颜色为白色,且质量相定,不易潮解和氧化。使其品位更高,更好的满足精细化工行业等对硫化钠的特殊要求。

1.2 研究目的与内容

本研究以企业现有工业硫化钠溶液(炭还原芒硝法生产硫化钠,浓度 28wt%)为原料,聚焦工业化生产中的杂质深度去除、结晶效率提升、能耗控制三大核心问题,通过工艺参数优化与设备适配改造,建立可规模化应用的高纯度晶体硫化钠制备技术,实现产品指标达标与经济效益提升。

2 实验部分

2.1 原料与试剂

工业硫化钠溶液: 重庆立源化工有限公司自产半成品卤

【作者简介】颜伟(1991-),男,中国四川眉山人,本科,工程师,从事化学工程与工艺研究。

液, Na₂S 浓度 28wt%, 杂质含量: Na₂SO₄ 6wt%、Na₂S₂O₃ 0.75wt%、Na₂SO₃ 0.2wt%、Fe³⁺150ppm、Ca²⁺42ppm;

氢氧化钡 Ba(OH)₂: 工业级, 纯度 99%;

硫酸锌 (ZnSO₄): 工业级, 纯度 99%;

氧化锌 (ZnO): 工业级, 纯度 99.5%;

实验用水: 去离子水 (电导率 < 10 μS/cm)。

2.2 实验设备

手动压榨机 (30*30, 16 吨压力)、旋转蒸发器 (RE-201 型)、数显恒温水浴锅 (HH-WO-2L);

搅拌反应釜 (500L, 带温度控制系统)、低温结晶器 (外循环列管式, 有效容积 1000L)、原子吸收分光光度计、离子色谱仪等等。

2.3 实验方法

2.3.1 预处理与二次沉降

取工业硫化钠生产过程中经一次沉降后的卤液 (Na₂S 浓度 28wt%), 稀释至 18wt%, 颜色由红褐色变为血红色, 控温 80℃-90℃沉降 3-8 小时, 重力沉降 (二次沉降) 泥、渣、铁、硫酸盐等杂质, 沉降后上层清液转入搅拌反应器; 工业生产中控温和沉降时间按实际生产调整, 沉降的底层杂质通过压滤、烘干后按固废处理。

2.3.2 一次除杂 (硫酸盐去除)

将搅拌反应器中的上层清液, 保温至 80℃-90℃, 取样分析杂质含量, 按 n[SO₄²⁻]:n [Ba(OH)₂]=1:1.00-1.10 的比例缓慢加入 5wt% Ba(OH)₂ 水溶液, 搅拌速率 300r/min, 反应 20-40min 后, 静置 30min, 通过手动压榨机分离沉淀 (主要为 BaSO₄), 滤液转入二次除杂容器。工业生产中温度、比例、搅拌速率、反应时间、静置时间根据实际生产调整, 压滤可采用板框式压滤机, 压滤的滤饼通过烘干后按固废处理。

2.3.3 二次除杂 (铁离子去除)

将二次除杂容器中滤液控温 85-95℃, 按 n(总金属离子):n(氧化锌)=1:1.00-1.15 的比例加入氧化锌粉末, 搅拌速率 250r/min, 60min, 静置 1-3h, 压滤去除吸附铁等金属离子的沉淀, 检测滤液中铁离子含量。工业生产中温度、比例、搅拌速率、反应时间、静置时间根据实际生产调整, 压滤可采用板框式压滤机, 压滤的滤饼通过烘干后按固废处理。

2.3.4 浓缩

将二次除杂滤液泵入旋转蒸发器, 浓缩 Na₂S 浓度至 40±0.5wt% (避免浓度过高导致结晶提前析出); 工业生产中可根据实际生产需求调整浓缩浓度, 蒸发可选择列管式真空蒸发器。

2.3.5 低温结晶与后处理

将浓缩液 (Na₂S 浓度 40wt%) 泵入低温结晶器, 保持搅拌速率 50r/min, 缓慢降温至 55℃, 控制结晶时间 16-22h, 结晶完成后, 通过离心机 (转速 3000r/min) 分离晶体

与母液 (母液返回预处理工序循环利用); 晶体用 10wt% 精制 Na₂S 溶液喷雾洗涤 (去除表面吸附杂质)、风干得到高纯度晶体硫化钠产品。工业生产中可采用夹套结晶罐结晶、连续式离心机分离、随后利用流化床干燥机在 60℃下风干 2h, 得到高纯度晶体硫化钠产品, 产生的母液返回蒸发工序浓缩再利用。

2.4 分析检测方法

Na₂S 含量: 采用 GB/T 10500-2009《工业硫化钠》中的碘量法测定, 或者参考行标 HG/T 6070-2022《晶体硫化钠》;

SO₄²⁻ 含量: 用离子色谱仪测定或者参照 GB/T 6009-2014 工业无水硫酸钠, 采用 BaCl₂ 化学分析法;

金属离子 (Fe³⁺、Ca²⁺、Ba²⁺) 含量: 原子吸收分光光度计;

晶体形貌: 扫描电子显微镜。

3 结果与讨论

3.1 一次除杂工艺优化 (硫酸盐去除)

以 SO₄²⁻ 去除率为评价指标, 采用正交实验 (L₉(3⁴)) 考察 Ba(OH)₂ 投加摩尔比 (A)、反应温度 (B)、搅拌时间 (C) 的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 一次除杂正交实验结果

实验号	A[n(SO ₄ ²⁻):n(Ba(OH) ₂)]	B(温度/℃)	C(时间/min)	D SO ₄ ²⁻ 去除率 (%)	E 滤液 SO ₄ ²⁻ 含量 (wt%)
1	1:1.00	80	20	98.2	0.0063
2	1:1.00	85	30	99.1	0.0032
3	1:1.00	90	40	99.3	0.0025
4	1:1.05	80	30	99.5	0.0018
5	1:1.05	85	40	99.8	0.0007
6	1:1.05	90	20	99.6	0.0014
7	1:1.10	80	40	99.7	0.0011
8	1:1.10	85	20	99.6	0.0014
9	1:1.10	90	30	99.8	0.0007

由表 1 可知, 因素影响顺序为: A > B > C。当 A=1:1.05、B=85℃、C=40min 时, SO₄²⁻ 去除率达 99.8%, 滤液 SO₄²⁻ 含量降至 0.0007wt%, 且过量 Ba(OH)₂ 溶解在母液中, 后续结晶后通过离心机分离回用, 无需额外处理。若 Ba(OH)₂ 投加比 > 1:1.10, 会导致后续氧化锌消耗量增加, 提高成本, 因此最优一次除杂参数为 A=1:1.05、B=85℃、C=40min。

3.2 二次除杂工艺优化 (金属离子去除)

以铁离子去除率为核心指标, 考察氧化锌投加摩尔比 (F)、反应温度 (G)、反应时间 (H) 的影响, 结果如图 1 所示。

表 2 二次除杂正交实验结果

影响因素	因素变量	铁离子去除率 % (%)	关键结果解读
F 氧化锌用量 (摩尔比)	1:0.9 (不足)	75.1	铁离子未完全结合, 残留量高
	1:1.1 (最佳)	90.8	去除率达标且成本可控
	1:1.3 (过量)	91.2	去除率提升微弱, 试剂浪费增加成本
G 反应温度 (°C)	80 (偏低)	87.3	反应速率慢, 络合未达平衡, 去除率不足
	90 (最佳)	90.2	反应效率与能耗平衡, 去除效果稳定
	100 (偏高)	89.7	硫化钠轻微分解, 去除率略降且能耗增加
H 反应时间 (min)	30 (偏短)	83.6	反应未充分进行, 去除不完全
	60 (最佳)	92.6	络合反应达平衡, 去除率稳定
	90 (偏长)	93.1	去除率无明显提升, 降低生产效率

由表 2 可知:

当 D=1:0.9 时, 铁离子去除率仅 75.1% (滤液 $Fe^{3+}=46ppm$); F 增至 1:1.11 时, 去除率达 90.8% ($Fe^{3+}=21ppm$), 继续增加投加比, 去除率提升不显著, 且增加成本, 故 D=1:1.11 为宜;

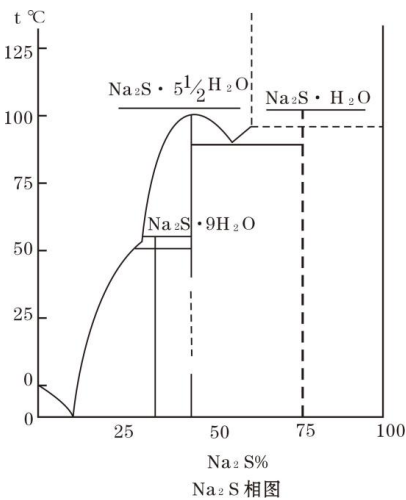
反应温度 G=80°C 时, 氧化锌活性低, 去除率 < 90%; 温度升至 90°C 时, 去除率达 90.2%; 温度 100°C 时, 去除率下降, 故 90°C 最优。

反应时间 H=30 分钟时, 反应未充分进行, 络合不完全, 去除率为 83.6%; H=60 分钟时, 络合反应达平衡, 去除率稳定, 去除率为 92.6%; H=90 分钟时, 络合反应达平衡, 去除率稳定, 去除率为 93.1%; 故 60 分钟最优。

综上, 二次除杂最优参数为 D=1:1.11、G=90°C、H=60min, 此时滤液中 $Fe^{3+}=15ppm$ 、 $Ca^{2+}=0.8ppm$ 、 $Ba^{2+}=0.7ppm$, 满足结晶前原料要求。

3.3 结晶工艺优化

根据硫化钠溶解度曲线可知, 结晶温度在 49.9°C—99.7°C 均可。但温度过高, 结晶产出率低, 影响效益; 温度过低反应时间延长、且粘稠度逐渐增大, 颗粒较小, 当结晶降低至 50°C 以下, 析出晶体中存在 $Na_2S \cdot 9HO$, 影响产品质量, 故温度不能太低。



考察结晶温度 (I)、结晶时间 (J) 对晶体纯度与粒度

的影响, 结果如表 2 所示。

表 3 结晶工艺参数对产品性能的影响

结晶温度 I (°C)	结晶时间 J (h)	$Na_2S \cdot 5.5H_2O$ 纯度 (%)	产品中 Fe 含量 (ppm)	母液 (Na_2S) 回收率 (%)
50	8	97.8	4.5	78
50	12	98.2	3.8	82
55	8	98.0	4.2	80
55	12	98.7	3.2	85
60	12	98.3	3.9	83

由表 3 可知:

结晶温度 55°C 时, Na_2S 溶解度约 35g/100g 水, 晶体生长速率适中, 避免细晶夹带杂质; 温度过低 (50°C) 易导致晶体粒度偏小 (< 800 μm), 母液夹带量增加, 且温度稍低将析出 $Na_2S \cdot 9HO$; 温度过高 (60°C) 溶解度 (约 39.1%) 升高, 晶体收率下降;

结晶时间 8h 时, 晶体充分生长, 粒度集中于 600-2000 μm , 过滤分离效率高, 母液 Na_2S 回收率达 85%; 时间过短 (12h) 晶体未完全生长, 纯度仅 98.0%。

因此, 最优结晶参数为 I=55°C、J=12h, 此时产品纯度 98.7%、 $Fe^{3+}=3.2ppm$, 符合高端领域要求。

3.4 工业验证 (1000t/a 装置)

基于实验室优化参数, 利用企业现有结晶硫化硫酸钠装置进行工业化实验生成高纯度晶体硫化钠, 连续运行 1 个月, 关键指标如表 4 所示。

工业化实验运行表明: 工艺稳定性良好, 产品合格率 99.2%, 原料单耗 1.67(28wt% Na_2S 卤液)/吨产品, 经济效益显著 (产品售价 0.55 元/吨, 较工业级产品提升 0.35 万元/吨)。

4 结论与展望

4.1 结论

建立“预处理 - 氢氧化钡一次除杂 - 氧化锌二次除杂 - 低温结晶”工艺, 可将工业硫化钠提纯为高纯度晶体产品, 关键指标: Na_2S 纯度 $\geq 98\%$ 、 $Fe^{3+} \leq 5.0ppm$ 、 $SO_4^{2-} \leq 0.0010wt\%$, 满足医药、PPS 合成等高端领域需求;

最优工艺参数: 一次除杂 ($n(SO_4^{2-}):n[Ba(OH)_2]=1:1.05$ 、