

利用转炉尘泥制备聚合硫酸铁的研究

曾丹林, 刘胜兰, 王光辉, 马亚丽, 苏敏, 龚晚君, 严铁军

(武汉科技大学化学工程与技术学院, 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 以转炉尘泥为原料, 采用混合酸浸法浸出铁, 探讨了硫酸浓度、反应温度、反应时间、盐酸用量对铁浸出率的影响。将浸出液经铁粉还原、双氧水氧化工艺制备聚合硫酸铁, 并对制得的聚合硫酸铁进行了一系列的分析和表征。实验结果表明, 硫酸质量分数为70%, 反应温度为80℃, 反应时间为120 min, 盐酸用量为15 mL时, 铁的浸出率可达95%以上。

关键词: 转炉尘泥; 混合酸浸法; 聚合硫酸铁

中图分类号: TQ0

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2013)12-0067-03

Preparation of polymeric ferric sulfate with converter residue

ZENG Dan-lin, LIU Sheng-lan, WANG Guang-hui, MA Ya-li, SU Min, GONG Wan-jun, YAN Tie-jun

(College of Chemical Engineering and Technology, Hubei Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Material, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Ferric iron is leached by mixed acid leaching method from converter residue. The effects of the concentration of sulfuric acid, reaction temperature, reaction time and the dosage of hydrochloric acid on the leaching efficiency are discussed. Then the leaching solution is restored by iron powder and oxidized by hydrogen peroxide to produce polymeric ferric sulfate. A series of analysis and characterization are conducted for the obtained polymeric ferric sulfate. The optimal experimental results are shown as follows: 70% of sulfuric acid concentration, 80℃ of reaction temperature, 120 min of reaction time and 15 mL of hydrochloric acid concentration. The leaching rate of iron can come up to 95%.

Key words: converter residue; mixed acid leaching method; polymeric ferric sulfate

转炉尘泥是转炉炼钢过程中除尘系统产生的一种副产品^[1-3], 全国每年产生量达700万~950万t, 其产量(干基)约为钢产量的2%。转炉尘泥不仅具有粒度细、黏性大、杂物多等物理特点, 同时还具有高铁、高钙、高铝、高二氧化硅等化学性质。由于转炉尘泥中含铁高, 目前我国的转炉尘泥主要采用不同方法返回钢铁生产工艺中, 或返回烧结系统中进行循环利用。这2种方法虽然利用率高, 但是属于粗放式利用, 经济效益较低。因此, 寻找一种利用效率高且综合经济效益高的方法具有重要的研究意义。

聚合硫酸铁(Poly Ferric Sulfate, 简称PFS)是一种高效的新型无机高分子絮凝剂^[4-18], 具有水解和絮凝速度快、pH适用范围广、比表面积大、吸附能力强、生产成本低、效果好等优点, 因此, 广泛应用于工业废水、城市污水和饮用水的处理中。笔者采用混合酸浸法提取转炉尘泥中的铁, 通过铁粉还原、双氧水氧化工艺制备了聚合硫酸铁。同时考察了混合酸浸过程中硫酸浓度、反应温度、反应时间、盐酸用量对铁浸出率的影响, 根据实验得出了铁的最佳浸出条件。最后对反应前后的转炉尘泥和制得的聚合硫酸铁进行了一系列的分析和表征。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 主要材料与试剂

硫酸(98%)、盐酸(36%)、磷酸(>85%)、氢氧化钠、重铬酸钾、氯化亚锡、氯化汞、二苯胺磺酸钠、氯化钾、硫酸亚铁铵均为分析纯; 转炉尘泥取自武汉钢铁集团公司。

1.1.2 主要仪器

88-1大功率磁力搅拌器(常州国华电器有限公司生产); 电热套(上海电炉厂生产); SHZ-D(Ⅲ)型循环水真空泵(上海长江医疗器械厂生产); ZK-82A型真空干燥箱(北京哈纳科仪科技有限公司生产)。

1.2 分析方法

全铁含量的测定: 在酸性条件中, 用氯化亚锡将浸出液中三价铁还原为二价铁, 过量氯化亚锡用氯化汞将其沉淀予以除去, 然后用标准重铬酸钾溶液滴定。

盐基度的测定: 往待测定的溶液中加入过量的盐酸溶液, 再加KF来掩蔽铁, 最后用NaOH的标准溶液反滴定。

COD的测定: 在待测定的溶液中加入过量

收稿日期: 2013-07-19

基金项目: 武汉市科技攻关计划(201060723317); 武汉科技大学校基金(2010XZ012); 武汉科技大学绿色制造与节能减排科技研究中心开放基金(B1014); 武汉科技大学冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室开放基金

作者简介: 曾丹林(1977-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为清洁能源与化工环保, zdanly@163.com。

$K_2Cr_2O_7$ 标准溶液, 冷凝回流后, 加入试亚铁灵指示剂, 用标准的硫酸亚铁铵溶液滴定剩余的 $K_2Cr_2O_7$ 。

1.3 实验方法

称取一定量的烘干转炉尘泥(其主要成分见表1)于250 mL烧瓶中, 加入一定体积、浓度的硫酸和盐酸, 将烧瓶放入电加热套中, 在指定温度下加热反应一段时间后取下烧瓶冷却至室温, 稀释、过滤得到滤液, 然后用蒸馏水多次洗涤过滤滤纸上的滤渣, 最后得到了转炉尘泥的浸出液。

表1 所用转炉尘泥中部分元素的质量分数

元素	TFe	Fe_2O_3	FeO	PbO	SiO_2
质量分数/%	36.28	42.71	8.23	1.31	2.86
元素	Al_2O_3	CaO	ZnO	MgO	
质量分数/%	0.99	3.28	13.95	0.24	

将得到的浸出液加入一定量的铁粉, 在一定条件下反应, 反应完全后将溶液冷却并过滤, 回收滤液, 再在一定温度下将双氧水分多次加入滤液中, 最后获得的反应物经干燥后可得到淡黄色颗粒状的聚合硫酸铁。

2 结果与分析

2.1 转炉尘泥混合酸酸浸前后的 XRD 分析

采用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪对混合酸浸前后的转炉尘泥进行 XRD 分析, 由图可以看出, 混合酸酸浸前, 转炉尘泥中铁主要以 FeO 和 Fe_2O_3 形式存在; 混合酸酸浸后, 铁完全被浸取到溶液中, 同时转炉尘泥中的 Ca 和 Pb 经酸浸反应可生成 $CaSO_4$ 和 $PbSO_4$ 不溶物, 反应后沉淀下来并残留在浸出渣中。

2.2 转炉尘泥混合酸酸浸的影响因素

2.2.1 硫酸质量分数对铁浸出率的影响

在转炉尘泥、反应温度、反应时间一定的条件下, 考察不同质量分数硫酸(40%、50%、60%、70%和80%)对铁浸出率的影响, 实验结果如图1所示。硫酸质量分数对铁浸出率有较大的影响, 随着硫酸质量分数的增加, 铁浸出率开始呈增加的趋势, 当硫酸质量分数达到70%时, 铁浸出率达到最大值;

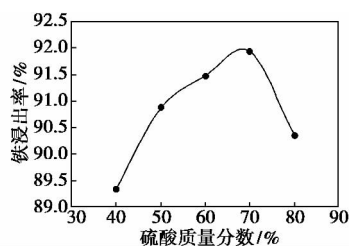


图1 硫酸质量分数对铁浸出率的影响

继续增加硫酸的质量分数, 由于硫酸质量分数太高, 加热时容易使反应体系结块固化, 导致铁浸出率反而下降。因此, 硫酸质量分数在70%左右最佳。

2.2.2 反应温度对铁浸出率的影响

在转炉尘泥、硫酸质量分数、反应时间一定的条件下, 考察不同反应温度(40、60、80、100℃和120℃)对铁浸出率的影响, 结果如图2所示。温度对铁浸出率有较大影响, 升高温度可以迅速地提高酸浸反应速度, 当温度为80℃时, 铁浸出率达到最大, 继续升高温度, 浸出率无较大变化。因此, 反应温度在80℃左右最佳。

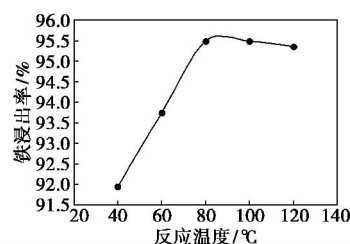


图2 反应温度对铁浸出率的影响

2.2.3 反应时间对铁浸出率的影响

在转炉尘泥、硫酸质量分数、反应温度一定的条件下, 考察不同反应时间(30、60、90、120 min和150 min)对铁浸出率的影响, 实验结果如图3所示。结果表明, 铁浸出率随着时间的增加不断增大, 当反应120 min时, 铁浸出率达到最大值, 继续增加反应时间, 铁浸出率基本上保持不变。

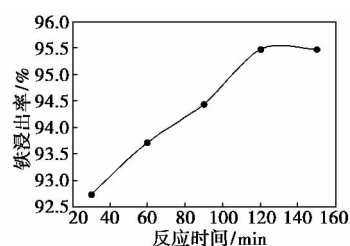


图3 反应时间对铁浸出率的影响

2.2.4 盐酸用量对铁浸出率的影响

在转炉尘泥、硫酸质量分数、反应时间和反应温度一定的条件下, 考察不同盐酸用量(浓盐酸质量分数36%)(0.5、10、15 mL和20 mL)对铁浸出率的影响, 实验结果如图4所示。结果表明, 盐酸用量对转炉尘泥中铁的提取率也有影响, 盐酸中的氯离子能促进酸浸产物快速活化, 不断溶解, 又能使钝性尘泥颗粒表面钝化膜得到局部破坏从而诱发小孔腐蚀。钝化膜一旦破坏, 硫酸和盐酸能够进一步与尘泥发生酸浸反应。因此, 随着盐酸用量的增加, 铁浸出率增长较快, 在15 mL时达到最大值, 超过15 mL

时,铁浸出率保持平衡。

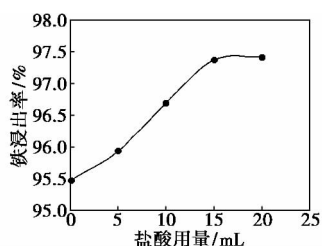


图4 盐酸用量对铁浸出率的影响

2.3 聚合硫酸铁产品质量分析

2.3.1 产品红外分析

对制备的聚合硫酸铁进行红外光谱分析,结果如图5所示。通过红外分析可知,3424 cm^{-1} 处所在的吸收峰表示的是吸附水和—OH的伸缩振动,1639 cm^{-1} 处所在的吸收峰主要是源于水分子的区域范围内有一定的角度变形频率。1401~994 cm^{-1} 处为 SO_4^{2-} 的吸收峰,对应着 $\text{S}=\text{O}$ 和(或) $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动;731~839 cm^{-1} 之间的吸收峰表示 $\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}$ 的弯曲振动;607 cm^{-1} 处所在的吸收峰表示 $\text{Fe}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动。因此,实验制得的聚合硫酸铁为羟基桥连的铁的聚合物。

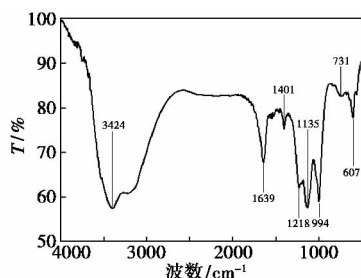


图5 产品的红外光谱图

2.3.2 产品XRD分析

将冷冻干燥后的聚合硫酸铁产品研磨后压片,利用D/MAX-2400型X射线衍射仪测量晶体结构,其辐射源为 $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$,扫描速度为0.05($^\circ$)/s,扫描角度范围在10~50 $^\circ$ 。通过XRD谱图可知,产品主要是羟基硫酸铁的聚合物。同时,在15~30 $^\circ$ 之间的少量晶体峰,说明在制备聚合硫酸铁的实验过程中生成了少量的 $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x$ 杂质。

2.3.3 产品盐基度和COD的测定

对实验制得的产品进行盐基度测定,通过计算可知,产品的盐基度为11.97。COD是指在一定条件下,用强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量,以氧的mg/L来表示。COD反映了水中受还原性物质污染的程度,是表示水质污染度的重要指标。采用制得的产品来处理1000 mg/L的苯酚溶液,通过计算可知,产品对苯酚的COD去除率为68.37%。

3 结论

采用混合酸浸法浸取转炉尘泥,克服了以往的直接酸浸法单酸浸取转炉尘泥的弊端,使转炉尘泥中的铁浸出率达到了95%以上。其最佳反应条件是:硫酸质量分数为70%,反应温度为80 $^\circ\text{C}$,反应时间为120 min,盐酸用量为15 mL。

转炉尘泥廉价易得,混合酸浸工艺流程简单,对设备要求不高,浸出率高,因此,利用转炉尘泥生产聚合硫酸铁不仅具有较好的经济效益,而且能减少环境污染。

参考文献

- [1] 陈铁军,张一敏,张清学.转炉尘泥综合利用实验研究及应用[J].湖南冶金,2005,33(3):3-6.
- [2] 陈翔勇.转炉尘泥综合利用技术开发与应用[J].天津冶金,2008,6:33-37.
- [3] 汤乐云.综合利用转炉尘泥的研究及实践[J].烧结球团,2002,27(3):52-54.
- [4] 郑怀礼,龙滕锐,袁宗宣.聚合硫酸铁制备方法及其发展[J].环境污染治理技术与设备,2000,1(5):21-28.
- [5] 武道吉,陈冬辰.国外制造聚合硫酸铁的新方法[J].化工环保,1997,17(5):277-280.
- [6] 刘家永,沈国鹏,贺三豹.硫酸矿烧渣生产聚合硫酸铁的研究[J].化工矿物与加工,2003,32(10):18-20.
- [7] 阮复昌,莫炳禄.聚合硫酸铁合成机理[J].高校化学工程学报,1996,10(2):210-213.
- [8] 胡忠,廖安平,白丽娟,等.黄铜矿焙沙浸渣制备聚合硫酸铁的研究[J].矿产综合利用,1985,5:44-47.
- [9] 张良佳,陈纪忠,祝巨,等.固体聚合硫酸铁的制取及工艺优化研究[J].高效化学工程学报,2004,18(4):494-500.
- [10] 沈晓东.聚铁溶液的盐基度确定及其影响因素[J].无机盐工业,2004,36(3):51-52.
- [11] 洪金德.复合型铁盐混凝剂研究进展[J].无机盐工业,2002,34(4):23-25.
- [12] 郑雅杰,陈白珍,龚竹青,等.硫酸矿烧渣制备聚合硫酸铁的新工艺[J].中南工业大学学报,2001,32(2):142-145.
- [13] 陈永亮,陈吉春.以硫酸矿烧渣制备聚合硫酸铁的新工艺[J].资源环境与工程,2006,20(4):466-469.
- [14] Shi Y H, Fan M H, Robert C Brown *et al.* Comparison of corrosivity of polymeric sulfate ferric and ferric chloride as coagulants in water treatment[J]. Chemical Engineering and Processing, 2004, 43:955-964.
- [15] Jiang J Q, Graham N J D. Preparation and characterization of an optimal polyferric sulphate (PFS) as a coagulant for water treatment[J]. J Chem Technol Biotechnol, 1998, 73(4):351-358.
- [16] Fan M, Sung S, Brown R C *et al.* Coagulation performance of polymeric ferric sulfate[J]. J Environ Eng, 2002, 128(6):483-490.
- [17] Hendrich S, Fan M, Sung S *et al.* Toxic evaluation of polymeric ferric sulphate[J]. Int J Environ Technol Manage, 2001, 1(4):464-471.
- [18] Fan M, Brown R C, Sung S *et al.* A process for synthesizing polymeric ferric sulfate using sulfur dioxide from coal combustion[J]. Int J Environ Pollut, 2002, 17(1/2):102-109. ■