

利用硫铁矿烧渣制硫酸钾的工艺研究

陈吉春, 李旭, 张仲伟

(武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要 考察了诸多因素对利用硫铁矿烧渣制取硫酸钾的影响, 确定了最佳工艺条件, 并对添加有机胺试剂以提高 K^+ 的转化率进行了探索。

关键词 硫铁矿烧渣; 有机胺; 硫酸钾

中图分类号: X781 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2005)05-0042-05

硫铁矿烧渣是生产硫酸时焙烧硫铁矿产生的废渣。我国是硫酸生产大国, 产量居世界第三位, 其中80%左右是通过硫铁矿焙烧生成二氧化硫, 经净化、催化氧化、吸收而制

得, 每生产1t硫酸会产生0.8~0.9t烧渣, 目前全国每年将产生约 7×10^6 t 废渣^[1~3]。烧渣通常采用堆填处理, 不仅严重污染堆填处环境, 而且占用大面积的土地, 因此研究如何

参考文献:

- [1] 王明玉, 刘晓华, 隋智通. 冶金废渣的综合利用技术[J]. 矿产综合利用, 2003(3): 28~32.
- [2] 方荣利, 金成昌, 许安益. 利用攀钢钛矿渣生产复合水泥的试验[J]. 水泥技术, 1994(5): 20~24.
- [3] 方荣利, 金成昌, 许安益. 利用钛矿渣生产道路水泥的试验[J]. 水泥, 1998(7): 1~3.
- [4] 方荣利, 金成昌. 高价值综合利用攀钢钛矿渣途

- 径——利用提钛后残渣生产复合水泥与少熟料水泥[J]. 四川环境, 1994, 13(2): 39~42.
- [5] 马保贵, 李勇, 洪华玲. 攀钢钢渣粉煤灰免烧砖的研制[J]. 砖瓦, 1995(2): 30~34.
- [6] 潘宝凤, 谭克锋, 周芝林. 钛矿渣微观结构及其实心砖开发[J]. 砖瓦, 2003(6): 21~23.
- [7] 孙希文, 张建涛, 杨志远, 等. 高钛型建筑矿渣砖的研制[J]. 新型建筑材料, 2002(2): 35~36.

Study on Preparation of Wall Brick from the BF Slags Containing Titania and the PVAC

KONG Xiang-wen^{1,2}, WANG Jing², SUI Zhi-tong¹, TU Gan-feng¹

(1. Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China ;

2. Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract By using the blast furnace (BF)slag containing titania to replace clay as aggregate, the PVAC as cement, and add an additive, a new wall brick was prepared, in which BF slag content is over 70%. The main properties of the wall brick such as exterior quality, strength character, volume density, the water absorption and dry contractibility satisfied the basic requirements for wall brick.

Key words PVAC; Blast furnace slag containing titania; New wall brick

收稿日期 2004-09-15

作者简介: 陈吉春(1949-)男, 副教授, 主要从事固体废物的处理与利用等环境工程方面的研究。

万方数据

高效益的大量利用硫铁矿烧渣已越来越受到人们的重视。本研究重点讨论了如何利用在硫铁矿烧渣制取氧化铁红的过程中产生的硫酸铵废液来制取硫酸钾产品,考察了溶液的 pH 值、溶液中的 Fe^{3+} 的浓度、反应温度、反应配比、反应时间、添加有机试剂等诸多因素对工艺的影响,并通过实验确定了最佳工艺条件。

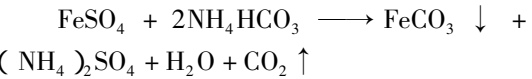
1 实验部分

1.1 主要实验原料

硫铁矿烧渣(武钢金山店铁矿硫酸厂);
 KCl (上海科昌精细化学品公司)。

1.2 实验方法

首先利用硫铁矿烧渣制取硫酸亚铁溶液,然后再与碳酸氢铵反应,反应方程式如下:



此反应生成的产物 FeCO_3 用以生产氧化铁红;另一种产物硫酸铵溶液用来制取硫酸钾,反应方程式如下:



1.3 测试分析

硫酸钾晶体长成后的液固分离,采用四号玻璃坩埚进行过滤;产品硫酸钾纯度(用 K_2O 含量表示)的检验采用 ZBG21006-89 规定的四苯硼酸钾重量法进行测定;溶液中铁离子的含量用分光光度法测定;铵离子的浓度用甲醛法测定。

2 实验结果与讨论

2.1 硫酸铵溶液的制取

2.1.1 硫铁矿烧渣的还原焙烧

本实验采用褐煤作为还原剂,然后通过正交试验考察了焙烧温度、焙烧时间以及还原剂褐煤的用量对还原浸出率的影响,其试验结果见表 1。

从表 1 可以看出,还原焙烧实验最佳参

表 1 还原焙烧试验结果

焙烧温度/℃	600	700	800	850	900
浸出率/%	25.0	40.0	94.5	88.6	85.0
焙烧时间/min	10	20	30	40	50
浸出率/%	65.0	95.2	94.8	94.6	91.2
褐煤用量/%	40	60	80	90	100
浸出率/%	60.0	75.0	93.2	93.2	93.0

数为:还原剂褐煤用量 80%(按烧渣重量计),还原焙烧温度 800℃,还原焙烧时间 20min。此时铁的还原浸出率可达到 95.5%。

2.1.2 酸浸

酸浸过程主要是利用硫酸浸出焙烧后的硫铁矿烧渣中的 Fe^{2+} ,酸浸效果主要受酸浸温度、酸浸时间、反应摩尔比($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}^{2+}$)、硫酸浓度的影响,本实验确定了各因素对酸浸效果的影响,其结果见表 2。

表 2 酸浸试验结果

酸浸温度/℃	40	55	70	85	100
浸出率/%	50.9	87.2	98.0	93.8	98.8
酸浸时间/min	10	20	30	40	50
浸出率/%	88.7	99.2	90.8	94.3	85.8
反应摩尔比	1	1.1	1.2	1.3	1.4
浸出率/%	84.1	85.4	97.9	94.5	99.0
硫酸浓度/%	12.5	15	17.5	20	22.5
浸出率/%	89.2	96.6	97.0	95.8	94.2

从表 2 可以看出,硫酸酸浸过程最佳工艺参数为:酸浸温度 70℃,酸浸时间 20min, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比 1.20。

硫酸浓度对浸出率影响较小,但硫酸浓度过低会使制得的酸浸液浓度过低,不利于后面的合成反应,硫酸浓度过高会使得酸浸液冷却后析出大量的硫酸亚铁晶体,因此,取硫酸的浓度为 15%。

在此条件下,浸出率可达到 99.2%,烧渣中的铁几乎全被浸出,所得 FeSO_4 滤液为透明蓝绿色溶液,溶液中 FeSO_4 含量在 152g/L 左右。

2.1.3 酸浸液与碳酸氢铵的合成

工业上利用硫铁矿烧渣主要是用于制取氧化铁红,因此这一过程的主要工艺条件由制取铁红的工艺参数决定^[4]:

配料摩尔比 $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{FeSO}_4 = 3.5$, FeSO_4 浓度 $0.8 \sim 1.0\text{mol/L}$, 反应温度 40°C , 反应时间 30min , 反应终点 pH 值 7.0 。

用此工艺条件制得的硫酸铵溶液浓度约为 0.4mol/L , 溶液中 HCO_3^- 浓度约为 $0.8 \sim 1\text{mol/L}$, pH 值约为 $5 \sim 6$ 。

2.2 硫酸钾的合成

2.2.1 硫酸铵溶液的预处理

1. 调节溶液的 pH 值

本实验利用副产物硫酸铵溶液来制取硫酸钾,由于硫酸亚铁溶液与过量的碳酸氢铵反应,溶液里含有一定量的未反应的碳酸氢铵。在后续的反应过程中,这些未反应的碳酸氢铵会分解,放出 NH_3 和 CO_2 ,这样不仅浪费了原料,又污染了环境。通过加入硫酸调节溶液的 pH 值可以使之转化成硫酸铵。

从试验结果来看,随着溶液 pH 值的降低,溶液中 HCO_3^- 的浓度逐步下降,当硫酸铵溶液的 pH 值 $= 2.5$ 时,溶液中 HCO_3^- 的浓度趋近于零。因此,硫酸铵溶液的 pH 值应调节为 2.5 。

2. 溶液中 Fe^{2+} 的去除

由于本工艺所采用的硫酸铵溶液为硫酸亚铁溶液与碳酸氢铵反应所制得,因此溶液中含有一定量的 Fe^{2+} ,对于一般的工业生产来说,若对硫酸钾纯度要求不高,可忽略 Fe^{2+} 的影响,但如果要求产品硫酸钾的纯度达到 K_2O 含量在 50% 以上,则必须考虑除掉 Fe^{2+} 的影响。硫酸铵溶液经过 pH 值调节预处理后, pH 值约为 2.5 左右,因此酸性沉淀是比较适合的除铁方法。其结果见图 1。

从图 1 可以看出,当反应温度为 80°C 时, Fe^{2+} 的去除率可以达到 96.5% ,经过处理后的硫酸铵溶液中的 Fe^{2+} 浓度可降低到 3mg/L 以下。

2.2.2 加料条件对合成反应的影响

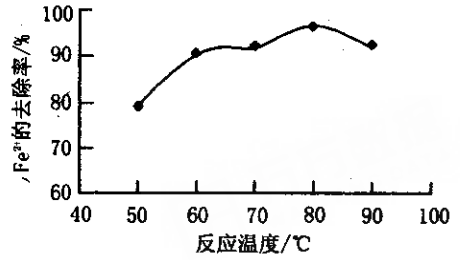


图 1 反应温度对 Fe^{2+} 去除率的影响

不同的加料条件对 K^+ 的转化率有一定的影响,本试验分别就四种加料条件进行了考察,其结果见表 3。

表 3 不同加料条件对 K^+ 转化率的影响

加料条件	K^+ 转化率/%
KCl 固体加入硫酸铵溶液中、无搅拌	68.5
KCl 固体加入硫酸铵溶液中、搅拌	69.2
KCl 溶液加入硫酸铵溶液中、无搅拌	71.2
KCl 溶液加入硫酸铵溶液中、搅拌	72.5

由表 3 可以看出,当加料条件为 KCl 溶液加入硫酸铵溶液中并加以搅拌时, K^+ 的转化率是最高的,因此确定加料条件为 KCl 溶液加入硫酸铵溶液中,并搅拌。

2.2.3 反应物质配比对合成反应的影响

从化学反应方程式来看, KCl 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 摩尔比应该为 2 ,考虑到太小或者太大在生产上都没什么意义,因此为了确定最佳的反应物质配比,本研究选取 KCl 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的摩尔比分别为 1.8 、 1.9 、 2.0 、 2.1 、 2.2 、 2.3 进行试验,结果见图 2。

图 2 表明,随着 KCl 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的摩尔比增大,产品硫酸钾的 K_2O 含量增大,但是 K^+ 的转化率却一直呈现下降的趋势。因此,综合考虑后取 KCl 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的摩尔比为 2.1 ,此时 K^+ 的转化率为 72.6% ,产品硫酸钾的 K_2O 含量为 49.1% 。

2.2.4 反应温度对合成反应的影响

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 KCl 的反应是一个可逆反应,在 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ 的反应温度范围内,反应

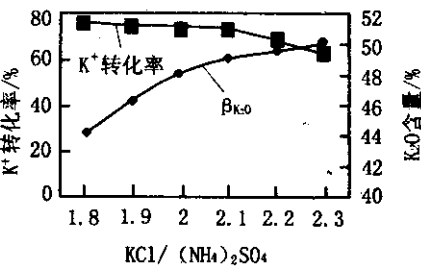


图2 反应物质比对 K^+ 转化率及产品纯度的影响

平衡常数变化很小^[5],但反应的速度及产品硫酸钾的纯度会受到反应温度的影响,考虑到工业生产的可能性,本试验选取了 30℃、45℃、60℃、75℃、90℃、100℃ 几个点为研究对象,当选定加料条件为 KCl 溶液加入硫酸铵溶液中并搅拌,反应物质摩尔配比为 $KCl/(NH_4)_2SO_4 = 2.1$ 时,在几种不同的温度条件下, K^+ 的转化率情况如图 3 所示。

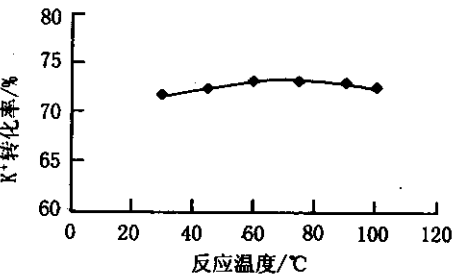


图3 反应温度对 K^+ 转化率的影响

从试验结果知,温度对 K^+ 转化率的影响较小,温度为 75℃ 时, K^+ 的转化率可达到 73.2%,所以选择反应温度为 75℃。

2.2.5 反应时间对合成反应的影响

图 4 为反应时间对 K^+ 转化率的影响。由图 4 可知,反应时间为 30min 时, K^+ 的转化率只有 55.2%,而当反应时间为 2h 时, K^+ 的转化率可以达到 72.1%,而且继续延长反应时间, K^+ 的转化率已无明显变化,所以选择反应时间为 2h。

2.2.6 有机胺的加入对合成反应的影响

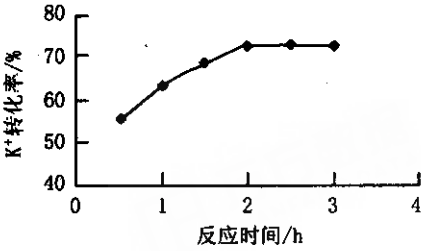


图4 反应时间对 K^+ 转化率的影响

为提高 K^+ 的转化率,本试验选取了几种不同的有机胺试剂,并分别计算出了在添加几种不同的有机胺条件下, K^+ 的转化率和产品硫酸钾的 K_2O 含量,表 4 列出了加入不同量(占反应溶液体积百分比)有机胺对反应的影响。

表 4 不同有机胺加入量对合成反应的影响

有机胺加入量/%		10	15	20
有机胺 A	转化率/%	76.5	85.2	84.2
	K_2O /%	47.5	48.2	48.3
有机胺 B	转化率/%	86.2	94.5	90.6
	K_2O /%	47.6	50.1	48.2
有机胺 C	转化率/%	82.3	91.6	89.5
	K_2O /%	46.2	47.6	46.8
有机胺 D	转化率/%	81.2	88.5	88.9
	K_2O /%	45.2	46.3	46.0

从表 4 可以看出,有机胺的加入对反应过程中 K^+ 转化率及硫酸钾 K_2O 含量的影响很明显,有机胺可以提高 K^+ 的转化率,对产品硫酸钾的纯度也有一定的提高。但是,有机胺试剂大多都是有毒的,如何找到一种无毒、高效、低价的有机胺试剂将成为用硫铁矿烧渣制取硫酸钾工艺的关键。

3 产品质量指标

在确定的工艺条件下,对合成的硫酸钾产品进行了检测,检测结果见表 5。

4 结 论

1. 硫铁矿烧渣经过还原焙烧、酸浸,铁的

表 5 硫酸钾产品质量指标

项 目	ZBG21006-89 (一等品)	试验 产品
K ₂ O/%	≥45.0	50.2
氯(Cl)/%	≤2.5	1.8
水分/%	≤3.0	2.2
游离酸(以 H ₂ SO ₄ 计)/%	≤3.0	1.5

浸出率可达到 92.6%。

2. 加入有机胺以后, K⁺ 的转化率最高可达到 94.5%。

3. 采用本工艺合成的硫酸钾产品符合国家标准一等品的要求, 具有较好的应用价值。

4. 本工艺利用了工业生产中产生的废液, 因此不仅实现了清洁生产, 而且成本较

低, 具有良好的经济效益和社会效益。

参考文献：

[1] 李明玉, 刘佩红, 等. 硫铁矿烧渣一步法生产固体复合混凝剂及应用[J]. 硫酸工业, 2003(5): 14~17.

[2] 金士威, 易琼. 硫铁矿烧渣制高纯氧化铁红的研究[J]. 化工矿物与加工, 2003(12): 12~15.

[3] 龚竹青, 黄坚. 用硫铁矿烧渣制备的硫酸亚铁研制软磁用 a-Fe₂O₃[J]. 环境工程, 2001, 21(2): 48~51.

[4] 陈吉春, 梁海霞. 硫铁矿烧渣制取铁红[J]. 化工环保, 2004, 24(3): 210~213.

[5] 郑典模, 刘晓红, 孙日圣, 等. 从硫酸亚铁制硫酸钾的工艺研究[J]. 化学世界, 2000(2): 72~75.

Technical Study on Production of Potassium Sulfate with Pyrite Cinder

CHEN Ji-chun, LI Xu, ZHANG Zhong-wei

(Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract :This paper examined influences of various factors on preparation of potassium sulfate with pyrite cinder. The optimal technological conditions for the production process are established. The measures for increase of conversion ratio of K⁺ by addition of several organic amines is researched.

Key words :Pyrite cinder ;Organic amine ;Potassium sulfate

《无机盐工业》2006 年征订启事

《无机盐工业》(月刊)是国家科委批准的无机化工行业公开发行的科技刊物,1960 年创刊,国内外公开发行,主要报道国内外无机化工行业最新科技成果与技术进展,以及新技术、新工艺、新设备、新产品、新用途方面的动态及商品信息、市场行情等。

本刊印刷精美、质量上乘、影响面广,是您在无机化工行业扩大产品影响的最佳选择。欢迎来函来电洽谈广告业务。

《无机盐工业》为月刊,64 页,单价 8.00 元,全年共 96.00 元,邮发代号 6—23。全国各地邮局均可订阅,也可直接与编辑部联系。

地址 天津市红桥区丁字沽三号路 85 号《无机盐工业》杂志社

邮编 300131 电话 022-26658343 26689297 传真 022-26658343

E-mail book@wjygy.com.cn http://www.wjygy.com.cn