

高铁脱硫渣制备高纯度草酸亚铁的研究

张莉¹, 丁瑶², 刁杰¹, 彭峰莉¹

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:以高铁脱硫渣为原料,采取酸浸、还原反应、离心分离、结晶、合成反应、过滤、干燥等工艺制备出99%以上草酸亚铁晶体.研究了反应剂量、反应温度、加料时间对草酸亚铁纯度的影响,讨论了每个因素的规律性.结果表明:14 g 硫酸亚铁溶于15 mL水中,用6 mL氨水预处理,6.5 g草酸溶于25 mL水中,用40 mL无水乙醇预处理,反应温度在40℃,加料时间在25~30 min,得到纯度为99%以上、平均粒径为5.0 μm的高纯度超细草酸亚铁.

关键词:高铁脱硫渣;硫酸亚铁;草酸亚铁;粒径

中图分类号:TQ138.11

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.07.016

0 引言

脱硫渣是铁水在进入转炉前进行脱硫处理时产生的废弃物,通常采用石灰石粉和镁粉联合喷吹的铁水脱硫预处理方法,得到的脱硫渣主要成分(质量分数)为全铁:34.5%~74.12%;CaO:10.48%~48.25%;MgO:1.92%~11.65%;SiO₂:2.09%~10.66%;Al₂O₃:0.88%~5.09%;S:1.2%~2.53%;R:2.26%~8.49%^[1].通常混吹CaO+Mg脱硫工艺渣裹铁损为4.958 kg/t^[2].我国每年钢厂产生的脱硫渣约有200多万吨,目前对脱硫渣的处理主要是采取磁选后作为炼铁原料、加工成铁制品,或与其他钢渣一同处理.这种方法没有充分挖掘出脱硫渣的利用价值,而对于将其深加工做化工原料的应用研究未曾出现.针对脱硫渣利用研究较少,未充分利用铁资源,本实验试图利用脱硫渣中高铁生产市场前景较好的高纯度的草酸亚铁,并探讨影响产品纯度的主要因素,对工艺路线加以优化,拓宽脱硫渣的利用领域,拓展高附加值材料的原材料来源,为脱硫渣制备草酸亚铁的工业化应用提供基础,实现废渣的充分利用.草酸亚铁作为一种重要的化工原料,可广泛用于涂料、染料、陶瓷、玻璃器皿等的着色剂以及新型电池材料、感光材料的生产,市场价格在12 000元/t左右,有着巨大的市场需求,尤其是对高纯度的超细草酸亚铁晶体.

1 实验部分

1.1 材料、仪器与试剂

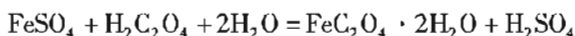
实验原料:脱硫渣取自武钢集团冶金渣有限公司铁水脱硫工序产生的废渣,采用碘量法测得其总铁量约为56.62%.

实验仪器与试剂:精密pH计(上海精密科学仪器有限公司),数显恒温水浴锅(江苏金坛市宏华仪器厂),六联电动搅拌器(国华电器厂),离心机(上海安亭科学仪器厂),电热/鼓风恒温干燥箱(上海亚明热处理设备公司)等.浓硫酸(98%,天津市化学试剂三厂),铁粉,草酸(分析纯,沈阳市试剂五厂),其余试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

高铁脱硫渣首先经酸浸、离心分离、除杂和结晶等工艺制备出高纯度的硫酸亚铁晶体.由硫酸亚铁和草酸反应,优化工艺条件和参数,继而可生产高纯度的草酸亚铁,这也是生成草酸亚铁的通常方法^[3].

化学反应方程式为:



1.2.1 硫酸亚铁的制备 利用高铁脱硫废渣经硫酸浸取、铁粉还原、除杂、结晶、干燥后可转化为硫酸亚铁.在硫酸质量分数25%,液固比3.0,70℃浸取6 h,浓缩结晶控制pH至1~2,30℃干燥6 h,通过优化工艺条件制备出高纯度的硫酸亚铁晶体^[4].

收稿日期:2010-04-08

作者简介:张莉(1965-),女,湖北武汉人,副教授,硕士.研究方向:水污染控制工程以及清洁生产.

1.2.2 高纯度草酸亚铁的制备 草酸亚铁的合成过程中,首先分别用添加助剂氨水、无水乙醇对质量分数为10%~30%的硫酸亚铁水溶液和草酸水溶液进行预处理,处理后的溶液质量分数为10%~30%,搅拌混合均匀,备用.然后在搅拌条件下将草酸溶液缓慢加入到硫酸亚铁溶液中,控制好加料时间,加料完成后继续保温反应30 min,离心分离、洗涤、烘干(40 ℃).控制反应条件即可得到高纯度的草酸亚铁.通过优化反应剂量、反应温度,干燥条件,得到纯度为99.0%以上粉状草酸亚铁.具体工艺流程如图1所示.

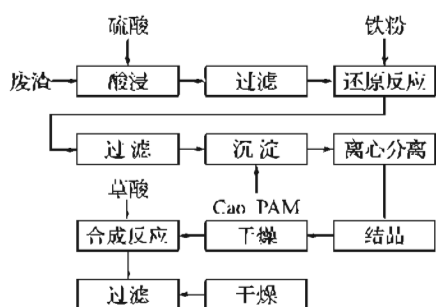


图1 高纯度草酸亚铁制备工艺流程

Fig. 1 Flow process chart for preparation of high-purity ferrous

2 实验结果与分析

2.1 反应剂量对草酸亚铁纯度的影响

实验方案:将14 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用15 mL 水溶解,配置成溶液,然后加一定量的氨水,搅拌混合均匀,备用.将6.5 g 草酸用25 mL 水溶解,然后加入一定量的乙醇,搅拌混合均匀,备用.在搅拌条件下将处理好的草酸溶液往硫酸亚铁溶液中滴加,反应温度为40 ℃,加料完成后继续保温反应30 min,生成淡黄色草酸亚铁结晶,然后将物料过滤,洗涤,在40 ℃下烘干得到粉状草酸亚铁产品.改变添加助剂的量,所得试验结果如表1所示.

表1 反应剂量优化实验结果

Table 1 The result of optimization experiment of reactant oxalate amount

样品号	硫酸亚铁溶液		草酸溶液		草酸亚铁纯度/%
	硫酸亚铁(g): 水(mL)	助剂氨水量(mL)	草酸(g): 水(mL)	助剂乙醚量/mL	
①	14:15	4	6.5:25	40	99.01
②	14:15	5	6.5:25	40	99.05
③	14:15	6	6.5:25	40	99.20
④	14:15	7	6.5:25	40	99.08
⑤	14:15	6	6.5:25	30	99.09
⑥	14:15	6	6.5:25	35	99.14
⑦	14:15	6	6.5:25	45	99.11

从表1可看出③号方案得出的结果为最优化

的.实验中发现,硫酸亚铁水溶液中加入氨水量过多时,所配置的溶液为蓝黑色浓稠状,不利于与草酸溶液的反应.且无水乙醇的加入量也不宜过多,否则制得的草酸亚铁纯度降低.

得出制备草酸亚铁的最优计量比为:硫酸亚铁溶液为:14 g 硫酸亚铁溶于15 mL 水中,用6 mL 氨水预处理.草酸溶液为:6.5 g 草酸溶于25 mL 水中,用40 mL 无水乙醇预处理.

2.2 反应温度对草酸亚铁纯度的影响

固定反应剂量(硫酸亚铁溶液为:14 g 硫酸亚铁溶于15 mL 水中,用6 mL 氨水预处理.草酸溶液为:6.5 g 草酸溶于25 mL 水中,用40 mL 无水乙醇预处理),反应时间为30 min,通过改变反应温度,得出草酸亚铁纯度与温度之间关系如图2.

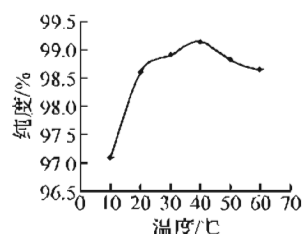


图2 反应温度对草酸亚铁纯度的影响

Fig. 2 Effect of temperature on ferrous oxalate purity

由图2可知:温度较低时产品纯度随温度升高而提高,反应温度为40 ℃时,纯度可达到99%以上,超过40 ℃,产物纯度下降.温度过高时,乙醇挥发速度较大,对反应不利.

从上述结果的分析可以归纳出制备草酸亚铁的适宜条件为:硫酸亚铁溶液为14 g 溶于15 mL 水中,用6 mL 氨水预处理,草酸溶液为6.5 g 草酸溶于25 mL 水中,用40 mL 无水乙醇预处理,在40 ℃条件下可得到99.1%粉状草酸亚铁.

2.3 加料时间对草酸亚铁纯度的影响

草酸溶液的加料时间对草酸亚铁纯度有一定的影响.在分散剂质量分数为10%~30%,硫酸亚铁质量浓度为220 g/L,反应温度为30 ℃条件下,考察了不同的加料时间对草酸亚铁纯度和粒径的影响^[5].

由图3可知:草酸的加料速度也是提高产品纯度的一个有效途径,在30 min 前,随着草酸溶液加料时间的逐渐增加,产品纯度迅速提高,但在30 min后开始逐渐下降.同时在加料实验过程中分散剂的浓度对产品纯度的影响也比较明显.分散剂质量分数在20%时产品纯度最高,但质量分数达到30%时,纯度反而降低,这是因为分散剂浓度过高时所配置的溶液不利于硫酸亚铁和草酸的反应,影响了草酸亚铁晶体的成核速度和生长速度,

因此纯度降低。

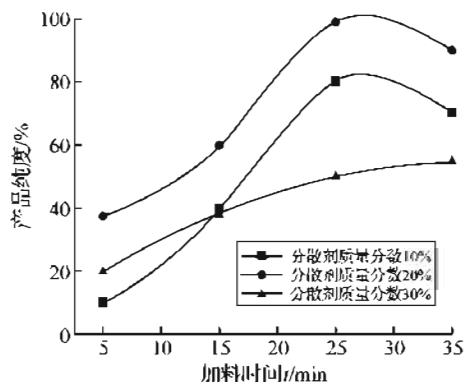


图3 加料时间对草酸亚铁纯度的影响

Fig. 3 Effect of feeding time on ferrous oxalate purity

由以上得出,加料时间控制在25~30 min内,并且分散剂质量分数在20%时,可得到高纯度草酸亚铁晶体。

3 产品粒径的测定

优化工艺条件:固定反应剂量(硫酸亚铁溶液为:14 g 硫酸亚铁溶于15 mL水中,用6 mL氨水预处理,草酸溶液为:6.5 g 草酸溶于25 mL水中,用40 mL无水乙醇预处理),反应温度为40℃,反应时间为30 min条件下,制备出的草酸亚铁产品及粒径分布如图4、5所示。

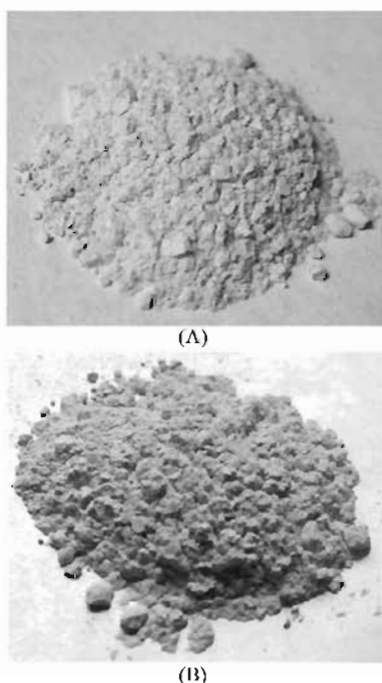


图4 草酸亚铁产品(A)及标样(AR)(B)

Fig. 4 The product ferrous oxalate (A) and standard sample (AR) (B)

通过产品外观及粒度测试结果可知:合成的草酸亚铁产品粒径大小均匀,粒径在0.5~10.0 μm之间,粒度分布窄,平均粒径为5.0 μm。

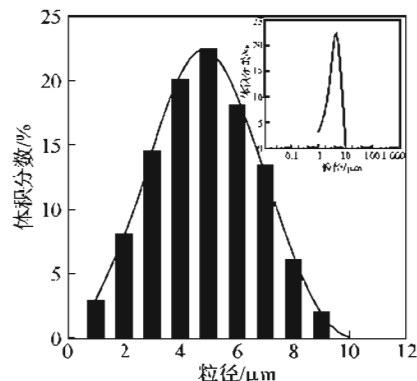


图5 产品粒度分布曲线

Fig. 5 Size distribution curve of product

4 结 语

对高铁脱硫渣采取酸浸、还原反应、离心分离、结晶、合成反应、过滤、干燥等工艺制备出99%以上的高纯度超细草酸亚铁晶体。确定制备草酸亚铁的最佳工艺条件和参数:14 g 硫酸亚铁溶于15 mL水中,用6 mL氨水预处理,6.5 g 草酸溶于25 mL水中,用40 mL无水乙醇预处理,处理后的溶液质量分数为10%~30%,并在40℃、不断搅拌条件下缓慢将草酸溶液加入到硫酸亚铁溶液中,加料时间在25~30 min,继续保温反应30 min,过滤,洗涤,烘干(40℃)。得到纯度为99%以上、平均粒径为5.0 μm的高纯度超细草酸亚铁,产品性能达到或优于企业标准。

参考文献:

- [1] 张健,丛玉伟,王淑华. 铁水脱硫用聚渣剂的研制[J], 山东冶金, 2005, 27(2): 1-2.
- [2] 郭兴忠,李劲明,文光远,等. 攀钢脱硫前后罐渣改性的实验[J], 钢铁钒钛, 2001, 22(4): 1-2.
- [3] Waterman H C, Vivian D L. Direct ring-closure through a nitro group in certain aromatic compounds with the formation of nitrogen heterocycles: a new reaction[J]. J Organ Chemistry, 1949, 14: 289-297.
- [4] 张莉,彭峰莉,毛静,等. 高铁脱硫渣制备高纯度硫酸亚铁及草酸亚铁的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(6): 1-4.
- [5] 彭爱国,贺周初,余长艳,等. 高纯超细草酸亚铁的制备研究[J]. 精细化工中间体, 2008, 38(4): 2.

(下转第70页)

Study on the mechanics parameters of the covering rock in mining with sublevel caving method

CHEN Qing-yun^{1,2}, YANG Cong-bing³, WANG Shui-ping⁴, ZHANG Dian-ji^{1,2}

(1. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Engineering Research Center for Exploitation and Utilization of Phosphorus Resources Ministry of Education, Wuhan 430074, China; 3. Chengchao Iron Ore Mine, Mineral & Company, Ltd. WISCO, Ezhu 436000, China;
4. Jinshandian Iron Ore Mine, Mineral & Company, Ltd. WISCO, Daye 435116, China)

Abstract: Mechanics parameters of the excavation-disturbed strata are the basis and key factor in large-scale rock and soil project design and its stability analysis. Using geological mechanics sorting method (RMR), experience strength criterion (GSI), on-spot supporting plate test and indoor structural face strength test method, etc, this paper determines the mechanics parameters of the covering strata in mining with sublevel caving method. A 3DFLAC computing modality is also established according to the engineering geological and mining technological situation as well as strata mechanics parameters of the west I mining zone in order to verify the reliability of the strata mechanics parameters. The surface deformation pattern acquired from calculation is in accord with the pattern acquired from the surveying result on the surface observation spots as mining activities proceed to the -141.5 m level, and the error is in the allowable scale. Therefore, the strata mechanics parameters determined with the above-mentioned method can be applied in the study of the surface deformation pattern of mining in the east zone of Jinshandian Iron Ore Mine.

Key words: sublevel caving; covering strata; mechanics parameters

本文编辑: 龚晓宁

☆

(上接第 64 页)

Research on preparation of high purity ferrous oxalate from desulphurization slag with high iron

ZHANG Li¹, DING Yao², DIAO Jie¹, PENG Feng-li¹

(1. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Using desulfurization slag with high iron as raw material, ferrous oxalate with purity has been made over 99% by acid leaching, reduction reaction, centrifugal separation, purifying, crystallizing, synthesis reaction, filtration and drying. The effects of the dose, temperature and feeding time on the purity of ferrous oxalate were studied, and the regularity of these affecting factors was discussed. The results showed that appropriate leaching conditions are as follows: 14 g ferrous sulfate dissolved in 15 mL water, with 6 mL ammonia pre-treatment, 6.5 g oxalic acid dissolved in 25 mL water with 40 mL ethanol pretreatment. And then under 40 °C and feeding time 25 - 30 min, we got ferrous oxalate powder with purity of 99.1 %, and average particle size of 5.0 μm.

Key words: high-iron desulfurization slag; ferrous sulfate; ferrous oxalate; the particle size

本文编辑: 龚晓宁