

由含铁废渣制备脱硫剂的研究

徐启明¹, 石国芳², 陈启明¹, 郝志谋¹, 陈金芳^{1*}

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 荆州职业技术学院, 湖北 荆州 434001)

摘要:以工业上的一种含铁废渣和七水硫酸亚铁和碳酸钙粉末为原料, 经氧化反应得到一种混合产物为含水合氧化铁, 该产品可作为脱硫剂使用。实验结果表明: 当七水硫酸亚铁: 碳酸钙粉末: 含铁废渣—1.6: 1: 1(质量比)时, 制备的脱硫剂脱硫效果最好; 每克脱硫剂可全部吸收 0.0649g 五水硫化钠中的硫元素。此脱硫剂具有制备工艺简单, 成本低的特点, 符合循环经济和绿色化工的要求, 具有一定的经济效益和社会效益。

关键词:脱硫剂; 含铁废渣; 七水硫酸亚铁; 碳酸钙; 脱硫能力检验

中图分类号: TQ0655

文献标识码: A

0 引言

钛白粉生产过程中副产的硫酸亚铁的治理, 一直是该行业十分困惑的问题^[1], 众多研究者从事这方面的研究工作。由于含铁废渣中铁的回收难度大, 综合利用的价值不大, 而丢弃和堆放会造成对环境的污染。另外 H_2S 是一种有毒的恶臭气体, 在湿热条件下会严重腐蚀设备和管道, 缩短设备使用寿命, 甚至有可能造成重大事故。利用含铁废渣与来源广泛的七水硫酸亚铁和碳酸钙反应制备含活性氧化铁的混合物, 该产品具有一定的脱硫效果, 可用于城市煤气、化肥厂半水煤气、油田气、液化气、沼气等气体中硫化氢的脱除。本实验研究了由工业废品制备脱硫剂的工艺和最佳配比, 一方面并通过综合利用提高工厂的经济效益, 另一方面可以较好地解决环境污染的问题(H_2S 脱除问题), 符合循环经济和绿色化工的要求, 具有一定的经济效益和社会效益。

1 实验部分

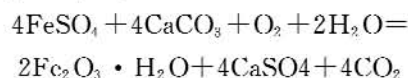
1.1 实验原料

药品: 含铁废渣(工业级); 七水硫酸亚铁(工业级); 碳酸钙(工业级); 可溶性淀粉(分析纯), 天津市福晨化学试剂厂生产; 碘化钾(分析纯), 天津市福晨化学试剂厂生产; 碘单质(分析纯); 九水硫化钠(分析纯), 天津市化学试剂公司生产; 五水硫

代硫酸钠(分析纯), 天津市福晨化学试剂厂生产。

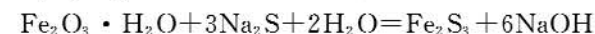
1.2 反应原理

实验原料中的铁是以硫酸亚铁形式存在, 显弱酸性, 用碱性碳酸钙将硫酸亚铁氧化成氧化铁。该过程总的反应为:



产物中具有脱硫效果的有效成分是 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

脱硫性的检验用单位质量脱硫剂吸收硫化钠的量来衡量, 脱硫性检验总反应为^[2]:



1.3 实验方法

将含铁废渣, 七水硫酸亚铁和碳酸钙三种原料研细混合, 加入适量自来水, 搅拌均匀, 待反应完全后让其自然风干, 即得到氧化铁脱硫剂。

取一定量的脱硫剂, 加入过量硫化钠溶液, 搅拌均匀, 放置一段时间, 取上层清液, 加入碘标准溶液, 1 mL HCl(浓盐酸和水体积比为 1:1 稀释)溶液, 混合并放置 10 min^[3], 用硫代硫酸钠溶液滴定混合液至淡黄色, 加入淀粉溶液, 继续滴定至溶液变成无色。并作空白实验计算脱硫效果。

1.3.1 脱硫剂的制备 在 11℃ 烘箱中将含铁废渣和七水硫酸亚铁脱水至恒重(温度太高七水硫酸亚铁会失去结晶水^[4]), 并与碳酸钙发生反应。通过改变各组分比例找出最佳投料比。首先固定

碳酸钙和含铁废渣的用量质量比为 1 : 1,通过改变七水硫酸亚铁的用量制备产品,投料比如表 1 所示;然后固定七水硫酸亚铁和含铁废渣的用量质量比为 1 : 1,改变碳酸钙的用量制备产品,投料比如表 2 所示.制备过程中将原料研细搅匀,加入适量自来水,放置 24 h 并自然风干.

表 1 改变七水硫酸亚铁用量的投料比表
Table 1 Molar ratio table when changing the amount of ferrous sulfate

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
七水硫酸亚铁/g	1.003 2	2.001 3	3.001 4	4.001 5	5.000 6	6.009 7	6.994 8	8.003 7	8.997 6	10.003 8
碳酸钙/g	5.018 2	5.008 1	5.003 2	5.005 0	5.002 7	4.999 0	5.005 2	5.003 3	4.998 3	5.001 0
废渣/g	4.999 9	5.019 9	5.008 9	5.002 0	5.009 4	5.007 9	4.997 4	5.007 2	5.000 8	4.999 2
质量比	0.2:1:1	0.4:1:1	0.6:1:1	0.8:1:1	1:1:1	1.2:1:1	1.4:1:1	1.6:1:1	1.8:1:1	2:1:1

表 2 改变碳酸钙用量的投料比表
Table 2 Molar ratio table when changing the amount of Calcium carbonate

	11	12	13	14	15
七水硫酸亚铁/g	5.007 1	5.015 0	5.005 5	4.997 0	5.003 8
碳酸钙/g	1.006 2	1.999 8	3.003 1	4.003 8	4.999 8
废渣/g	5.001 8	5.002 8	5.008 4	5.005 5	5.003 1
质量比	1:0.2:1	1:0.4:1	1:0.6:1	1:0.8:1	1:1:1

表 3 废渣与碳酸钙的投料比表
Table 3 Molar ratio between Ferri waste residue and Calcium carbonate

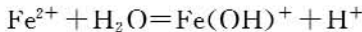
	17	18	19	20	21	22
废渣/g	5.000 1	5.004 3	5.005 6	5.007 6	5.000 6	5.004 7
碳酸钙/g	0.901 6	0.803 6	1.006 7	1.250 5	1.503 9	1.754 8
质量比	50:9	25:4	5:1	4:1	10:3	50:17.5

1.3.2 脱硫性能的检验 取 1 g 左右的脱硫剂,加入 25 mL 硫化钠溶液(过量),搅拌均匀,放置 24 h (已基本反应完全),取上层清液 5 mL,加入碘标准溶液混合,放置 10 min,用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色,加入淀粉溶液,继续滴定至溶液变为无色.在相同条件下作未加入脱硫剂的空白实验.其差值作为脱硫剂脱硫效果的衡量标准.每组试验重复三次取均值.

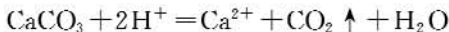
2 结果与讨论

2.1 脱硫机理的探讨

硫酸亚铁易溶于水,其溶液显酸性.制备工艺过程中加入适量的自来水的作用就是使硫酸亚铁部分溶解,使整个反应体系显酸性.



在酸性环境中加入碱性碳酸钙,碳酸钙分解放出二氧化碳气体.



由于硫酸亚铁具有还原性,因 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} < \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$,故在潮湿的空气中,硫酸亚铁能迅速氧化,使表面蒙上一层棕黄的碱式硫酸铁.



碱式硫酸铁与碳酸钙混合,形成硫酸钙和氧化铁.在干燥的过程中带一个结晶水形成具有脱

硫性的活性氧化铁.

2.2 不同投料比对脱硫效果的影响

当固定碳酸钙和含铁废渣的质量比为 1 : 1 时,改变七水硫酸亚铁的用量比例,制备的不同脱硫剂,根据 1.3.2 节对其进行脱硫效果评价,脱硫效果如图 1 所示.

图 1 七水硫酸亚铁的用量对脱硫效果的影响

Fig. 1 The effect of desulfurization changing with the amount of seven water ferrous sulfate

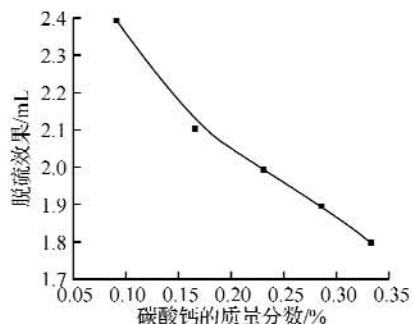
由图 1 可知,随着七水硫酸亚铁用量的增加,脱硫剂的脱硫效果呈先上升后下降的趋势.其中,8 号样品的脱硫效果最好.经计算 1 g 8 号样品的脱硫剂可吸收 2.70 mL 由九水硫化钠配制的溶液,相当于吸收了 0.064 9 g 五水硫化钠中的全部硫元素.

当固定七水硫酸亚铁和含铁废渣的质量比为 1 : 1,改变碳酸钙的用量比例,制备不同的脱硫剂,其脱硫效果随碳酸钙用量的变化如图 2 所示.

图 2 碳酸钙的用量对脱硫效果的影响

Figure 2 The effect on desulfurization changing with the amount of calcium carbonate seven water ferrous sulfate

由图 2 可知,随着碳酸钙用量的不断增加,其脱硫效果呈下降趋势.因为此脱硫剂为混合物,主



要有效成分是活性氧化铁,但还含有硫酸钙和原料本身存在的杂质.增加碳酸钙的用量会减小脱硫剂中有效元素铁的比例,所以脱硫效果不断下降.

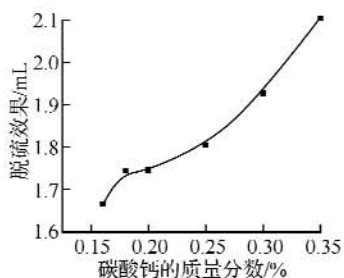


图 3 无七水硫酸亚铁时碳酸钙的用量对脱硫效果的影响

Figure 3 The effect on desulfurization changing with the amount of calcium carbonate when without seven water ferrous sulfate

由图 3 可知,在一定的范围内,随着碳酸钙用量的不断增加,其脱硫效果呈上升趋势.刚开始时,脱硫剂的有效成分较少,碳酸钙用量增加,通过化学反应,使得脱硫剂的有效成分增加,因此脱

硫效果不断增加.

比较图 1、图 2 和图 3 可知,只有废渣或者七水硫酸亚铁与碳酸钙反应时,也能生成氧化铁脱硫剂,但是脱硫效果比不上两者同时存在的情况.

而只用废渣与碳酸钙反应得到的产品脱硫效果不如同时使用的情况.因此将含铁废渣和七水硫酸亚铁一起与碳酸钙反应制备脱硫剂具有较好的复配效应,且当七水硫酸亚铁用量:碳酸钙粉末用量:废渣用量=1.6:1:1(质量比)时,产品呈红褐色,硬度大,脱硫效果最好,能够广泛用于工业生产中的脱硫过程.

3 结 语

以工业上的含铁废渣与来源广泛的七水硫酸亚铁和碳酸钙为原料制备的工业脱硫剂,其最佳脱硫效果的投料比为七水硫酸亚铁用量:碳酸钙粉末用量:废渣用量=1.6:1:1(质量比),最佳脱硫效果为 1 g 样品的脱硫剂可吸收 0.064 9 g 五水硫化钠中的全部硫元素.

此工艺具有制备简单,能耗和生产成本低的特点,充分利用了资源,较好地解决了含铁废渣和七水硫酸亚铁的回收利用问题,是一种值得推广应用的脱硫剂的生产工艺.

参考文献:

- [1] 罗武生,喻胜飞.钛白粉生产过程中废酸和酸性废水的治理[J].现代涂料与涂装,2006,9(2):48-49,52.
- [2] 贾建勇,张旭孝,郝继锋,等.新型煤气脱硫剂的脱硫效果研究[J].河南冶金,2006,14(2):7.
- [3] 陶晓红,唐莉,李军.碘量法滴定硫化物的研究[J].油气田环境保护,2006,16(2):37-38.
- [4] 熊杰明,王焱,吴新民,等.七水硫酸亚铁的热分解动力学研究[J].北京石油化工学院学报,2007,15(4):15.

(下转第 49 页)

参考文献:

- [1] David S K. Pro/ENGINEER 机械设计基础与实例教程[M]. 北京:清华大学出版社,2008.
- [2] 陈定方. 虚拟设计[M]. 北京:机械工业出版社,2007.
- [3] 朱丽红,华斌. 基于 VRML 和 Java 技术的虚拟三维查询系统[J]. 计算机工程,2005,31(6):173-175.
- [4] 刘浩,戴居丰,杨磊,等. 虚拟现实技术及其应用研究[J]. 微计算机信息,2005,21(6):149-151.
- [5] 赛博科技工作室. VRML 与 Java 编程技术[M]. 北京:人民邮电出版社,1990.
- [6] 王仕仙,徐建生,卢霞. 基于 ANSYS 的滑动摩擦热结构耦合分析[J]. 武汉工程大学学报,2009,31(5):67-71.
- [7] 夏新念. 偏斜圆盘定轴转动时的动力学建模方法探讨[J]. 武汉工程大学学报,2009,31(1):76-78.
- [8] 秦襄培. MATLAB 图像处理与界面编程宝典[M]. 北京:电子工业出版社,2009.

The simulation of the belt machinery trial mechanism

XU Jian-sheng, WANG Xin, QIN Xiang-pei, WANG Shi-xian, ZHANG Hao

(School of Mechanical Electrical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The feature of VRML is introduced in this paper and the method and principle of creating static and dynamic virtual model using CAD software and VRML is researched. The key technology of realizing movement simulation of elasticity gliding and skidding is emphasized, on the basis, the operational process of the PDJ-4 belt machinery trial mechanism.

Key words: VRML; belt machinery trial mechanism; simulation

本文编辑:陈晓革



(上接第8页)

Preparation of desulfurizer from iron slag

Xu Qi-ming¹, SHI Guo-fang², Chen Qi-ming¹, Hao Zhi-mou¹, Chen Jin-fang¹

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Hubei Key Lab of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Key Laboratory of Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China; 2. Jingzhou Institute of Technology, Jingzhou 434001, China)

Abstract: With an Industrial iron waste residue, seven water ferrous sulfate and calcium carbonate powder as raw material, after the oxidation reaction, we can gain a mixture. This product can be used as a desulfurization agent. The experimental results show that when the ratio of seven water ferrous sulfate amount; Calcium carbonate powder amount; Ferri waste residue amount = 1.6 : 1 : 1 (mass ratio), desulphurization effect of the obtained product is the best. Each gram of this kind of desulfurizer can completely absorb the sulfur element, which is included by 0.064 9 g five water sodium sulfide. This desulfurizer can be easily prepared with low cost, in line with the circular economy and green chemical requirements, which have certain economic and social benefits.

Key words: desulfurizer; iron slag; seven water ferrous sulfate; calcium carbonate; test of the desulfurization

本文编辑:张 瑞