

硫酸亚铁还原热分解过程的研究

杨颜宇¹, 陈葵^{1*}, 朱家文¹, 张玉荣², 周晓葵², 文军²

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237; 2. 四川龙蟒钛业股份有限公司, 四川 绵竹 618200)

摘要:以炉气中SO₂浓度及硫酸亚铁的脱硫率为指标,探究了不同硫酸亚铁水合物、煤炭种类、C/S值(物料中C与S的摩尔比)和温度对热裂解过程的影响。结果表明,硫酸亚铁水合物先脱水再分解,其脱水产生水蒸气汇入生成炉气中,冲淡炉气中SO₂的浓度。当反应温度为800℃、C/S为1时,FeSO₄·H₂O分解产生的炉气里SO₂质量分数可达11.12%,其脱硫率大于99%,煅烧后固相物铁质量分数大于60%,能够满足作为制备硫酸合格原料气和炼铁厂合格铁精粉原料的要求。

关键词:硫酸亚铁;还原剂;分解还原;高硫煤;热裂解

中图分类号:X751

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)06-0145-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.06.030

Influence of coal on thermal decomposition process of ferrous sulfate

YANG Yan-yu¹, CHEN Kui^{1*}, ZHU Jia-wen¹, ZHANG Yu-rong², ZHOU Xiao-kui², WEN Jun²

(1. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Sichuan Lomon Titanium Industry Corp., Ltd., Mianzhu 618200, China)

Abstract: Thermal cracking process of ferrous sulfate with coal as a reducing agent is investigated. The effects of ferrous sulfate hydrate, coal type, C/S molar ratio and reaction temperature on the concentration of SO₂ in furnace gas, and the desulfurization rate of ferrous sulfate are studied. The results demonstrate that ferrous sulfate hydrate is dehydrated at first and decomposes then, while water vapor generated from the dehydration dilutes the concentration of SO₂ in the furnace gas. SO₂ concentration in furnace gas can exceed 11.12%, the desulfurization rate of ferrous sulfate can exceed 99%, and iron content in solid phase after calcination can be more than 60% when the reaction temperature is at 800℃ and C/S molar ratio is 1. This technology can provide qualified feedstock for sulfuric acid production and qualified iron concentrate for iron and steel smelting.

Key words: ferrous sulfate; reducing agent; decomposition and reduction; high sulfur coal; thermal cracking

受限于我国钒钛磁铁矿伴生氧化物多、品味低、难分选、钙镁含量高的特点,目前国内钛白粉生产企业基本都采用硫酸法工艺生产钛白粉,一般生产1t钛白粉会副产2.5~4.0t七水硫酸亚铁^[1-3],副产硫酸亚铁可用作净水剂、肥料、饲料添加剂和建材等。但是,由于钛白副产的硫酸亚铁远超过目前这些产品的需用量,因此,绝大部分副产硫酸亚铁只能采用中和后堆放的方式处理,不仅造成资源的浪费,而且占用大量的土地资源^[4-6]。

硫酸亚铁是一种重要的硫铁资源,将硫酸亚铁返回硫酸生产系统生产硫酸和铁精粉是理想的资源循环利用方式^[7-8]。利用硫酸亚铁制硫酸通常有掺烧和专烧2种基本模式^[9-10]。国内以掺烧为主,一般是使用大量一水硫酸亚铁搭配七水硫酸亚铁与硫磺或是硫精矿进行掺烧。与专烧工艺相比,掺烧工艺造成硫酸规模膨胀,生产成本和投资较高。

煤裂解硫酸亚铁制硫酸技术能避免以上缺点,在消耗相同质量硫酸亚铁的情况下,比掺烧工艺的制酸规模缩小近3倍。由于与其他制硫酸原料如硫铁矿、硫磺相比,硫酸亚铁中硫元素质量分数相对低,导致分解产生的炉气中SO₂浓度受到限制,无法满足后续SO₂氧化及吸收制酸的工艺要求;煤裂解硫酸亚铁产生炉气中二氧化硫的浓度能否为后序制酸系统提供合格的原料气以及分解后的固相物能否为炼铁厂提供合格的铁精粉,是开发煤裂解硫酸亚铁制备硫酸技术的关键。国外以煤加硫酸亚铁混合后,通入预热空气助燃,同时严格控制炉内气氛,所得炉气可以满足制酸要求,但该技术核心被严格保密。笔者以煤热裂解硫酸亚铁的炉气中SO₂浓度及硫酸亚铁的脱硫率为指标,探究不同硫酸亚铁水合物、煤炭种类、碳硫摩尔比值、反应温度对炉气中二氧化硫及固相物中铁含量等的影响。

收稿日期:2019-08-18;修回日期:2020-04-11

基金项目:上海市科委资助项目(18595800900)

作者简介:杨颜宇(1995-),女,硕士研究生,研究方向为固体废物循环利用,454600324@qq.com;陈葵(1965-),女,博士,副教授,研究方向为传质与分离工程,通讯联系人,chenkui@ecust.edu.cn。

1 材料与方法

1.1 实验材料

工业钛白粉生产中副产的硫酸亚铁中杂质多,难以控制单一变量,采用分析纯硫酸亚铁进行基础热分解实验,选取硫酸亚铁常见的 3 种水合物形式,即 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 采用分析纯 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分别在 135、105℃ 真空烘箱中烘制 5 h 得到。用化学分析法测得 Fe^{2+} 质量分数,经折合计算得到 3 种硫酸亚铁水合物的结晶水含量如表 1 所示,其 X 射线衍射图谱如图 1 所示^[7-8]。

表 1 实验原料硫酸亚铁水合物的结晶水含量

原料名称	$w(\text{Fe}^{2+})/\%$	折合成结晶水的分子数
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20.20	6.96
$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25.41	3.80
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	32.19	1.22

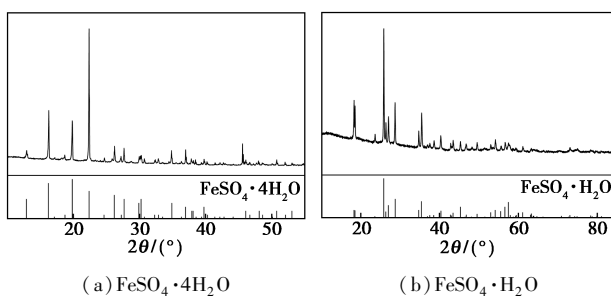


图 1 原料 $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 X 射线衍射图

还原剂煤炭在褐煤、烟煤、无烟煤、高硫煤中各选取 1~2 种,有澳洲褐煤、德宏粗煤(烟煤)、洗煤(烟煤)、无烟煤、高硫煤、纯炭粉,其基础分析数据如表 2 所示。其中高硫煤中硫元素的质量分数较高,会有利于提高炉气中 SO_2 的浓度。

表 2 还原剂煤炭的分析数据

煤炭种类	$w(\text{干基水})/\%$ (Mad)/%	$w(\text{挥发份})/\%$ (Vad)/%	$w(\text{干燥基灰分})/\%$ (Vad)/%	$w(\text{固定碳})/\%$	热值/ ($\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$w(\text{全硫})/\%$
澳洲褐煤	3.32	28.96	8.90	58.82	5829	0.49
德宏粗煤	2.60	30.30	7.59	60.85	6666	0.57
洗煤	2.75	27.38	14.67	55.20	6387	0.71
无烟煤	1.79	8.18	8.93	81.10	7123	0.55
高硫煤	0.74	20.69	40.22	38.32	3835	5.38

1.2 实验方法

实验设备为郑州科佳电炉有限公司生产的 KJ-

1200XG 旋转气氛管式炉,炉管长度为 1.5 m,炉管内径为 80 mm,控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

分别将原料硫酸亚铁水合物与煤炭磨细,过 100 目标准分样筛;然后,将还原剂煤炭与硫酸亚铁水合物分别按不同 C/S 摩尔比混匀。连接好实验装置,将气氛管式炉温度升高到指定温度,通入 60 mL/min N_2 吹扫石英炉管,直至检测炉管气体出口中无 O_2 ;称取 2.0 g 一定 C/S 摩尔比的混合物料放入气氛管式炉中,在不同的温度下煅烧,实验过程中保持 N_2 的流速稳定,直至炉子出口处气体中无 SO_2 气体后,停止实验。实验流程如图 2 所示^[11-12]。

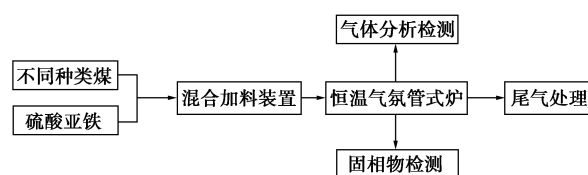


图 2 不同种类煤还原分解硫酸亚铁实验流程

1.3 实验分析

利用青岛崂应环境科技有限公司生产的 3012H 型自动烟尘气测试仪测试尾气中各气体体积分数;利用德阳科瑞仪器设备厂生产的 COREY-320 高频红外碳硫分析仪测定固体炉渣的总 S 质量分数; SO_3 采用重量法进行检测;Fe 质量分数采用重铬酸钾滴定法进行检测。

2 结果与讨论

2.1 还原剂对 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热裂解过程的影响

在硫酸亚铁热裂解反应中,煤炭不仅是还原剂,还是反应的供热者,所以煤炭的选择至关重要。煤炭的热值与其灰分质量分数成反比,热值越高,灰分质量分数越低,对炉渣固相物中 Fe 质量分数的影响也越小,便于炉渣的回收利用。实验所用的硫酸亚铁水合物选用 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,因为其结晶水含量少、性质稳定,理论上更有利于获得较高 SO_2 浓度的炉气^[13-14]。

对实验所用的澳洲褐煤、德宏粗煤(烟煤)、洗煤(烟煤)、无烟煤、高硫煤、纯炭粉分别过 100 目筛筛分,将筛分好的煤炭分别与 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按 C/S 摩尔比为 1 进行均匀混合,送入温度恒定为 800℃ 的氮气气氛管式炉中煅烧。

2.1.1 还原剂对 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热裂解炉气中 SO_2 质量分数与固相炉渣组成的影响

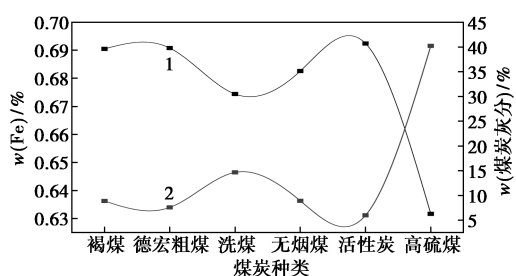
不同还原剂对 SO_2 质量分数的影响如表 3 所示。由表 3 可知,在 C/S 摩尔比一定的情况下,德

宏粗煤、洗煤和活性炭分解硫酸亚铁产生的炉气中 SO_2 质量分数相差不大,都在 10% 左右。烟煤分解硫酸亚铁产生的炉气中 SO_2 质量分数为 10.02%, 烟煤热值高、灰分低,不会对分解后的固相物中的铁的质量分数产生影响;褐煤分解硫酸亚铁产生的炉气中 SO_2 质量分数为 9.74%, 褐煤的反应活性虽然高,但其挥发份也最高,过高的挥发份对环境产生污染,且一部分 C 元素在前期溢出,导致其分解产生的炉气中 SO_2 质量分数略低于由烟煤为还原剂的热分解过程;无烟煤分解硫酸亚铁产生的炉气中的 SO_2 质量分数相对最低,为 9.06%,这是因为无烟煤的煤化程度高、煤质地坚硬,反应活性较其他煤炭低;高硫煤分解硫酸亚铁产生的 SO_2 质量分数相对最高,为 11.50%,这是由于高硫煤中所含硫元素高,有助于提高炉气中 SO_2 的质量分数,但高硫煤热值低、灰分高,对固相物铁质量分数有不利的影响。

表 3 不同还原剂分解硫酸亚铁产生 SO_2 质量分数

煤炭种类	褐煤	德宏粗煤	洗煤	无烟煤	活性炭	高硫煤
SO_2 质量分数/%	9.75	9.86	9.99	9.07	9.92	11.50

不同还原剂对固相物 Fe 质量分数的影响如图 3 所示。由图 3 可知,煤炭灰分质量分数越高,其固相物中 Fe 元素质量分数越低,高硫煤中的 S 元素虽然对炉气中 SO_2 质量分数提高有帮助,但由于其灰分质量分数太高,如果以高硫煤燃烧供热分解硫酸亚铁,会导致其固相物中 Fe 质量分数低,无法作为炼铁的原料加以利用。



1—Fe; 2—煤炭灰分

图 3 不同还原剂对固相物 Fe 质量分数的影响

煤炭活性是煤和焦炭对二氧化碳的化学反应性能,也就是在一定的高温条件下煤炭对二氧化碳的还原能力,是表征煤炭化学稳定性及其表面积指标之一。不同煤炭还原剂对硫酸亚铁热裂解反应的脱硫率的影响如表 4 所示。由表 4 中可以看出,褐煤和活性炭的活性较烟煤和无烟煤高,分解硫酸亚铁的脱硫率高达 99.9%;高硫煤分解硫酸亚铁的脱硫率略低,为 98.49%,因为在无氧条件下,煤炭中

一些含硫化合物无法被氧化,会残留于固相物当中。

表 4 不同还原剂分解硫酸亚铁脱硫率

煤炭种类	褐煤	德宏粗煤	洗煤	无烟煤	活性炭	高硫煤
脱硫率/%	99.92	99.53	99.46	99.30	99.90	98.49

2.1.2 对 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热裂解炉气中 SO_3 与 SO_2 质量比的影响

不同种类还原剂对硫酸亚铁分解产生的 SO_3 与 SO_2 质量比值的影响如表 5 所示。由表 5 中可以看出,产生 SO_3 质量分数最低的为高硫煤,其与 SO_2 的质量分数的比低至 0.012 5。高硫煤中含有的 S 也是一种还原剂,不仅起到补充原料中 S 元素质量分数,提高炉气中 SO_2 质量分数的作用,同时在热裂解过程中抑制了 SO_3 的产生。其他几种煤炭还原剂裂解硫酸亚铁的炉气中 SO_3 与 SO_2 的质量比都在 0.018 5~0.028 5 之间,总体来说,煤炭的活性与品质对裂解炉气中 SO_3 质量分数的影响不大。

表 5 不同还原剂分解硫酸亚铁对 SO_3 与 SO_2 比值的影响

煤炭种类	褐煤	德宏粗煤	洗煤
$m(\text{SO}_3)/m(\text{SO}_2)$	0.0253	0.0285	0.0185
煤炭种类	无烟煤	活性炭	高硫煤
$m(\text{SO}_3)/m(\text{SO}_2)$	0.0247	0.0242	0.0125

综上所述,选取洗煤作为还原剂进行硫酸亚铁的热裂解。

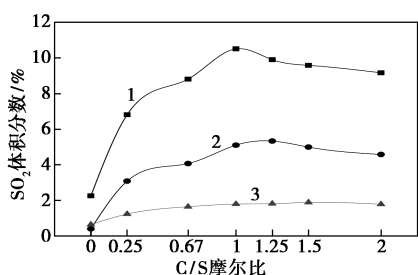
2.2 原料的 C/S 摩尔比对还原分解硫酸亚铁的影响

在硫酸亚铁的热分解反应中,煤炭的用量有一个优化值,煤炭的用量过低,一方面会导致炉气中 SO_2 浓度低;另一方面还会产生一部分 SO_3 ,对工业设备产生腐蚀,影响后续硫酸工艺的正常生产。煤的用量过多,会在反应时生成大量 CO,造成安全隐患和能源的浪费。本实验中通过改变还原剂洗煤的用量来调节反应炉气的气氛,选取了 C/S 值为 0(原料硫酸亚铁单独煅烧)、0.25、0.67、1、1.25、1.5、2 的煤炭与硫酸亚铁摩尔配比,放入充满氮气的 800℃ 气氛恒温管式炉中煅烧,考察还原剂用量对炉气中 SO_2 质量分数、 SO_3 质量分数的影响,分析计算硫酸亚铁的脱硫率及固相物中 Fe 质量分数^[15-24]。

2.2.1 C/S 摩尔比对炉气 SO_2 体积分数的影响

C/S 摩尔比对 SO_2 体积分数的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,当硫酸亚铁水合物单独煅烧时,原料中的 S 元素大多数以 SO_3 的形式溢出,炉气中 SO_2 体积分数较低;当硫酸亚铁与煤炭混合煅烧

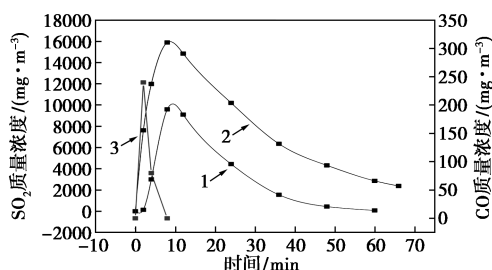
分解时,炉气中 SO_2 体积分数迅速升高。实验发现,炉气中 SO_2 体积分数与硫酸亚铁的结合水数量有关,结合水越多,其分解时产生的水蒸气越多,水蒸气汇入炉气,使其 SO_2 体积分数下降。还原剂的量不够时,反应气氛为弱还原气氛,没有足够的还原剂与原料中氧元素结合,硫酸根便会分解生成 SO_3 。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与还原剂混合分解,C/S 摩尔比在 0.25~1.5 时,产生 SO_2 体积分数随 C/S 摩尔比的增长而增长;C/S 摩尔比为 1.5~2 时, SO_2 体积分数随 C/S 摩尔比的增加而减少。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分解,在 C/S 摩尔比为 1.5 时产生的炉气 SO_2 体积分数最高;同理, $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的分解,在 C/S 摩尔比为 1.25 时,分解产生的炉气 SO_2 体积分数最高; $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分解,在 C/S 摩尔比为 1 时,分解产生的 SO_2 质量分数最高。



1— $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2— $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 3— $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

图 4 C/S 摩尔比对 SO_2 浓度的影响

800℃ 下,还原剂分解 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 所产生的炉气中 SO_2 质量浓度、CO 质量浓度随时间的变化规律如图 5 所示。在裂解过程中,CO 的溢出早于 SO_2 ,且在反应后 8 min 内 CO 的质量浓度先升至最高点后降为 0,而此时 SO_2 质量浓度达到最大。



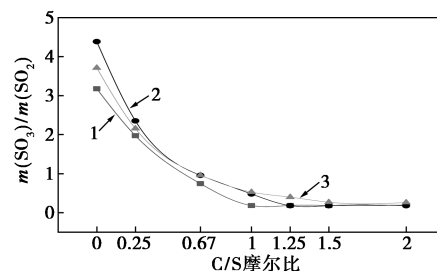
1—硫酸亚铁单独煅烧 SO_2 质量浓度; 2—与煤炭混合 SO_2 质量浓度; 3—CO 质量浓度

图 5 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解产生 SO_2 与 CO 质量浓度随时间的关系

2.2.2 C/S 摩尔比对炉气中 SO_3 与 SO_2 质量比的影响

C/S 摩尔比对 SO_3 与 SO_2 质量比的影响如图 6

所示。反应生成的炉气中含有大量的水蒸气, SO_3 会与炉气中的水蒸气结合形成硫酸酸雾,硫酸酸雾不仅会造成工业设备的腐蚀,还会引起后序制酸工艺中 V_2O_5 催化剂中毒,因此 SO_3 在炉气净化工艺中需要被全部洗掉,若生成的 SO_3 含量多,会造成大量 S 元素的损失。



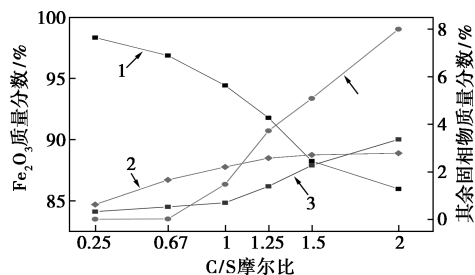
1— $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2— $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 3— $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

图 6 C/S 摩尔比对 SO_3 与 SO_2 质量比的影响

由图 6 中可以看出,C/S 摩尔比在 0~1.5 之间时, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分解产生的 SO_3 的质量浓度随着 C/S 摩尔比的增加而减少,在 C/S 摩尔比 1.5 时,其值趋近于 0;继续增大 C/S 摩尔比至 2,期间 SO_3 的质量浓度无变化; $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解所需的 C 质量更少, $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分解时,在 C/S 摩尔比大于等于 1.25, SO_3 的质量浓度趋近于 0。 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解时,C/S 摩尔比大于等于 1 时, SO_3 的质量浓度趋近于 0。由此可见,当还原剂的量达到其分解所需最小量时, SO_3 的质量浓度会趋近于 0。

2.2.3 C/S 摩尔比对硫酸亚铁脱硫率与固相炉渣中物质含量的影响

温度 800℃ 下,C/S 摩尔比对 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 煅烧后固相物中各元素质量分数及元素赋存形式的影响如图 7 所示。由图 7 中可以看出,随着 C/S 摩尔比的升高,固相物中灰分质量分数上升。由图 10 固相物能谱图可知,热裂解反应的还原剂量增加,硫元素

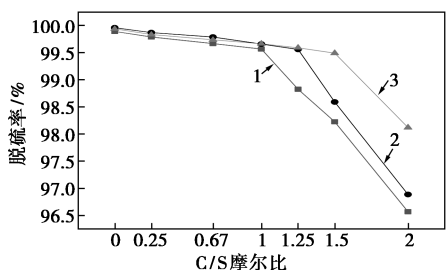


1— Fe_2O_3 质量分数; 2—煤炭灰分质量分数; 3—FeS 质量分数; 4—剩余 C 质量分数

图 7 C/S 摩尔比对固相物中各物质质量分数的影响

会更多的以硫化亚铁的形式固化下来,固相物中灰分质量分数增加,从而导致固相物中 Fe 元素质量分数逐渐下降。

C/S 摩尔比对脱硫率的影响如图 8 所示。由图 8 中可以看出,硫酸亚铁分解时,若还原剂量不够,其脱硫率随着还原剂的增加而缓慢下降;但当还原剂过量时,脱硫率随 C/S 摩尔比的增加而迅速减少。原因是在氮气气氛下,当硫酸亚铁分解消耗掉一部分 C 以后,反应剩余的 C 不会发生反应溢出,而是存在于固相物中,使反应一直处于强还原气氛中,这种气氛促进了 S 元素与煤灰中的 Ca 元素以及分解后固相物中 Fe 元素的结合,形成 FeS 和 CaS,验证结果如图 9、图 10 所示。由图 9、图 10 中可以



1— $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2— $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 3— $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

图 8 C/S 摩尔比对硫酸亚铁脱硫率的影响

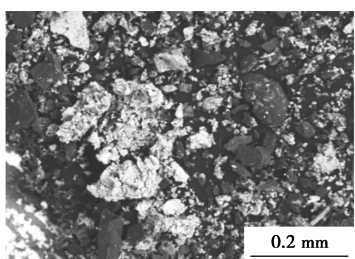


图 9 煅烧后固相物 SEM 图

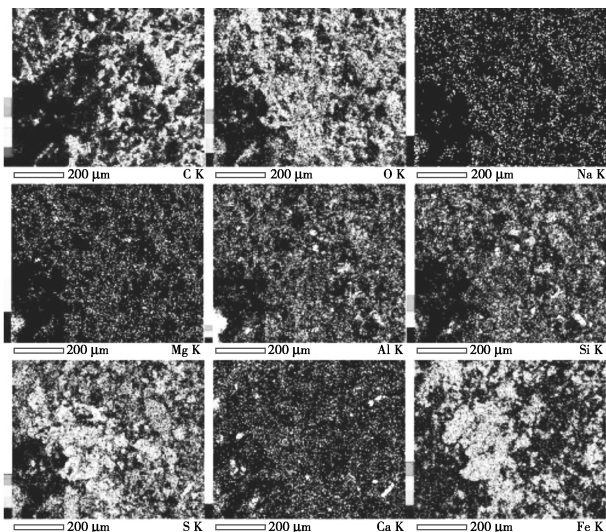


图 10 煅烧后固相物 EDS 图

看出, S 元素的分布点大部分与 Fe 元素布点重合,少量分布点与 Ca 元素重合,实验结论得到验证。

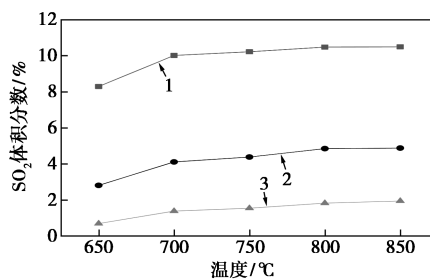
随着硫酸亚铁水合物结晶水的增加,保持高的脱硫率所需要的 C 也增加,即 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分解所需要的最少还原剂量多于 $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。其原因是硫酸亚铁分解前期,其结晶水脱出,与煤炭中的 C 和挥发分发生水煤气反应,生成 CO,造成一部分还原剂的损失。

2.3 温度对煤炭还原分解硫酸亚铁的影响

实验选取不同的硫酸亚铁水合物,按 C/S 摩尔比为 1 的物料配比,分别将原料放入 650、700、750、800、850℃管式炉中煅烧,测定炉气中 SO_2 体积分数、 SO_3 体积分数,分析温度对硫酸亚铁脱硫率、固相物 Fe 质量分数的影响。

2.3.1 温度对炉气中 SO_2 体积分数的影响

温度对炉气中 SO_2 体积分数的影响如图 11 所示。由图 11 中可以看出,随着温度的升高, SO_2 体积分数增加,这是由于硫酸亚铁的分解是吸热反应,温度升高能使反应完全以及提高反应速率。温度从 650 上升到 700℃时, SO_2 的体积分数增加较快;从 700~800℃时, SO_2 体积分数增长速率减缓;温度在 800℃以上时,各硫酸亚铁水合物分解的炉气 SO_2 体积分数几乎不增加。

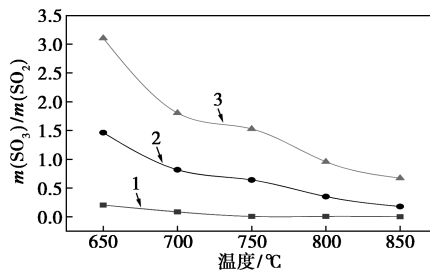


1— $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2— $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 3— $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

图 11 温度对 SO_2 体积分数的影响

2.3.2 温度对炉气中 SO_3 与 SO_2 质量比值的影响

温度对炉气中 SO_3 与 SO_2 质量比的影响如图 12 所示。由图 12 中可以看出,随着温度的增加,



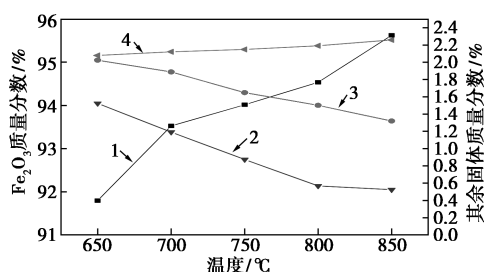
1— $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2— $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 3— $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

图 12 温度对 SO_3 与 SO_2 质量比的影响

SO₃ 浓度逐渐下降,而 FeSO₄·7H₂O 中 SO₃ 浓度的下降趋势要大于 FeSO₄·4H₂O 和 FeSO₄·H₂O,因为温度越高,提供热量更多,同时一部分 SO₃ 会分解产生 SO₂ 与 O₂,使 SO₂ 的浓度升高。

2.3.3 温度对硫酸亚铁脱硫率与固相各物质质量分数影响

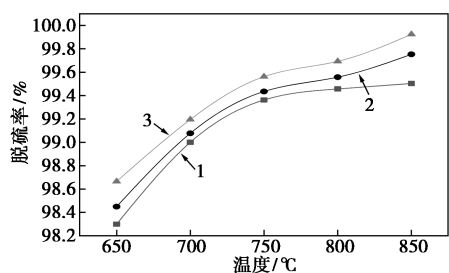
FeSO₄·H₂O 在 C/S 摩尔比为 1 时,温度对煅烧后固相物中各元素质量分数及赋存形式的影响如图 13 所示。由图 13 中可以看出,随着温度的升高,硫酸亚铁分解后固相物中 S 元素质量分数下降,灰分质量分数上升,Fe₂O₃ 质量分数升高,剩余 C 质量分数减少。



1—Fe₂O₃ 质量分数;2—FeS 质量分数;3—剩余 C 质量分数;
4—灰分质量分数

图 13 温度对固相物中各物质质量分数的影响

温度对硫酸亚铁各水合物脱硫率的影响如图 14 所示。由图 14 中可以看出,温度提高,有利于硫酸亚铁脱硫;反应温度在 650~750℃ 时,各硫酸亚铁水合物的脱硫率随着温度的升高明显增高;在 750~850℃ 时,各硫酸亚铁水合物的脱硫率增加趋势减缓,并且其值都趋近于 1,说明要达到较高的脱硫率所需的温度至少在 750℃ 以上。



1—FeSO₄·H₂O;2—FeSO₄·4H₂O;3—FeSO₄·7H₂O

图 14 温度对脱硫率的影响

3 结论

硫酸亚铁水合物先脱水再分解,其脱水产生水蒸气会汇入生成炉气中,将炉气中 SO₂ 浓度冲淡。因此,从反应强化和能源利用上考虑,使用 FeSO₄·

H₂O 作为制酸原料最合适。

高硫煤虽然能够提高炉气中 SO₂ 的体积分数,但其灰分高,会影响固相炉渣物中 Fe 的质量分数及其后续利用,综合考虑各因素,还原剂采用洗煤(烟煤)较为合适。

对不同还原剂分解各硫酸亚铁水合物的热分解研究表明,采用洗煤作 FeSO₄·H₂O 的还原剂,当 C/S 摩尔比为 1、温度大于 800℃ 时,SO₂ 体积分数可高达 11.12%,SO₃ 体积分数低至 0.19%,硫酸亚铁的脱硫率为 99.56%,其煅烧固相物中 Fe 元素质量分数为 67.44%,能分别为制硫酸和铁精粉炼铁提供合格的原料。

参考文献

- [1] 罗志强.钛白副产硫酸亚铁综合利用研究[J].钛白,2010,(1):25-32.
- [2] Sheng Weiguo,Zhou Mingkai,Zhao Qinglin.Study on lime-fly ash-phosphogypsum binder [J]. Construction and Building Materials, 2007,21(7):1480-1485.
- [3] 钟文卓,魏蜀刚,张运德.硫酸法钛白粉生产循环经济模式[J].硫酸工业,2010,(4):1-5.
- [4] 杨卫国.硫铁矿掺烧硫酸亚铁制酸经济效益分析[J].硫酸工业,2011,(3):13-16.
- [5] Kumar Sunil.Fly ash-lime-phosphogypsum hollow blocks for walls and partitions[J].Building and Environment,2003,38(2):291-305.
- [6] 赵海鹏.加快节能减排步伐、实现资源综合利用[J].钛白,2009,(8):33-35.
- [7] 蒲贵兵,孙可伟.硫酸法钛白副产物硫酸亚铁的综合利用分析[J].中国资源综合利用,2007,25(7):12-14.
- [8] 硫酸协会编辑委员会.硫酸手册[M].北京:化学工业出版社,1982:322-329.
- [9] Rusch Kelly A,Guo Tingzong,Seals Roger K.Stabilization of phosphogypsum using class C fly ash and lime: Assessment of the potential for marine applications [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002,93(2):167-86.
- [10] 胡戈,钟文卓.蒸汽透平机在硫酸亚铁掺烧制酸装置上的运用[J].硫酸工业,2015,(3):33-35.
- [11] Singh Manjit, Garg Mridul.Cementations binder from fly ash and other industrial wastes [J]. Cem Concr Res, 1999,29(2):309-314.
- [12] 天津化工研究院.无机盐工业手册(下册)[M].2版.北京:化学工业出版社,1996.
- [13] 唐振宁.钛白粉生产与环境治理[M].北京:化学工业出版社,2000:231-251.
- [14] Werbeek C J R, Du Plessis B J G W.Density and flexural strength of phosphogypsum-polymer composites [J]. Construction and Building Materials,2005,19(4):265-274.

(下转第 154 页)

从表 1 中可以看出,拟合的线性斜率、 R^2 均约等于 1,表明妥尔油基羟乙基咪唑啉分子在 A_3 碳钢表面的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温模型;斜率约为 1,表明妥尔油基羟乙基咪唑啉在 A_3 碳钢表面属于单分子层吸附; ΔG_m 为 $-18 \sim -29$ kJ/mol,说明妥尔油基羟乙基咪唑啉在 A_3 碳钢片上的吸附行为是一种自发行为,30℃ 时,主要以物理吸附为主,90℃ 时以化学吸附为主^[18]。

3 结论

(1)以羟乙基乙二胺和较高碳链复杂脂肪酸—妥尔油脂肪酸为原料,采用真空脱水法合成了妥尔油基羟乙基咪唑啉,利用傅里叶变换红外光谱仪对其结构进行了表征,得到最佳工艺为:羟乙基乙二胺与妥尔油脂肪酸摩尔比为 1.2,反应温度梯度范围为 130~210℃,升温速率为 20℃/h,妥尔油脂肪酸转化率为 99.2%。

(2)用静态失重法研究了妥尔油基羟乙基咪唑啉在盐酸溶液中对 A_3 钢片的缓蚀性能及表面的缓蚀吸附行为。结果表明,在 90℃、质量分数 4% 的盐酸溶液中,加入妥尔油基羟乙基咪唑啉的质量浓度为 300 mg/L 时,缓蚀效率高达 94.3%,缓蚀效果良好。

(3)妥尔油基羟乙基咪唑啉对 A_3 钢片的缓蚀吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式,是一种自发行为,属于单分子层吸附模型,30℃ 时,主要以物理吸附为主,90℃ 时以化学吸附为主。

参考文献

- [1] Perez T E. Corrosion in the oil and gas industry: An increasing challenge for materials [J]. JOM, 2013, 65(8): 1033-1042.
- [2] Ali Mobarakinejad. Effect of imidazoline corrosion inhibitors on erosion/corrosion processes—an electrochemical investigation [J]. Meeting Abstracts, 2018, 01(14): 1084-1084.
- [3] Al-Janabi Y T, Al-Ajwad H A. Corrosivity and corrosion inhibition of wet-sour crude oil wells [J]. NACE International, 2015, 3: 15-19.
- [4] Xu Yuanhong, Xu Hujun. Synthesis and surface active properties of a gemini imidazoline amphoteric surfactant [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2016, 19(5): 909-913.
- [5] Yang Chengxin, Liu Yushuang, Liu Yong, et al. Study on the synergistic inhibition effect of imidazoline and mercaptoethanol on the corrosion of carbon steel in tarim oilfield [C]. 2018 2nd International Conference on Energy and Power Engineering (EPE 2018), Chendu, China, 2018-03: 103-108.
- [6] Moses M Solomon, Saviour A Umoren, Mumtaz A Quraishi, et al. Myristic acid based imidazoline derivative as effective corrosion inhibitor for steel in 15% HCl medium [J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2019, 551: 47-60.
- [7] Obot I B, Moses M Solomon, Saviour A Umoren, et al. Progress in the development of sour corrosion inhibitors: Past, present, and future perspectives [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 79: 1-18.
- [8] 铁志伟, 魏振禄, 赵景茂. 咪唑啉类缓蚀剂在不同条件下的水解研究 [J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2017, 44(5): 66-71.
- [9] 王霞, 上官昌淮, 陈玉祥. 温度对咪唑啉缓蚀剂成环程度及缓蚀性能的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(1): 21-23.
- [10] 熊颖, 陈大钧, 张磊, 等. 一种咪唑啉类抗高温酸化缓蚀剂的制备与性能评价 [J]. 钻采工艺, 2007, (4): 141-143.
- [11] 孙飞, 傅晓萍, 李本高. 咪唑啉缓蚀剂的研究与应用 [J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(6): 96-102.
- [12] 张高飞, 张威, 王丰收. 油酸咪唑啉磺酸盐的合成及性能研究 [J]. 应用化工, 2019, 48(2): 318-321, 326.
- [13] 王佳, 曹楚南. 缓蚀剂阳极脱附现象的研究——IV. 缓蚀剂浓度极值现象 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, (1): 15-19.
- [14] 杜敏, 王彬, 张静, 等. 温度对新型咪唑啉抑制 CO_2 腐蚀的影响 [J]. 材料保护, 2010, 43(9): 20-23, 27.
- [15] 陈荣静, 丁伟. 酸性环境下铁的电化学腐蚀实验的研究 [J]. 化学教学, 2017, (1): 57-61.
- [16] 郭睿, 程敏, 杨江月, 等. 月桂酸咪唑啉硫酸酯盐缓蚀剂在 A_3 钢表面吸附成膜行为 [J]. 化工进展, 2017, 36(1): 336-342.
- [17] 陈国浩. 二氧化碳腐蚀体系缓蚀剂的缓蚀机理及缓蚀协同效应研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [18] 金继红. 大学化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 199-202. ■
- [15] 李卓汉, 凌云, 杨卫国. 硫铁矿掺烧硫酸亚铁的焙烧反应方程研究 [J]. 化学工程师, 2011, (5): 26-28.
- [16] 孙日圣, 卢芳仪, 蒋柏泉. 钛白厂副产硫酸亚铁综合利用展望 [J]. 江西化工, 1998, (6): 4-7.
- [17] 凌云, 李卓汉, 杨卫国. 硫铁矿掺烧硫酸亚铁炉渣铁资源数据研究—渣数据计算公式 [J]. 化学工程师, 2011, (3): 12-16.
- [18] Lee J Y, Kim Y C, Lee K K. Hydrogeological investigation and discharge control of a nutrient-rich acidic solution from a coastal phosphogypsum stack at Yecheon, Korea [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2004, 151(1-4): 143-164.
- [19] 杨宗志. 拜耳公司硫酸法钛白的无公害生产 [J]. 中国涂料, 1996, (4): 42-44.
- [20] 唐文骞, 杨同莲. 掺烧废硫酸亚铁制硫酸技术经济的讨论 [J]. 无机盐工业, 2013, 45(4): 38-40.
- [21] Singh M. Effect of phosphatic and fluoride impurities of phosphogypsum on the properties of selenite plaster [J]. Cement Concrete Res, 2003, 33(9): 1363-1369.
- [22] 尚晓梅, 高磊. 硫铁矿掺烧硫酸亚铁生产硫酸试验小结 [J]. 硫酸工业, 2002, (4): 19-20.
- [23] 纪罗军, 黄新, 明素荣. 硫酸亚铁掺烧硫铁矿制硫酸联产铁精粉的方法: 中国, 201110316619.X [P]. 2011-10-18.
- [24] 彭安铮. 节能减排循环经济南京钛白公司纪实 [J]. 钛白, 2009, (6): 23-424. ■

(上接第 150 页)