从提钒固废中回收硫化钠的工艺研究

张士举

攀枝花学院 钒钛学院,四川 攀枝花 617000

中图分类号:X756　**文献标识码**:A　**文章编号**:1001 - 0076(2021)03 - 0066 - 04
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001 - 0076.2021.03.010

摘要　提钒废水浓缩后会产生大量的固体废弃物,其中含有硫酸钠和硫酸铵等物质,若处理不当,将会污染环境,并造成资源浪费。可采用煤粉还原芒硝法,即煅烧—浸取—蒸发结晶流程处理该固体废弃物。运用热力学软件对提钒后的固体废弃物回收硫化钠过程进行了理论计算。研究了还原时间、浸取温度以及浸取时间对产品产率和 Na_2S 含量的影响。试验确定了以下优化条件:还原时间为 4 h,浸取时间为 6 h,浸取温度 75 ℃。此时所得产品硫化钠含量为 98.41%,产率可达 97.71%。

关键词　提钒的固体废弃物;硫化钠;煤粉还原芒硝法

引 言

含钒铁水经过预脱硫和转炉吹炼后得到钒渣。钒渣经钠化焙烧—水浸—铵盐沉钒后会产生大量含盐废水,废水经蒸发浓缩后得到结晶淤泥,此结晶淤泥为提钒后的固体废弃物的重要污染来源[1,2]。提钒后的固体废弃物含有硫酸钠、铬和铁等物质,若处理不当,会以扬尘和泥泞水的形式污染地下水及土壤,从而对经济和环境造成巨大的损失[3-5]。

螺纹钢执行新国家标准后致钒价大涨,钒产能激增,而提钒后的固体废弃物回收利用技术滞后,相关研究较少,固体废弃物处理行业发展落后,造成环境污染和资源浪费。提钒后的固体废弃物中含有大量硫酸钠,可采用煤粉还原芒硝法制备成附加值较高的硫化钠。本文运用热力学软件对提钒后的固体废弃物回收硫化钠过程进行了理论计算。试验中研究了还原时间、浸取温度、浸取时间对硫化钠产率和产品中 Na_2S 含量的影响,制备出了满足工业硫化钠国标 GB 10500—2009 的硫化钠产品,避免了其对环境的污染,创造了经济效益,实现了资源的综合利用。

1　还原芒硝法的热力学计算

提钒后的固体废弃物中主要含有硫酸钠和硫酸铵,采用煤粉还原芒硝法,即通过碳还原硫酸钠制得硫化钠。煅烧过程中发生的反应如下[3]:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2 \quad (1)$$

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO(g) \quad (2)$$

$$Na_2SO_4 + 4CO(g) = Na_2S + 4CO_2(g) \quad (3)$$

在以上反应中主要发生的反应为式(1),除了以上发生的反应以外,还会有 硫酸铵的分解反应和芒硝($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)结晶水的脱除反应。

$$(NH_4)_2SO_4 = SO_(g) + H_2O(g) + 2NG_3(g) \quad (4)$$

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = Na_2SO_4 + 10H_2O(g) \quad (5)$$

运用 HSC 6.0 软件得到式(1) ~ 式(5)在不同温度下的 ΔG,并由得到的数据做温度与 ΔG 关系图,如图 1 所示。

由图 1 可知,式(1)在 660 K 时就开始发生,随着温度的升高反应趋势加剧。当还原温度为 700 K 时,但试验结果表明,Na_2SO_4 还原温度在 700 K 时,Na_2S 产率及产品品位过低,远远不能达到工业硫化钠的要

收稿日期:2021 - 03 - 15
基金项目:四川省发改委项目 - 冶金矿产二次资源高效利用研发中心建设(川发改投资[013]991 号);四川省钒钛资源综合利用试验室项目 - 高钛渣黏流特性的研究(2018FTSZ34)
作者简介:张士举(1984 -),男,汉族,山东临沂人,副教授,在读博士研究生,主要从事有色金属冶金方面研究,E - mail:1979283018@qq.com。

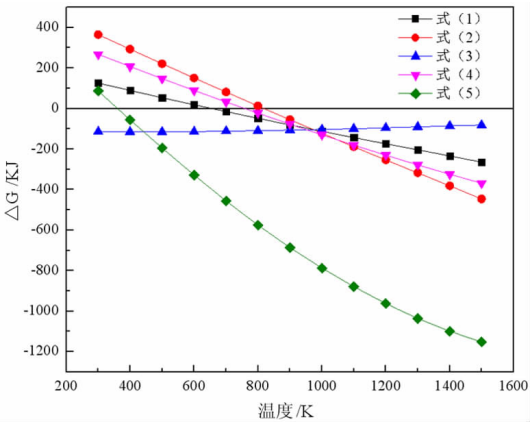

图 1　各反应温度与△G 之间的关系

Fig. 1　The relation between each reaction temperature and △G

求;通过查阅文献,并结合实际工业生产数据,确定还原温度为 1 150 ℃。

在 700 K(426.85 ℃)时式(4)反应即开始发生,随着温度的升高反应趋势加剧,为了适当提高硫酸铵的分解反应速度,确定硫酸铵分解温度为 500 ℃。

式(5)在 360 K(86.85 ℃)时即开始发生,随着温度的升高反应趋势加剧,当反应温度取 360 K 时 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 的分解反应速度缓慢,当反应发生 1h 时,$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 的结晶水未完全脱除;通过查阅文献,并结合实际工业生产数据,确定反应温度为250 ℃。

2　试验

2.1　试验原料

以攀枝花本地提钒后的废水浓缩得到的固体废弃物为原料,其成分如表 1 所示,主要成分为硫酸钠和硫酸铵等;以工厂用无烟煤为还原剂,固定碳含量为 70%。

表 1　提钒后的固体废弃物主要化学成分　　/%

Table 1　main chemical compositions of vanadium extraction solid waste

成分	Na_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	H_2O	NH_4Cl	CaO	K_2O	Fe_2O_3	Cr_2O_3	V_2O_5
含量	68.0	20.2	9.1	0.8	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1

为了保持试验过程中的还原氛围,采用煤粉 1.7 倍过量的质量比例配加,即每 100 g 提钒后固体废弃物配加 28 g 无烟煤粉。

2.2　试验方案

采用 FM－1 型制样粉碎机,分别将提钒后的固体废弃物和无烟煤磨至－74 μm,按比例称取原料并充分混合,将混合料放入刚玉坩埚置于真空气氛炉中,升温还原煅烧。真空气氛炉内温度在 250 ℃保温 1 h,开启真空泵抽真空至 10^{-2} MPa,抽出反应生成的水蒸气;在 500 ℃保温 1 h,开启真空泵抽除硫酸铵分解产生的 SO_3 和 NH_3;在 1 150 ℃保温一定时长,此时发生的主要反应为碳还原硫酸钠,生成硫化钠。为探讨还原时间对产品质量和产量的影响规律,分别设定本段煅烧时间为 1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5 和 5.5 h。

待整个升温过程结束后,炉体自然冷却到 200～300 ℃,将坩埚中样品转移至热水中浸出,浸出热水的温度为 70、75、80 和 85 ℃,浸出时间为 4、5、6 和 7 h。取浸出后的上清液,采用电炉加热至 90 ℃恒温浓缩至结晶。

3　试验结果与分析

3.1　还原时间对产品品位和产率的影响

样品在 1 150 ℃下还原不同时间,在 70 ℃热水中浸出 4 h,取上清液浓缩结晶后进行成分分析,并计算回收率,所得试验结果如图 2 所示。

结果表明,在浸出温度与浸出时间相同的条件下,随还原时间的延长,所得产品中硫化钠品位以及产率均增加,且呈一定相关性。还原时间对试样中 Na_2S 的含量和产率影响较大,随着还原时间的延长,还原反应进行愈加彻底,产品中 Na_2S 含量和产率均会增大;还原时间为 4 h 时,Na_2S 的含量达 96.61%,产率达 92.53%,之后增加还原时间,产品中 Na_2S 含量以及产率增加幅度小;还原时间达 4.5 h 以上,Na_2S 的含量达 99.81% 以上,回收率达 93.38% 以上。

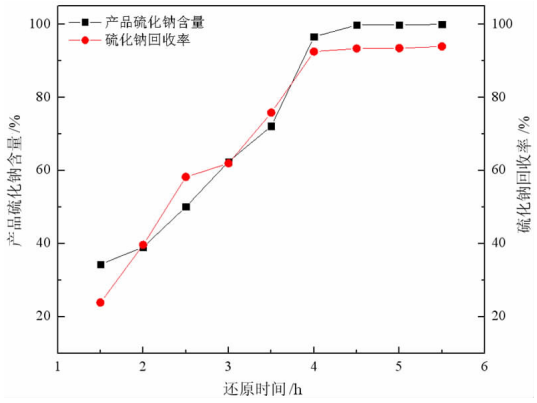

图 2　还原时间对产品品位和产率的影响

Fig. 2　Effect of reduction time on product grade and yield

3.2　浸出时间对产品品位和产率的影响

样品在 1 150 ℃下还原 4 h,分别在不同温度下浸出不同时间,取上清液浓缩结晶进行成分分析,并计算回收率,所得试验结果如图 3 和图 4 所示。

由图 3 和图 4 可以看出,在相同的还原时间条件

下,硫化钠的回收率和含量随浸出温度与浸出时间的变化趋势呈现相同的规律,随浸出时间的延长,所得产品中硫化钠品位以及产率均增加,且两者增幅均在浸取时间为 5 ~6 h 增幅最大,浸取时间达到 6 h 后两者增幅较小。产品中硫化钠含量与回收率有相同变化趋势是因为随着浸出时间延长,溶于水中硫化钠含量增加,当浸出时间达到 6 h 时,样品中的硫化钠基本全部溶解,因此若继续延长时间,产率和产品中硫化钠含量几乎不变。

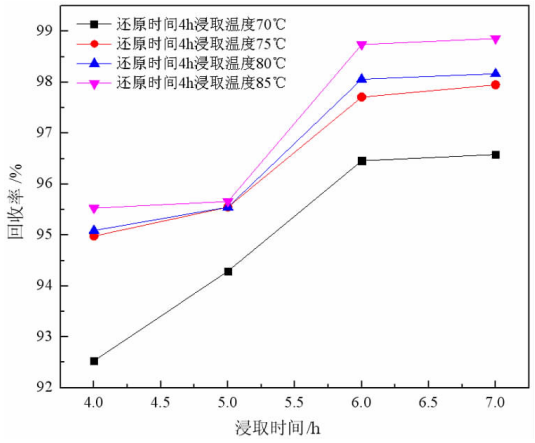

图 3　各浸出温度下产率与浸取时间的关系

Fig. 3　Relation between yield and leaching time at different leaching temperature

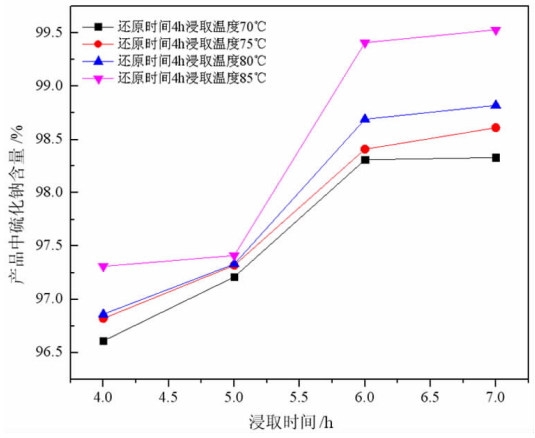

图 4　各浸出温度下浸取时间与硫化钠含量的关系

Fig. 4　Relation between leaching time and Na2S content at different leaching temperature

3.3　浸出温度对产品品位和产率的影响

样品在 1 150 ℃下还原 4 h,分别在不同温度下浸出不同时间,取上清液浓缩结晶进行成分分析,并计算回收率,所得试验结果如图 5、6 所示。

结果表明,在相同的还原温度和浸出时间的条件下,随浸出温度的升高,产品中硫化钠品位以及产率均增加,变化趋势相似。浸取温度由 70 ℃增加至 75 ℃时,两者增加较为明显;由 75 ℃增加至 85 ℃,二者有所升高但相对并不明显,这主要是因为随着浸出温度的增加,硫化钠在水中溶解速度加快,在 75 ℃水中浸出 6 ~7 h 后样品中硫化钠已基本溶解,再继续升高浸液温度对硫化钠含量以及回收率提升不大,浸出温度为 75 ℃较为适宜。

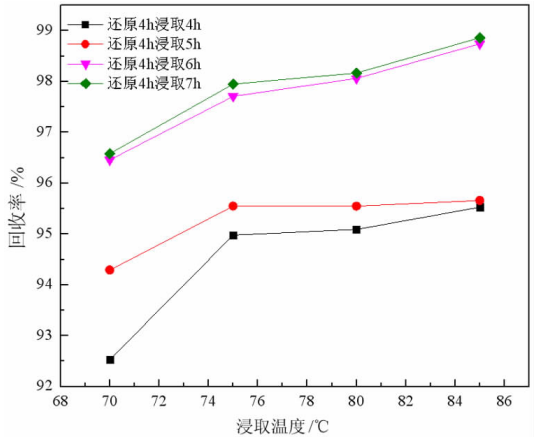

图 5　各浸取时间下浸出温度与产率的关系

Fig. 5　Relation between leaching temperature and yield of product under different leaching time

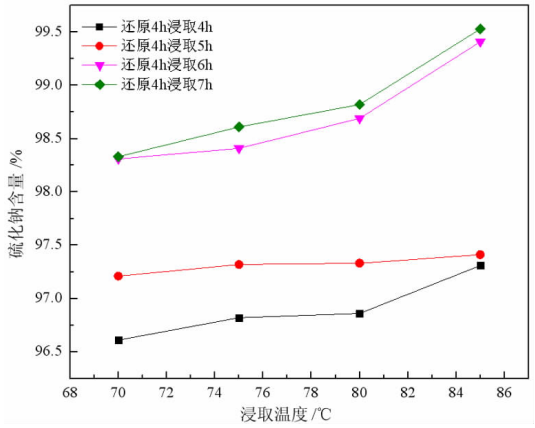

图 6　各浸出时间下硫化钠含量与浸取温度的关系

Fig. 6　Relation between sodium sulfide content and leaching temperature under different leaching time

4　结论

采用煤粉还原芒硝法,即通过煅烧—浸出—蒸发结晶实现了从提钒后的固体废弃物中提取硫化钠,最适工艺条件为还原时间 4 h、浸取温度 75 ℃、浸取时间 6 h,此条件下得到的产品硫化钠含量为 98.41%,产率可达 97.71%,产品为符合工业硫化钠国标 GB10500 – 2009 的一类一等品。

参考文献:

[1] 胡佩伟,谢志诚,胡兵,等. 含钒固废综合利用现状及发展[J]. 矿产

保护与利用,2020,40(5):144 - 152.
[2] 侯静,吴恩辉,李军. 提钒尾渣的综合利用研究现状及进展[J]. 矿产保护与利用,2017(6):103 - 108.
[3] 赵海燕. 钒资源利用概况及我国钒市场需求分析[J]. 矿产保护与利用,2014(2):54 - 58.
[4] 张成强,孙传尧,印万忠,等. 某伊利石型含钒石煤矿石复合添加剂焙烧—联合浸出提钒工艺研究[J]. 金属矿山,2018(10):92 - 97.
[5] 张国权,张廷安,吕国志,等. 转炉钒渣氧压酸浸提钒探索试验[J]. 钢铁钒钛,2014,35(3):1 - 4.

Study on Recovery of Sodium Sulfide from Solid Waste in Extraction of Vanadium

ZHANG Shiju

College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China

Abstract: Solid waste from vanadium extraction contains sodium sulfate and ammonium sulfate. If not treated properly, it will pollute the environment and waste resources. The process of calcination - leaching - evaporation crystallization was designed to treat the solid waste by reducing mirabilite with pulverized coal. Thermodynamic software was used to calculate the theory of recovering sodium sulfide from solid waste of vanadium extraction. The effects of reduction time, leaching temperature and leaching time on product recovery and Na_2S content were studied. The optimal conditions are determined as following reduction time at 4 h, leaching temperature in 75 ℃, leaching time with 6h. Under these conditions sodium sulfide content of the product is 98.41%, and the yield of sodium sulfide is 97.71%.

Key words: vanadium extraction residue; sodium sulfide; coal reduction glaubers salt method

引用格式:张士举. 从提钒固废中回收硫化钠的工艺研究[J]. 矿产保护与利用,2021,41(3):66 - 69.
Zhang SJ. Study on recovery of sodium sulfide from solid waste in extraction of vanadium[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(3): 66 - 69.

投稿网址:http://kcbh.cbpt.cnki.net　　E - mail:kcbh@chinajournal.net.cn