

湿法冶金提纯废弃焦粉的热力学研究

杨 扬^{1,2}, 宁 哲^{1,2}, 谢克强^{1,2}, 马文会^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 云南 昆明 650093)

摘要:湿法冶金反应过程中的热力学研究可以揭示反应过程中反应热变化规律、反应进行的可能性以及反应自动进行的条件。选用云南某地产出的废弃焦粉作为研究对象,对其采用湿法冶金两段浸出过程进行了热力学分析。研究结果为采用湿法冶金方法降低废弃焦粉灰分含量的实验研究提供理论依据。所获得优质焦粉经造球成型后,作为冶金、化工(主要指电石)等行业替代还原剂使用具有较好的应用前景。

关键词:焦粉; 热力学; 湿法冶金; 碱浸; 酸浸

中图分类号: TD926.4

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)04-0085-03

焦炭是电石生产的主要原料之一,电石用焦也是电弧炉中导电体和发热体的原料。电石用焦在电弧热和电阻热的高温(1800~2200℃)作用下,与石灰发生化学反应,生成熔融状态的碳化钙(电石)。焦炭中灰分过高,不仅使电耗和炭耗升高,而且会对电炉产生危害,因此反应中要求电石用焦具有低灰分、高活性、大电阻率和粒度适中等特性。研究表明,焦炭中灰分每增加1%,则生产每吨产品增加电耗50~60 kWh^[1]。所以灰分偏高的焦炭或焦粉不能直接用于生产,仅作为燃料,从而造成资源浪费。

在当前紧张的能源环境下,开展低品质焦炭或焦粉的提纯研究具有深远的意义。笔者对云南某地废弃焦粉进行研究,采用湿法冶金方法处理废弃焦粉,获得的优质成品焦炭不仅可用于电石生产等行业,还可以制备优质铸造焦^[2],既降低了大量焦粉堆积造成的环境污染,也解决了电石生产中的循环经济问题。

为了揭示湿法冶金技术提纯过程中反应热变化规律、反应进行的可能性以及反应自动进行的条

件,从而确定实验工艺路线,笔者对湿法提纯过程进行了热力学分析。

1 原料成分分析

笔者选取云南某地废弃焦粉作为原料,对其成分进行了分析,结果见表1、表2。

表1 焦粉的工业分析

成分	灰分	水分	挥发分	固定碳
质量分数/%	28.62	0.37	1.81	69.2

表2 焦粉的灰分分析

成分	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
质量分数/%	56.86	5.92	20.07	0.79

电石用焦的成分要求见表3^[3]。

表3 电石用焦成分要求

成分	固定碳	灰分	挥发分	硫分	磷	水分
质量分数/%	>84	<15	<1.5	<1.5	<0.04	<3

由表1、表3可知,废弃焦粉中灰分含量较高,远未达到电石用焦对灰分的要求。由表2可知,灰

收稿日期:2011-04-13

作者简介:杨 扬(1985—),男,湖南怀化人,硕士研究生,研究方向为湿法冶金。通信作者:谢克强(1965—),男,广西梧州人,博士,高级工程师,副教授,硕士生导师,研究方向为湿法冶金。

分中的主要成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 , 对电石生产危害极大, 必须进行提纯处理才能应用于生产。

废弃焦粉 SEM 分析结果如图 1 所示。

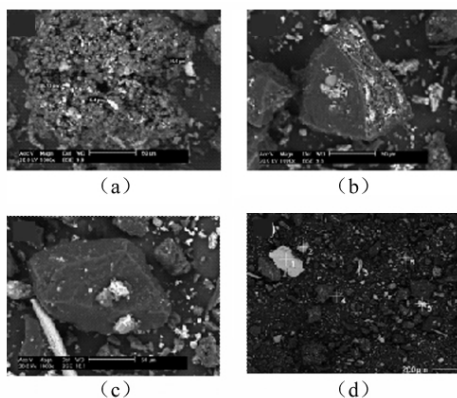


图 1 废弃焦粉 SEM 分析

由图 1 可知, 杂质分别分布在焦粉的外表面周围和内部, 杂质的主要成分为含 Si, Fe, Al, Mg 等元素的化合物。

2 浸出过程热力学分析

从表 1 和表 2 可知, 焦粉中灰分的矿物质主要为 Fe, Al, Mg, Ca 等氧化物以及硅铝化合物和碳酸盐, 根据热力学数据, 进行浸出过程的热力学分析。

根据热力学第二定律, 化学反应总是朝着吉布斯自由焓变化 ΔG_T^θ 为负的一方进行, 如果相同的反应物质可以形成几种不同的产物, 通过计算各化学反应的自由焓变化 ΔG_T^θ , 并比较各反应的 ΔG_T^θ 大小, 即可判断各化学反应的趋势。 ΔG_T^θ 为负且绝对值越大, 反应发生可能性越大, 生成的产物也就越稳定, 计算公式如下^[4]:

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum \Delta_f G_{\text{生成物}}^\theta - \sum \Delta_f G_{\text{反应物}}^\theta = -RT \cdot \ln K^\theta \quad (1)$$

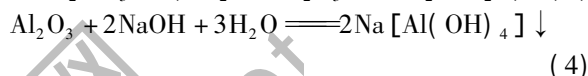
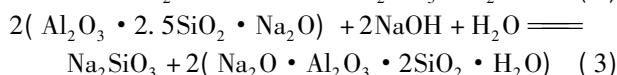
表 4 焦粉灰分中杂质浸出基本反应的热力学值 ΔG_{298}^θ

$t/^\circ\text{C}$	SiO_2	NaOH	Na_2SiO_3	H_2O	Fe_2O_3	H_2SO_4	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Al_2O_3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
25	-857.26	-419.42	-1468.40	-237.34	-742.57	-730.01	-2383.42	-1583.09	-3220.59
50	-852.66	-414.82	-1460.44	-233.15	-735.87	-717.87	-2350.36	-1575.14	-3185.85
75	-848.05	-410.21	-1452.49	-229.38	-728.76	-705.32	-2317.29	-1567.18	-3151.11
100	-843.45	-405.60	-1444.53	-225.20	-722.06	-693.18	-2284.22	-1559.23	-3116.37
150	-834.24	-394.73	-1427.79	-217.66	-708.66	-668.90	-2218.50	-1547.93	-3046.88
200	-825.03	-383.0	-1411.46	-210.13	-695.26	-644.62	-2152.78	-1527.83	-2977.81

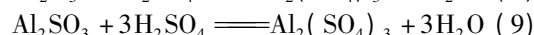
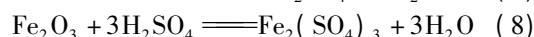
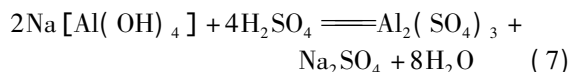
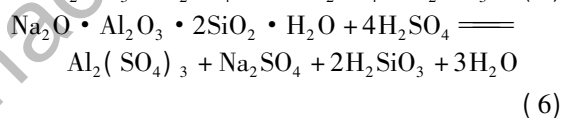
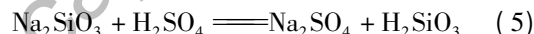
根据表 4 数据, 按式(1)即可计算出上述反应在室温条件下的标准吉布斯自由能, 计算结果如下:

2.1 浸出过程化学反应

国内外主要脱灰方法有物理法和化学法。物理法工艺相对简单, 其原理是根据矿物质的物理性质而进行浮选等处理, 以达到焦粉脱灰目的, 但是物理法不能有效去除焦粉在炼焦原料形成过程中分散存在的杂质^[5]。化学法可以有效去除焦粉中大部分杂质, 如酸碱处理法用碱对煤进行浸出, 再用酸溶解浸渣洗涤, 可以制备出超纯煤^[6]。在碱浸过程中, 游离的 Al_2O_3 与 SiO_2 等转变成硅铝酸钠进入溶液, 生成不溶于碱液的硅铝酸盐复合物 (DSP)^[7], 并附着在焦粉上, 碱浸过程发生主要化学反应为:

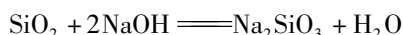


在酸浸出过程中, 反应(2)~(4)生成不溶于碱液的复合物及不参与碱浸反应的物质, 其与硫酸反应生成可溶性的盐类物质进入溶液^[11], 其主要化学反应为:

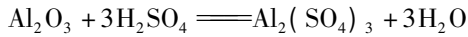


2.2 浸出过程化学反应热力学计算及分析

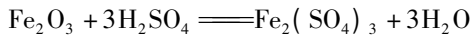
根据现有资料[8]查出上述反应各物质的标准吉布斯自由能 ΔG_{298}^θ 见表 4。



$$\Delta G_{298}^\theta = -9.63 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_{298}^\theta = -159.49 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_{298}^\theta = -162.83 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_{298}^\theta = -190 \text{ kJ/mol}$$

由计算结果可知,碱浸、酸浸过程中各化学反应标准吉布斯自由能 ΔG_T^θ 均小于零,说明室温下用 NaOH 和 H_2SO_4 进行两段浸出的反应可以自发。

根据表 4 数据,绘制了碱浸过程中反应(2)吉布斯自由能与温度的关系,如图 2 所示。

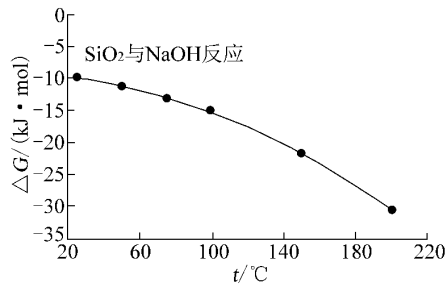


图 2 碱浸过程中反应吉布斯自由能与温度的关系

由图 2 可知,在碱浸过程中,温度升高,其吉布斯自由能为负,且绝对值越大,越有利于反应的自发进行。根据公式: $\Delta G_T^\theta = \Delta G_{298}^\theta - (T - 298) \Delta S_{298}^\theta + \int_{298}^T \Delta C_p^\theta dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\theta}{T} dT$, 结合图 1, 得出在密闭反应器中,随着温度升高,容器中的蒸汽压升高, ΔC_p^θ 的值增大,则 ΔG_T^θ 值越负,反应更容易进行。采用加压反应条件浸出更有利于反应的进行,提高浸出率。

根据表 4 热力学数据计算出酸浸反应中,反应(8)、(9)吉布斯自由能与温度的关系,结果如图 3 所示。

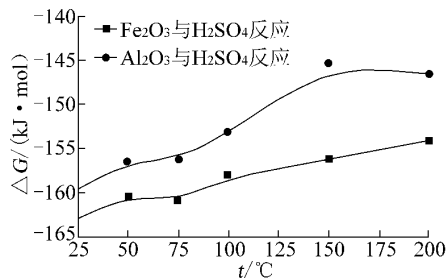


图 3 酸浸过程中反应吉布斯自由能与温度的关系

图 3 结果表明,在酸浸出过程中,随着温度的升高,反应吉布斯自由能增大,不利于反应的自发进行,所以酸浸过程中温度不宜过高,否则会降低酸浸过程中的反应速率,最终降低焦粉提纯效率。

3 结 论

湿法冶金提纯废弃焦粉的热力学研究结果表明:采用化学法去除废弃焦粉中杂质比采用物理法更有效;针对废弃焦粉中灰分主要成分为 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 的特点,采用加压碱浸与常压酸浸联合浸出的现代湿法冶金工艺技术处理废弃焦粉,理论上可以达到较好的降灰效果,从而获得优质焦粉,经造球成型后可以满足工业用替代还原剂的要求。在理论研究基础上所开展的实验研究,无论在节能减排方面,还是在资源综合利用方面均具有重要的意义;在后期实验研究过程中应注意,进行第一段加压碱浸时,采用 NaOH 为浸出剂是合理的。适当提高浸出温度,将有利于提高焦粉中杂质成分的浸出率,对焦粉降低灰分具有明显效果。进行第二段常压酸浸时,采用 H_2SO_4 作为浸出剂可达到较好的提纯效果。此外,该阶段浸出温度不宜过高,否则会降低反应速率,不利于焦粉中杂质成分浸出反应的进行,因此应选取适宜的酸浸温度;笔者研究结果为后期进行湿法提纯的实验研究提供充分的理论依据。

参考文献:

- [1] 吴魏民. 还原剂对电石生产与节能的影响[J]. 中国能源, 1996(10): 32-35.
- [2] 金雷, 王雷, 丁一慧, 等. 利用气煤和焦粉制备优质铸造焦的研究[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(2): 84-86.
- [3] 唐维成. 优质冶金焦电石行业的呼唤[J]. 中国能源, 1999(4): 24-25.
- [4] 杜清枝, 杨继舜. 物理化学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1997.
- [5] H. G. Alam, A. Z. Moghaddam, M. R. Omidkhan. The influence of process parameters on desulfurization of Mezano coal by HNO_3/HCl leaching[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(1): 1-7.
- [6] 竺桦, 张小卫, 陈宋英. 超细超净煤燃料的制备[J]. 煤炭转化, 1992, 15(2): 59-64.
- [7] 徐建钢. 煤酸碱脱灰工艺的研究[J]. 技术与经济, 1997, 4(5): 46-49.
- [8] Herbert E. Barner. Handbook of thermochemical data for compounds and aqueous species[M]. America: A Wiley-interscience publication, 1978.

(下转第 112 页)

- [21] Witte ,Anne ,Kriegre ,et al. Halogen free pentane blown flame retardant rigid polyurethane foam and a process for its production [P]. US Patent: US ,6593385 ,2001 - 10 - 25.
- [22] 金军. 聚氨酯硬质泡沫阻燃技术研究及趋势 [J]. 安徽冶金科技职业学院学报 2007 ,17(4) : 67 - 70.
- [23] 史以俊 ,罗振扬 ,何明 ,等. 含磷阻燃剂对聚氨酯硬泡燃烧特性影响的研究 [J]. 聚氨酯工业 2009 24(5) : 23 - 25.
- [24] Shao C H ,Wang T Z ,Chen G N. Aqueous-based polyurethane with dual-functional curing agent [J]. Journal of Polymer Research 2000 7(1) : 41 - 49.
- [25] Wang T Z ,Chen K N. Prepatation and characterization of P (st - co - 4VP) particles produced by using emulsifier-free emulsion polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science ,1999 74(6) : 2499 - 2509.
- [26] 王炜 ,徐鹏. 水性聚氨酯阻燃剂的研制 [J]. 印染助剂 2004 21(5) : 32 - 35.
- [27] Mequanint K ,Sanderson R ,Pasch H. Thermogravimetric study of phosphated polyurethane ionomers [J]. Polymer Degradation and Stability 2002 77 (1) : 121 - 128.
- [28] 陈鹤 ,罗运军 ,李杰. 硬段阻燃改性水性聚氨酯的合成与性能 [J]. 高分子材料科学与工程 2008 24(6) : 79 - 82.
- [29] 张理平 ,王俏. 不同阻燃剂对聚氨酯软泡阻燃性能影响的研究 [J]. 材料开发与应用 2006 21(3) : 4 - 6
- [30] 胡兴胜 ,郝建薇. 可膨胀石墨在硬质聚氨酯泡沫阻燃性能中的研究 [J]. 塑料 2004 33(1) : 45 - 47.

Research progress of polyurethane for consolidating coal and rock mass

CHEN Xi ,LIU Hai-ning ,LIU Zhi-shuang ,HU Ya

(School of Chemical and Environmental Engineering ,China University of Mining and Technology (Beijing) Beijing 100083 ,China)

Abstract: Mine chemical polymer known for its high quality efficient characteristics can be used to consolidate coal and rock in solving the mining face sinking and the roof safeguard ,the roadway reinforcement and the surrounding rock solidification under the unfavorable geological conditions. Emphasize the characteristic and performance of mine polyurethane ,also introduce its development progress at home and abroad. Provide some corresponding improvement measures after analyzing its disadvantage.

Key words: consolidating coal and rock mass; polyurethane; modification

(上接第 87 页)

Thermodynamic study of abandoned coke powder purification using hydrometallurgy

YANG Yang^{1,2} ,NING Zhe^{1,2} ,XIE Ke-qiang^{1,2} ,MA Wen-hui^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering Kunming University of Science and Technology Kunming 650093 ,China;
2. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy Kunming University of Science and Technology Kunming 650093 ,China)

Abstract: The thermodynamics study of the leaching process can reveal the changing regularity of reaction heat ,the feasibility and the necessary condition of reacting automatically. Analyze the abandoned coke powder from Yunnan Province. It was studied with high pressure in acid leaching and alkaline leaching ,and the two thermodynamic analysis of the reaction. The results show this study can provide theoretical base for lowering ash content in abandoned coke powder. The coke is molded after removing the ash ,which can be used as reducing agent in metallurgy and chemistry (mainly calcium carbide) industry.

Key words: coke; thermodynamics; hydrometallurgy; alkaline leaching; acid leaching