



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103539208 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201310554841. 2

(56) 对比文件

(22) 申请日 2013. 11. 08

CN 103303875 A, 2013. 09. 18,

(73) 专利权人 四川大学

审查员 胡静

地址 610065 四川省成都市武侯区一环路南
一段 24 号

(72) 发明人 杨林 蒋兵 陈晓东 杨秀山
王辛龙 孔行健 张志业

(74) 专利代理机构 成都希盛知识产权代理有限
公司 51226

代理人 武森涛 柯海军

(51) Int. Cl.

C01G 49/06(2006. 01)

C01B 17/50(2006. 01)

C01B 17/69(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种制备氧化铁红联产硫酸的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种两段法硫磺还原分解铁的硫酸盐制氧化铁红联产硫酸的方法,属于无机化合物制备方法领域。本发明提供一种制备氧化铁红联产硫酸的方法,包括如下步骤:a 将铁的硫酸盐或铁氧化物于温度 300 ~ 700℃ 中,通入气态硫磺,反应 20 ~ 120min,制得二硫化亚铁和二氧化硫气体;b 将步骤 a 所得的二硫化亚铁与铁的硫酸盐按摩尔比 0.1 ~ 3 :1 混合,于温度 300 ~ 800℃ 下焙烧 30 ~ 150min,得到氧化铁红和二氧化硫;c 步骤 a 和步骤 b 所得的二氧化硫气体用于制备硫酸。本发明原料的分解率一般可达到 90% 以上,产物纯度高(大于 90wt%),且本发明工艺简单,生产周期短,易于控制。

1. 一种制备氧化铁红联产硫酸的方法,其特征在于,包括如下步骤:

a 将铁的硫酸盐于温度 $300 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 中,通入气态硫磺,反应 $20 \sim 120\text{min}$,制得二硫化亚铁和二氧化硫气体;

b 将步骤 a 所得的二硫化亚铁与铁的硫酸盐按摩尔比 $0.1 \sim 3:1$ 混合,于温度 $300 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 $30 \sim 150\text{min}$,得到氧化铁红和二氧化硫;

c 步骤 a 和步骤 b 所得的二氧化硫气体用于制备硫酸;

所述步骤 a 中还通入还原性小于气态硫磺的气体形成混合气体,其中,气态硫磺与混合气体的体积比 $\geq 15\%$,混合气体的气速标况下是 100ml/min 。

2. 根据权利要求 1 所述的制备氧化铁红联产硫酸的方法,其特征在于,所述步骤 a 和步骤 b 中的铁的硫酸盐为硫酸铁。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备氧化铁红联产硫酸的方法,其特征在于,所述步骤 a 中铁的硫酸盐的含水量 $\leq 15\text{wt}\%$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的制备氧化铁红联产硫酸的方法,其特征在于,所述步骤 a 中铁的硫酸盐控制其含水量 $\leq 15\text{wt}\%$ 的方法为:于 $50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 下干燥 $10 \sim 120\text{min}$ 即可。

5. 根据权利要求 1 所述的制备氧化铁红联产硫酸的方法,其特征在于,所述气态硫磺与混合气体的体积比为 $15 \sim 85\%$ 。

6. 根据权利要求 1 或 5 所述的制备氧化铁红联产硫酸的方法,其特征在于,所述还原性小于气态硫磺的气体为氮气、二氧化碳或二氧化硫中的至少一种。

一种制备氧化铁红联产硫酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种两段法硫磺还原分解铁的硫酸盐制氧化铁红联产硫酸的方法,属于无机化合物制备方法领域。

背景技术

[0002] 氧化铁红是一种重要的化工原料,它被广泛地应用于涂料、建材、电子、陶瓷、纺织、造纸、油墨等行业。目前,氧化铁红的生产方法可以分为干法和湿法两大类,如绿矾煅烧法、铁黄、铁黑煅烧法、硫酸盐、硝酸盐湿法和混酸法等正广泛地应用于生产。目前氧化铁红生产主要是以氧化铁皮为原料,但由于原材料的涨价致使成本较高,并且近年来,随着国家对环境保护的越来越重视,对企业的环保要求也越来越高,使企业难以扩大生产规模,造成氧化铁红市场紧张,因此亟待开发一种成本低,环保的生产新工艺。

[0003] 硫铁矿烧渣、铁矿浸洗液、钛白废渣等产生大量的硫酸亚铁工业废渣,其产量大,消耗少,主要采用筑坝堆放,既占用土地,又造成环境污染;有的当成低品味的工业原料出售,产品价值低,利润少。

[0004] 公开号为 CN102431976A 的中国专利公开了一种通过钛白废渣湿法制备颜料及氧化铁红的方法,通过硫酸亚铁除杂,制得硫酸亚铁溶液,通过加入氨水制备铁黑沉淀,在 $600 \sim 750^{\circ}\text{C}$ 煅烧制得氧化铁红,但副产硫酸铵废液仍需进一步处理。公开号为 CN102649588A 的中国专利公开了一种用钛白副产物硫酸亚铁生产氧化铁红的方法,将含杂硫酸亚铁通过净化除杂,通过结晶制备纯净硫酸亚铁,于 $800 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $1 \sim 4\text{h}$ 制备氧化铁红,产品杂质含量少,铁回收率高,但生产过程煅烧温度高,生成的气体含有大量 SO_3 ,对设备腐蚀大。

发明内容

[0005] 针对上述缺陷,本发明提供一种氧化铁红联产硫酸的制备方法。

[0006] 本发明的技术方案:

[0007] 本发明提供一种制备氧化铁红联产硫酸的方法,包括如下步骤:

[0008] a 将铁的硫酸盐或铁氧化物于温度 $300 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 中,通入气态硫磺,反应 $20 \sim 120\text{min}$,制得二硫化亚铁和二氧化硫气体,

[0009] b 将步骤 a 所得的二硫化亚铁与铁的硫酸盐按摩尔比 $0.1 \sim 3:1$ 混合,于温度 $300 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 $30 \sim 150\text{min}$,得到氧化铁红和二氧化硫;

[0010] c 步骤 a 和步骤 b 所得的二氧化硫气体用于制备硫酸。

[0011] 所述步骤 a 和步骤 b 中的铁的硫酸盐为硫酸铁、硫酸高铁中的至少一种。

[0012] 所述步骤 a 中的铁氧化物为三氧化二铁、四氧化三铁(Fe_3O_4)或氧化亚铁(FeO)中的至少一种。

[0013] 所述步骤 a 中铁的硫酸盐或铁氧化物的含水量 $\leq 15\text{wt}\%$ 。

[0014] 优选的,所述步骤 a 中铁的硫酸盐或铁氧化物控制其含水量 $\leq 15\text{wt}\%$ 的方法为:于

50 ~ 300℃下干燥 10 ~ 120min 即可。

[0015] 优选的,所述步骤 a 中还通入还原性小于气态硫磺的气体形成混合气体,其中,气态硫磺与混合气体的体积比 $\geq 15\%$,混合气体的气速标况下是 100ml/min。

[0016] 更优选的,所述气态硫磺与混合气体的体积比为 15 ~ 85%。

[0017] 所述还原性小于气态硫磺的气体为氮气、气态硫、二氧化碳或二氧化硫中的至少一种。

[0018] 优选的,所述步骤 b 中通入氧化性低于铁的硫酸盐氧化性的气体。

[0019] 所述氧化性低于铁的硫酸盐氧化性的气体为氮气、一氧化碳、二氧化碳或二氧化硫中的至少一种。

[0020] 本发明的有益效果:

[0021] 1、能解决钛白废渣绿矾、铁矿浸洗液和硫铁矿烧渣等环境污染,实现了资源的回收循环利用。

[0022] 2、于本发明采用的是两段法还原分解硫酸铁,明显的提高了操作弹性,而且第二工段中的尾气为第一工段的反应提供热量,其节能效果明显。

[0023] 3、由于本发明 a 步骤是气固反应,无论从理论反应发生温度还是反应物之间的接触面积来说,反应都更容易发生。本发明 a 步骤原料的分解率一般可达到 90% 以上。

[0024] 4、本发明分解产生的尾气中 SO_2 浓度高,可达到 10vol% 左右 ($\geq 9.5\%$)。

[0025] 5、本发明工艺简单,生产周期短,易于控制,产物纯度高 (大于 90wt%)。

具体实施方式

[0026] 本发明提供一种制备铁红联产硫酸的方法,包括如下步骤:

[0027] a 将铁的硫酸盐或铁氧化物于温度 300 ~ 700℃ 中,通入气态硫磺,反应 20 ~ 120min,制得二硫化亚铁和二氧化硫气体;该步骤中,若温度过低反应则难以进行,温度过高能耗高并且二硫化亚铁在较高温度下容易分解;反应时间过短原料转化率会较低,反应时间过长的话能耗也高;

[0028] b 将步骤 a 所得的二硫化亚铁与铁的硫酸盐原料按摩尔比 0.1 ~ 3:1 混合,于温度 300 ~ 800℃ 下焙烧 30 ~ 150min,得到铁红和二氧化硫;步骤 b 中限定二硫化亚铁与铁的硫酸盐的摩尔比 0.1 ~ 3:1,如果两者比例过小,则会生成副产物硫磺,不利于工业化利用,若比例过大则有副产物三氧化硫,对设备腐蚀较大;步骤 b 中限定焙烧温度为 300 ~ 800℃,因为温度过低则转化率很低,所得产品达不到要求,当温度达到一定温度时,转化率变化不明显,因此没必要再提高温度,所以限定焙烧温度为 550 ~ 800℃;焙烧时间亦然;

[0029] c 步骤 a 和步骤 b 所得的二氧化硫气体用于制备硫酸。

[0030] 所述步骤 a 中硫酸盐或铁氧化物的含水量 $\leq 15\text{wt}\%$;因为体系中会产生 SO_2 ,水量太高会腐蚀设备。

[0031] 优选的,所述步骤 a 中硫酸盐或铁氧化物控制其含水量 $\leq 15\text{wt}\%$ 的方法为:于 50 ~ 300℃ 下干燥 10 ~ 120min 即可。

[0032] 优选的,所述步骤 a 中还通入还原性小于气态硫磺的气体形成混合气体,其中,气态硫磺与混合气体的体积比 $\geq 15\%$,所述方法之所以在还原性小于气态硫的气体氛围中进行,主要是硫磺需要一些气体来带动,再者出于两种考虑,一是气氛中气体不能和硫磺发生

反应,二是气氛中除硫磺的气体不能和原料反应;混合气体中,之所以限定硫磺气态硫磺的体积份数 $\geq 15\%$,因为气态硫磺份数太低的话,相应的硫磺也就少了,转化率不高,而且需要的气体也会很多。更优选的,气态硫磺与混合气体的体积比为 $15 \sim 85\%$ 。

[0033] 所述还原性小于气态硫磺的气体为氮气、气态硫、二氧化碳或二氧化硫中的至少一种。

[0034] 优选的,所述步骤b中通入氧化性低于铁的硫酸盐的气体,以其不会氧化原料为宜,从而保证反应体系为还原性体系。

[0035] 所述氧化性低于铁的硫酸盐的气体为氮气、一氧化碳、二氧化碳或二氧化硫中的至少一种。

[0036] 下面通过实施例对本发明进行具体描述,有必要指出的是实施例只用于对本发明的进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该技术领域的技术人员可以根据本发明作出一些非本质的改进和调整。

[0037] 实施例1

[0038] a、将2g硫酸亚铁于 120°C 下干燥60min,其含水量为15wt%;

[0039] b、将干燥后的硫酸亚铁原料于氮气和气态硫气氛、 400°C 中,通入气态硫磺(其中,气态硫磺占混合气体总体积的60%,即 $\text{S}/(\text{S}+\text{N}_2)$ 的体积份率为60%,气体总流速在标况下是100ml/min),反应45min,得到二硫化亚铁和二氧化硫;

[0040] c、将二硫化亚铁与硫酸亚铁按摩尔比0.1:1混合,于氮气气氛、 400°C 下焙烧120min,得到铁红和二氧化硫。

[0041] 步骤b和c所得 SO_2 的浓度为10.5vol%,可采用两转两吸工艺生产硫酸。

[0042] 经测定,b步骤原料转化率达92%,c步骤铁红的纯度达93wt%,所得铁红符合GBT1863-2008B级产品。

[0043] 实施例2

[0044] a、将2g硫酸亚铁于 150°C 下干燥45min,其含水量为10wt%;

[0045] b、将干燥后的硫酸亚铁原料于氮气、气态硫和二氧化碳气氛、 500°C 中,通入气态硫磺(其中,气态硫磺占混合气体总体积的35%,即 $\text{S}/(\text{S}+\text{N}_2+\text{CO}_2)$ 的体积份率为35%,气体总流速在标况下是100ml/min),反应35min,得到二硫化亚铁和二氧化硫;

[0046] c、将二硫化亚铁与硫酸亚铁按摩尔比0.3:1混合,于氮气和二氧化碳气氛、 550°C 下焙烧90min,得到铁红和二氧化硫。

[0047] 步骤b和c所得 SO_2 的浓度为13vol%,可采用两转两吸工艺生产硫酸。

[0048] 经测定,b步骤原料转化率达94%,c步骤铁红的纯度达96%,所得铁红符合GBT1863-2008A级产品。

[0049] 实施例3

[0050] a、将4g硫酸高铁于 200°C 下干燥30min,其含水量为5wt%;

[0051] b、将干燥后的硫酸高铁原料于氮气、气态硫和二氧化硫气氛、 600°C 中,通入气态硫磺(其中,气态硫磺占混合气体总体积的35%,即 $\text{S}/(\text{S}+\text{N}_2+\text{SO}_2)$ 的体积份率为35%,气体总流速在标况下是100ml/min),反应80min,得到二硫化亚铁和二氧化硫气体;

[0052] c、将二硫化亚铁与硫酸亚铁按摩尔比1:1混合,于氮气和二氧化碳气氛、 500°C 下焙烧60min,得到铁红和二氧化硫。

[0053] 步骤 b 和 c 所得 SO_2 的浓度为 15vol%, 可采用两转两吸工艺生产硫酸。

[0054] 经测定, b 步骤原料转化率达 96%, c 步骤铁红的纯度达 95wt%, 所得铁红符合 GBT1863-2008A 级产品。

[0055] 实施例 4

[0056] a、将 4g 硫酸高铁于 120℃ 下干燥 45min, 其含水量为 15wt%;

[0057] b、将干燥后的硫酸高铁原料于氮气、气态硫、二氧化碳和二氧化硫气氛、500℃ 中, 通入气态硫磺 (其中, 气态硫磺占混合气体总体积的 20%, 即 $\text{S}/(\text{S}+\text{N}_2+\text{CO}_2+\text{SO}_2)$ 的体积份率为 20%, 气体总流速在标况下是 100ml/min), 反应 100min, 得到二硫化亚铁和二氧化硫;

[0058] c、将二硫化亚铁与硫酸亚铁按摩尔比 0.5:1 混合, 于氮气和二氧化硫气氛、600℃ 下焙烧 150min, 得到铁红和二氧化硫。

[0059] 步骤 b 和 c 所得 SO_2 的浓度为 11.5vol%, 可采用两转两吸工艺生产硫酸。

[0060] 经测定, b 步骤原料转化率达 95%, c 步骤铁红的纯度达 94wt%, 所得铁红符合 GBT1863-2008B 级产品。

[0061] 实施例 5

[0062] a、将 2g 三氧化二铁于 120℃ 下干燥 45min, 其含水量为 10wt%;

[0063] b、将干燥后的三氧化二铁原料于氮气、气态硫和二氧化碳气氛、300℃ 中, 通入气态硫磺 (其中, 气态硫磺占混合气体总体积的 30%, 即 $\text{S}/(\text{S}+\text{N}_2+\text{CO}_2)$ 的体积份率为 30%, 气体总流速在标况下是 100ml/min), 反应 60min, 得到二硫化亚铁和二氧化硫;

[0064] c、将二硫化亚铁与硫酸高铁按摩尔比 1.5:1 混合, 于氮气、一氧化碳和二氧化碳气氛、700℃ 下焙烧 30min, 得到铁红和二氧化硫。

[0065] 步骤 b 和 c 所得 SO_2 的浓度为 9.5vol%, 可采用两转两吸工艺生产硫酸。

[0066] 经测定, b 步骤原料转化率达 90%, c 步骤铁红的纯度达 94wt%, 所得铁红符合 GBT1863-2008A 级产品。

[0067] 实施例 6

[0068] a、将 2g 三氧化二铁于 300℃ 下干燥 20min, 其含水量为 8wt%;

[0069] b、将干燥后的三氧化二铁原料于氮气、气态硫和二氧化硫气氛、700℃ 中, 通入气态硫磺 (其中, 气态硫磺占混合气体总体积的 40%, 即 $\text{S}/(\text{S}+\text{N}_2+\text{SO}_2)$ 的体积份率为 40%, 气体总流速在标况下是 100ml/min), 反应 120min, 得到二硫化亚铁和二氧化硫;

[0070] c、将二硫化亚铁与硫酸亚铁按摩尔比 3:1 混合, 于氮气、二氧化碳和二氧化碳气氛、800℃ 下焙烧 60min, 得到铁红和二氧化硫。

[0071] 步骤 b 和 c 所得 SO_2 的浓度为 10.5vol%, 可采用两转两吸工艺生产硫酸。

[0072] 经测定, b 步骤原料转化率达 98%, c 步骤铁红的纯度达 92wt%, 所得铁红符合 GBT1863-2008B 级产品。