

二次资源

硫酸烧渣综合利用试验研究^{*}

张泽强

(武汉化工学院环境工程与科学系, 武汉 430073)

摘要: 为避免硫酸烧渣对环境的污染, 以硫酸烧渣为原料, 通过添加活性还原剂, 用废硫酸直接还原浸出铁并制铁黄, 而后用以 P204 为主体的三元萃取剂萃取回收浸液中的铜, 用全泥氰化和锌粉置换工艺从浸渣中提取金银, 较经济有效地回收利用了烧渣中的有价金属, 铁、铜和金的回收率分别达到了 93.31%、80.78% 和 90.18%。

关键词: 硫酸烧渣; 浸取; 铁黄; 硫酸铜; 金银; 综合利用

中图分类号: TF111.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2002)04-0043-03

Study on Comprehensive Utilization of Sulfuric-acid Slag

ZHANG Ze-qiang

(Department of Environmental Science and Engineering, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: In order to prevent sulfuric-acid slag from environmental pollution, the test of comprehensive recovery of valuable elements in the slag has been carried out. Through adding active reducing agent the iron can be directly leached out from sulfuric-acid slag under. Then ferrite yellow can be produced. After that, the copper in leach liquor can be extracted with the ternary extractant mainly containing P204, and the gold and silver in leach residue can be recovered by a process of "cyanidation—replacement of Zn powders". The result shows that the process is economically and effectually and the recovery ratio of iron, copper and gold is up to 93.31%, 80.78% and 90.18%.

Key words: sulfuric-acid slag; leaching; ferrite yellow; cupric sulfate; gold and silver; comprehensive utilization

硫酸是生产磷肥的主要原料。磷化工企业用硫铁矿制酸, 每生产 1t 硫酸要排出 0.8~1t 硫酸烧渣^[1], 渣一般采用堆填处置, 不

仅占用大面积的土地, 而且污染环境。烧渣的有效利用一直是困扰这些企业的难题。已有一些关于硫酸烧渣利用的研究报道, 例如制

^{*} 收稿日期 2002-03-07

基金项目: 广西科委科技发展基金(桂科金 9745035)资助项目

作者简介: 张泽强(1961-), 男, 湖南湘潭人, 副教授, 工学硕士, 主要从事矿物材料的研究。

砖、作水泥添加剂和分选后用于高炉炼铁等,但因制砖和造水泥所用的烧渣不多,作炼铁原料会恶化炼铁过程、降低产品质量,故我国烧渣的利用率还较低,开展烧渣综合利用研究,从中提取有价金属,使其变废为宝,对提高企业效益,防止环境污染,有很大的经济意义和现实意义。为此,以某磷化工企业的硫酸烧渣为原料,进行了综合利用新工艺的研究。

1 原料

试验原料为某磷化工企业的硫酸烧渣,其化学组成见表 1。其中有价金属主要为铁,其次为少量的铜、金和银,铁矿物主要为赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$),其次为磁铁矿(Fe_3O_4),此外还有少量残余的黄铁矿。

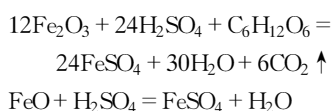
表 1 硫酸烧渣的化学组成(%)

成分	TFe	Fe_2O_3	FeO	FeS	SiO_2
含量	48.63	67.90	0.51	1.15	26.91
成分	Au	Ag	Zn	Cu	
含量	1.16	28.21	0.12	0.36	

注: Au、Ag 的计量单位为 g/t。

2 硫酸亚铁的制备

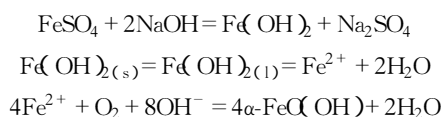
试验采用硫酸直接还原浸出法制备硫酸亚铁,用 75% 的废硫酸作浸出剂,加入一种工业副产物——主要成分为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的有机活性物作为还原剂,从烧渣中浸取铁。在液固比 2.5:1、酸矿比 1:1 的条件下,于 80~90℃ 下浸出 2h,铁的浸出率可达 98.81%,此过程的主要化学反应为:



浸出液经过滤、除杂及在适宜温度下冷却结晶,得到硫酸亚铁结晶,它是制备铁系颜料的极好原料。按 GB10531—89 标准对所得硫酸亚铁结晶进行测试,其中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 95.63%、 TiO_2 0.59%、水不溶物 0.52%、游离酸(以 H_2SO_4 计)1.99%。

3 铁黄制备

铁黄的化学式为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,有针铁矿 $\alpha\text{-Fe}(\text{OH})$ 和纤铁矿 $\gamma\text{-Fe}(\text{OH})$ 两种晶型。制备工艺有铁皮法、直接沉淀法和苯胺法。本试验采用直接沉淀法,用上述所得硫酸亚铁为原料制备铁黄。其工艺为:先在搅拌条件下将 NaOH 溶液按一定化学计量加入 0.5 mol/L 的 FeSO_4 溶液中,至 pH 为 6 左右,形成深蓝绿色沉淀后,静置 1h,再加入 0.5mol/L 的 FeSO_4 和 1mg/L 的催化剂,用 H_2SO_4 调节 pH 为 4~5,于 30~45℃ 下,边搅拌边通 0.3~0.5m³/h 的空气,反应后得到 $\alpha\text{-Fe}(\text{OH})$ 型铁黄。主要化学反应为:



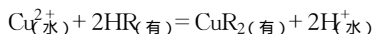
试验表明,铁黄的质量和产率与硫酸亚铁浓度、碱比及催化剂加入量关系较大。在试验优化的条件下,可获得产率 97.38%、黄色鲜艳的针状产品,质量达到原化工部 HG/T(2249—91)一级品标准(见表 2)。

表 2 铁黄产品检测结果

项目	Fe_2O_3 含量 (%)	105℃ 挥发物 (%)	水溶物 (%)	水悬浮液 pH 值	吸油量 (g/100g)	总钙量(以 CaO% 表示)	水萃取液酸碱度 (ml)	相对着色力
试验产品	86.91	0.22	0.21	5.72	33	0.02	18	≥100
部颁标准	86	≤1.0	≤0.5	3.5~7	25~35	≤0.3	≤20	≥100

4 铜的回收

制硫酸亚铁后的硫酸浸出液中含铜1.03 g/L,采用溶剂萃取法从中回收铜无疑是比较简捷和经济的。通过试验对比选择了以价格低廉的P204(二—2乙基己基磷酸)为主体的三元萃取剂,从中萃取回收铜。萃取过程的主要反应为:

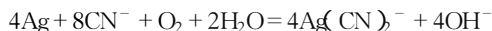
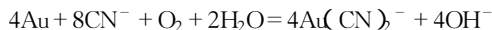


在高铁溶液中萃铜,所得的反萃液含铁量也高,不利于硫酸铜质量的提高,为了保证萃取效果,萃取前需加适量氧化锰粉,使溶液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,待pH调至3.0后, Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀进一步被除去,除铁率在99%以上,铜损失率6.5%。所得料液接着进行二级逆流萃取,在相比(O/A)=1/10,料液pH为4.5的条件下,铜萃取率大于95%。负载铜到一定程度后的有机相,在相比(O/A)=10/1的条件下,用1.3mol/L的硫酸二级逆流反萃铜,铜反萃率可达99%以上。铜反萃液经浓缩、冷却和结晶,即得含 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 大于98%的结晶硫酸铜,质量达到GB437-80标准。溶剂萃取法铜萃取率95.66%,铜萃余液含Cu0.04g/L、pH4.08,富铜有机相含Cu9.21g/L,铜反萃率99.51%,贫铜有机相含Cu痕量,铜反萃液含Cu91.65g/L、pH0.5。

5 金、银的提取

硫酸烧渣经硫酸浸出铁后,残渣中的金银富集了2.5倍以上,用石灰调浆后,可用工业上常用的全泥氰化和锌粉置换工艺从中提取金银。金银氰化溶解的化学方程可表示

为:



当氰化钠用量为2.6kg/t残渣、pH值为11、液固比为2:1时,浸出8h,金银的浸出率分别可达94.64%和65.83%。浸液用锌粉置换,金置换率可达95.29%。金泥含Au3.62kg/t、Ag34.24kg/t、Zn72.29%。

6 结论

用废硫酸加活性还原剂可有效地直接从硫酸烧渣中浸取铁和铜,浸出率分别可达98.81%和95.36%。浸液中的铁经结晶得到硫酸亚铁后可进一步制取铁黄,铜可采用P204萃取法回收。用P204萃取法回收铜是较简捷和经济的方法,所获得的铜溶液可制取硫酸铜,亦可制取电铜,后者是将铜反萃液进行电积得电铜,电解废液返回作铜的反萃剂。由于硫酸烧渣中铁的氧化物占68.41%,浸取铁和铜后,浸渣中的金银富集了2.5倍以上,并且影响金银氰化浸取的杂质都进入了浸液,使得用全泥氰化和锌粉置换工艺从浸渣中提取金银更为经济可行。

参考文献:

- [1] 蔡世银. 均匀纺锤形 $\alpha\text{-Fe}(\text{OH})$ 微晶制备过程[J]. 华东理工大学学报, 1997, 23(2): 298-302.
- [2] 曾恒兴. 纺锤形铁黄 $\alpha\text{-Fe}(\text{OH})$ 的合成[J]. 现代化工, 1995(17): 19-20.
- [3] 陈庭章. 从萃取钼余液中回收铜[J]. 中国铝业, 1997, 21(23): 80-82.
- [4] 黄礼煌. 金银提取技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995, 12.