

提高有机硅浆渣、废触体中铜回收率的研究

张新红 张凡 顾远章

云南科力环保股份公司 云南 昆明 650000

摘要: 采用氧化化学浸出技术从有机硅浆渣、废触体中回收铜的过程中, 因浆渣、废触体中的硅粉粒径较细, 易团聚包裹铜等金属。包裹金属不能有效反应, 因而铜的浸出率较低, 采用机械活化技术打破包裹, 可有效提高铜的浸出率, 并降低酸耗。

关键词: 有机硅; 铜; 浸出率

Research on improving the recovery rate of copper in organic silicone slurry residue and waste contact

Xinhong Zhang Fan Zhang Yuanzhang Gu

Yunnan Keli Environmental Protection Co., Ltd, Kunming 650022, Yunnan, China

Abstract: During the recovery of copper from organic silicone slurry slag and waste body by using oxidation chemical leaching technology, the metal such as copper is easy to agglomerate and wrap for the fine silica powder particle. So, the wrapped metal cannot be effectively reacted, then the leaching rate of copper is very low. By using mechanical activation technology to break the package, it can effectively improve the leaching rate of copper and reduce acid consumption.

Keywords: organic silicon; Copper; Leaching rate

1、引言

随着有机硅制品的应用领域越来越广泛, 促使有机硅材料行业发展迅猛。有机硅产业的迅速扩张, 使得有机硅行业的一些环保问题也被凸显出来, 其中浆渣及废触体等固体废物的处理问题尤为突出。国内现有的有机硅生产工艺过程中, 均会产生大量的浆渣及废触体。浆渣是工业硅粉与氯甲烷在铜催化剂的作用下直接法合成甲基氯硅烷过程中产生的液固混合物, 其主要有硅、铜、碳等^[1]。常温常压下浆渣密度为 1.2~1.8 g/cm³, 沸点为 80℃~215℃^[2], 液相主要成分为高沸物, 是以 Si-Si, Si-C-Si 为主的 30 多种硅烷混合物, 常温常压下呈黑色、带有刺激性气味并具有强烈腐蚀性^[3-5]。废触体从直接法生产有机硅中的合成流化床反应器产出, 废触体的主要成分为硅粉、铜粉、碳粉和铁等, 它们在废触体中的含量分别为 65%~75%、10%~15%、1%~5%、0.2%~2%。废触体暴露于空气中时在氧的作用下有机物和碳燃烧会产生极难闻的白烟, 又因贵金属的存在给环境造成了很大的污染^[6]。

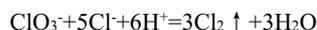
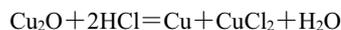
随着近几年我国有机硅产能的不断扩大, 由此产生的浆渣和废触体也逐年增加, 浆渣和废触体因其含铜量较高, 固体废物浸出毒性鉴定结果一般鉴定为危险废物, 简单的无害化填埋处理, 产生的环境污染和硅、铜浪费更是相当惊人, 将会带来严重的资源浪费, 而且随着矿产资源不断枯竭和环保压力的大环境下, 综合回收利用才是最为经济环保的处

理方式。浆渣和废触体的无害化和资源化, 也是当前有机硅技术开发研究的一项重要课题。综合回收浆渣和废触体中的铜、硅可明显降低污染、降低成本、提高效益, 解决了环保问题, 对有机硅行业的长远环保发展有及其重要的意义。

目前, 采用化学浸出工艺回收浆渣、废触体中铜的技术, 在有机硅厂家中大量被采用, 本文研究了机硅渣浆、废触体中提取铜工艺中的提高铜回收率的方法。

2、研究原理

废触体和浆渣中含有的主要的重金属元素为铜, 可采用化学浸出工艺回收。铜元素主要以金属铜、氧化铜、氧化亚铜三种形态存在。利用有机硅生产过程中的废盐酸, 在添加剂(氧化剂 NaClO₃)的共同作用下将铜浸出得到 CuCl₂ 溶液, 主要反应如下:



3、工艺现状

根据反应原理, 为了提高化学浸出率, 可以延长酸浸反应时间, 使反应混合物分布越均匀反应越完全, 提高铜浸出率, 但浆渣、废触体中的硅粉粒径很细, 易产生团聚包裹铜等金属, 使得包裹金属不能有效反应。常温下进行氧化化学浸出 120 分钟, 铜的浸出率最高仅为 89.34%, 浸出时间较

长, 在生产中的经济性较差, 使得铜的浸出率并不高。

4、工艺优化

从物料物化性质判断, 铜被硅粉或氯硅烷包裹而无法浸出, 为缩短浸出时间, 提高铜浸出率, 采用机械活化浸出的方法可缩短浸出时间、降低酸耗、提高铜浸出率。

机械活化是指固体物质在撞击、摩擦、挤压等机械力的作用下, 使得固体物质的晶体结构和物理化学性能改变, 使得部分机械能转化成固体物质内能。机械活化过程中, 固体物质粒径缩小, 比表面积增大, 增大了反应面积, 增强了反应活性。然而也不是粒径越小活性越高, 因为当突破一定的粒径值时, 颗粒物间的范德华力、表面能又会增大, 颗粒开始附着聚集在一起形成团聚体, 反而会会使比表面积降低。针对有机硅废触体及浆渣的物性特点可采用球磨湿磨方式机械活化。球磨分干磨和湿磨, 湿磨较干磨磨矿粒度细均匀, 磨矿效率高, 对环境污染较小等优点。磨矿后进行化学浸出法生产, 也无需单独再处理磨矿中的水, 故采用湿磨的磨矿技术与化学浸出工艺更合适。

4.1 机械活化时间

机械活化时间试验结果见表 1, 初定工艺条件: 浸出时间 1h, 酸浓度 10%, 氧化剂用量 5%, 检测机械活化浸出效果, 试验结果结合机械动力能耗成本, 得出机械活化 30s 是最佳时间。

表 1 机械活化时间结果

序号	机械活化时间	酸浓度 (%)	浸出时间 (分钟)	氧化剂用量 (%)	铜浸出率 (%)
1	15s	10	60	5	83.05
2	30s	10	60	5	90.31
3	45s	10	60	5	90.67
4	1min	10	60	5	90.93

4.2 机械活化对酸度影响

采取机械活化可使物料在较低浸取剂浓度的浸出, 废盐酸浓度 1%-15% 均有, 从表 2 可知, 铜的浸出率随着酸度的增加而增加, 但酸度的增加会直接导致下一工序置换时铁粉的用量增加, 试验中通过调整不同酸度得出不同条件下的浸出效果, 综合考虑经济效益, 初步确定酸度控制在 8% 较为适宜。浸出酸度试验结果如下:

表 2 浸出酸度试验结果

序号	始酸浓度 (%)	浸出时间 (分钟)	氧化剂用量 (%)	终酸浓度 (&)	铜浸出率 (%)
1	1	60	5	0.54	56.32
2	5	60	5	2.71	71.87
3	8	60	5	4.12	89.96
3	10	60	5	7.19	90.31
4	15	60	5	11.46	93.72

4.3 机械活化对浸出时间影响

根据以上试验数据机械活化后的物料, 铜浸出率未达到 90% 以上, 通过进一步调整浸出时间, 试验结果见表 3, 发现机械活化 30s 浸出 90 分钟, 铜的浸出率可达到 95% 以上, 与 120min 浸出率相差不大, 考虑生产效率选择 90min。

表 3 机械活化浸出试验结果

序号	酸浓度 (%)	浸出时间 (分钟)	氧化剂用量 (%)	铜浸出率 (%)
1	8	30	5	79.19
2	8	60	5	89.96
3	8	90	5	95.21
4	8	120	5	95.53

以上试验可初步确定最佳优化工艺参数为: 机械活化时间 30s, 酸浓度 8%, 浸出时间 90 分钟。

5、装置设备优化

机械活化设备原型为球磨机, 因硅渣含水率高, 选用湿式活化磨矿方式, 确定以溢流型球磨机为设备原型。考虑整个磨矿均为强酸性环境, 防腐是设备制造的关键点, 经过对衬胶、衬塑、陶瓷等多种防腐材料对比, 筒体及磨矿介质均采用陶瓷加高分子材料防腐, 解决腐蚀问题。机械活化浸出时, 废触体、浆渣与盐酸进行剧烈的物理化学反应, 而废触体中又含有部分单质铜, 在反应过程中极易产生氯化氢和氢气, 安全性也是设备的另一问题, 利用管路连接器向设备内注入氮气并将氯化氢和氢气引出设备外, 确保了机械活化浸出的安全性。

6. 总结

研究表明,利用陶瓷球磨机实现机械活化浸取,此技术解决了在浸出过程中,硅粉易产生团聚包裹造成铜浸出率低的情况,可提高5%以上的铜浸出率。在增加机械活化的工艺条件下,不仅可提高浆渣、废触体铜浸出率,还可改善浸出渣的分离效果,极大的提升了大规模连续生产的生产效率。

参考文献:

- [1] 杨润庭, 鲁磊. 有机硅副产物的综合处理[J]. 技术进展, 2011, 25 (5): 343-346.
- [2] 张桂华, 刘德良. 国内外有机硅高沸物的综合利用[J].

弹性体, 2009, 19 (6): 65-68.

[3] 王淑娟, 洪继成. 有机硅高沸物的综合利用 [J]. 化工科技, 2008, 16 (1): 64-66.

[4] 刘玲. 硅烷高沸物的综合利用 [J]. 石化技术与应用, 2000, 18 (3): 167-170.

[5] 王莉洪, 闫肃. 有机硅高沸物综合利用概况 [J]. 弹性体, 2007, 17 (1): 75-77.

[6] 薛连海. 我国有机硅生产中废触体的治理及利用 [J]. 环境工程. 1990, 8 (5): 26-28.

作者简介:

张新红 (1984-), 女, 陕西渭南人, 学士, 工程师, 主要从事化工与环保工艺、产品研究和技术研发等方面工作。