



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109517996 B

(45)授权公告日 2020.08.07

(21)申请号 201910010978.9

C22B 3/08(2006.01)

(22)申请日 2019.01.07

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109517996 A

CN 104894384 A, 2015.09.09

CN 104745828 A, 2015.07.01

CN 104894384 A, 2015.09.09

(43)申请公布日 2019.03.26

CN 104384171 A, 2015.03.04

(73)专利权人 合肥工业大学

CN 107475521 A, 2017.12.15

地址 230009 安徽省合肥市包河区屯溪路
193号

CA 2639796 A1, 2007.06.28

JP S59145740 A, 1984.08.21

(72)发明人 王百年 方晓宇 杨保俊 陈义雯
童佳佳

CN 106086434 A, 2016.11.09

吕早生等. “助溶酸浸硫酸铁矿烧渣的研究”.
《武汉科技大学学报(自然科学版)》. 2007, 第30
卷(第5期), 第488-490、509页.

(74)专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有
限责任公司 34101

审查员 石哲敏

代理人 乔恒婷

(51) Int. Cl.

C22B 7/04(2006.01)

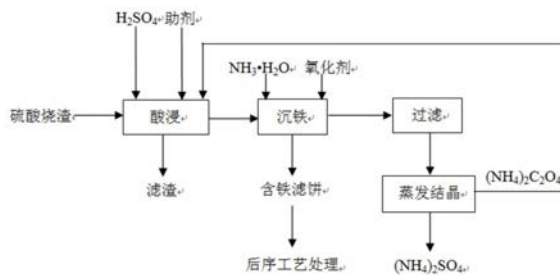
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种助剂强化酸浸法提取硫酸烧渣中铁的
工艺

(57)摘要

本发明公开了一种助剂强化酸浸法提取硫酸烧渣中铁的工艺,将硫酸烧渣与助剂按一定比例混合均匀,并置于常压反应釜中,按一定的固液比加入质量浓度为30~50%的硫酸溶液,加热、搅拌下进行反应;酸浸反应结束后进行固液分离,对含有铁、草酸根等离子体的酸浸滤液进行沉铁操作,沉铁滤饼经除杂后用于制备铁系产品,滤液含有(NH₄)₂C₂O₄,返回酸浸工序循环使用。与现有硫酸烧渣提铁技术相比,本发明具有酸浸温度相对较低、铁浸出率高、渣量少、助剂成本低等多重优点。



1. 一种助剂强化酸浸法提取硫酸烧渣中铁的工艺,其特征包括如下步骤:

将硫酸烧渣与助剂按一定比例混合均匀,并置于常压反应釜中,按一定的固液比加入质量浓度为30~50%的硫酸溶液,加热、搅拌下进行反应;酸浸反应结束后进行固液分离,对含有铁、草酸根离子的酸浸滤液进行沉铁操作,沉铁滤饼经除杂后用于制备铁系产品,滤液含有 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$,返回酸浸工序循环使用;

所述助剂为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$;

酸浸反应的温度为60~100℃,反应时间为2~8h,常压。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其特征包括:

助剂与硫酸烧渣混合的质量比为1:5~1:20。

3. 根据权利要求1所述的工艺,其特征包括:

硫酸溶液添加的固液比为1:4~8。

一种助剂强化酸浸法提取硫酸烧渣中铁的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种助剂强化酸浸法提取硫酸烧渣中铁的工艺。

背景技术

[0002] 我国是硫酸生产大国,产量居世界第三位。通过硫铁矿焙烧制酸是我国硫酸主要来源之一。据统计,目前每生产1t硫酸约产生0.8~1.1t的烧渣,全国每年约产生 700×10^4 t废渣。大量的废渣采用填埋处置或直接堆放,不仅造成浪费资源、占用大量土地,同时对土壤环境、水体及大气环境也造成了不同程度的污染。随着矿产资源的耗竭和铁矿石的大量利用,近年来,硫酸烧渣的综合利用已广为关注。

[0003] 硫酸烧渣的主要成分是氧化铁(含量一般在60%以上),是一种很好的二次资源。关于硫酸烧渣的综合利用,主要包括以硫酸烧渣为原料制备铁盐、铁系颜料、氧化铁、聚铁和净水絮凝剂等。若能对其进行综合利用,有效提取硫酸烧渣中的铁元素,既可解决硫酸烧渣大量堆存带来的严重环境污染问题,又能“变废为宝”,从而获得较好的环境效益和经济效益。但由于硫酸烧渣提取铁的技术相对落后,铁回收率较低、回收设备投资大、处理成本过高等,大部分硫酸烧渣直接用于生产水泥或作为废水净化剂,所以有价元素流失较为严重。

[0004] 目前已报道的硫酸烧渣提取铁元素的方法主要包括直接酸浸法以及水解酸浸法两大类。

[0005] 直接酸浸法(郑晓虹,陈玉峰,黄升光,等.硫酸溶取法从硫铁矿烧渣中提取铁的研究[J].化工进展,2003,22(2):165-168.)、(李威,华涛,周启星.盐酸酸溶硫铁矿烧渣的最佳工艺条件[J].应用基础与工程科学学报,2008,16(6):795-801.)是指在一定条件下,将硫酸烧渣与适当的无机酸(HCl、 H_2SO_4 等)直接进行酸浸反应,实现易溶于酸的有价铁元素的有效分离和富集。

[0006] 酸解水浸法(徐颖惠,林维晟,刘俊劭.酸解法回收硫铁矿烧渣中铁的研究[J].化学工程与装备,2008,(9):32-36.)是在一定温度下用硫酸将硫酸烧渣中不溶于水的 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 转化为可溶于水的 $Fe_2(SO_4)_3$ 及 $FeSO_4$;水浸则是将酸解渣用水溶浸,使水溶性的硫酸铁从固相转入液相。

[0007] 但是,由于硫酸烧渣是硫铁矿经高温焙烧后得到的产物(焙烧温度一般为700-900℃),其中所含铁化合物活性较差,采用常规的直接酸浸法及酸解水浸法很难获得较高的铁浸取率。为有效提高硫酸烧渣中的铁元素等可溶性成分的浸出率,所报道的技术方法主要有如下两类:

[0008] (1) 还原焙烧法

[0009] 还原焙烧法(陈吉春,梁海霞.硫铁矿烧渣制取铁红[J].化工环保,2004,24(3):210-213.)还原焙烧是将一定量的活化剂(主要是还原性物质)加入到硫酸烧渣中,在酸浸前对硫酸烧渣进行还原焙烧,通过添加还原性物质在高温条件下使硫酸烧渣中的三价铁还原成二价铁,此后酸浸提高硫酸烧渣中氧化铝等可溶性成分的浸出率。但此法对设备材质

要求高、能耗较大。

[0010] (2) 助溶酸浸法

[0011] 添加含 Cl^- 离子助剂(刘培,江健,刘宗宽,等.双酸法提取硫铁矿烧渣中铁[J].化工学报,2013,64(7):2619-2624.),添加还原性助溶剂(主要为硫化物)等(金程,李登新.硫酸烧渣还原浸取铁[J].有色金属(冶炼部分),2012(1):9-12.)来提高硫酸烧渣中铁元素等可溶性成分的浸出率。但目前所报道的助剂酸浸法仍存在着诸如助剂加入量大、渣量大等主要不足,而且工艺对设备材质要求高、能耗较大、易对环境造成二次污染等问题,操作也有一定的危险性,从而限制了该法的工业化应用。

[0012] 因此,适宜助剂的选择及工艺条件的控制,成为提高铁浸取率以及硫酸烧渣经济有效综合利用的关键。

发明内容

[0013] 本发明旨在提供一种助剂强化酸浸法提取硫酸烧渣中铁的工艺,通过添加助剂强化酸浸提取硫酸烧渣中的铁元素,在较温和的酸浸条件下(常压、温度 $60\sim 100^\circ\text{C}$)硫酸烧渣中铁的浸出率均可达到90%以上,且过量的助剂可通过循环回收利用。本方法具有能耗低、成本低、渣量少、设备腐蚀小,适宜于工业化规模生产等优点。

[0014] 本发明助剂强化酸浸法提取硫酸烧渣中铁的工艺,包括如下步骤:

[0015] 将硫酸烧渣与助剂按一定比例混合均匀,并置于常压反应釜中,按一定的固液比加入质量浓度为30~50%的硫酸溶液,加热、搅拌下进行反应;酸浸反应结束后进行固液分离,对含有铁、草酸根等离子的酸浸滤液进行沉铁操作,沉铁滤饼经除杂后用于制备铁系产品,滤液含有 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$,返回酸浸工序循环使用。

[0016] 所述助剂为价廉易得且环境友好的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$,助剂与硫酸烧渣混合的质量比为1:5~1:20。

[0017] 硫酸溶液添加的固液比为100g烧渣:400~800g硫酸(即固液比1:4~8,下同)。

[0018] 酸浸反应的温度为 $60\sim 100^\circ\text{C}$,反应时间为2~8h,常压。

[0019] 经检测,本发明方法,硫酸烧渣中铁的浸出率可达到90%以上。

[0020] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0021] 1、本发明选用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为助剂,草酸根在温和条件下($60\sim 100^\circ\text{C}$)即与铁络合稳定变形八面体配合物 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$,促进草酸的电离向正反应方向移动,且 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 的形成又使酸浸体系中游离的 Fe^{3+} 浓度有效降低,从而促进烧渣中铁氧化物与硫酸间的反应,提高烧渣中铁氧化物的浸出率。

[0022] 2、助剂 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的添加不会产生 H_2S 等有害气体,温和的实验条件下不会侵蚀设备,在减少环境污染、保护设备的同时,提高了有价金属的综合利用率。

[0023] 3、硫酸烧渣经酸浸后,所得含铁的溶液可用于制备铁系产品,且过量助剂可返回酸浸工序循环使用,以实现流程成本的整体降低。

[0024] 4、与现有硫酸烧渣提铁技术相比,本发明具有酸浸温度相对较低、铁浸出率高、渣量少、助剂成本低等多重优点。

附图说明

[0025] 图1是本发明助剂强化酸浸法提取硫酸烧渣中铁的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0026] 下面结合附图和具体实施例作进一步说明：

[0027] 原料为硫酸烧渣，其化学组成如表1所示：

[0028] 表1硫酸烧渣中主要元素含量(W_B%)

	主要元素	含量/%	主要元素	含量/%
	Fe	56.04	Cu	1.05
	O	26.32	Mg	0.61
[0029]	S	6.25	C	0.54
	Si	4.71	Zn	0.46
	Al	1.29	Cr	0.01
	Ca	1.21	其他	1.51

[0030] 实施例1：

[0031] 取硫酸烧渣100g(铁含量为56.04%，下同)，加入10gH₂C₂O₄助剂，混合均匀后放入1000mL的常压反应釜中，按固液比1:8加入质量浓度为30%的硫酸溶液，在60℃恒温水浴下搅拌反应6h，过滤得到酸浸液，经检测酸浸液，铁浸出率为90%。

[0032] 实施例2：

[0033] 取硫酸烧渣100g，加入15gH₂C₂O₄助剂，混合均匀后放入1000mL的常压反应釜中，按固液比1:6加入质量浓度为40%的硫酸溶液，在80℃恒温水浴下搅拌反应8h，过滤得到酸浸液，经检测酸浸液，铁浸出率为93%。

[0034] 实施例3：

[0035] 取硫酸烧渣100g，加入20g(NH₄)₂C₂O₄助剂，混合均匀后放入1000mL的常压反应釜中，按固液比1:6加入质量浓度为50%的硫酸溶液，在95℃恒温水浴下搅拌反应8h，过滤得到酸浸液，经检测酸浸液，铁浸出率为97%。

[0036] 实施例4：

[0037] 取硫酸烧渣100g，加入15g(NH₄)₂C₂O₄助剂，混合均匀后放入1000mL的常压反应釜中，按固液比1:7加入质量浓度为35%的硫酸溶液，在70℃恒温水浴下搅拌反应7h，过滤得到酸浸液，经检测酸浸液，铁浸出率为92%。

[0038] 实施例5：

[0039] 按实施例3的条件进行酸浸反应，固液分离，滤液经沉铁处理后，再次进行固液分离，滤液经蒸发结晶析出(NH₄)₂C₂O₄固体，返回酸浸工序循环使用。取硫酸烧渣100g，加入析出的(NH₄)₂C₂O₄14g，补充新鲜(NH₄)₂C₂O₄助剂6g，混合均匀后放入1000mL的反应釜中，按固液比1:6加入质量浓度为50%的硫酸溶液，在95℃恒温水浴下搅拌反应8h，过滤得到酸浸液，经检测酸浸液，铁浸出率为96%。

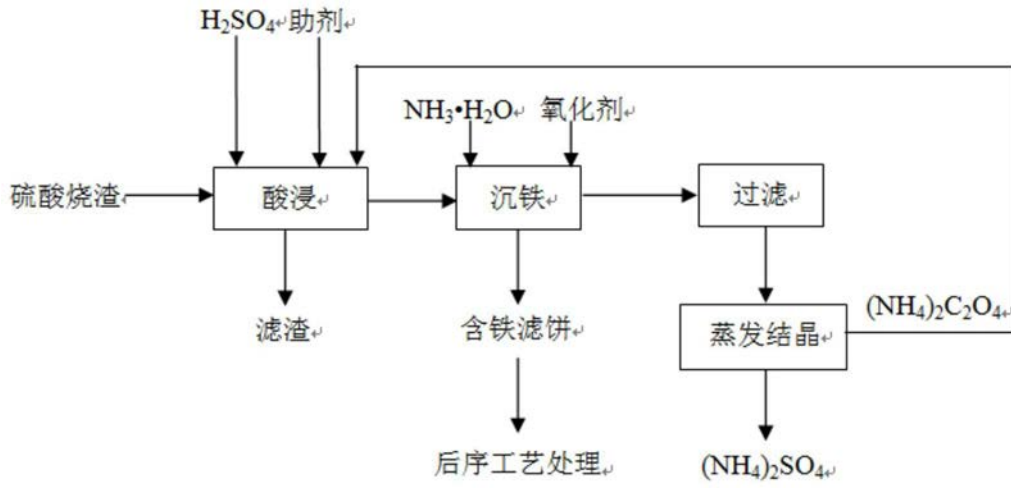


图1