doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.09.017

有机硅废触体与浆渣高值化利用新工艺

余伟奇[1,2],辜锋[3],张凡[3]

(1. 中铝环保节能集团有限公司,北京 102209;
2. 中铝中央研究院环保节能研究所,北京 102209;
3. 云南科力环保股份公司,昆明 650031)

摘要:针对有机硅废触体和浆渣的高值化利用,提出机械活化浸出—氧化酸浸联合新工艺,并巧妙融入“以废治废”的创新思路,符合绿色低碳可持续发展的要求。对不同浸出酸度、浸出时间、机械活化、过滤优化等影响因素进行试验研究。结果表明:在机械活化后浸出时间 90 min、氧化酸浸液固比 3∶1、废盐酸浓度 8%、富氧空气量 25 L/h、活性助剂添加量 0.5%最佳条件下,Cu 的浸出率高达 96.3%,促进了 Si 的富集和高效回收。本研究可以为有机硅废触体和浆渣的高值化利用的解决方案提供参考依据。

关键词:有机硅;废触体;浆渣;以废治废;高值化利用

中图分类号:X783　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2023)09-0137-06

New Technology of High Value Utilization of Organic Silicon Waste Contact and Slurry Residues

YU Weiqi[1,2], GU Feng[3], ZHANG Fan[3]

(1. CHALCO Environmental Protection and Energy Conservation Group Co., Ltd., Beijing 102209, China;
2. Institute of Environmental Protection and Energy Conservation, Central Research Institute of CHALCO, Beijing 102209, China;
3. Yunnan Keli New Material Co., Ltd., Kunming 650031, China)

Abstract: Address to high-value utilization of organic silicon waste contacts and slurry residues, a new process combining mechanical activation leaching and oxidation acid leaching was proposed, and the innovative idea of “treating waste with waste” should be cleverly introduced, which would meet the requirements of green, low-carbon and sustainable development. The experimental studies were conducted on some factors, such as leaching acidity, leaching time, mechanical activation, and filtration optimization, etc. The results show that the leaching rate of Cu is up to 96.3% and simultaneously promoting the enrichment and efficient recovery of Si under the optimal process parameters including leaching time of 90 min after mechanical activation, solid ratio of oxidizing acid leaching solution of 3∶1, concentration of waste hydrochloric acid of 8%, oxygen enriched air of 25 L/h, and active additives addition of 0.5%. This study can provide reference for the solution of high value utilization of silicone waste contact and slurry slag.

Key words: organic silicon; waste contact; slurry residues; treating waste with waste; high value utilization

有机硅通常被称为“工业味精”和“科技催化剂”,人们日常生活和工业生产中对它的需求逐渐提高[1-3]。在有机硅合成和加工中,通常用 CH_3Cl 和 Si 为原料,三元 Cu 催化剂(主催化剂)和 Zn(助剂)常

收稿日期:2023-05-29

基金项目:云南省重大科技专项计划项目(202302AB080002)

作者简介:余伟奇(1978-),男,博士,高级工程师

用来提高有机硅的单体(如 $C_2H_6Cl_2Si$、CH_3Cl_3Si、CH_4Cl_2Si 等)合成的反应速度[3-5]。有机硅行业的蓬勃发展跟“直接法”的出现及其各种有机硅产品的大量使用是密不可分的,因为“直接法”流程短、产出高、风险小和放大生产难度低,被作为合成有机硅单体的较佳的办法[6-8]。

此类反应工艺过程中会释放出较多的废触体和浆渣。Si 和 Cu 的两种粉料在流化床反应器中不断发生反应会释放出大量的活性触体。随生产过程反应时间不断加长,活性触体的表层会受表面附着物的沉积而导致反应活性下降,会被排出反应器并用新的触体来替代,以确保反应稳定连续运行;同时系统也会连续释放一些粉渣,这两种废渣均属于有机硅的废触体[9]。而有机硅的废浆渣就是生产过程中产生的浆渣,主要成分包括沸点超过 70 ℃的高沸物、细微铜粉和硅粉。它的特点是易燃易爆,并具备一定的挥发性,属于危险废物[10-11]。截至 2021 年,国内有机硅单体产能近 400 万吨,其中,每年产生废触体约 8 万吨,浆渣约 10 万吨,合计折算含 Cu 量约 1.5 万吨,含 Si 量约 15 万吨,开展资源高值化利用势在必行[3]。大量废触体和浆渣中的 Cu 和 Si 若不再利用易导致周边水源的污染,同时带来 Cu 和 Si 资源的浪费。随着我国有机硅生产能力不断提高,如何解决和实现有机硅废触体和浆渣的高值化利用,成为有机硅行业发展的迫切需求。

国外废触体回收 Cu 的工艺大多为经过处理后,返回有机硅的生产系统。而国内废触体回收 Cu 的工艺主要有氯化亚铜法、硫酸铜法和氧化铜法[12-16]。氯化亚铜法通常是在稀盐酸中用 Cl_2 处理废触体,回收 90%左右的 Si,然后用还原剂将 Cu^{2+} 还原 Cu^+,将铜以 CuCl 的形式回收,铜回收率在 85%~90%。硫酸铜法采用 $CuSO_4$ 溶液分离提取废触体中的 Cu,Cu 形成 Cu_2SO_4 进入溶液,再用氧化处理成 $CuSO_4$。也可用浓 H_2SO_4 与废触体直接反应,虽然这两种办法可提高 Cu 的浸出率,但会产生副产物 SO_2,应用上受到限制。氧化铜法通常在废触体中加入 HCl,然后用 O_2 按一定的流量进行氧化反应。再把 pH 提高到 6,用 SO_2 连续还原反应,再用 NaOH 溶液调节 pH 至弱碱性,沉淀物经干燥后得到 CuO。此法的分离工艺条件复杂,流程长。

目前,对浆渣尚未有系统的研究,国内外技术大部分采用焚烧后掩埋处理或池子浸泡回收 Cu 后,尾渣委托第三方无害化处理[17-21]。目前,有机硅废触体和浆渣的处置均是单独处置,未深度与化工流程结合,简单采用池子盐酸浸泡提 Cu,尾渣含 Cu 约 2%左右,交由第三方处理,存在极大的二次污染风险。因而,有机硅废触体和浆渣的高值一体化新工艺技术开发符合绿色低碳可持续发展的要求。

本文针对上述存在的问题,提出机械活化浸出—氧化酸浸联合的新工艺,并融入“以废治废”的创新思路。通过考察不同浸出酸度、浸出时间、机械活化、过滤优化等影响因素优选工艺参数,为有机硅废触体和浆渣的绿色低碳高效利用解决方案提供参考依据。

1 试验

1.1 试验用料与试剂

有机硅废触体、浆渣来自云南省某有机硅生产企业。有机硅废触体和浆渣外观形貌如图 1 所示,其元素组成如表 1 所示。废触体和浆渣因在空气中易燃烧,样品须先用水进行处理,经过水处理后废触体、浆渣均呈黑色团聚体及粉状,相对于废触体,浆渣遇水团聚反应更为激烈,粒度较粗,同时,部分粉状物料在水中沉降速度较慢。废触体的上清液 pH>5.0,基本透明无色,Cu 含量<0.01 g/L。浆渣的上清液 pH 为 0.5~1.0,呈绿色,Cu 含量较高,达到 3.64 g/L。

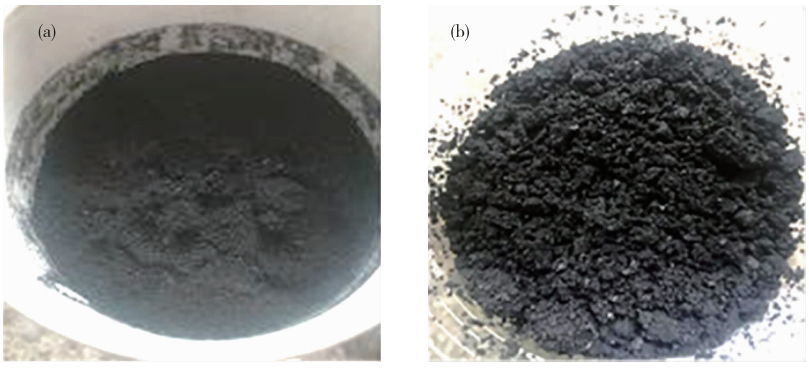

图 1 有机硅废触体(a)和浆渣(b)的外观形貌

Fig. 1 Appearance and morphology of organic silicon waste contact (a) and slurry residues (b)

表 1　有机硅废触体和浆渣的元素组成

Table 1　Element compositions of organic silicon waste contact and slurry residues　/%

原料	Si	Cu	Al	Fe	C	Ca	O	LOI
废触体	76.23	10.61	1.87	2.15	1.76	1.18	5.13	1.07
浆渣	86.62	4.61	0.87	0.42	1.34	0.67	4.71	0.76

由表 1 可知，废触体和浆渣的主要成分为 Si、Cu、Al、Fe、C 等[22-23]。主要溶剂是废盐酸，浓度在 1%～20%，由云南省某有机硅生产企业提供。其他试剂均为分析纯级。

1.2　仪器与设备

Atomscan 16 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)、台式 S2 PUMA Series Ⅱ型 X 射线荧光分析仪(XRF)、手持式 XRF 光谱仪、磁力机械搅拌器、循环水真空过滤泵，以及玻璃器皿、电子天平等实验室通用设备。

1.3　新工艺的主要技术原理及方法

1)机械活化浸出

将废触体、浆渣在机械活化设备中进行机械活化。机械活化一般是指在机械力作用下发生晶格变化与局部不规则，并形成各种缺陷；其反应活性和内能会随着增加，因此，矿物浸出分离时对浓度和温度要求较低。

2)氧化酸浸

废触体及浆渣中的 Cu 主要以金属 Cu、CuO、Cu_2O 三种形态存在。新工艺融入“以废治废”的创新思路，利用工业生产中废盐酸(质量分数为 1%～20%)，在活性助剂的共同作用下将 Cu 浸出，得到 $CuCl_2$ 溶液，主要反应如下：

$$CuO+2HCl=CuCl_2+H_2O \quad (1)$$

$$Cu_2O+2HCl=Cu+CuCl_2+H_2O \quad (2)$$

2　试验结果与讨论

2.1　废盐酸初始浓度的影响

试验在常温、酸浸液固比 3∶1、浸出时间 60 min、富氧空气量 25 L/h 的条件下，分析和比较不同初始浓度的废盐酸对 Cu 和 Si 的浸出率的影响，结果如图 2 所示。由图 2 可知，不同初始浓度的废盐酸对 Cu 和 Si 的浸出率有显著的影响。随着废盐酸初始浓度的升高，Cu 和 Si 的浸出率呈现正相关关系，不断升高。综合考虑各因素，选择废盐酸的初始浓度为 8%较为合适，此时 Cu 的浸出率为 84.3%，Si 的浸出率为 2.41%。

2.2　浸出时间的影响

为了降低废盐酸的挥发，通常采用常温酸浸，反应速度略有降低，而有机硅混合废渣水解是连续进行，因此浸出时间显得尤为重要。选择废盐酸的初始浓度为 8%，开展不同浸出时间对 Cu 和 Si 浸取率的影响试验，结果如图 3 所示。由图 3 可知，浸出时间对 Cu 的浸出率有一定的影响，对 Si 的浸出率影响较小。从图 3 可以清晰地看出，当反应浸出时间达到 120 min 后，Cu 的浸出率趋于平缓，说明在反应过程中超过 120 min 时 Cu 的浸出达到平衡。因此，浸出时间初步确定为 120 min，对应的 Cu 的浸出率为 87.8%，Si 的浸出率为 1.81%。

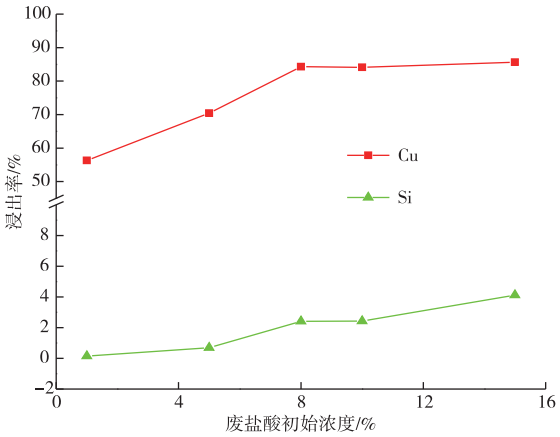

图 2　不同废盐酸初始浓度下 Cu 和 Si 的浸出率

Fig. 2　Leaching rates of Cu and Si under different initial concentrations of waste hydrochloric acid

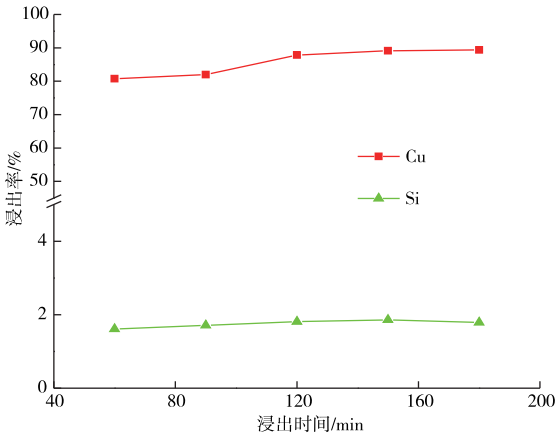

图 3　不同浸出时间下 Cu 和 Si 的浸出率

Fig. 3　Leaching rates of Cu and Si at different leaching times

2.3 机械活化后浸出时间的影响

从 2.2 节结果可知,在常温下进行氧化酸浸 180 min,对应 Cu 的浸出率最高仅为 89.4%。说明浸出时间较长,Cu 的浸出率并没有较明显的提高。从物料的物化性质判断,Cu 可能被硅粉或氯硅烷包裹而无法浸出。为了缩短浸出时间和提高 Cu 的浸出率,可以采用新工艺措施——机械活化浸出的方法来实现,结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出,机械活化后对 Cu 和 Si 的浸出率有较好的效果。机械活化浸出 90 min,Cu 的浸出率达到 95%以上,Si 的浸出率随着反应时间延长,增加较快,初步确定机械活化浸出时间控制在 90 min 为较优。

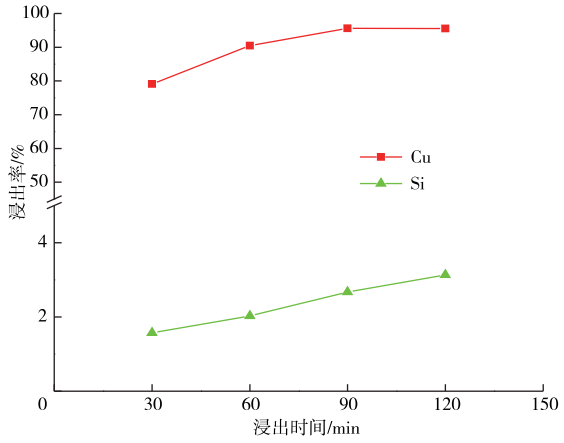

图 4 机械活化后浸出时间对 Cu 和 Si 浸出率的影响

Fig. 4 Effects of leaching time after mechanical activation on leaching rate of Cu and Si

2.4 过滤工艺优化

试验发现废触体、浆渣在机械活化浸出过程中,由于物理形变和化学反应双重作用下,絮团打开后,产生部分硅胶。硅胶层会导致过滤速度慢、硅粉含水率高,需要进行大量洗涤才能达到浸出毒性试验的标准。因而,借鉴了粉体材料制备过程中的表面性能改善技术,水溶液中的硅元素以 SiO 的形式存在,形成带负电的胶体为理论依据。选用复配的阳离子表面剂作为活性助剂,以硅粉为晶核,与硅胶形成絮团,改善了过滤性,降低了硅粉含水率。优化过滤工艺中,活性助剂的用量对过滤时间和硅粉含水率的影响试验结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出,活性助剂的用量对过滤时间和硅粉含水率有着明显的影响。随着活性助剂的用量增加,过滤时间和硅粉含水率不断降低,然后逐渐升高,当活性助剂的用量为 0.5%时,过滤时间和硅粉含水率达到最低,分别为 23 min 和 43.2%。

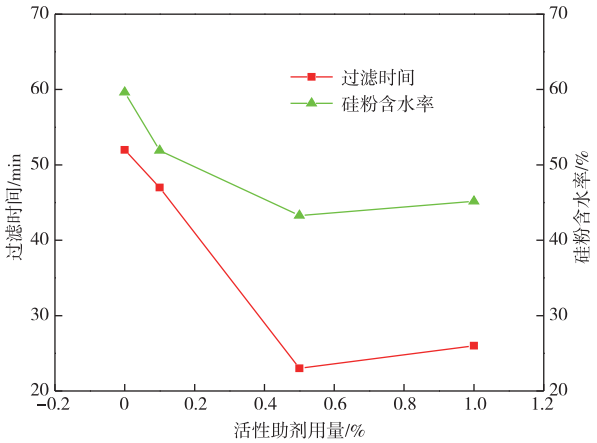

图 5 活性助剂用量对过滤时间和硅粉含水率的影响

Fig. 5 Effects of dosages of active additives on filtration time and silicon powder moisture content

2.5 最佳工艺条件验证试验

通过上述条件试验结果,拟定参数为机械活化后浸出时间 90 min、氧化酸浸液固比 3∶1、废盐酸浓度 8%、富氧空气量 25 L/h,过滤中添加活性助剂 0.5%进行验证试验,试验结果如表 2 所示。

表 2 浸出验证试验结果

Table 2 Leaching validation experiment results

/%

原料	Si 浸出率	Cu 浸出率
物料 1	1.03	96.3
物料 2	0.97	95.7

由表 2 可知,物料 1 和物料 2 的 Cu 的浸出率均超过 95%,Si 的浸出率仅为 1%左右,说明硅在浸出渣中大量聚集,也为硅的资源化利用提供了有利的条件。

3 结论

1)机械活化浸出—氧化酸浸联合新工艺用于有机硅废触体和浆渣的高值化利用技术上是可行的。

2)用废盐酸作为浸出剂,促进了废物循环再利用,实现了“以废治废”和变废为宝的目的。

3)优选后的最佳工艺参数为:机械活化后浸出时间 90 min、氧化酸浸液固比 3∶1、废盐酸浓度 8%、富氧空气量 25 L/h、活性助剂添加量 0.5%。此时 Cu 的浸出率可高达 96.3%,同时促进了 Si 的富集和高效回收。

参考文献

[1] WANG D X, CAO J F, HAN D D, et al. Novel organosilicon synthetic methodologies[J]. Progress in Chemistry,2019,31(1):110-120.

[2] 卓关全,孙全.污秽地区采用有机硅油防尘涂料的试验[J].有色金属(冶炼部分),1965(6):46-47,38.
ZHUO G Q, SUN Q. Test on the use of organic silicone oil dustproof coatings in polluted areas[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),1965(6):46-47,38.

[3] 胡娟,李文强,张爱霞,等.2021 年国内有机硅进展[J].有机硅材料,2022,36(3):74-99.
HU J, LI W Q, ZHANG A X, et al. Progress on silicone industry in domestic countries in 2021[J]. Silicone Material,2022,36(3):74-99.

[4] 李文强,胡娟,张爱霞,等.2021 年国外有机硅进展[J].有机硅材料,2022,36(4):64-76.
LI W Q, HU J, ZHANG A X, et al. Progress on silicone industry in foreign countries in 2021[J]. Silicone Material,2022,36(4):64-76.

[5] TAKESHI K, MINAMI Y, HIYAMA T. Recent advances in transition-metal-catalyzed synthetic transformations of organ silicon reagents[J]. ACS Catalysis,2017,7(1):631-651.

[6] 刘龙飞,徐梦豪,郭勤,等.合成有机硅单体催化剂研究进展[J].化工时刊,2020,34(2):25-28.
LIU L F,XU M H,GUO Q,et al. Research progress in catalysts for organic silicon synthesis[J]. Chemical Industry Times,2020,34(2):25-28.

[7] 谢芳琴.有机硅合成废催化剂中铂的分离分析研究[D].昆明:昆明理工大学,2008.
XIE F Q. Study on the separation and analysis of platinum spent catalyst in organic silicon synthesis[D]. Kunming:Kunming University of Science and Technology, 2008.

[8] 蔡冬利,张蕾.国内有机硅产业的现状与展望[J].有机硅材料,2017,31(1):64-66.
CAI D L,ZHANG L. Present situation and prospect of silicone industry in China[J]. Silicone Material,2017,31(1):64-66.

[9] 付学红,王飞虎,周遵石,等.有机硅废触体合成四氯化硅的研究[J].有机硅材料,2011,25(6):397-401.
FU X H,WANG F H,ZHOU Z S,et al. Synthesis of tetrachlorosilane from spent silicon contact mass[J]. Silicone Material,2011,25(6):397-401.

[10] 高英,李书兵.有机硅废渣浆资源化处理进展[J].化学工程与装备,2021(7):196-197,199.
GAO Y, LI S B. Progress in resource treatment of organic silicon waste slurry[J]. Chemical Engineering & Equipment,2021(7):196-197,199.

[11] 吴博文,王帅,郭晓琳,等.有机硅浆渣固废制备 SiC 的研究[J].耐火材料,2023,57(2):161-165.
WU B W, WANG S, GUO X L, et al. Preparation of SiC from organosilicon slurry solid waste[J]. Refractories, 2023,57(2):161-165.

[12] 李栋,朱明涛,乔晋玺,等.有机硅废触体中铜的高效提取及高纯铜制备[J/OL].中国有色金属学报,2023:1-8[2023-04-28]. https://kns.cnki.net/kcms/detail//43.1238.TG.20230110.1053.001.html.
LI D,ZHU M T,QIAO J X,et al. Efficient extraction of copper from waste organosilicon contacts and preparation of high purity copper[J/OL]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2023:1-8[2023-04-28]. https://kns.cnki.net/kcms/detail//43.1238.TG.20230110.1053.001.html.

[13] 冯亮,沈杨彬,高林.有机硅废触体的综合利用[J].化工新型材料,2014,42(12):226-228.
FENG L, SHEN Y B, GAO L. Comprehensive utilization of the spent silicon contact mass[J]. New Chemical Materials,2014,42(12):226-228.

[14] LIU H Z,JI Y J,ZHU Y X,et al. Converting industrial waste contact masses into effective multicomponent copper-based catalysts for the Rochow process[J]. Particuology,2018,2:1-8.

[15] 陶均,葛英勇,方纪.有机硅废触体中铜的浸出行为及动力学研究[J].矿冶工程,2022,42(5):98-102.
TAO J,GE Y Y,FANG J. Leaching behavior of copper from spent silicon contact mass and its kinetics[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(5): 98-102.

[16] 武薇,童雄.氧化铜矿的浮选及研究进展[J].矿冶,2011,20(02):5-9.
WU W,TONG X. Flotation and research progress of oxidized copper ore[J]. Mining and Metallurgy,2011, 20(2):5-9.

[17] 何小瑜,陈柏校,严跃和,等.有机硅渣浆中铜的提取制备工艺(Ⅱ):化学浸出反应工艺研究[J].浙江化工,2018,49(7):28-33.
HE X Y,CHEN B X,YAN Y H,et al. Extraction and preparation of copper in organic silicon slag (Ⅱ): research on chemical leaching reaction process[J]. Zhejiang Chemical Industry,2018,49(7):28-33.

[18] 陈广,单勇,曾茂青,等.难选氧化铜矿的超声波助浸研究[J].有色金属(冶炼部分),2017(8):9-12.
CHEN G, SHAN Y, ZENG M Q, et al. Study of

ultrasonic strengthening leaching on refractory copper oxide ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(8):9-12.

[19] 任海涛,胡质云,曹鹤,等.有机硅浆渣提铜工艺优化小试研究[J].中国化工贸易,2018,10(8):96-98.
REN H T, HU Z Y, CAO H, et al. Optimization of copper extraction process from organic silicon slurry[J]. China Chemical Trade, 2018, 10(8): 96-98.

[20] 宋爱林,郭晓琳,吴博文,等.有机硅浆渣废料冶金法制备碳化硅[J].材料与冶金学报,2023,22(2):147-151.
SONG A L, GUO X L, WU B W, et al. Preparation of silicon carbide by a metallurgical method of silicone slurry residue waste [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2023, 22(2): 147-151.

[21] 任帅鹏,童雄,周永诚.脱硅工艺在选矿过程中的研究与应用[J].矿冶,2013,22(4):32-36.
REN S P, TONG X, ZHOU Y C. Study and application of desilication process in mineral processing[J]. Mining and Metallurgy, 2013, 22(4): 32-36.

[22] 黄明刚,胡健,徐淳,等.有机硅废触媒的成分探讨[J].四川化工,2021,24(5):31-34.
HUANG M G, HU J, XU C, et al. Study on the composition of abandoned organosilicon catalysis[J]. Sichuan Chemical Industry, 2021, 24(5): 31-34.

[23] 陈立军.有机硅浆渣中铜含量的测定[J].有机硅材料,2020,34(3):55-58.
CHEN L J. Determination of copper contents in silicone slurry residues[J]. Silicone Material, 2020, 34(3): 55-58.