



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109897954 B

(45) 授权公告日 2020.10.09

(21) 申请号 201910238818.X

(22) 申请日 2019.03.27

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109897954 A

(43) 申请公布日 2019.06.18

(73) 专利权人 东北师范大学

地址 130000 吉林省长春市人民大街5268号

专利权人 霸州市环宇金属制品有限公司

(72) 发明人 朱遂一 罗振 刘剑聪 吴亚琼

曲展 苏洪宽

(74) 专利代理机构 北京盛凡智荣知识产权代理有限公司 11616

代理人 刘玉珠

(51) Int.Cl.

C22B 1/00 (2006.01)

C02F 1/58 (2006.01)

C02F 1/62 (2006.01)

审查员 赵业青

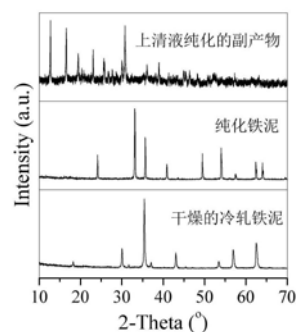
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种用于冷轧铁泥的纯化方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于冷轧铁泥的纯化方法,直接向含水的冷轧铁泥中加入碱液和硝酸盐,密闭加热反应后,底部产物经干燥后,得到含铁量为62.5-66.8wt.%的红色粉末。基于高离子强度下表面解析原理、临界流铁催化氧化原理和界面电子传递原位氧化原理,高效去除铁氧化物表面附着油、溶解和高效释放铝以及亚铁氧化物的氧化,有效提升冷轧铁泥的纯度,为冷轧铁泥的资源化利用提供了方法;直接将冷轧铁泥与碱液、无机盐混合,通过一次反应即可实现铁泥纯化,方法简便,易于操作;上清液经本方法处理后,可直接回用于冷轧铁泥处置,实现了上清液的循环使用;在上清液处理中,生成了富含多硫铁盐的副产物,是良好的净水材料。



1. 一种用于冷轧铁泥的纯化方法, 其特征在于, 其包括以下步骤:

A、向冷轧铁泥中加入浓度为4-8mol/L的碱溶液, 冷轧铁泥与碱溶液的体积比为1.5-5, 搅拌混合均匀得到铁泥-碱溶液;

B、将混合均匀的铁泥-碱溶液, 密闭升温到340-400℃之间, 维持压力5-8MPa之间, 恒温4-24小时后, 在4小时时间内将压力缓慢降至2.0-2.5MPa;

C、当温度降低到90℃时, 泄压, 收集底部含铁固体, 上清液备用;

上述步骤A具体的还包括: 向铁泥-碱溶液中加入硝酸盐, 加入剂量按照硝酸盐与铁离子的摩尔比为4-28。

2. 根据权利要求1所述的纯化方法, 其特征在于, 上述硝酸盐为硝酸钠或硝酸钾; 碱溶液为氢氧化钠或氢氧化钾。

3. 根据权利要求1所述的纯化方法, 其特征在于, 将步骤C收集的含铁固体在100-150℃条件下鼓风干燥4-24小时, 得到棕色粉末, 其中铁含量为60.5-62.8wt.%。

4. 根据权利要求2所述的纯化方法, 其特征在于, 将步骤C收集的含铁固体在100-150℃条件下鼓风干燥4-24小时, 得到棕色粉末, 其中铁含量为63.9-66.8wt.%。

5. 根据权利要求1所述的纯化方法, 其特征在于, 还包括以下步骤:

D、向步骤C中收集的上清液中, 按照固液比为0.2-4%的比例加入水铁矿, 搅拌速度为90-220rpm, 持续5-30分钟;

E、再向上述上清液中按照水铁矿: 硫化钠重量比为0.5-5的比例加入硫化钠, 持续搅拌5分钟;

F、在150-220℃条件下, 密闭反应2-10小时后, 自然冷却到室温, 分离底部沉淀, 水溶液备用;

J、向上述备用的水溶液中, 按体积比为3-5%加入石灰乳, 加入的石灰乳中固含量为7-15%, 搅拌速度为90-140rpm, 持续10-15分钟后, 静置10-48小时, 收集上清液。

6. 根据权利要求5所述的纯化方法, 其特征在于, 将步骤J收集的上清液加入步骤A中。

7. 根据权利要求5所述的纯化方法, 其特征在于, 将步骤F中的底部沉淀用作去除水中的磷酸盐和多种重金属离子的缓释型净水剂。

8. 根据权利要求1所述的纯化方法, 其特征在于, 上述冷轧铁泥含水率为54.2-99.5%, 干燥后铁含量为35-55%。

一种用于冷轧铁泥的纯化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环保技术领域,尤其涉及一种用于冷轧铁泥的纯化方法。

背景技术

[0002] 冷轧铁泥是带钢酸洗工序和带钢深加工工序之间的表面水洗工序产生的废水,经中和处理后生成的含铁污泥,属于工业生产废弃物。按照《国家危险废物名录》(2016版)中废物类别HW17表面处理废物定义,冷轧铁泥属于金属表面处理及热处理加工危险废物,需要专门的固体废弃物处理公司回收后进行固化处置,管理复杂且费用高。

[0003] 冷轧铁泥中铁含量(以Fe计)通常为35%-55%之间,其主要成分是 Fe_3O_4 ,杂质主要是带钢生产中引入的油、防腐剂与润滑介质。此外,冷轧铁泥中还含有处理冷轧废水引入的聚丙烯酰胺和带钢处理中引入的Al、Mn、Mg和P等。这些杂质的混入,使冷轧铁泥显著团聚,存在粘度大,在水溶液中不易分散等特点。将冷轧铁泥中铁含量提高到62.5wt.%以上,才会显著扩展这种铁泥的资源化利用范围,实现有效的资源化利用。

[0004] 常见处理方法有以下几种:

[0005] 焚烧法:目的是将冷轧铁泥高温灼烧,去除其中的有机物。文献显示,炼钢厂尝试将这类铁泥放入焚化池中,产生黑烟,且在将铁泥倾倒焚化池阶段,产生明火。此外,铁泥在焚烧处理阶段,表层有机物分解,表层铁氧化物转化为高价的三氧化二铁,产生团聚,使内部铁氧化物和有机物氧化分解不完全,产物中铁纯度低于前述标准。

[0006] 洗涤法:基于“溶剂洗涤+超声”原理处理含油铁泥,通过添加洗涤剂,再经过超声处理,使含油铁泥表面的油释放到水溶液中。已报道的文献显示,含油铁泥纯度经处理后提升到58-60.2%,杂质较多,铁泥的纯度仍有提升空间。

[0007] 酸浸提法:基于铁离子分离的纯化方法,通过将含油铁泥溶于酸,获得含铁溶液,再调节pH值或加入沉淀剂,使铁离子变成固体从溶液中分离。由于铁泥中油在酸性条件下不溶解,容易包裹铁泥中的含铁颗粒物,导致使用酸浸提时,产生残留物。

[0008] 脱硅法:基于硅氧化物在碱性条件下变成硅酸根离子的原理,向铁泥中投加强碱并加热促进硅氧化物溶解并释放到溶液中。硅酸根是阴离子,容易附着在带正电的铁氧化物表面,难以高效脱除。整个过程中无显著氧化,使产物中FeO含量高,而不符合炼钢行业中铁精矿的标准,应用范围窄。

[0009] 因此,现有技术纯化冷轧铁泥时,普遍存在除油效果不理想、产物纯度不高等缺陷,有待于跟更进一步的改进和发展。

发明内容

[0010] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种用于冷轧铁泥的纯化方法,高效去除铁氧化物表面附着油、溶解和高效释放铝以及亚铁氧化物的氧化,有效提升冷轧铁泥的纯度。

[0011] 为解决上述技术问题,本发明方案包括:

[0012] 一种用于冷轧铁泥的纯化方法,其包括以下步骤:

[0013] A、向冷轧铁泥中加入浓度为4-8mol/L的碱溶液,冷轧铁泥与碱溶液的体积比为1.5-5,搅拌混合均匀得到铁泥-碱溶液;

[0014] B、将混合均匀的铁泥-碱溶液,密闭升温到340-400℃之间,维持压力5-8MPa之间,恒温4-24小时后,在4小时时间内将压力缓慢降至2.0-2.5MPa;

[0015] C、当温度降低到90℃时,泄压,收集底部含铁固体,上清液备用。

[0016] 所述的纯化方法,其中,上述步骤A具体的还包括:向铁泥-碱溶液中加入硝酸盐,加入剂量按照硝酸盐与铁离子的摩尔比为4-28。

[0017] 所述的纯化方法,其中,上述硝酸盐为硝酸钠或硝酸钾;碱溶液为氢氧化钠或氢氧化钾。

[0018] 所述的纯化方法,其中,将步骤C收集的含铁固体在100-150℃条件下鼓风干燥4-24小时,得到棕色粉末,其中铁含量为60.5-62.8wt.%。

[0019] 所述的纯化方法,其中,将步骤C收集的含铁固体在100-150℃条件下鼓风干燥4-24小时,得到棕色粉末,其中铁含量为63.9-66.8wt.%。

[0020] 所述的纯化方法,其中,还包括以下步骤:

[0021] D、向步骤C中收集的上清液中,按照固液比为0.2-4%的比例加入水铁矿,搅拌速度为90-220rpm,持续5-30分钟;

[0022] E、再向上述上清液中按照水铁矿:硫化钠重量比为0.5-5的比例加入硫化钠,持续搅拌5分钟;

[0023] F、在150-220℃条件下,密闭反应2-10小时后,自然冷却到室温,分离底部沉淀,水溶液备用;

[0024] J、向上述备用的水溶液中,按体积比为3-5%加入石灰乳,加入的石灰乳中固含量为7-15%,搅拌速度为90-140rpm,持续10-15分钟后,静置10-48小时,收集上清液。

[0025] 所述的纯化方法,其中,将步骤J收集的上清液加入步骤A中。

[0026] 所述的纯化方法,其中,将步骤F中的底部沉淀用作去除水中的磷酸盐和多种重金属离子的缓释型净水剂。

[0027] 所述的纯化方法,其中,上述冷轧铁泥含水率为54.2-99.5%,干燥后铁含量为35-55%。

[0028] 本发明提供的一种用于冷轧铁泥的纯化方法,基于高离子强度下表面解析原理、临界流铁催化氧化原理和界面电子传递原位氧化原理,高效去除铁氧化物表面附着油、溶解和高效释放铝和亚铁氧化物的氧化,有效提升冷轧铁泥的纯度,为冷轧铁泥的资源化利用提供了方法;直接使用带钢冷轧铁泥,不需要干燥处理,简化了处理步骤,节约了费用;直接将冷轧铁泥与碱液、无机盐混合,通过一次反应即可实现铁泥纯化,方法简便,易于操作;冷轧铁泥经本方法处理后,产物中铁的含量提升到62.5-66.8wt%,产物为赤铁矿相,更符合铁精矿标准;上清液经本方法处理后,可直接回用于冷轧铁泥处置,实现了上清液的循环使用;在上清液处理中,生成了富含多硫铁盐的副产物,是良好的净水材料。本发明解决了企业生产中冷轧铁泥的处置难题,实现了冷轧铁泥的资源化利用,具有显著的经济效益和环境效益。

附图说明

[0029] 图1为经本发明纯化方法处理冷轧铁泥得到产物的XRD谱图。

具体实施方式

[0030] 本发明提供了一种用于冷轧铁泥的纯化方法,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0031] 本发明提供了一种用于冷轧铁泥的纯化方法,具体的为:

[0032] (一)铁泥成分

[0033] (1)冷轧铁泥,含水率为54.2-99.5%,干燥后铁含量为35-55%;

[0034] (二)铁泥处理

[0035] (2)向冷轧铁泥中加入碱液,碱溶液为NaOH或KOH,浓度为4-8mol/L,加入剂量按体积比为1.5-5,搅拌混合均匀;

[0036] (3)将搅拌均匀的铁泥-碱溶液,密闭升温到340-400℃,维持压力5-8MPa,恒温4-24h后,将压力缓慢降至2.0-2.5MPa,持续4h;

[0037] (4)当温度降低到90℃时,泄压,收集底部含铁固体,上清液备用。

[0038] (三)提高铁泥纯度

[0039] (5)向步骤(2)中加入硝酸盐,加入剂量按照硝酸盐与铁摩尔比为4-28,硝酸盐为硝酸钠或硝酸钾;加入后,按照步骤(3)和(4)进行处理后,上清液收集备用。

[0040] (四)含铁固体的干燥

[0041] (6)将步骤(4)收集的含铁固体,在100-150℃下鼓风干燥4-24h,得到棕色粉末,其中铁含量为60.5-62.8wt.%;

[0042] (7)将步骤(5)收集的含铁固体,采用步骤(6)的方法进行干燥后,其中铁含量为63.9-66.8wt.%;

[0043] (五)上清液中杂质的去除

[0044] (8)向收集的上清液中,按照固液比为0.2-4%加入水铁矿,搅拌速度为90-220rpm,持续5-30min;

[0045] (9)向上清液中按照水铁矿/硫化钠重量比为0.5-5,加入硫化钠,持续搅拌5min;

[0046] (10)上清液在150-220℃下,密闭反应2-10h后,自然冷却到室温,分离底部沉淀,水溶液备用;

[0047] (11)向步骤(10)处理后的溶液中,按体积比为3-5%加入石灰乳,加入的石灰乳中固含量为7-15%,搅拌速度为90-140rpm,持续10-15min后,静置10-48h,收集上清液。

[0048] (六)上清液回收利用

[0049] (12)步骤(11)处理后得到的上清液,可直接回用于步骤(2)。

[0050] (七)副产物应用

[0051] (13)步骤(10)得到的底部沉淀,是一种缓释型净水剂,可用于去除水中的磷酸盐和多种重金属离子。

[0052] 为了更详尽的描述本发明,以下列举更为详细的实施例如下。

[0053] 实施1

[0054] 1.取未经处理的含水量为76%的带钢冷轧铁泥。干燥后测得铁泥中铁含量为40.4wt.%,铝含量为0.68wt.%,有机组分含量为17.2wt.%。干燥后铁泥的XRD谱显示铁泥的主要成分是磁铁矿,如图1所示;

[0055] 2.取冷轧铁泥100L,向冷轧铁泥中加入5M NaOH溶液300L,120rpm下搅拌10min,冷轧油泥未分散;按照加入硝酸钠与冷轧铁泥中铁的摩尔比为5.5,加入硝酸钠,持续搅拌30min;

[0056] 3.搅拌速度为90rpm,密闭升温到380℃,待压力升到6-7.5MPa时,进行压力控制(控制措施为压力达到7.5MPa时,关闭加热系统;低于6MPa时,开启加热系统),持续反应18h。

[0057] 4.将反应釜压力控制在2-2.5MPa之间,持续4h后,关闭加热系统,检测到内部温度为90℃时,开启泄压阀,然后打开反应釜底部泄料口,分别收集固体和上清液。

[0058] 5.步骤4的固体,在105℃下干燥6h,得到红棕色粉末,其中铁含量为65.8wt.%,杂质Al含量小于0.05wt.%,铁泥的XRD谱(图1)显示其主要为赤铁矿;

[0059] 6.收集上清液,上清液中含有大量油分解的有机组分、释放的油、悬浮态胶体颗粒和铝酸根离子等,回用前需要进行净化;按照体积比加入2%的水铁矿,搅拌速度为150rpm,持续15min后,加入硫化钠,剂量为水铁矿与硫化钠重量比为1,持续搅拌5min;密闭升温到180℃,恒温5h后,自然冷却到室温,分别收集底部沉淀和上清液;

[0060] 7.向步骤6收集的上清液中,加入3%的含固量为10%的石灰乳,90rpm下搅拌15min后,静置沉淀24h后,收集上清液。经过处理后的上清液中,悬浮态胶体颗粒完全去除,铝酸根去除率达到85.8%,有机组分去除率达到72.5%,油的去除率达到97.2%,且通过添加Na₂S反应补充了NaOH,使上清液符合回用要求。

[0061] 8.上清液回用于步骤2,得到的产物XRD晶型与步骤5的产物相同,也是赤铁矿,其铁含量为65.5wt.%。

[0062] 9.步骤6收集的底部沉淀,在真空度为0.3MPa 50℃下干燥24h,得到粉末,XRD谱见图1,显示其为亚稳定态的多硫铁盐;将得到的粉末,按照剂量为0.5g/L,投加到pH为3.4,Cu和Zn浓度分别为14.5mg/L和0.8mg/L的溶液中,搅拌2h后,上清液中Cu和Zn浓度分别为0.05mg/L和0.002mg/L。

[0063] 当然,以上说明仅仅为本发明的较佳实施例,本发明并不限于上述列举的实施例,应当说明的是,任何熟悉本领域的技术人员在本说明书的教导下,所做出的所有等同替代、明显变形形式,均落在本说明书的实质范围之内,理应受到本发明的保护。

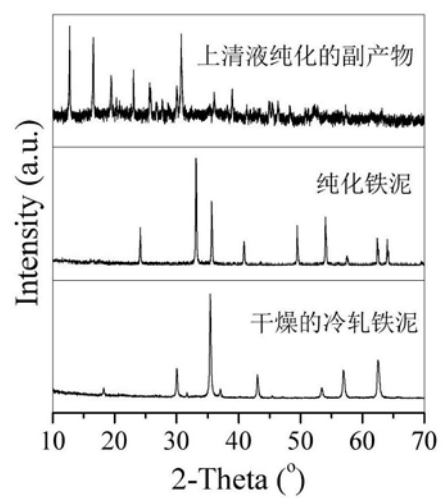


图1