doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.10.003

铜渣-生物质复合球团微波还原回收铁试验研究

李帅[1,2],康泽双[1,2]

(1. 中铝郑州有色金属研究院有限公司,郑州 450041;
2. 国家铝冶炼工程技术研究中心,郑州 450041)

摘要:铜渣中铁含量在30%~45%,高于工业可采铁矿石品位,但铜渣中的铁主要以橄榄石形式赋存,提取回收难度大。以铜渣为原料,生物质碳为还原剂,采用微波还原—磁选工艺回收铜渣中铁资源。研究表明:铜渣生物质复合球团的最佳还原工艺为:还原温度1 473 K、还原时间90 min、CaO添加量为铜渣质量的15%,磁选后铁精矿中铁的品位可达85.9%,铁回收率为89.1%。

关键词:铜渣;微波还原;金属铁;球团

中图分类号:TF803.12 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2021)10-0020-06

Experimental Study on Microwave Reduction Recovery of Iron from Copper Slag-Biomass Composite Pellets

LI Shuai[1,2], KANG Ze-shuang[1,2]

(1. Zhengzhou Non-ferrous Metal Research Institute Co., Ltd., CHALCO, Zhengzhou 450041, China;
2. China National Engineering Research Center for Aluminum Metallurgy, Zhengzhou 450041, China)

Abstract: Iron content in copper slag is 30%—45%, which is higher than grade of industrial recoverable iron ore. However, iron in copper slag mainly exists in fayalite, making it difficult to extract and recycle. Iron resources in copper slag were recovered by microwave reduction and magnetic separation process with copper slag as raw material and biomass carbon as reducing agent. The results show that iron grade in iron concentrate after magnetic separation is 85.9% with iron recovery of 89.1% under the optimal reduction condition of copper slag-biomass composite pellets including reduction temperature of 1 473 K, reduction time of 90 min, and CaO addition of 15% of mass of copper slag.

Key words: copper slag; microwave reduction; metallic iron; pellet

铜渣是造锍熔炼过程和铜锍吹炼过程产生的一种固体废物[1]。每生产1 t铜约产生2.2 t铜渣[2-3]。铜渣中铁含量在30%~45%,远高于我国铁矿石可采品位(TFe>27%)[4]。2020年我国产生的铜渣排放量约0.2亿t,约占全球铜渣生产量的1/3,累计堆存量约1.7亿t。由于铜渣中赋存大量的Fe及一定量Cu、Pb、Zn和S,铜渣堆存或者任意倾倒不仅会造成二次环境污染,而且还会造成资源的浪费。当前铜渣中铁的利用率不足1%,而我国铁矿石对外依存度高达81.6%[5],因此加强铜渣的资源回收意义重大且势在必行,特别是铜渣中赋存铁资源的回收。

国内外学者及铜行业从业者对铜渣中铁回收开展了大量研究,有氧化法[6-7]、还原法[8-10]、选矿法[11]、

收稿日期:2021-06-16

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1908800);中铝郑州研究院自主研发项目(ZYY-2020-KJ-05)

作者简介:李帅(1989-),男,河北邢台人,硕士,工程师

生物法[12]、湿法浸出法[13]等。众多铜渣处理方法中,还原法因具有铁回收率高、环境污染小的特点,被视为最有望实现产业化的,但该方法也存在着能耗高、还原剂消耗量大的缺点。为解决还原法存在的不足,本试验以成本低廉且可再生的生物炭为还原剂,采用微波加热技术对铜渣-生物质复合球团还原过程进行研究,探索生物质还原铜渣最佳工艺条件,为铜渣中赋存铁资源的回收利用提供新工艺。

1　试验

1.1　试验原料及组成

本试验以铜渣为原料,生物质炭为还原剂,CaO 为改性剂,采用微波加热方式对铜渣-生物质复合球团进行还原,并通过磁选回收铁。试验用铜渣取自中铝某铜业公司,化学组成(%):Fe_2O_3 52.04、SiO_2 34.51、Al_2O_3 3.32、ZnO 2.59、CaO 2.33、MgO 1.26、Na_2O 1.06、K_2O 0.64、SO_3 0.50、PbO 0.45、CuO 0.303、As_2O_3 0.279、TiO_2 0.22。生物质碳来自天津雅德尔生物质科技有限公司,主要化学组成(%):固定碳 76.51、挥发分 5.28、灰分 10.81、水分 7.40。铜渣物相组成见图 1。从图 1 可知,铜渣中主要矿相为铁橄榄石(Fe_2SiO_4)、磁铁矿(Fe_3O_4)及少量黄铜矿($CuFeS_2$),此外可能还存在部分物相因低于检测线而未被检出。

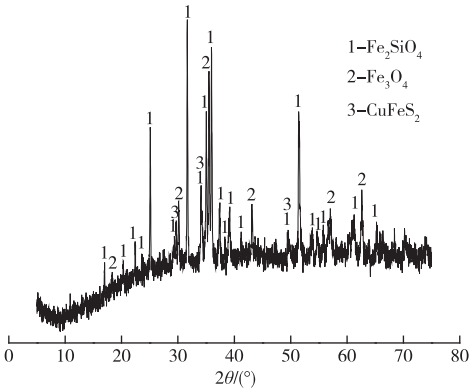

图 1　铜渣 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern of copper slag

1.2　试验原理

铜渣中蕴藏的铁橄榄石及磁铁矿在高温环境下与生物质碳发生还原反应生成金属铁。改性剂 CaO 的引入能够与化学性质较为稳定的铁橄榄石发生反应,将铁以氧化铁的形式释放出来,利于铜渣的中富铁物相的还原。还原过程中涉及的化学反应式如下[14]:

$$C+Fe_3O_4=CO(g)+3FeO \quad (1)$$

$$2C+Fe_2SiO_4=2CO(g)+2Fe+SiO_2 \quad (2)$$

$$2CaO+Fe_2SiO_4=2FeO+2CaO\cdot SiO_2 \quad (3)$$

$$C+FeO=CO(g)+Fe \quad (4)$$

$$2CaO+2C+Fe_2SiO_4=2CO(g)+2Fe+2CaO\cdot SiO_2 \quad (5)$$

$$2CO+Fe_2SiO_4=2CO_2(g)+2Fe+SiO_2 \quad (6)$$

$$CO_2+C=CO \quad (7)$$

利用热力学计算软件 HSC6.0 对以上化学反应进行热力学计算,结果如图 2 所示。

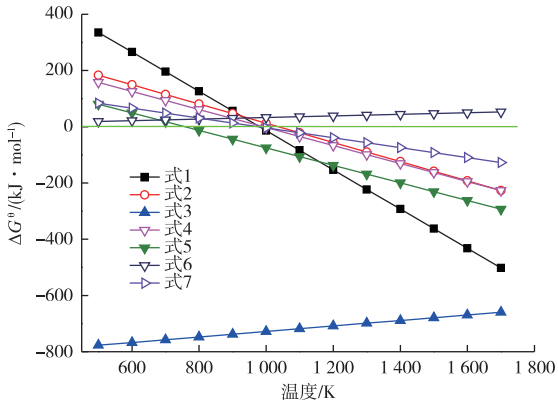

图 2　反应式 1～7 的标准吉布斯自由能与温度的关系

Fig. 2　Correlation of standard free energy with temperature for equations 1—7

热力学计算表明,除反应式(6)外,上述均可发生。根据反应式(2)可知,铁橄榄石和碳发生反应的起始温度为 1 036.7 K,而根据反应式(5)可知,铁橄榄石与碳反应的起始温度降低至 757.4 K,表明 CaO 的引入能够降低铁橄榄的分解温度,促进铜渣中铁氧化物的还原。

1.3　试验方法

1)铜渣生物质复合球团制备

将铜渣、生物质碳分别破碎、磨矿后过 120 目筛子,按照碳氧摩尔比(C/O=1.3)分别取筛下料,然后再与 CaO 按照一定比例混合并添加适量的水和膨润土,其中膨润土添加量为铜渣质量的 3%。采用液压成型工艺,制成 Φ21 mm×Φ19 mm×13 mm 球团。成型压力为 15 MPa,保压时间为 2 min。

2)球团微波还原—磁选分离

成型后球团在烘箱内 120 ℃干燥 1 h,球团称重后置于额定功率为 3 kW 的微波炉(RWSM-3)恒温带内进行加热还原试验,试验结束后随炉冷却。采用制样机将冷却后球团破磨至过 150 目筛,然后利

用实验室用磁选机(XCGS 型)进行磁选分离,磁选强度为 48 kA/m。

3)采用化学法测定分析磁选渣及非磁性渣中铁含量,并计算铜渣中铁回收率。采用扫描电镜(ZEISSSigma 300)对磁选分离后铁精矿进行分析。

2　结果与讨论

本试验选取微波还原温度、时间及改性剂 CaO 添加量 3 个因素对铜渣中铁物相微波还原程度的影响进行考察。

2.1　温度对铜渣还原回收铁的影响

在反应时间为 90 min,CaO 添加量为 20%(以铜渣质量计)的条件下,铜渣微波还原温度对磁选后铁精矿品位及铁回收率的影响如图 3 所示。在 1 323～1 473 K 内,随反应温度的升高,铁精矿品位及铁的回收率均得到改善。当温度达到 1 473 K 后,继续增加还原温度,铁品位及回收率指标均呈现一定程度下降。这是因为铜渣的碳热还原过程是吸热反应,升高温度有利于铁氧化物的还原,但是温度过高时,球团内部会产生液相,阻碍碳和铁氧化物的接触,并且使新生成的铁被渣相包裹,不利于后续磁选分离。试验发现,1 523 K 还原后的球团与坩埚黏连在一起,推测是高温下铜渣融化生产大量液相(铁橄榄石熔点 1 478 K)。考虑到后续磁选分离及能耗,铜渣还原温度选择 1 473 K 较为适宜。

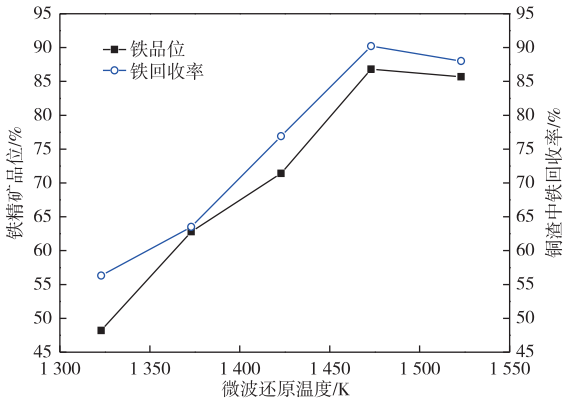

图 3　反应温度对铁精矿品位及铁回收率的影响

Fig. 3　Effects of reduction temperature on beneficiation of iron

2.2　还原时间对铜渣还原回收铁的影响

在还原温度为 1 473 K,CaO 添加量为 20%的条件下,铜渣微波还原时间对磁选后铁精矿品位及铁回收率的影响如图 4 所示。还原时间从 30 min 增加到 90 min,磁选后铁精矿品位从 60.4%增加到 86.8%,提升非常明显,然而当还原时间延长到 110 min时,铁品位仅仅比 90 min 增加 0.4 个百分点。这是因为,随着还原反应接近终点,球团中铁氧化物与碳含量均减少且直接接触面积降低,导致还原动力学条件恶化。因此,继续延长时间对还原失重率的提升不明显。铜渣中铁的回收率与时间基本呈正相关,在 90 min 和 110 min 时铁回收率分别为 90.2%和 90.6%。综合考虑,铜渣生物质碳复合球团还原时间选择 90 min 较为适宜。

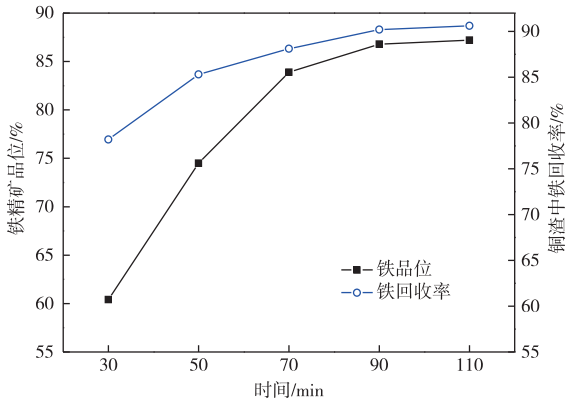

图 4　反应时间对铁精矿品位及铁回收率的影响

Fig. 4　Effects of time on beneficiation of iron

2.3　CaO 用量对铜渣还原回收铁的影响

在还原温度为 1 473 K、还原时间为 90 min 条件下,改性剂 CaO 用量对磁选后铁精矿品位及铁回收率的影响如图 5 所示。由图 5 可知,随着 CaO 添加量不断增加,还原—磁选后铁精矿品位呈现先增加后降低趋势,在 CaO 添加量为 20%时达到最大,但与 15%添加量相比增幅较小,仅为 1 个百分点左右,从经济角度考虑,改性剂 CaO 的用量为 15%较为适宜。在本试验范围内,铁的回收率受改性剂用量影响较小,CaO 添加量为 15%时铁的回收率为 89.1%,CaO 添加量为 20%时,铁的回收率达到最大为 90.2%。

从球团还原后物相看(图 6),未添加 CaO 的还原球团中的主要物相为赤铁矿、磁铁矿及方石英;CaO 添加量为 10%渣中出现钙铁辉石($CaFeSi_2O_6$)和金属铁相,推测改性剂 CaO 与铜渣中赋存铁橄榄石相发生了反应;随着 CaO 添加量从 15%增加到 30%,球团中硅酸钙($CaO \cdot SiO_2$)及金属铁的衍射峰强度均逐渐增加,表明在还原条件下,CaO 可将 Fe_2SiO_4 中的硅氧化物置换出来,并生成硅酸钙。硅酸钙的熔点高达 1 813 K,其大量存在会提升渣的黏度,进而恶化铜渣生物质复合球团的还原条件,特别是影响气体的扩散及铁相的聚集长大,进而影响后续的磁选分离效果,这充分解释了铁精矿品位在 CaO 添加量超过 20%后呈现下降趋势。

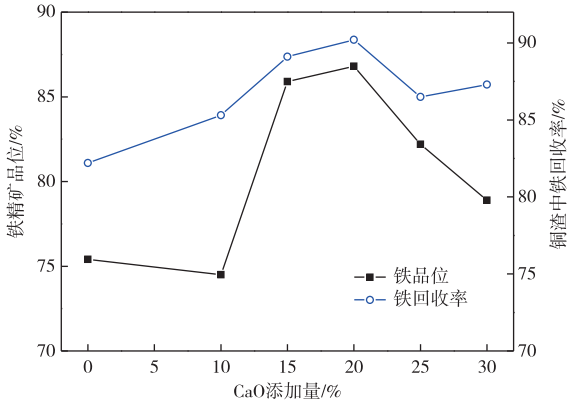

图 5　CaO 添加量与铁精矿品位及铁回收率的关系

Fig. 5　Relationship between dosage of CaO and beneficiation of iron

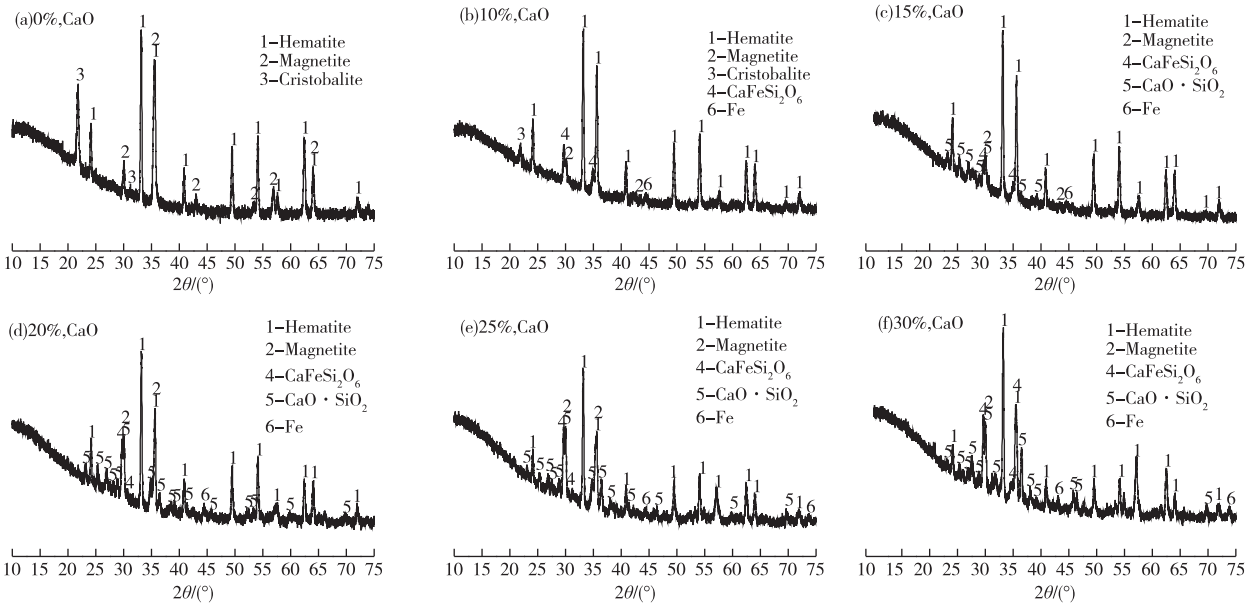

图 6　不同 CaO 添加量下还原球团 XRD 谱

Fig. 6　XRD patterns of reduced pellets with different CaO additives

2.4　产品铁精矿表征分析

基于上述研究,可得到,铜渣生物质复合球团的最佳还原条件为:还原温度 1 473 K、还原时间 90 min、改性剂 CaO 添加量为铜渣质量的 15%。最佳工艺还原后的铜渣球团经过破磨、磁选分离后,获得铁品位为 85.9%的铁精矿,主要成分为(%):TFe 85.9、O 8.83、C 1.19、Si 1.59、Ca 1.03、S 0.18、P 0.01。成分满足铁精矿标准(GB/T 36704—2018)。SEM-EDS 分析表明(图 7),铁精矿中的氧、硅、钙等元素基本都嵌布在铁相中,仅通过磁选难以实现铁与这些元素的彻底分离。

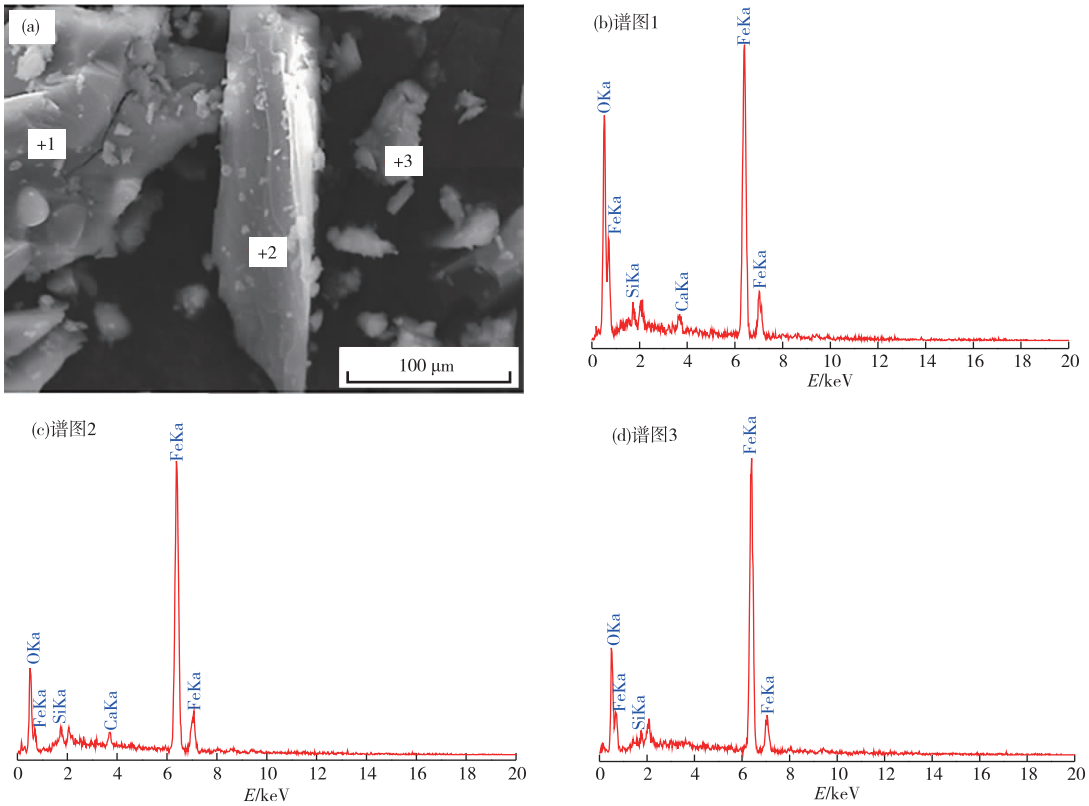

图 7　铁精矿形貌及能谱图

Fig. 7　SEM-EDS of iron ore concentrates

3　结论

1)以铜渣为原料,生物质碳为还原剂,采用微波加热方式对铜渣生物质复合球团进行高温模拟试验,铜渣生物质复合球团最佳还原工艺条件为:还原温度 1 473 K、还原时间 90 min、CaO 添加量为铜渣质量的 15%,还原后熟球团经过磁选后可获得铁品位为 85.9% 的铁精矿,其成分满足铁精矿标准(GB/T 36704—2018)。

2)改性剂 CaO 的引入,可以改变渣相组成,在本试验范围内,随 CaO 增加,熟球团中含硅物相先由方石英先转变为钙铁辉石,再转化为硅酸钙相。

参考文献

[1] LONG H, MENG Q, CHUN T, et al. Preparation of metallic iron powder from copper slag by carbothermic reduction and magnetic separation [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2016, 55(3): 338-344.

[2] ALP İ, DEVECI H, SÜNGÜN H. Utilization of flotation wastes of copper slag as raw material in cement production[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 159(2/3): 390-395.

[3] PALACIOS J, SÁNCHEZ M. Wastes as resources: update on recovery of valuable metals from copper slags[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2011, 120(4): 218-223.

[4] 周占兴,周春芳. 铜渣的新型资源化处理工艺[J]. 冶金设备, 2015(1): 51-54.
ZHOU Z X, ZHOU C F. A new resourceful treatment-technology for copper slag[J]. Metallurgical Equipment, 2015(1): 51-54.

[5] 李帅,康泽双,刘万超. Cu 渣处理技术现状及展望[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(3): 289-293.
LI S, KANG Z S, LIU W C. Technical status and prospect on processing technologies of copper slag[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(3): 289-293.

[6] JIANG P G, LIU J S, XIAO Y Y, et al. Recovery of iron from copper slag via modified roasting in CO-CO_2 mixed gas and magnetic separation[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2020, 27: 796-806.

[7] 赵洁婷. 氯化焙烧法回收铜渣中的铁[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(7): 9-12.
ZHAO J T. Recycling of metal iron from copper slag by chloridizing roast[J]. Nonferrous Metals (Extractive

Metallurgy),2018(7):9-12.

[8] HEO J H, KIM B S, PARK J H. Effect of CaO addition on iron recovery from copper smelting slags by solid carbon[J]. Metallurgical and Materials Transactions B,2013,44(6):1352-1363.

[9] HEO J H,CHUNG Y S,PARK J H. Recovery of iron and removal of hazardous elements from waste copper slag via a novel aluminothermic smelting reduction (ASR) process[J]. Journal of Cleaner Production, 2016,137:777-787.

[10] ZHANG H Q,HU C,J GAO W J,et al. Recovery of iron from copper slag using coal-based direct reduction: Reduction characteristics and kinetics[J]. Minerals,2020, 10(11):973. DOI:10.3390/min10110973.

[11] 叶雪均,秦华伟,杨俊彦,等.从某混合铜渣中回收铜铁的试验研究[J].矿业研究与开发,2013,33(3):46-49.

YE X J,QIU H W,YANG J Y,et al. Experimental research of comprehensive recovery of copper and iron from a mixed copper slag[J]. Mining Research and Development,2013,33(3):46-49.

[12] POTYSZ A,LENS P N L,VAN DE VOSSENBERG J,et al. Comparison of Cu,Zn and Fe bioleaching from Cu-metallurgical slags in the presence of *Pseudomonas fluorescens* and *Acidithiobacillus thiooxidans* [J]. Applied Geochemistry,2016,68:39-52.

[13] BESE A V. Effect of ultrasound on the dissolution of copper from copper converter slag by acid leaching[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2007,14(6):790-796.

[14] LONG H,MENG Q,CHUN T J,et al. Preparation of metallic iron powder from copper slag by carbothermic reduction and magnetic separation [J]. Canadian Metallurgical Quarterly,2016,55(3):338-344.