

铜渣球团还原-熔分工艺试验研究^①

孙志杰^{1,2}, 魏国¹, 刘占华², 曹志成²

(1.东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819; 2.神雾科技集团股份有限公司, 北京 102200)

摘要: 在实验室条件下使用马弗炉模拟转底炉, 在 1 400 °C 下焙烧还原由铜渣、还原煤、石灰石等原料制备的含碳球团, 还原熔分生成粒铁和渣, 再通过人工挑选的方式实现渣和粒铁的分选。研究了焙烧时间、碱度、助熔剂种类和用量等因素对还原熔分效果的影响, 结果表明, 在焙烧时间 40 min、球团碱度 0.42、球团外配助熔剂 CaF₂ 2% 时, 可获得铁回收率 91.71%、TFe 品位 95.22%、S 含量 0.37% 的高品质粒铁。

关键词: 铜渣; 焙烧; 球团; 粒铁; 碱度; 助熔剂; 还原; 熔分

中图分类号: TF046

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2018.02.025

文章编号: 0253-6099(2018)02-0103-04

Experimental Study on Reduction-Melting Process for Pellets of Copper Slag

SUN Zhi-jie^{1,2}, WEI Guo¹, LIU Zhan-hua², CAO Zhi-cheng²

(1.School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2.Shenwu Technology Group Co Ltd, Beijing 102200, China)

Abstract: In the laboratory test, a muffle furnace was used to simulate the condition of a rotary hearth furnace and carbon-containing pellets prepared with copper slag, reduction coal and limestone was roasted at 1 400 °C, yielding granular iron and slag after the process of reduction and melting, which were then separated from each other by hand sorting. Based on the test, effects of roasting time, basicity, types and dosage of each fluxing agent on the reduction-melting process were studied. It is found that pellet with a basicity of 0.42 was roasted for 40 min by adding flux of CaF₂ at an amount of 2%, resulted in a high-quality granular iron grading 95.22% TFe at recovery of 91.71%, with S content at 0.37%.

Key words: copper slag; roast; pellet; granular iron; basicity; fluxing agent; reduction; melting

近几年中国铜产量巨大, 2016 年中国精炼铜产量 800 多万吨。铜冶炼过程中产生的固体废弃物——铜渣大部分处于堆存未处理状态, 而铜渣全铁品位高达 40% 以上, 远远高于我国铁矿石可采品位, 造成铁资源的巨大浪费^[1]。

目前, 针对铜渣中铁资源的回收利用主要有 2 种方法, 一是将铜渣球团在转底炉中低温直接还原生成金属化球团, 然后在常温下进行磨矿-磁选回收铁, 但此工艺存在诸多缺陷, 比如: 铜渣中的铁以硅酸铁形式存在, 低温难以还原, 导致仍有一部分铁以铁硅酸盐形式进入尾矿中; 低温对铁颗粒进一步长大造成了一定困难, 较小的铁粒与脉石嵌布紧密, 磨选过程中金属化球团难以选别, 造成铁回收率低于 85%。二是在转底炉中铜渣球团发生还原反应生成金属化球团, 热装进

入燃气熔分炉中进行高温熔分^[2-3]。此熔分工艺存在一定缺点: 熔分过程中渣、铁难以分离, 铁夹杂在渣中, 造成渣中铁含量高, 影响回收率; 燃气熔分炉系统温度高达 1 600~1 700 °C, 能耗高, 对设备和员工操作要求很高。本文研究铜渣含碳球团经过还原-熔分工艺一步生成粒铁和渣, 此工艺在 1 400 °C 下焙烧, 可充分还原出铜渣中的铁, 铁粒充分聚集长大生成粒铁, 渣、铁分离良好, 工艺简单, 可降低成本和设备损耗。

1 试 验

1.1 原料性质

选用国内某铜冶炼渣经浮选回收铜的尾矿(简称铜渣)为制备粒铁的原料, 其化学成分见表 1。由表 1 可知, 铜渣 TFe 品位高达 40.99%, 远高于我国平均铁

① 收稿日期: 2017-10-16

作者简介: 孙志杰(1992-), 男, 河北卢龙人, 硕士研究生, 主要研究方向为铜渣制备粒铁、高炉还原过程的计算和模拟。

矿石的可采品位(TFe 27%)。

表1 铜渣成分(质量分数)/%

TFe	FeO	Cu	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
40.99	42.03	0.25	1.85	1.05	32.41	3.88
S	P	Na ₂ O	K ₂ O	Pb	Zn	
0.29	0.14	0.043	0.75	0.54	1.93	

铜渣 XRD 衍射分析结果见图 1。铜渣中的铁矿物主要以铁橄榄石(Fe₂SiO₄)形式存在,少量以磁铁矿(Fe₃O₄)形式存在,各矿物之间嵌合紧密,为铜渣中铁元素的还原回收带来了很大难度^[4-5]。

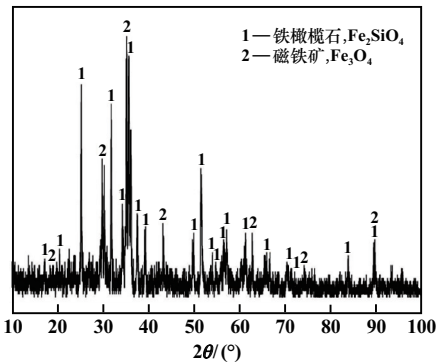


图1 铜渣 XRD 衍射分析图

试验选用国内某还原煤作为还原剂,其工业分析结果见表2,相应的灰分分析结果见表3。

表2 还原煤工业分析结果(质量分数)/%

固定碳	灰分	挥发分	水分	S
74.53	15.53	8.12	2.04	0.26

表3 还原煤灰分分析结果(质量分数)/%

TFe	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
3.46	4.7	1.66	49.5	23.53

由表2~3可见,所用还原煤符合直接还原用煤粉的一般要求,是一种良好的还原剂。

选用工业石灰石作为铜渣还原过程的造渣剂,其成分分析结果见表4。

表4 石灰石化学成分分析结果(质量分数)/%

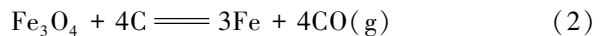
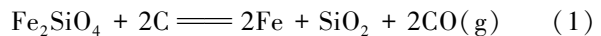
CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S
51.34	3.04	2.13	0.69	0.093

1.2 试验方案及原理

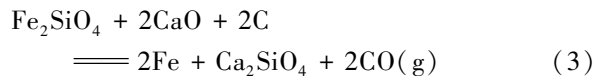
本试验中铜渣粒度为-75 μm 粒级占 89.52%,石

灰石粒度为-75 μm 粒级占 95%,二者粒度均较细,达到了球团制备和焙烧的要求。还原煤粒度较大,细磨处理后平均粒径为 35.294 μm,-150 μm 粒级占 95%。在实验室条件下,使用高温马弗炉模拟转底炉,将铜渣、还原煤、石灰石等原料按预设的比例投入强力混合机中混合 20 min,再使用圆盘造球机造成直径 16 mm 左右的球团,置于烘干箱内烘干。选用高温马弗炉作为加热设备(加热元件为 6 根硅钼棒,悬于炉膛正上部),将干球团均匀摆放在已经预热好的耐火盘中,随盘入炉。还原焙烧温度选用 1 400 °C,焙烧时间 20~50 min。到达预设的焙烧时间后,将载有粒铁和渣的耐火盘取出,熔分产物空冷后通过人工分拣的方式分离得到粒铁(≥1 mm)和渣,通过化学分析和称量计算等手段,研究焙烧时间、碱度、外配助熔剂种类及用量等因素对含碳球团还原-熔分以及粒铁性能指标的影响,以获得最佳工艺条件和物料配比,以便对工业化生产进行理论指导。

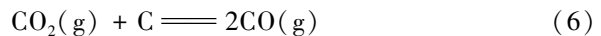
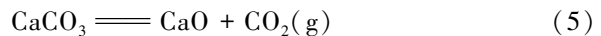
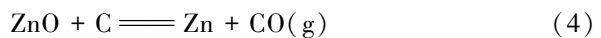
1 400 °C 高温条件下,球团会发生一系列反应^[6-9],铁氧化物被还原煤中的碳还原为金属铁:



球团原料中添加石灰石,可以促进 Fe₂SiO₄ 分离并生成 Ca₂SiO₄,分离出的 FeO 被还原:



含碳球团在发生还原反应的同时,也发生其它化学反应:



含碳球团中的 ZnO 在还原过程中被还原剂直接还原生成金属 Zn,Zn 蒸发进入烟气中再次生成 ZnO。

2 试验结果及讨论

2.1 焙烧时间对含碳球团还原熔分的影响

焙烧温度 1 400 °C、球团配碳比 C/O=1.5、含碳球团碱度 0.30、外配 3% CaF₂ 条件下,焙烧时间对球团还原熔分的影响见图 2,不同焙烧时间下所得粒铁的外观形貌见图 3。由图 2 可知,焙烧 20 min 时,粒铁 TFe 品位 90.47%,铁回收率仅为 13.06%;随着焙烧时间延长,粒铁回收率显著提高,TFe 品位也略有升高。由图 3 可知,焙烧 20 min 时,粒铁粒径小于 4 mm,大部分粒径小于 1 mm,且渣、铁之间嵌合紧密难以分离,对粒铁的有效回收带来困难;焙烧产品仍保持球形轮廓且生成渣量极少,说明在 20 min 内球团造渣反应不充分,只有少部分形成熔融态。渗碳过程发生在固

态粒铁表面且较为缓慢,部分直接还原铁停滞在渗碳过程,生成的熔融渣量少,对直接还原铁渗碳、聚集和长大过程也带来困难,造成粒铁以极小的粒度紧密嵌在渣中。随着焙烧时间延长,所生成的粒铁越来越大。可见延长焙烧时间有利于充分完成粒铁的熔融、聚集、长大过程,也有利于熔融渣脱除粒铁中的杂质元素^[10]。继续延长时间,虽然粒铁粒径越来越大,但铁回收率、品位反而有所下降,这是因为在焙烧后期,粒铁基本完成聚集之后,还原煤中的碳元素被消耗殆尽,使得周围气氛由还原性转为氧化性,使得粒铁外围的铁氧化成 FeO,且一部分进入渣中无法回收。综合考虑,选择焙烧时间为 40 min。

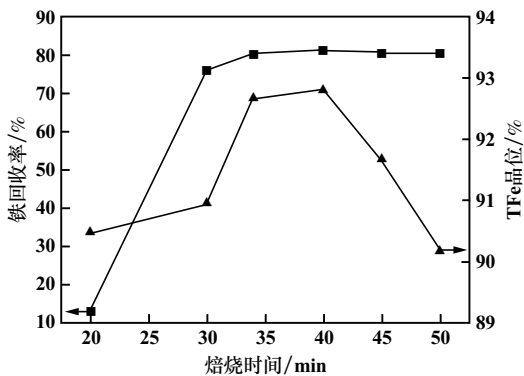


图2 焙烧时间对铁回收率和品位的影响



图3 不同焙烧时间下所得粒铁的外观形貌

2.2 碱度对含碳球团还原熔分的影响

焙烧时间 40 min,其他条件不变,改变球团中石灰石用量,研究了球团碱度对还原熔分及粒铁中硫含量的影响,结果见图4。

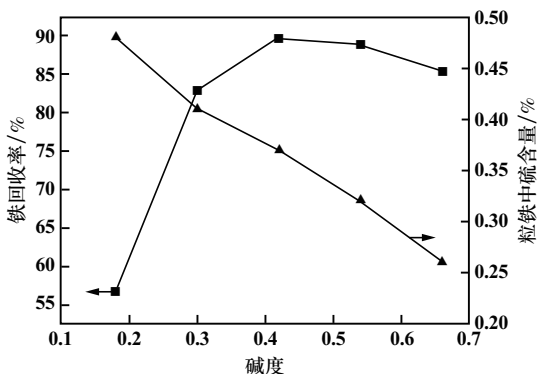


图4 球团碱度对铁回收率、粒铁中硫含量的影响

由图4可知,碱度 0.18 时,球团焙烧后铁回收率仅为 56.81%;碱度提高至 0.30 时铁回收率为 82.83%;继续提高球团碱度至 0.42,铁回收率达到最大值,为 89.77%。在高温还原气氛中,主要发生铁氧化物的直接还原,原料中加入石灰石,不仅可以造渣,还可以大大促进铜渣中主要成分 Fe_2SiO_4 的还原反应,说明石灰石中的 CaO 成分可以加快 Fe_2SiO_4 分解出 SiO_2 并进入渣相中,大大提高反应程度,从而提高铁回收率^[11]。由图4可知,随着球团碱度提高,粒铁中硫含量直线下降。因为碱度越高,焙烧过程中生成熔融渣的固硫能力越强,生成粒铁中硫含量逐渐降低。

2.3 助熔剂种类及用量对含碳球团还原熔分的影响

球团碱度 0.42,其他条件不变,研究了球团外配不同助熔剂种类(外配量均为 3%)对含碳球团还原熔分的影响,结果见图5,不同助熔剂条件下所得粒铁和渣的形貌见图6。

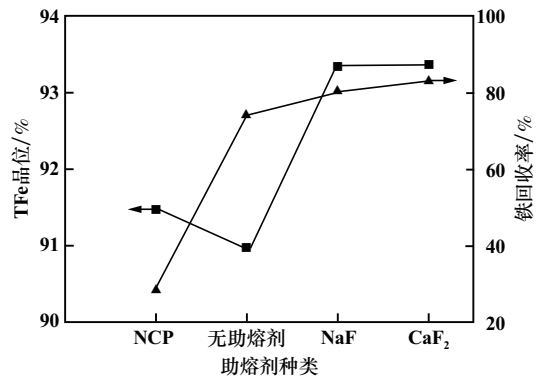


图5 助熔剂种类对铁回收率、全铁品位的影响

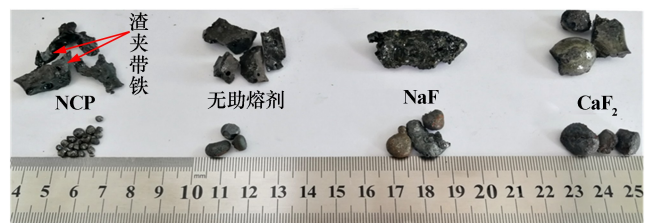


图6 不同助熔剂条件下所得粒铁和渣的外观形貌

由图5可知,不加助熔剂时,铁回收率为 74.16%。外配 NCP 后,球团焙烧后铁回收率仅为 28.55%。从图6可以看出,加入 NCP 所得粒铁的平均粒径为 2 mm 左右,明显小于无助熔剂时的粒铁,且渣中出现夹带铁的现象。这是因为 NCP 作为助熔剂加入后,生成渣的熔点虽然降低了,但其表面张力也随之降低,粒铁渗碳、聚集过程受到阻碍,使得粒铁之间接触不好而无法聚集成大粒铁,夹杂在渣中,造成渣铁分离困难。

由图5可知,外配 NaF、CaF₂ 后,铁回收率分别达到 80.2% 和 83.2%,起到了良好的助熔效果。外配 NaF、CaF₂ 所得粒铁 TFe 品位接近,但后者铁回收率略

高于前者。由图6可以看出,外配NaF、CaF₂所得粒铁平均粒径均在8 mm左右,明显优于无助熔剂的粒铁。NaF、CaF₂助熔效果接近,都是在渣相中提供F⁻,促进硅氧络离子的解离以加快铁氧化物的还原反应,调整渣相晶体结构,降低渣的熔点和增强其流动性,这些都有利于提高铁回收率。助熔剂添加量相同时,CaF₂提供的F⁻比NaF提供的多了将近7%,并且加入的Ca²⁺可以参与到脱硫反应中,因此选择CaF₂作为球团焙烧的助熔剂。

其他条件不变,研究了助熔剂CaF₂添加量对含碳球团还原熔分效果的影响,结果如图7所示,不同CaF₂用量条件下所得粒铁外观形貌见图8。

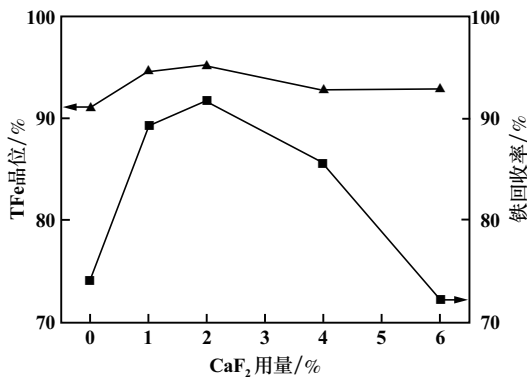


图7 CaF₂用量对铁回收率和品位的影响

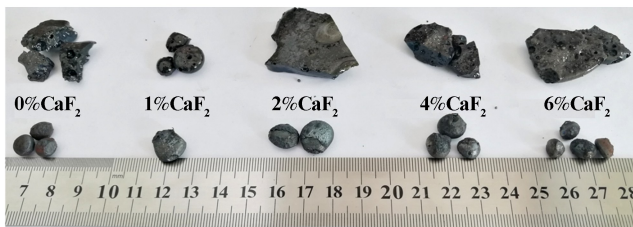


图8 不同CaF₂用量条件下所得粒铁外观形貌

由图7~8可知,随着CaF₂用量增加,铁回收率先增加后下降。不加CaF₂时铁回收率74.18%,粒铁平均粒径5 mm左右;CaF₂用量1%时铁回收率89.22%,粒铁平均粒径10 mm;CaF₂用量2%时铁回收率91.71%,平均粒径10 mm左右。球团配入CaF₂后,调整了渣相结构,液相渣增加,自由流动性提高,有效改善了还原熔分过程中的传质和传热条件,加快了铁的渗碳、熔融、聚集、长大过程,能显著提高铁回收率等指标。继续增加CaF₂用量,铁回收率明显下降,粒铁粒径也随之减小。CaF₂用量过多时,低熔点化合物量持续增加。在渣铁分别聚合之前渣过早熔化,生成的直

接还原铁缺少良好的渗碳、聚集的外部条件,造成粒铁粒度过小,甚至小铁粒被较稀的渣夹带走,形成渣夹带粒铁,显著降低铁回收率。此时粒铁中S、P含量却显著提高,因为过多CaF₂使得渣自由流动性太好,表面张力太低,无法维持液相渣覆盖在粒铁表面,大粒铁甚至裸露在外,粒铁外部出现恶劣的热力学和动力学环境。球团中起到脱硫作用的成分主要是CaO,熔融渣中的CaO与粒铁的接触条件恶劣,脱硫效果变差,粒铁中硫等杂质含量升高,TFe品位相应下降。

3 结 语

铜渣含碳球团在高温马弗炉中还原熔分的优化工艺参数为:焙烧温度1400℃,焙烧时间40 min,含碳球团C/O比1.5,碱度0.42,助熔剂CaF₂用量2%。在此工艺参数条件下,还原熔分得到的粒铁中铁回收率91.71%、TFe品位95.22%、S含量0.37%。铜渣中的Cu元素主要进入珠铁中,Zn元素基本进入粉尘中。

参考文献:

- [1] 曹志成,孙体昌,吴道洪,等.转底炉直接还原铜渣回收铁、锌技术[J].材料与冶金学报,2017(1):38-41.
- [2] 曹志成,孙体昌,薛 逊,等.无烟煤转底炉直接还原铜渣回收铁、锌研究[J].矿冶工程,2017(2):74-78.
- [3] 李 磊,胡建航,王 华.铜渣熔融还原炼铁过程研究[J].过程工程学报,2011(1):65-71.
- [4] 陈伟鹏,李光卫,赵增武,等.高铁煤泥作还原剂直接还原褐铁矿研究[J].矿冶工程,2017(1):68-72.
- [5] 杨慧芬,景丽丽,党春阁.铜渣中铁组分的直接还原与磁选回收[J].中国有色金属学报,2011(5):1165-1170.
- [6] 王 敏,薛 逊,曹志成,等.转底炉直接还原工艺的应用及发展趋势[J].天津冶金,2013(1):42-46.
- [7] 孙志杰,魏 国,刘占华,等.铜渣炼渣固废资源制备珠铁的研究[J].矿冶工程,2017(5):81-84.
- [8] 赵 凯,宫晓然,李 杰,等.直接还原法回收铜渣中铁、铜和锌的热力学[J].环境工程学报,2016,10(5):2638-2646.
- [9] 万新宇,齐渊洪,高建军,等.水淬铜渣还原熔分回收粒铁和铜[J].钢铁研究学报,2016(10):22-29.
- [10] 马 赛,王静松,丁银贵,等.关于含碳球团生产珠铁的硫含量控制试验研究[J].烧结球团,2011(5):38-42.
- [11] 甘宇栋.转底炉工艺形成珠铁的机理研究[D].唐山:河北联合大学冶金与能源学院,2013.

引用本文:孙志杰,魏 国,刘占华,等.铜渣球团还原-熔分工艺试验研究[J].矿冶工程,2018,38(2):103-106.