

从炼铜水淬渣中回收铁的试验研究^{*}

黄自力, 罗凡, 李密, 李倩, 张敏

(武汉科技大学冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 武汉, 430081)

摘要:采用高温脱硅—磁选工艺从炼铜水淬渣中回收铁。探讨了脱硅温度、氧化钙用量、通氧时间、缓冷速率对铁回收指标的影响。试验结果表明:在脱硅温度为1 350℃、CaO/SiO₂ 摩尔比为0.9、通氧时间为30 min、缓冷速率为5 K/min条件下,可得到品位为62.8%、铁回收率为69.8%的高质量铁精矿。该工艺将铁橄榄石转化为磁铁矿,大大提高了铁的回收率。

关键词:水淬渣;脱硅;铁橄榄石;磁选

中图分类号:X758;TD924 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2009)03-0051-04

Experimental Study on Iron Recovery from Water Quenched Slag of Copper Smelting

HUANG Zi-li, LUO Fan, LI Mi, LI Qian, ZHANG Min

(Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430081, China)

Abstract: Process of desilication under high temperature – magnetic separation was adopted for iron recovery from water quenched slag of copper smelting. The factors which affect iron recovery such as desilication temperature, lime consumption, oxygen feeding time, slow cooling rate were studied. The results indicated that when desilication temperature of 1 350℃, CaO/SiO₂ molar ratio of 0.9, oxygen feeding time of 30 minutes, slow cooling rate of 5K/min were used respectively, a high quality iron concentrate of 62.8% Fe and with a recovery of 69.8% was obtained. Iron recovery was greatly improved by transforming fayalite to magnetite.

Key words: water quenched slag; desilication; fayalite; magnetic separation

目前,我国钢铁工业所需铁矿石自给率仅为50%左右^[1],同时铁矿资源随着长期开采而逐渐贫乏,开发利用二次资源是钢铁工业实现可持续发展的重要途径^[2]。炼铜炉渣产量大,铁含量高,一直作为研究的热点。目前,对炼铜炉渣中有益组分一般采用常规选矿法进行回收,但由于其组分结构及组成相当复杂,所获得的回收率和品位均达不到工业生产规模的要求,大部分只能作为建筑材料实现了“零排放”^[3]。另一方面伴随大型企业的技术改造,还会有更多的炉渣需要高效综合利用,作为建筑材料实在是资源的巨大浪费^[4]。

本试验所用炉渣中的铁大部分以硅酸铁形式存

在,少量为磁性氧化铁,且磁铁矿粒度极细,嵌布关系复杂,难以与脉石矿物解离。采用常规磁选、反浮选以及磁选—重选联合工艺^[5,6]均难以获得较高的铁精矿品位,仅仅起到机械筛分的作用。经大量探索试验发现,在高温条件下加入氧化钙能有效地将硅酸铁转化为磁性氧化铁^[7,8],缓冷过程中磁性氧化铁晶体不断长大,再通过磁选进行回收,获得了铁精矿品位62.8%、铁回收率69.8%的分选指标。

1 试样的性质研究

试验试样来自于湖北某铜冶炼厂反射炉车间的水淬渣。对试样进行了ICP-AES和常规化学全分

· 收稿日期:2008-12-22;修回日期:2009-02-25

作者简介:黄自力(1965-),男,湖南祁阳县人,博士,副教授,主要从事矿物加工及二次资源综合利用研究。

析,结果见表1。对炉渣中Fe进行 Mossbauer 分析,其结果见图1和表2。

表1 渣样成分的 ICP-AES 和化学分析结果(%)

成分	CaO	Zn	Pb	Sn	Fe	S
含量	4.01	1.78	0.93	0.37	44.32	1.30
成分	Mo	Sb	Cu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
含量	0.32	0.11	0.97	27.85	4.04	

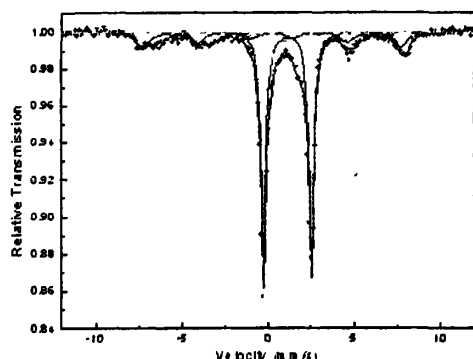


图1 炉渣中Fe的 Mossbauer 分析图

表2 炉渣中Fe的 Mossbauer 分析结果

项目	H. (kOe)	I. S. (mm/s)	Q. S. (mm/s)	Γ/2 (mm/s)	Area
Doublet1		1.14	2.8	0.17	0.535
Doublet2		1	1.72	0.17	0.140
Sextet1	466.31	0.23	0	0.47	0.206
Sextet2	447.1	0.9	0	0.33	0.119

由分析结果可知,炉渣中的Fe中有53.5%以铁橄榄石相存在,14%以钙铁橄榄石存在,其余32.5%以Fe₃O₄存在,Fe₃O₄中的Fe²⁺占11.9%,Fe³⁺占20.6%。

2 试验方法

2.1 试样制备

来自现场的炼铜水淬渣经过破碎、筛分处理,得到粒度小于1 mm的试样,对试样进行混匀、缩分之后用于脱硅试验。

2.2 试验装置

试验采用硅钼棒升降气氛炉,其最高温度可达1 600℃,控温精度±5℃,基本结构见图2。

2.3 试验方法

2.3.1 脱硅试验

称取适量矿样,按一定比例添加生石灰,混匀后

放入刚玉坩埚中,在设定温度和时间下高温焙烧,所得焙烧样经破碎、磨细到-0.074 mm占80%后进行磁选试验。

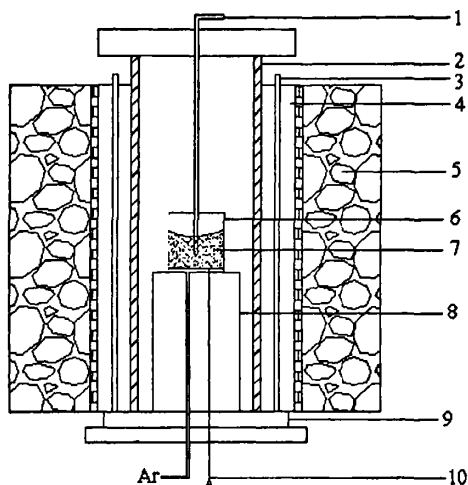


图2 硅钼棒升降气氛炉

1—进气管;2—刚玉管;3—硅钼棒;4—外炉管;5—耐火砖;6—刚玉坩埚;7—炉渣;8—升降台;9—密封圈;10—双铂铑热电偶。

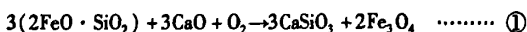
2.3.2 磁选试验

称取适量焙烧样,在磁场强度为64 kA/m条件下进行磁选,所得精矿烘干、称重后分析。

3 试验结果与讨论

3.1 脱硅温度对铁回收指标的影响

为了探讨炉渣高温脱硅温度条件,首先需要对方渣中主要化学反应进行热力学计算,推导出铁橄榄石物相转化的理论温度。高温时,铁橄榄石的物相转化可用反应式①表示:



根据热力学数据^[9],假定铁橄榄石和氧化钙均预热至800 K,再使它们接触以引发反应。该反应在常温下的热效应:

$$\Delta H_{298}^0 = 2 \times (-267.84) + 3 \times (-378.60) - 3 \times (-353.70) - 3 \times (-151.60) = -155.58 (\text{kcal})$$

2FeO · SiO₂、CaO 和 O₂ 的相对焓之和为:

$$\begin{aligned} 3(H_{800}^0 - H_{298}^0)_{2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2} + 3(H_{800}^0 - H_{298}^0)_{\text{CaO}} + (H_{800}^0 - H_{298}^0)_{\text{O}_2} \\ = 3 \times 19499 + 3 \times 5903 + 3787 \\ = 79993 (\text{cal}) \end{aligned}$$

$$\text{由 } \sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{i \text{ 生成物}} = \sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{i \text{ 反应物}} -$$

ΔH_{298}^0 得:

$$\sum n_i (H_f^0 - H_{298}^0)_{i, \text{生成物}} = 79993 + 155580 = 235573 (\text{cal})$$

用试算法求出生成物所能达到的温度。当 $T = 1\ 500\ \text{K}$ 时:

$$\begin{aligned} \sum n_i (H_f^0 - H_{298}^0)_{i, \text{生成物}} &= 3(H_{1500}^0 - H_{298}^0)_{\text{CaSiO}_3} + 2(H_{1500}^0 - H_{298}^0)_{\text{Fe}_2\text{O}_4} \\ &= 3 \times 35852 + 2 \times 58644 = 224844 (\text{cal}) \end{aligned}$$

当 $T = 1\ 600\ \text{K}$ 时:

$$\begin{aligned} \sum n_i (H_f^0 - H_{298}^0)_{i, \text{生成物}} &= 3(H_{1600}^0 - H_{298}^0)_{\text{CaSiO}_3} + 2(H_{1600}^0 - H_{298}^0)_{\text{Fe}_2\text{O}_4} \\ &= 3 \times 39024 + 2 \times 63441 = 243954 (\text{cal}) \end{aligned}$$

故产物温度必在 $1\ 500 \sim 1\ 600\ \text{K}$ 之间,用线性内插法可求得产物所能达到的最高理论温度:

$$\begin{aligned} T_{\text{理}} &= \frac{(235573 - 224844)}{(243954 - 224844)} \times (1600 - 1500) + 1500 \\ &= 1556 (\text{K}) (1\ 283^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

根据所得理论温度,在 CaO/SiO_2 摩尔比为 1.0 、通氧时间为 $30\ \text{min}$ 、缓冷速度为 $10\ \text{K}/\text{min}$ 的条件下,考查不同实际温度对铁回收指标的影响,试验结果如图 3 所示。

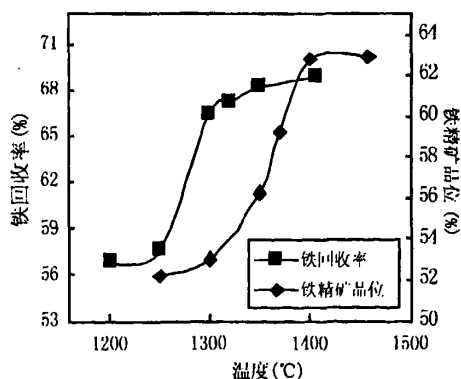


图3 脱硅温度对铁回收指标的影响

由图 3 可知:随着温度升高,铁精矿品位和铁回收率逐渐增加。当温度超过 $1\ 350^\circ\text{C}$ 时,铁精矿品位与回收率基本不变。这主要是因为当温度低于理论温度 $1\ 283^\circ\text{C}$ 时,反应①进行比较缓慢,脱硅效果较差,铁精矿品位和铁回收率变化不大。当温度在理论温度附近时,脱硅效果较好,磁性氧化铁大量生成,使铁精矿品位和铁回收率大幅度升高。但当温度超过 $1\ 350^\circ\text{C}$ 时,即使再升高温度,对反应①影响不大,且温度越高,成本越大,实际操作越困难,综合

考虑,确定炉渣最佳脱硅温度为 $1\ 350^\circ\text{C}$ 。

3.2 氧化钙添加量对铁回收指标的影响

在脱硅温度为 $1\ 350^\circ\text{C}$ 、氧化时间为 $30\ \text{min}$ 、缓冷速度为 $10\ \text{K}/\text{min}$ 的条件下,考查氧化钙添加量即 CaO/SiO_2 的摩尔比对铁精矿品位和铁回收率的影响。在不同的氧化钙添加量时,铁精矿的品位和铁回收率如图 4 所示。

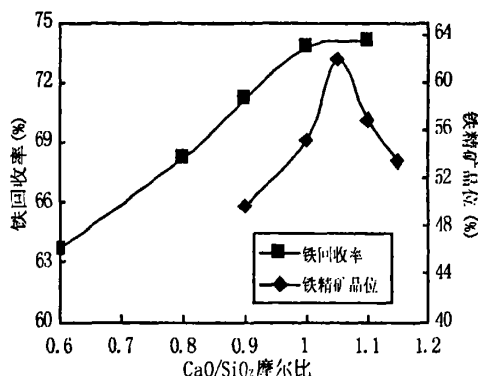
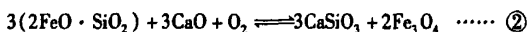


图4 氧化钙添加量对脱硅效果的影响

由图 4 可知,当 CaO/SiO_2 摩尔比小于 0.9 时,随着 CaO/SiO_2 升高,铁精矿的品位和铁回收率逐渐升高。但 CaO/SiO_2 超过 0.9 后,铁精矿品位随着氧化钙添加量的升高逐渐下降,而铁回收率的变化趋势与铁精矿品位的变化趋势相反。这是由于在 CaO/SiO_2 小于 0.9 时,添加的氧化钙主要用于脱硅反应,并以硅灰石形式析出。在高温下,体系中进行如下反应:



当氧化钙添加量继续增加时,炉渣熔体碱性增加,而磁性氧化铁属于酸性氧化物,导致反应②向左移动,进而发生反应③生成钙铁橄榄石 ($\text{Ca} \cdot \text{Fe}[\text{SiO}_4]$),同时生成的硅灰石粘性大,给后续磨矿工艺带来困难,且磨矿后容易发生磁絮团作用,在磁选中磁铁矿难以与硅灰石分离,使得磁选精矿品位急剧下降。因此 CaO/SiO_2 最佳摩尔比为 0.9 。

3.3 氧化时间对铁回收指标的影响

试验条件为:脱硅温度 $1\ 350^\circ\text{C}$ 、缓冷速度 $5\ \text{K}/\text{min}$ 、 CaO/SiO_2 摩尔比为 0.9 。试验结果见图 5。

由图 5 可知,随着通氧时间的增加,铁精矿品位和铁回收率逐渐增加。但当通氧时间超过 $30\ \text{min}$

后,铁精矿品位保持不变而铁回收率略有下降。这是因为在氧化过程中由于大量磁铁矿相析出,增加了渣的粘度,很难继续吹入氧气^[10];另一方面,过度吹氧会使部分磁性氧化铁氧化为赤铁矿,在弱磁选过程中这部分铁矿物进入尾矿,使得铁回收率有所下降。故最佳氧化时间为 30 min。

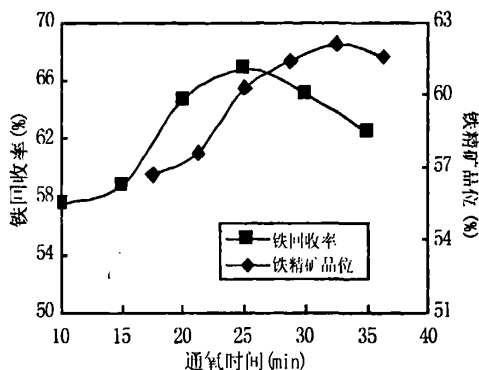


图5 氧化时间对铁回收指标的影响

3.4 缓冷条件对铁回收指标的影响

缓冷过程有利于磁铁矿的富集长大以及硅灰石的析晶。本试验脱硅温度为1 350℃、CaO/SiO₂ 摩尔比为 0.9、氧化时间为 30 min,在脱硅结束之后,均从1 350℃缓冷至1 100℃。考查缓冷条件对铁回收指标的影响。试验结果见图6。

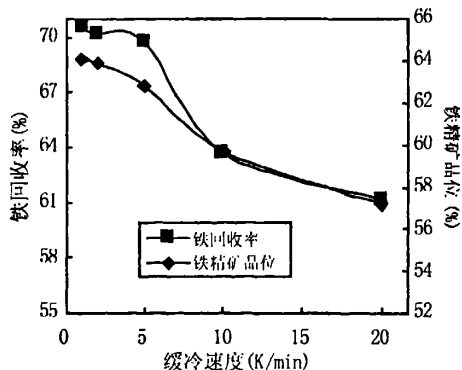


图6 缓冷条件对铁回收指标的影响

由图6可见,随着缓冷速度的增加,铁精矿品位和铁回收率均降低,这是由于缓慢冷却促进了晶粒的生长和结晶体的形成,有利于磁选回收铁。另外,冷却速率也影响磨矿细度,缓慢冷却形成较粗磁铁矿晶粒,易于与脉石矿物解离。而矿样自然冷却的条件下,只能得到品位为 53.4%、铁回收率为

51.6%的铁精矿,达不到工业用铁矿石原料指标。综合考虑生成效率及铁精矿指标,确定以 5 K/min 的缓冷速度为最佳条件,可获得品位为 62.8%、回收率为 69.8%的合格铁精矿。

4 结论

(1)炼铜炉渣中的铁大量以铁橄榄石相存在,含有少量的钙铁橄榄石和磁铁矿,而且炉渣组分性质复杂,铜、铁、硅等矿物紧密共生,相互交织,呈细粒不均匀嵌布,导致炉渣中的铁难以用常规选矿方法选出。

(2)高温条件下加入适量氧化钙能将铁橄榄石转化成磁性氧化铁,在缓冷过程中,磁性氧化铁晶粒不断富集长大,SiO₂ 与 CaO 所生成的硅灰石不断析出,再通过磁选工艺可以有效地使磁性氧化铁与硅灰石分离。

(3)试验表明,当脱硅温度为1 350℃,CaO/SiO₂ 摩尔比为 0.9,通氧时间为 30 min,缓冷速率为 5 K/min 时,可获得品位为62.8%、回收率为 69.8%的铁精矿。

参考文献:

- [1] 罗立群,乐毅.难选铁物料磁化焙烧技术的研究与发展[J].中国矿业,2007,16(3):55-58.
- [2] 凌云汉.从炼铜炉渣中提取有价金属[J].化工冶金,1999,20(2):220-224.
- [3] 周琦,易育强,傅希圣,等.冶金铜渣及粉煤灰烧结砖的研制[J].矿产保护与利用,2006,(6):46-49.
- [4] 高宏亮,徐昌伟.诸砂的特性及综合利用[J].南方金属,2004,(6):11-14.
- [5] 刘卫强,张宗华.云南某褐铁矿的选矿工艺研究[J].云南冶金,2006,35(3):18-20.
- [6] 徐景海,蒋文利.孟家沟赤铁矿选矿方法研究与探讨[J].金属矿山,2006,(9):37-41.
- [7] Mansoor. B and Kenneths. C. Electrical and Electronic Conductivity of CaO - SiO₂ - FeOx Slags at Various Oxygen Potentials; Part 1. Experimental Results[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2006,37(2):41-49.
- [8] Masami. K, Evgueni. J, Peter. H, et al. Lead Solubility in FeOx - CaO - SiO₂ Slags at Iron Saturation[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2000,31(2):15-24.
- [9] 叶大伦.实用无机物热力学数据手册[M].北京:冶金工业出版社,1981.
- [10] 张林楠.铜渣中有价组分的选择性析出研究[D].辽宁:东北大学,2005.