

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.09.008

富氧侧吹熔炼处理电子废料回收 有价金属中试研究

任国兴¹, 张晓林², 潘炳¹, 白成庆², 何从行², 肖松文¹

(1. 长沙矿冶研究院有限责任公司, 长沙 410012;

2. 湖南水口山有色金属集团有限公司, 湖南 常宁 421513)

摘要:在炉床面积 3.6 m²富氧侧吹熔池熔炼炉上进行了电子废料熔炼回收有价金属的中试试验, 投料速度 1.04~2.30 t/h, 熔炼区供氧浓度 65.80%~66.11%, 烟化区供氧浓度 31.96%~36.32%, 产出炉渣 Cu、Au、Ag 含量分别为 0.11%、0.20 g/t、1.00 g/t, 合金中有价金属 Cu、Au 和 Ag 回收率分别为 98.43%、97.58%和 99.27%, 相应的渣型组成为: CaO/SiO₂=0.33~0.41、Fe/SiO₂=0.07~0.14、Al₂O₃ 含量 11.33%~12.77%。试验结果表明, 采用富氧侧吹熔池熔炼处理电子废料可以高效回收其中铜、金、银等有价金属。

关键词:电子废料; 富氧侧吹熔炼; CaO-SiO₂-Al₂O₃ 渣; 铜; 回收

中图分类号: X758

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2020)09-0039-06

Pilot-scale Test for Recovering Valuable Metals from WEEEs by Oxygen-enriched Side-Blown Smelting

REN Guo-xing¹, ZHANG Xiao-lin², PAN Bing¹, BAI Cheng-qing²,
HE Cong-xing², XIAO Song-wen¹

(1. Changsha Research Institute of Mining & Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, China;

2. Hunan Shuikoushan Nonferrous Metals Group Co., Ltd., Changning 421513, Hunan, China)

Abstract: A pilot test was carried out to recover valuable metals from WEEEs in an oxygen-enriched side-blown smelting furnace with total bed area of 3.6 m². Content of Cu, Au and Ag in slag is 0.11%, 0.20 g/t and 1.00 g/t respectively with recovery rate of Cu, Au and Ag of 98.43%, 97.58% and 99.27%, respectively under the conditions including feed rate of solid of 1.04–2.30 t/h, concentration of oxygen gas in smelting zone of 65.80%–66.11%, and concentration of oxygen gas in fuming zone of 31.96%–36.32%. CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag system containing some FeO for smelting process is appropriate under the conditions of CaO/SiO₂=0.33–0.41, Fe/SiO₂=0.07–0.14, and Al₂O₃ content of 11.33%–12.77%. The test results demonstrate that WEEEs can be processed effectively by oxygen-enriched side-blown smelting technology.

Key words: WEEEs; oxygen-enriched side-blown smelting; CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag system; Cu; recovery

收稿日期: 2020-05-27

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2015BAB02B02)

作者简介: 任国兴(1988-), 男, 辽宁凌源人, 博士研究生; 通信作者: 肖松文(1968-), 男, 湖南武冈人, 教授级高工

废旧电子电器产品,也称电子废料(WEEEs),富含大量的铜、锡、金和银等金属资源,特别是其中的贵金属含量一般是普通矿石的 10 倍以上^[1],早已作为最重要的二次矿产资源受到广泛关注。近年来,人们已提出了许多方法回收电子废料中的有价金属,包括机械分选^[2]、湿法冶金^[3-4]和火法冶金^[5-6]。其中,火法冶金工艺具有原料适应性强、处理能力大等优点,已成功应用到了工业生产中。目前,这些火法冶炼工艺普遍采用传统铜、铅冶炼炉,如澳斯麦特炉^[7]、卡尔多炉^[8]、艾萨炉^[9]、铅鼓风炉^[10]和 NRTS 炉^[11]。在典型的火法工艺中,电子废料与熔剂或铜精矿等一起投入到熔炼炉内,在控制气氛下冶炼,电子废料中的有价金属富集到 Cu-Sn 合金相中,而陶瓷和金属铝等则以氧化物形式与熔剂一起造渣,并与合金分离。因电子废料富含丰富的有机物及金属铝,氧化过程可释放大量的热,可有效降低火法冶炼过程中外加能源消耗,甚至实现自热熔炼。

富氧侧吹熔池熔炼技术作为一种新的冶炼工艺,已成功应用于铜和铅的冶炼过程^[12-14],并取得了不错的效果。开展电子废料的富氧侧吹熔炼试验,对于我国传统铜、铅冶炼厂拓展原料类型,转型升级发展具有重要的意义。但目前电子废料的富氧侧吹熔池熔炼试验及生产报道^[15]不多。

为此,本文以某厂床面积 3.6 m² 的富氧侧吹熔炼炉为试验设备,开展了电子废料富氧侧吹熔池熔炼半工业试验,考察了电子废料富氧侧吹冶炼合理工艺条件及渣型组成,分析了铜在渣中损失的机理。

1 试验与方法

试验用电子废料由市场采购,含铜约 10%,总重量 20 t。试验采用水淬铜渣和石灰石为熔剂,冶金焦炭作燃料。它们的化学组成见表 1。

表 1 原料的化学组成

Table 1 Chemical composition of WEEEs and waste copper slag

原料	Cu	Sn	Fe	Au*	Ag*	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
电子废料	8.08	2.25	2.74	0.91	147.60	1.28	28.88	0.27
铜渣	0.35	0.16	26.37	0.15	16.08	4.57	33.60	15.91

注: * g/t

试验在水口山柏坊铜矿富氧侧吹熔池熔炼炉上进行。试验装置简图如图 1 所示,炉床呈矩形,面积 3.6 m²,分为炉缸、炉身、炉顶三个部分,炉身又分为熔池区和烟化区,面积分别为 2.16 m² 和 1.44 m²。

熔池区和烟化区外侧均由铜水套包裹,且对称设有风嘴。对应熔池区和烟化区的炉顶分别设有一个加料口和一个烟气出口。

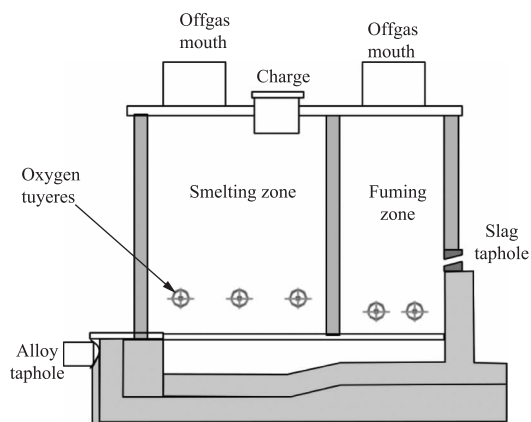


图 1 富氧侧吹熔炼炉示意图

Fig. 1 Schematic diagram of oxygen-enriched side-blown pilot furnace

依据我们早期实验室小型试验和中频感应炉规模扩大试验结果,电子废料的火法冶炼工艺选择 CaO-FeO-SiO₂-Al₂O₃ 四元渣系,合适的渣型为: CaO/SiO₂ = 0.44~0.76、Fe/SiO₂ = 0.65~0.80、Al₂O₃ 含量 11.09%~15.55%。以此为依据,按水淬铜渣为电子废料质量的 1.0 倍,白石为电子废料质量的 0.05 倍,粒煤为电子废料质量的 0.205 倍配料,然后将混合料由计量皮带从熔炼区炉顶的加料口连续加入炉内,同时由熔炼区和烟化区炉身两侧的一次风嘴鼓入不同氧气浓度的富氧空气。熔体在富氧空气作用下强烈搅动反应。试验时,对给料速度、给氧速度、炉身和烟气温度进行实时监测。为了保证炉子稳定运行,通过调节给料速度、纯氧和空气的给料速度及氧气浓度,控制烟气出口温度高于 800 ℃。当熔池渣面升高至渣口以上 300 mm,开渣口放渣,并取样。当渣口渣流量变小无法放出时,堵渣口,停止放渣,然后转至下一炉操作。

试验累计投入电子废料约 20 t,理论合金产量 2 t。由于合金产量低,合金熔体无法从炉膛内排出,假设投入的 SiO₂ 全部进入炉渣,依据渣中 SiO₂ 含量计算每炉炉渣理论产量,再根据质量守恒原理,计算有价金属 Cu、Au、Ag 回收率。

2 试验结果与讨论

2.1 优化试验及合适的炉渣组成

电子废料中试试验生产运行情况见表 2。由表

2 可见,第 2 炉冶炼,在投料速度 1.04~2.30 t/h,累计投料量 8.02 t(其中电子废料 3.53 t),熔炼区供氧浓度 65.80%~66.11%,烟化区供氧浓度 31.96%~36.32%,产出炉渣 Cu、Au、Ag 含量分别为 0.11%、0.20 g/t、1.00 g/t,有价金属 Cu、Au 和 Ag 回收率最高,分别为 98.43%、97.58%和 99.27%。

表 2 中试试验条件及结果
Table 2 Results of pilot-scale test

炉次	投料量 ^a /t	氧料比/(m ³ ·t ⁻¹)	渣中含量/%								CaO/SiO ₂	Fe/SiO ₂	回收率/%		
			Cu	Au ^b	Ag ^b	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Cu			Au	Ag	
1	1.35	1 499.73	1.21	0.50	18.00	19.03	40.42	17.49	10.89	0.43	0.37	77.81	92.25	83.08	
2	8.02	529.00	0.11	0.20	1.00	5.59	51.77	21.28	12.33	0.41	0.08	98.43	97.58	99.27	
3	6.14	703.52													
4	4.02	964.63	0.20	0.20	2.00	5.59	50.80	20.35	12.77	0.40	0.09	97.08	97.53	98.50	
5	3.01	1 246.18	1.22	0.20	2.00	6.29	47.94	14.38	8.16	0.30	0.10	81.14	97.39	98.41	
6	5.70	1 151.27	1.10	0.20	2.00	4.62	50.93	19.95	11.96	0.39	0.07	83.99	97.54	98.51	
7	6.75	671.89	0.32	0.20	4.00	4.78	50.10	20.10	11.33	0.40	0.07	95.27	97.50	96.97	
8	6.00	691.96	0.17	0.20	4.00	9.21	49.55	19.53	11.45	0.39	0.14	97.46	97.47	96.93	
9	4.08	692.36	0.11	0.20	2.00	4.73	52.82	20.25	12.26	0.38	0.07	98.46	97.63	98.56	
10	6.32	595.28	0.18	0.20	2.00	9.00	50.54	18.72	11.54	0.37	0.14	97.36	97.52	98.50	
11	4.00	1 600.68	2.37	0.40	41.00	19.14	38.28	14.03	8.71	0.37	0.39	54.11	93.45	59.29	
12	2.70	850.46													
13	3.74	1 097.87	1.46	0.40	30.00	14.84	23.07	14.77	10.41	0.64	0.50	53.10	89.13	50.58	
14	5.42	804.66													
15	3.14	492.22													

注:a-含电子废料和造渣剂,b-单位 g/t

假设当渣中铜含量低于 0.52%时,熔炼炉渣组成成分是合适的,则由表 2 可以确定电子废料富氧侧吹工业熔炼试验合理渣型组成为:CaO/SiO₂ = 0.33~0.41、Fe/SiO₂ = 0.07~0.14、Al₂O₃ 含量 11.33%~12.77%。与文献数据相比,渣中 Al₂O₃ 含量、CaO/SiO₂ 均与目标值非常吻合,但是,试验获得的炉渣 Fe/SiO₂ 明显低于目标值,说明投入物料中含有的 Fe 明显被还原进入了合金相。主要原因在于电子废料工业试验为了保证合理的熔池温度(或者烟气出口温度),普遍采用了相对较低的氧料比,进而导致炉内还原性气氛增加,增加了造渣剂铜渣中 Fe 的还原程度。虽然产出的合金中 Fe 含量较高,但是,在强还原性气氛下熔炼,渣中铜含量普遍较低,最低仅有 0.11%,该炉渣可以直接废弃,无需再次贫化处理。

2.2 烟气温度控制

为了保证冶炼操作的顺利进行,合适的炉温的控制非常重要。一方面,炉温过低可导致炉渣黏度增加,不利于渣/金分离和放渣操作;另一方面,过高的炉温又会增加炉子的损害,降低炉子的使用寿命。生产实践中,通常采用烟气温度来实时表征炉温的高低。为此,我们考察了熔炼区烟气出口温度与氧气浓度、瞬时氧料比(即供氧速度与給料速度之比)

等因素间的关系,结果见图 2。

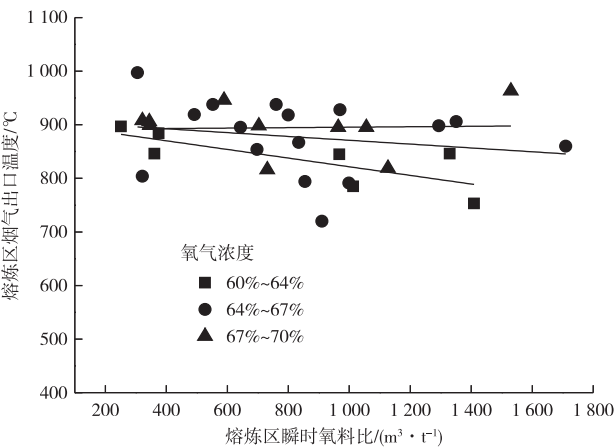


图 2 不同氧浓情况下熔炼区烟气出口温度与瞬时氧料比关系曲线
Fig. 2 Relationships between instantaneous ratio of O₂ input rate in smelting zone and temperature under different O₂ concentrations

由图 2 可知,在氧气浓度一定时,烟气出口温度随瞬时氧料比增加而降低,这意味电子废料与增加的氧气并不能迅速反应而放热。而在瞬时氧料比一定时,烟气出口温度随着供氧浓度增加而增加,特别氧料比值较大时,增加幅度更为明显。

为了保证炉渣温度合适,熔炼区烟气出口温度需保持 800 ℃ 以上,这要求给料速度与熔炼区瞬时氧料比、氧气浓度应相互匹配。为此,绘制了氧气浓度 60.5%~70.72% 时,熔炼区瞬时氧料比与给料速度之间的关系图,见图 3。

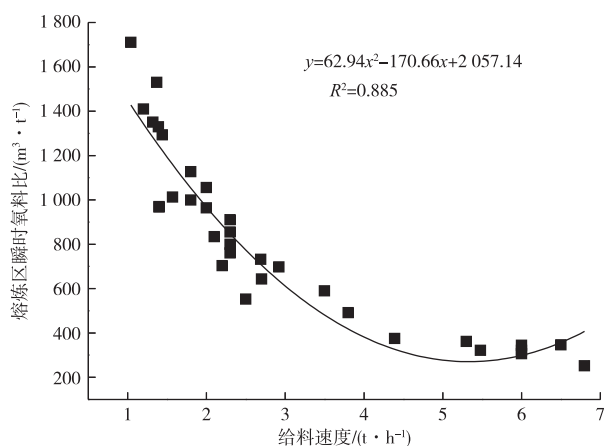


图 3 熔炼区即时氧料比与给料速度之间的关系(供氧浓度 60.5%~70.72%)

Fig. 3 Relationship between instantaneous ratio of O₂ input rate in smelting zone and solid feed input rate under O₂ concentrations of 60.5%—70.72%

由图 3 可知,在供氧浓度 60.5%~70.72% 条件下,保证熔炼区烟气出口温度 800 ℃ 以上,统计发现熔炼区瞬时氧料比与给料速度存在如下关系:

$$y = 62.94x^2 - 170.66x + 2057.14, R^2 = 0.885$$

其中, y 为熔炼区瞬时氧料比(m^3/t); x 为给料速度(t/h)。

2.3 渣中铜的损失机理分析

氧料比和炉渣组成是影响渣中 Cu 含量的主要因素。依据表 2 中试验数据,图 4 给出了渣中 Cu 含量与氧化比之间的变化关系。由图 4 可知,随着氧料比增加,渣中铜含量明显增加,它们之间存在如下关系:

$$y = 0.0018x - 1.101, R^2 = 0.7951$$

其中, y 为渣中 Cu 含量(%); x 为氧料比(m^3/t)。

进一步统计分析了渣中 Fe/SiO_2 、 CaO/SiO_2 对渣中 Cu 含量的影响。图 5 为不同 Fe/SiO_2 值条件下,渣中铜含量与 CaO/SiO_2 值之间的变化曲线。由图 5 可知,在 Fe/SiO_2 较低时($\text{Fe}/\text{SiO}_2 \leq 0.14$),渣中铜含量随着 CaO/SiO_2 从 0.30 增加到 0.41,明显降低,当渣中 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.41$ 时,渣中 Cu 含量仅有

0.11%。即使在 Fe/SiO_2 相对较高时($\text{Fe}/\text{SiO}_2 \geq 0.37$),当 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 0.4$ 时,渣中 Cu 含量也随着 CaO/SiO_2 增加而降低,但是进一步增加 CaO/SiO_2 ,渣中 Cu 含量明显上升。

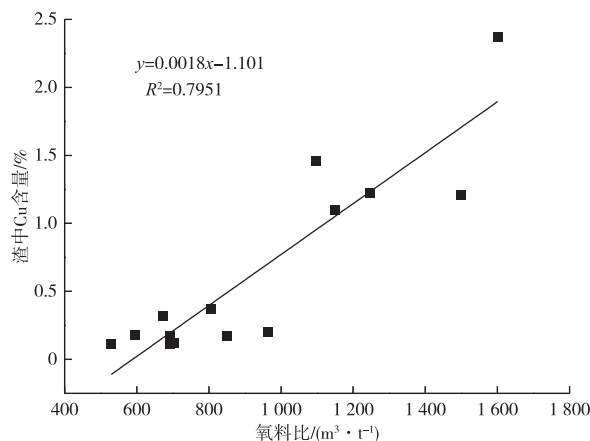


图 4 渣中 Cu 含量与氧料比之间的变化关系(供氧浓度 60.5%~70.72%)

Fig. 4 Content of Cu in slag as a function of ratio of O₂ input in smelting zone to solid feed input under O₂ concentrations of 60.5%—70.72%

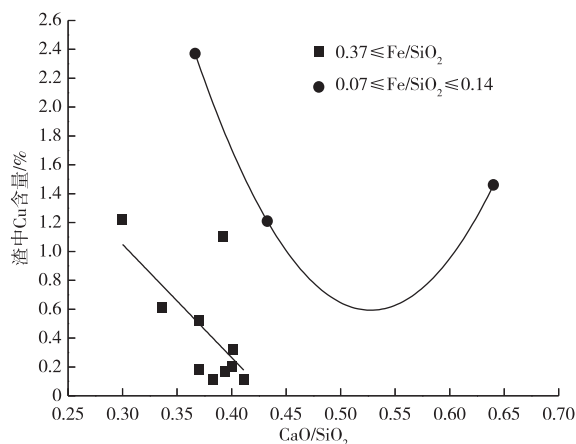


图 5 渣中铜含量与 CaO/SiO_2 之间的变化曲线
Fig. 5 Effects of CaO/SiO_2 on content of Cu in slag

图 6 为渣中 Cu 含量随着 Fe/SiO_2 的变化曲线($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.37 \sim 0.43$),由图 6 可知,渣中 Cu 含量随着 Fe/SiO_2 增加,呈逐渐上升趋势。当 $\text{Fe}/\text{SiO}_2 = 0.07$ 时,渣中 Cu 含量 0.1% 左右;当 Fe/SiO_2 增加到 0.39 时,渣中 Cu 含量达到 2.37%。

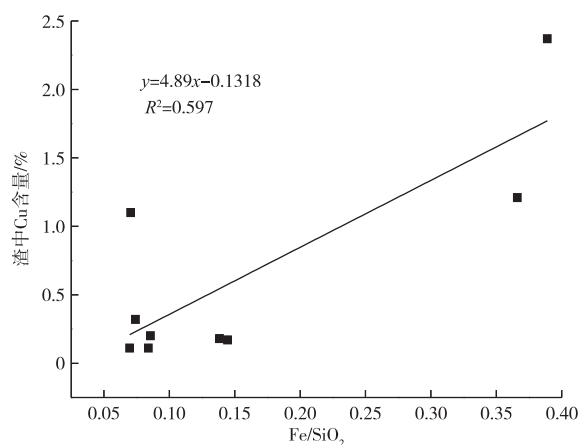
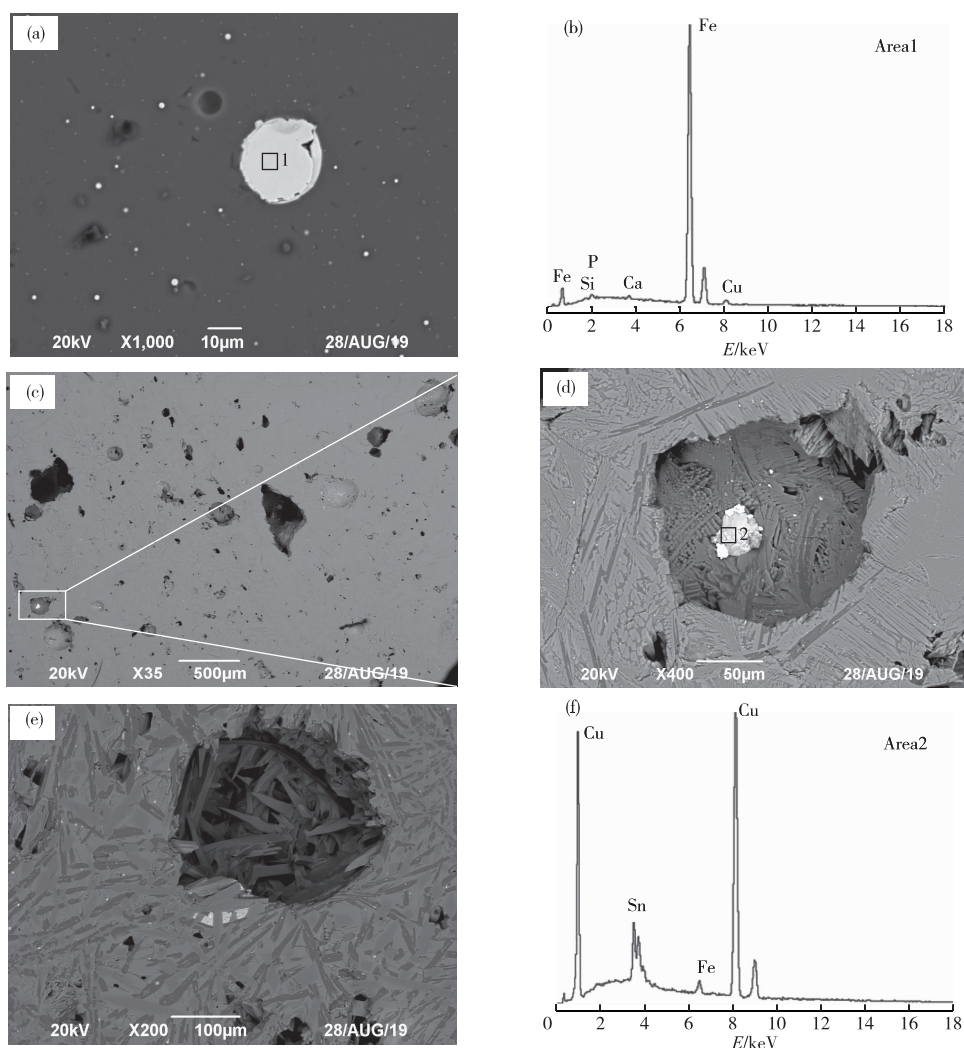


图 6 渣中 Cu 含量随着 Fe/SiO₂ 的变化曲线 (CaO/SiO₂ = 0.37~0.43)

Fig. 6 Effects of Fe/SiO₂ on Cu content in slag at CaO/SiO₂ = 0.37–0.43



(a), (b)-第 2 炉, Fe/SiO₂ = 0.08; (c), (d), (f)-第 1 炉, Fe/SiO₂ = 0.37; (e)-第 13 炉, Fe/SiO₂ = 0.50

图 7 不同炉渣 Fe/SiO₂ 条件下炉渣的微观结构与组成

Fig. 7 Microstructures of slag with different Fe/SiO₂

图 7 为不同 Fe/SiO₂ 条件下的炉渣微观形貌。由图 7 可知, 当 Fe/SiO₂ = 0.08 时, 炉渣呈现玻璃态, 同时还发现许多金属铁颗粒(图 7b)。较低的 Fe/SiO₂ 意味着冶炼过程为强还原性气氛, 进而导致铜渣中的铁氧化物都被大量还原。随着 Fe/SiO₂ 从 0.37 增加到 0.50, 炉渣中出现了铁橄榄石结晶相, 且其粒度逐渐增加; 并且条状铁橄榄石相间夹杂了许多含铜合金。这可能意味着渣中铜的含量与炉渣结晶析出的铁橄榄石相密切相关。此外, 表面光滑的孔洞中也发现了含铜合金(图 7d), 与之相反, 表面粗糙的孔洞中没有含铜合金(图 7e), 光滑的孔洞可能是由于煤矸石的挤压作用产生的。煤矸石的存在阻止了含铜合金的沉降, 进而也增加了渣中铜的损失。综上所述, 渣中铜的损失机理主要为炉渣冷却析出的条状铁橄榄石引起的机械夹杂损失和煤矸石等固体不溶物引起的机械阻隔损失。

3 结论

1) 在投料速度 1.04~2.30 t/h, 累计投料量 8.02 t(其中电子废料 3.53 t), 熔炼区供氧浓度 65.80~66.11%, 烟化区供氧浓度 31.96%~36.32%, 产出炉渣 Cu、Au、Ag 含量分别为 0.11%、0.20 g/t、1.00 g/t, 有价金属 Cu、Au 和 Ag 回收率最高, 分别为 98.43%、97.58% 和 99.27%。

2) 炉内熔炼温度的控制是保证冶炼顺利进行的关键。在供氧浓度 60.5%~70.72% 条件下, 为保证熔炼区烟气出口温度 800℃ 以上, 熔炼区氧料比 $y(\text{m}^3/\text{t})$ 与给料速度 $x(\text{t/h})$ 存在如下关系:

$$y = 62.94x^2 - 170.66x + 2057.14, R^2 = 0.885$$

3) 渣中铜、铁的含量均随着氧料比增加而增加。渣中铜含量随着 CaO/SiO_2 增加先降低后升高, 当炉渣 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.4$ 左右时, 渣中铜含量最低。渣中铜的损失机理主要为炉渣冷却析出的条状铁橄榄石引起的机械夹杂损失和煤矸石等固体不溶物引起的机械阻隔损失。

4) 以渣中 $\text{Cu} \leq 0.52\%$ 为标准, 本次工业熔炼试验获得的合理渣型组成为: $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.33 \sim 0.41$ 、 $\text{Fe}/\text{SiO}_2 = 0.07 \sim 0.14$ 、 Al_2O_3 含量 11.33%~12.77%。

参考文献

- [1] KAYA M. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes[J]. Waste Management, 2016, 57: 64-90.
- [2] LI J, JIANG Y Q, XU Z M. Eddy current separation technology for recycling printed circuit boards from crushed cell phones[J]. Journal Cleaner Production, 2017, 141: 1316-1323.
- [3] GUO X Y, LIU J X, QIN H, et al. Recovery of metal values from waste printed circuit boards using an alkali fusion-leaching-separation process[J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 199-205.
- [4] GUO X Y, LIU J X. Optimization of low-temperature alkaline smelting process of crushed metal enrichment originated from waste printed circuit boards[J]. Journal of Central South University, 2015, 22(5): 1643-1650.
- [5] HAGELÜKEN C. Recycling of electronic scrap at umicore's integrated metals smelter and refinery[J]. World Metal, 2006, 59(3): 152-161.
- [6] PARK H S, KIM Y J. A novel process of extracting precious metals from waste printed circuit boards: Utilization of gold concentrate as a fluxing material[J]. Journal of Hazardous Material, 2019, 365: 659-664.
- [7] MATUSEWICZ R W, BALDOCK B R. Ausmelt technology for recycling of computer boards and other high value materials[C]//STEWART D L, DALEY J C, STEPHENS R L. Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials. Warrendale: TMS, 2000: 701-710.
- [8] LENNARTSSON A, ENGSTRÖM F, SAMUELSSON C, et al. Large-scale WEEE recycling integrated in an ore-based Cu-extraction system[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2018, 4: 222-232. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0157-5>.
- [9] GERARDO R F, ALVEAR F, STANKO N, et al. ISASMELT™ for the recycling of e-scrap and copper in the U. S. case study example of a new compact recycling plant[J]. JOM, 2014, 66(5): 823-832.
- [10] KAYA M. Electronic waste and printed circuit board recycling technologies [M]. Switzerland: Springer, 2019: 177-209.
- [11] 张兴勇, 刘云亮, 邓敏隶. 钙铁渣在顶吹处理电子废料中的生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(7): 16-18. ZHANG X Y, LIU Y L, DENG M L. Plant practice on application of calcium-iron-bearing slag in treating WPCB[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(7): 16-18.
- [12] 葛晓鸣, 王举良. 铜富氧侧吹熔池熔炼的生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(8): 13-16. GE X M, WANG L J. Plant practice of copper oxygen enrichment side-blowing bath smelting process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2011(8): 13-16.
- [13] 刘军, 刘燕庭. 富氧侧吹直接炼铅工艺研究与应用[J]. 中国有色冶金, 2013, 42(1): 34-36. LIU J, LIU Y T. Research and application of oxygen-enriched side-blown direct lead smelting process [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2013, 42(1): 34-36.
- [14] 甘学龙. 富氧侧吹炉熔池熔炼含铅二次物料的生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(5): 20-23. GAN X L. Plant practice of smelting of lead-bearing secondary materials in oxygen enrichment side blowing furnace [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(5): 20-23.
- [15] 李冲, 徐小锋, 黎敏, 等. 侧吹熔池熔炼废线路板工艺及装置[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(9): 87-91. LI C, XU X F, LI M, et al. Technology and equipment of waste printed circuit board treated by side-blown bath smelting process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(9): 87-91.