



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104185687 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201280003798.4  
 (22)申请日 2012.10.18  
 (30)优先权数据  
 10-2012-0099277 2012.09.07 KR  
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日  
 2013.05.23  
 (86)PCT国际申请的申请数据  
 PCT/KR2012/008535 2012.10.18  
 (87)PCT国际申请的公布数据  
 WO2014/038745 KO 2014.03.13  
 (73)专利权人 韩国地质资源研究院  
 地址 韩国大田市  
 (72)发明人 金炳洙 李在天 郑洙福 辛度妍  
 (74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司  
 72003  
 代理人 吴小瑛 邹宗亮

(51)Int.Cl.  
 C22B 7/04(2006.01)  
 (56)对比文件  
 CN 101613801 A,2009.12.30,说明书第19-22,27-28,31-32,34,40段.  
 CN 101613801 A,2009.12.30,说明书第19-22,27-28,31-32,34,40段.  
 CN 101492773 A,2009.07.29,权利要求1.  
 CN 102471826 A,2012.05.23,全文.  
 WO 2007066350 A1,2007.06.14,全文.  
 CN 101792859 A,2010.08.04,全文.  
 CN 101838743 A,2010.09.22,全文.  
 CN 102719676 A,2012.10.10,全文.  
 US 2007283785 A1,2007.12.13,全文.  
 KR 20050035604 A,2005.04.19,全文.

审查员 张建升

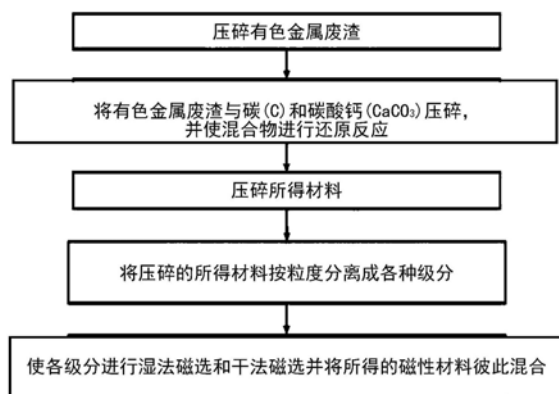
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

从包括铜、锌和铅的有色金属的冶炼过程中排放的有色金属废渣中分离和回收铁的方法

(57)摘要

本发明涉及从诸如铜、锌和铅等的有色金属的精炼过程中产生的非金属废渣中富集和单独地回收铁的方法,更特别地涉及从诸如铜、锌和铅等的有色金属的精炼过程中产生的非金属废渣中富集和单独地回收铁的方法:包括将还原剂和反应催化剂添加到非金属废渣中;通过固体还原反应将非金属废渣中结合到氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、石灰石(CaO)、氧化镁(MgO)、二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、氧化锌(ZnO)、氧化铜(CuO)和氧化铅(PbO)等上的非晶态铁氧化物转化为还原铁(Fe)和碳化铁(Fe<sub>2</sub>C)的结晶结构体;将所得结晶结构体压碎,以便将固体还原反应中产生的还原铁和碳化铁团体分离;通过湿法磁选和干法磁选根据粒度单独地回收有色金属(如铜、锌和铅)总含量为1%或更小的铁精矿形式的铁(为磁铁)。



CN 104185687 B

1. 通过物理和化学分离方法从包括铜、锌和铅的有色金属的冶炼过程中排放的有色金属废渣中分离和回收铁的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 将所述有色金属废渣压碎至粒径为150-203微米的粒度;

(b) 将步骤(a)中压碎有色金属废渣与5-40重量%的作为还原剂的碳和3-20重量%的作为反应催化剂的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )混合,将所获得的混合物装入电炉至5-15厘米的厚度,并使装入的混合物在1000-1300°C的温度下进行还原反应30-90分钟,同时使空气以0.5-1.5升/分钟的速率通过所述电炉,由此将所述有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物转化为结晶的还原铁( $\text{Fe}$ )和碳化铁( $\text{Fe}_2\text{C}$ );

(c) 将获自步骤(b)的材料压碎至粒径为61-104微米的粒度,以便将步骤(b)中获得的还原铁和碳化铁与氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )分离;

(d) 根据粒径将步骤(c)中获得的压碎的材料分离为粒径为61-74微米的级分和粒径为75-104微米的级分;和

(e) 使步骤(d)中获得的粒径为61-74微米的级分在2500-3500高斯的磁场强度下进行湿法磁选以分离作为磁性材料的结晶的还原铁和碳化铁和使粒径为75-104微米的级分在200-400高斯的磁场强度下进行干法磁选,以分离作为磁性材料的结晶的还原铁和碳化铁,并合并所获得的磁性材料。

## 从包括铜、锌和铅的有色金属的冶炼过程中排放的有色金属废渣中分离和回收铁的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及从作为工业废料排放的有色金属废渣(waste non-ferrous slag)中回收用作铁或钢原料的铁的方法。更特别地,本发明涉及通过物理和化学分离技术从包括铜、锌和铅的有色金属的冶炼过程中排放的有色金属废渣中分离和回收铁的方法,其中将包括铜、锌和铅的有色金属的冶炼过程中排放的有色金属废渣压碎,将压碎的有色金属废渣与作为还原剂的碳和作为反应催化剂的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )混合,并在低于铁熔点的温度下使该混合物经受还原反应,由此将有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物转化为结晶的还原铁( $\text{Fe}$ )和碳化铁( $\text{Fe}_2\text{C}$ );将所得材料压碎以便将铁与碳化铁与诸如氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )的组分分离;根据粒径将压碎的材料分离为各种级分;使各级分经受湿法磁选和干法磁选以便从各级分中分离并回收磁性铁精矿。在本发明的方法中,将作为来自包括铜、锌和铅的有色金属的冶炼过程的工业废料排放的、含有35-45重量%铁有色金属废渣,与作为还原剂的碳和作为反应催化剂的碳酸钙在低于铁熔点的温度下混合,并使该混合物经受还原反应,由此将该有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物转化为结晶的还原铁( $\text{Fe}$ )和碳化铁( $\text{Fe}_2\text{C}$ ),接着进行磁选以容易地富集、分离并回收该有色金属废渣中所含的铁,使得可以回收用作铁或钢原材料的含有超过60%铁的高等级铁精矿,而不使用大量的各种类型造渣剂导致提高工艺成本。此外,使用碳酸钙作为反应催化剂加速了以非晶状态在有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上时具有极低反应性的铁氧化物的还原反应速度,由此缩短处理时间。此外,本发明涉及可以在还原反应步骤中通过还原和挥发回收有色金属废渣中所含的锌以及能够以水泥材料形式再循环作为含有痕量铁的非磁性材料的残余物的方法,因为该残余物不会导致环境问题。

### 背景技术

[0002] 通常,在用于冶炼或精炼浓缩铜和浓缩铅的火法冶金工艺和用于再处理从锌的湿法冶金工艺排放的残余物的火法冶金工艺所排放的有色金属废渣中含有大量的铁。已知的是,虽然待回收的铁含量随冶炼该有色金属的火法冶金工艺而改变,但是在有色金属废渣中含有大约35-45重量%的铁。

[0003] 然而,由于迄今为止在有色金属废渣中所含的导致铁或钢的热脆性劣化的包括铜、锌和铅的有色金属的总含量超过4重量%,该有色金属废渣不能用作铁或钢原材料。

[0004] 由此,作为常规技术,尽管已经开发了各种从铁或钢熔渣中回收铁的技术,还不存在从有色金属废渣中回收铁的技术。

[0005] 韩国专利公开第2005-76556号公开了从成粒的水淬高炉渣中回收铁并制造铁粉

的方法。该发明涉及除去成粒的水淬高炉渣中所含铁的方法以及使用其的方法,由于不能从在铁制造工艺中的生铁制造过程中生成的炉渣中完全除去铁,所含铁充当了影响炉渣品质劣化的因素。特别地,上述韩国发明专利涉及如下方法:使分散在水淬高炉渣中的铁颗粒进行磁选以直接使用所得磁性铁精矿作为高价铁粉原材料,或将铁颗粒压碎并还原以制造高价值海绵型铁粉。但是,该方法没有教导作为有色金属废渣特性的有色金属导致铁或钢的热脆性劣化的问题的解决方案,并且没能解决有色金属废渣中所含铁组分在以非晶态结合到该有色金属上时具有极低还原电势的问题。

[0006] 此外,韩国专利公开第2002-36075号公开了从有色金属泥渣中提取有价值金属的技术。该发明专利描述了在工业领域提取有色金属泥渣中所含的少量有价值金属的技术,但是没有教导对于以非晶态包含在有色金属废渣中的大量铁组分的任何处理。

[0007] 此外,韩国专利公开第2002-51631号公开了从作为炼钢过程中的副产物而产生的炉渣中分离铁的方法。上述专利描述了如下方法:根据粒径对粉状炉渣进行磁选以便从炉渣中回收铁,由此提高铁回收率,但是没有教导对于以非晶态包含在有色金属废渣中的大量铁组分的任何处理。

[0008] 同时,在铜精矿的火法冶金工艺中每吨制得的铜生成2吨的有色金属废渣,在铅精矿的火法冶金工艺中每吨制得的铅生成0.45吨的有色金属废渣,在用于再处理从锌的湿法冶金工艺排放的残余物的火法冶金工艺中每吨制得的锌生成0.2吨的有色金属废渣。这导致了会产生社会问题的环境污染。

[0009] 但是,作为工业废料的有色金属废渣中所含大量的铁是一种过于珍贵以至于不能作为废料丢弃的资源。因此,在国家经济中的资源回收方面需要回收铁。铁的回收与再循环在资源的有效利用方面将非常有用。

[0010] 从作为工业废料的有色金属废渣中回收铁的方法大致可分为物理分离法和火法冶金法。

[0011] 物理分离法是将有色金属废渣压碎并对压碎的材料施以氧化反应,接着进行磁选,由此从有色金属废渣中分离并回收铁的方法。但是,此类物理分离法的缺点在于,由于有色金属废渣中所含的铁氧化物的反应性非常低,该有色金属废渣的晶体结构极难通过氧化改变,使得铁的分选与回收率极低,低于50%,并且回收的铁精矿含有如下的大量导致铁或钢的热脆性劣化的有色金属,包括铜、锌和铅:铜为1%,锌为2%,铅大于1%。为此,为了将通过物理分离法回收的铁精矿用作铁或钢原材料,该铁精矿需要进行再处理。因此,压碎有色金属废渣并使压碎的材料经受氧化反应、接着进行磁选的物理分离法尚未商业化。

[0012] 另一方面,火法冶金工艺是使用熔炉将有色金属废渣与作为各种炉渣组合物调节剂的助熔剂,如氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )和二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )和作为还原剂的碳混合,随后在大约1550~1600°C的高温(其超过铁的熔点)下熔融该混合物,由此从有色金属废渣中回收铁的方法。但是,此类火法冶金工艺的缺点在于,由于使用助熔剂作为各种炉渣组合物调节剂,其在成本效率方面不利,工艺的控制困难,且加工温度高。此外,该火法冶金工艺的不利之处在于,由于有色金属废渣中所含的导致铁或钢的热脆性劣化的包括铜、锌和铅的有色金属,与铁一起以比在上述物理分离法中更大的量回收,该有色金属废渣要用作铁或钢原材料需要复杂的再处理。由此,从作为工业废料的有色金属废渣中回收铁的任何火法冶金工艺尚未商业化。

[0013] 同时,从含有10-25重量%的铁但不含包括铜、锌和铅的有色金属的铁或 钢炉渣中回收铁的方法大致分为物理分离法和火法冶金法。此类方法与从作为工业废料的有色金属废渣中回收铁的方法相比在技术上相对非常简单,因为其不需要除去包括铜、锌和铅的有色金属的步骤。

[0014] 因此,本发明人进行了大量努力以解决现有技术中存在的上述问题,结果发现,将包括铜、锌和铅的有色金属的冶炼过程中排放的有色金属废渣压碎,将压碎的有色金属废渣与作为还原剂的碳和作为反应催化剂的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )混合,在低于铁熔点的温度下使该混合物经受还原反应,由此将在该有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物转化为结晶的还原铁( $\text{Fe}$ )和碳化铁( $\text{Fe}_2\text{C}$ );将所得材料压碎以便将还原铁和碳化铁与诸如氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )的组分分离;根据粒径将压碎的材料分离为各种级分;使各级分经受湿法磁选和干法磁选以便从各级分中分离并回收其中包括铜、锌和铅的有色金属的总含量小于1%的磁性铁精矿,使得回收的铁精矿可以在不进行再处理的情况下用作铁或钢原材料。基于该发现完成本发明。

## 发明内容

### [0015] 技术问题

[0016] 因此,本发明的目的是提供一种从包括铜、锌和铅的有色金属的冶炼过程中生成的有色金属废渣中分离并回收铁的方法,其中将还原剂和反应催化剂添加到压碎的有色金属废渣中,并使该混合物进行还原反应,由此将有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物转化为结晶的还原铁( $\text{Fe}$ )和碳化铁( $\text{Fe}_2\text{C}$ );将所得材料压碎以便将通过还原反应获得的铁和碳化铁分离;根据粒径将压碎的材料分离为各种级分;对各级分进行湿法磁选和干法磁选以便从各级分中分离并回收磁性铁精矿,该磁性铁精矿中包括铜、锌和铅的有色金属的总含量小于1%。

### [0017] 技术方案

[0018] 为了实现上述目的,本发明提供通过物理和化学分离从包括铜、锌和铅的 有色金属的冶炼过程中排放的有色金属废渣中分离和回收铁的方法,该方法包括以下步骤:将有色金属废渣压碎;将上述步骤中压碎的有色金属废渣与作为还原剂的碳和作为反应催化剂的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )混合,并使该混合物进行还原反应,由此将有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物转化为结晶的还原铁( $\text{Fe}$ )和碳化铁( $\text{Fe}_2\text{C}$ );将获得的材料压碎以便通过还原反应获得的还原铁( $\text{Fe}$ )和碳化铁( $\text{Fe}_2\text{C}$ )与诸如氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )的组分分离;根据粒径将获得的压碎的材料分离为各种级分;对获得的各级分进行湿法磁选和干法磁选,以便从各级分中分离磁性铁精矿,并将该磁性铁精矿合并。此外,本发明提供可以在还原反应步骤中通过还原和挥发回收有色金属废渣中所含的锌,以及能够以水泥材料形式再循环作为含有痕量铁的非磁性材料的残余物的方法,因为该残余物不会导致环境问题。

### [0019] 有益效果

[0020] 根据本发明,将作为工业废料从包括铜、锌和铅的有色金属的冶炼过程中排放的有色金属废渣压碎,将压碎的有色金属废渣与作为还原剂的碳和作为反应催化剂的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )混合,并在低于铁熔点的温度下对该混合物进行还原反应,由此将有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物转化为结晶的还原铁( $\text{Fe}$ )和碳化铁( $\text{Fe}_2\text{C}$ )。随后,将所得材料压碎以便将通过还原反应获得的还原铁和碳化铁与诸如氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )的组分分离,并根据粒径将压碎的材料分离为各种级分,并对各级分进行湿法磁选和干法磁选以便从各级分中分离和回收其中包括铜、锌和铅的有色金属的总含量小于1%的磁性铁精矿。目前,有色金属废渣含有非常大量的铁,例如35-45重量%的铁,但是可以再循环不用作铁或钢原材料的有色金属废渣(因为在该有色金属废渣中所含的导致铁或钢的热脆性劣化的包括铜、锌和铅的有色金属的总含量超过4重量%),鉴于韩国作为自然资源贫乏的国家的现状,使得该有色金属废渣可以用作完全依赖进口的铁矿石的替代品。

### 附图说明

[0021] 图1是描述根据本发明的方法的示意性框图;

[0022] 图2是描述根据本发明的从有色金属废渣中回收铁的方法的流程框图;

[0023] 图3是通过根据本发明的实施方式从有色金属废渣回收铁的方法制得的铁精矿的X射线衍射图(X-Ray Diffraction Pattern);且

[0024] 图4是通过根据本发明的实施方式从有色金属废渣回收铁的方法回收的锌精矿的X射线衍射图(X-Ray Diffraction Pattern)。

### 具体实施方式

[0025] 在一方面,本发明涉及通过物理和化学分离从包括铜、锌和铅的有色金属的冶炼过程中排放的有色金属废渣中分离和回收铁的方法,该方法包括以下步骤:(a)将有色金属废渣压碎;(b)将步骤(a)中压碎的有色金属废渣与作为还原剂的碳和作为反应催化剂的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )混合,并使该混合物进行还原反应,由此将有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物转化为结晶的铁( $\text{Fe}$ )和碳化铁( $\text{Fe}_2\text{C}$ );(c)将获自步骤(b)的材料压碎以便将步骤(b)中获得的还原铁和碳化铁分离出;(d)根据粒径将步骤(c)中获得的压碎的材料分离为各种级分;和(e)对步骤(d)中获得的各级分进行湿法磁选和干法磁选以便从各级分中分离磁性铁精矿,并将磁性铁精矿合并。

[0026] 在本发明中,在步骤(a)中,将有色金属废渣压碎至粒径为150至203微米的粒度。如果有色金属废渣的粒径小于150微米,还原反应时间略微缩短,但是能量的消耗反而增加,由此将不具有还原反应时间缩短的优点。相反,如果有色金属废渣的粒径超过203微米,存在还原反应时间延长且碳化铁组分增加,导致过程控制时间进一步增加的缺点。

[0027] 在本发明中,步骤(b)可以通过以下方式实施:将步骤(a)中获得的压碎的材料与碳和碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )混合并使所述混合物进行还原反应,由此将所述有色金属废渣中结合

到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物转化为结晶的还原铁和碳化铁,其中,将有色金属废渣与基于有色金属废渣重量的5-40重量%的碳和3-20重量%的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )均匀地混合,将混合物装入电炉至5-15厘米的厚度,并使装入的混合物在1000-1300 $^\circ\text{C}$ 的温度下进行还原反应30-90分钟,同时令空气以0.5-1.5升/分钟的速率穿过该电炉。同时,在步骤(b)中,有色金属废渣中所含的90%-95%的铁氧化物还原成作为磁性材料的铁和碳化铁。特别地,90%-95%的铁氧化物还原成作为磁性材料的铁,5%-10%的铁氧化物还原成作为磁性材料的碳化铁。

[0028] 在这种情况下,将作为还原剂的碳添加到压碎有色金属废渣中以便通过还原反应将有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物转化为结晶的还原铁( $\text{Fe}$ )和碳化铁( $\text{Fe}_2\text{C}$ )。如果加入的碳量少于5重量%,存在如下缺点:该有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物的还原不能完全进行,使得难以在步骤(c)中分离还原铁和碳化铁。相反,如果加入的碳量超过40重量%,存在如下缺点:该有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物的还原率略微升高,但是不存在与还原率提高相应的优点。

[0029] 此外,将作为反应催化剂的碳酸钙添加到压碎有色金属废渣中以便加速有色金属废渣的还原反应速度。如果加入的碳酸钙量少于3重量%,该有色金属废渣的还原反应速度不会提高,因此将不存在添加碳酸钙的优点。相反,如果加入的碳酸钙量超过20重量%,该有色金属废渣的还原反应速度提高,但是还原反应效果不显著,因此不存在与添加碳酸钙相应的优点。

[0030] 此外,将压碎有色金属废渣与碳和碳酸钙的混合物装入电炉至特定厚度以改善作为还原剂的碳还原该有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物的效率。如果混合物的厚度小于5厘米,存在样品中碳还原性气氛被削弱并由此降低有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物的还原率的缺点。相反,如果混合物的厚度超过15厘米,样品中的碳还原性气氛被强化,由此提高有色金属废渣中结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上的非晶态铁氧化物的还原率,但是存在其中有色金属废渣中所含的锌的还原率、挥发率和回收率降低的缺点,这使得难以在步骤(c)中分离还原铁和碳化铁。

[0031] 此外,如果熔融温度低于1000 $^\circ\text{C}$ ,存在其中有色金属废渣中的非晶态铁氧化物的还原不能完全进行并同时减少锌的还原率和挥发率的缺点。相反,如果熔融温度超过1300 $^\circ\text{C}$ ,还存在其中有色金属废渣中的非晶态铁氧化物的还原反应速度略微提高,但是发生有色金属废渣熔合在炉壁中的现象的缺点。

[0032] 此外,如果混合物的还原反应时间小于30分钟,存在其中有色金属废渣中的非晶态铁氧化物的还原不能完全进行的缺点。相反,如果混合物的还原反应时间超过90分钟,有

色金属废渣中的非晶态铁氧化物的还原率略微提高,但是不具有与还原率略微提高相应的优点。

[0033] 同样,如果空气注入速率低于0.5升/分钟,有色金属废渣中结合到氧化铝( $Al_2O_3$ )、氧化钙( $CaO$ )、氧化镁( $MgO$ )、二氧化硅( $SiO_2$ )、氧化锌( $ZnO$ )、氧化铜( $CuO$ )和氧化铅( $PbO$ )上的非晶态铁氧化物的还原率略微提高,但是存在其中有色金属废渣中所含的锌的还原率、挥发率和回收率降低的缺点,这使得难以在步骤(c)中分离还原铁和碳化铁。相反,如果空气注入速率超过1.5升/分钟,有色金属废渣中所含的锌的还原率、挥发率和回收率略微提高,但是存在其中作为还原剂的碳的消耗大大增加的缺点。

[0034] 在本发明中,将获自步骤(b)的材料压碎以便将步骤(b)中获得的还原铁和碳化铁分离的步骤(c)通过以下方式实施:通过将步骤(b)中获得的材料压碎至粒径为61-104微米的粒度。如果有色金属废渣的粒径小于61微米,铁和碳化铁的分离程度略微增加,但是大大增加了粉尘的生成,由此将不存在与分离程度略微提高相应的优点。相反,如果有色金属废渣的粒径超过104微米,存在其中铁和碳化铁的分离程度降低的缺点。

[0035] 同时,为何将进行还原反应有色金属废渣压碎至粒径为61-104微米的粒度的原因在于铁和碳化铁有效地与诸如氧化铝( $Al_2O_3$ )、氧化钙( $CaO$ )、氧化镁( $MgO$ )、二氧化硅( $SiO_2$ )、氧化锌( $ZnO$ )、氧化铜( $CuO$ )和氧化铅( $PbO$ )的组分分离。

[0036] 在本发明中,步骤(d)可以通过以下方式实施:使用筛将步骤(c)中获得的压碎的材料分离为粒径为61-74微米的级分和粒径为75-104微米的级分。基于74微米的粒径分离有色金属废渣的目的在于在步骤(e)中进行的磁选中有效地富集、分离并回收铁。

[0037] 在本发明中,使步骤(d)中获得的各级分进行湿法磁选和干法磁选,以便从各级分中分离磁性铁精矿,并合并所述磁性铁精矿的步骤(e)可以通过以下方式实施:使粒径为61-74微米的级分在2500-3500高斯的磁场强度下进行湿法磁选以分离作为磁性材料的结晶的还原铁与碳化铁,使粒径为75-104微米的级分在200-400高斯的磁场强度下进行干法磁选以分离作为磁性材料的结晶的还原铁和碳化铁,并将获得的磁性材料合并。

[0038] 在这种情况下,使粒径为61-74微米的级分进行湿法磁选的目的在于防止因小粒径而由颗粒间的物理吸引力发生的任何团聚,以便提高铁的分选和回收率,其目的还在于防止在分离过程中产生粉尘以便环境友好地运行。

[0039] 同时,湿法磁选是其中令压碎的材料与水一起通过磁场以便将磁性材料与非磁性材料彼此分离的方法,干法磁选是其中在不使用水的情况下使压碎的材料通过磁场以便将磁性材料与非磁性材料彼此分离的方法。

[0040] 在这种情况下,如果在湿法磁选中磁场强度低于2500高斯,存在其中还原铁和碳化铁作为非磁性材料的损失率增加,导致铁作为磁性材料的回收率降低的缺点。相反,如果在湿法磁选中磁场强度超过3500高斯,还原铁和碳化铁作为磁性材料的回收率增加,但是存在其中氧化铝( $Al_2O_3$ )、氧化钙( $CaO$ )、氧化镁( $MgO$ )、二氧化硅( $SiO_2$ )、氧化锌( $ZnO$ )、氧化铜( $CuO$ )和氧化铅( $PbO$ )作为磁性材料与还原铁和碳化铁一起分离,导致磁性混合物中铁的等级降低的缺点。

[0041] 此外,如果在干法磁选中磁场强度低于200高斯,存在其中还原铁和碳化铁作为非磁性材料的损失率增加,导致铁作为磁性材料的回收率降低的缺点。相反,如果在干法磁选中磁场强度超过400高斯,还原铁和碳化铁作为磁性材料的回收率增加,但是存在其中氧化



铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁 ( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )作为磁性材料与还原铁和碳化铁一起分离,导致磁性混合物中铁的等级降低的缺点。

[0042] 在这种情况下,磁性材料与非磁性材料在湿法磁选和干法磁选中彼此分离,随后将铁和碳化铁富集于其中的磁性材料合并,使得该混合物用作铁或钢原材料,并且具有极低铁含量的非磁性材料用作水泥原材料。

[0043] 结果,本发明意义重大,因为它提出了一种节约能量且环境友好的技术,其提供了一种方法,其能够使用作为反应催化剂的碳酸钙以加速因为在有色金属废渣中以非晶态结合到氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钙( $\text{CaO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化铅( $\text{PbO}$ )上而具有极低反应性的铁氧化物的还原反应速度,由此缩短处理时间,并且同时能够在还原反应步骤中通过还原和挥发回收有色金属废渣中所含的锌,以及能够使含有痕量铁的作为非磁性材料的残余物循环作为资源,因为该残余物不会导致环境问题。此外,本发明颇有意义,因为它提出了能够将丢弃的工业废料作为资源循环的技术。

[0044] 下面将参照实施例更详细地描述本发明。这些实施例用于更加详细说明本发明,对本领域技术人员显而易见的是,这些实施例仅为示例性目的而不应解释为限制本发明的范围。

#### [0045] 实施例1

[0046] 将有色金属废渣压碎至粒径为150-203微米的粒度。随后,将压碎有色金属废渣与作为还原剂的碳和作为反应催化剂的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )混合。此时,使用V型混合机(汉阳科学仪器产业株式会社:Hanyang Science,韩国:Korea)将压碎有色金属废渣与基于有色金属废渣重量的25重量%的碳和10重量%的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )均匀混合。将均匀混合的原材料装入电炉至5厘米的厚度,并在1250°C的温度下使装入的混合物进行还原反应30分钟,同时以1.0升/分钟的速率将空气注入该电炉。将由此获得的固体样品压碎至粒径为61-104微米的粒度,所得压碎的材料分离为粒径为61-74微米的级分和粒径为75-104微米的级分。随后,使粒径为61-74微米的级分在2500高斯的磁场强度下进行湿法磁选以分离作为磁性材料的结晶的还原铁和碳化铁,并使粒径为75-104微米的级分在300高斯的磁场强度下进行干法磁选以分离作为磁性材料的结晶的还原铁和碳化铁。此后,将分别通过湿法磁选和干法磁选获得的磁性材料合并,由此从有色金属废渣中分离并回收磁性铁精矿。

[0047] 结果,在500克有色金属废渣中所含的铁和锌的量分别为208.0克和28.0克。存在于通过本发明回收的作为磁性材料的铁精矿中的铁量为193.8克,而存在于铁精矿中的包括铜、锌和铅的有色金属的总含量小于1%,并且存在于粉尘形式的锌精矿中的锌量为27.4克,其表现出铁和锌均具有超过90%的回收率。

#### [0048] 实施例2

[0049] 将有色金属废渣压碎至粒径为150-203微米的粒度。随后,将压碎有色金属废渣与作为还原剂的碳和作为反应催化剂的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )混合。此时,使用V型混合机(汉阳科学仪器产业株式会社:Hanyang Science,韩国:Korea)将压碎有色金属废渣与基于有色金属废渣重量的30重量%的碳和5重量%的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )均匀混合。将均匀混合的原材料装入电炉至10厘米的厚度,并在1150°C的温度下使装入的混合物进行还原反应60分钟,同时以1.5升/分钟的速率将空气注入该电炉。将由此获得的固体样品压碎至粒径为61-104微

米的粒度,所得压碎的材料分离为粒径为61-74微米的级分和粒径为75-104微米的级分。随后,使粒径为61-74微米的级分在3000高斯的磁场强度下进行湿法磁选以分离作为磁性材料的结晶的还原铁和碳化铁,并使粒径为75-104微米的级分在250高斯的磁场强度下进行干法磁选以分离作为磁性材料的结晶的还原铁和碳化铁。此后,将分别通过湿法磁选和干法磁选获得的磁性材料合并,由此从有色金属废渣中分离并回收磁性铁精矿。

[0050] 结果,在1000克有色金属废渣中所含的铁和锌的量分别为446.4克和21克。存在于通过本发明回收的作为磁性材料的铁精矿中的铁量为404.7克,而存在于铁精矿中的包括铜、锌和铅的有色金属的总含量小于1%,并且存在于粉尘形式的锌精矿中的锌量为19.9克,其表现出铁和锌均具有超过90%的回收率。

[0051] 实施例3

[0052] 将有色金属废渣压碎至粒径为150-203微米的粒度。随后,将压碎有色金属废渣与作为还原剂的碳和作为反应催化剂的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )混合。此时,使用V型混合机(汉阳科学仪器产业株式会社:Hanyang Science,韩国:Korea)将压碎有色金属废渣与基于有色金属废渣重量的10重量%的碳和15重量%的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )均匀混合。将均匀混合的原材料装入电炉至15厘米的厚度,并在1100°C的温度下使装入的混合物进行还原反应90分钟,同时以0.5升/分钟的速率将空气注入该电炉。将由此获得的固体样品压碎至粒径为61-104微米的粒度,所得压碎的材料分离为粒径为61-74微米的级分和粒径为75-104微米的级分。随后,使粒径为61-74微米的级分在3500高斯的磁场强度下进行湿法磁选以分离作为磁性材料的结晶的还原铁和碳化铁,并使粒径为75-104微米的级分在350高斯的磁场强度下进行干法磁选以分离作为磁性材料的结晶的还原铁和碳化铁。此后,将分别通过湿法磁选和干法磁选获得的磁性材料合并,由此从有色金属废渣中分离并回收磁性铁精矿。

[0053] 结果,在1500克有色金属废渣中所含的铁和锌的量分别为643.5克和39.6克。存在于通过本发明回收的作为磁性材料的铁精矿中的铁量为581.8克,而存在于铁精矿中的包括铜、锌和铅的有色金属的总含量小于1%,并且存在于粉尘形式的锌精矿中的锌量为36.7克,其表现出铁和锌均具有超过90%的回收率。

[0054] 在下表1、2和3中显示了上述实施例1、2和3中分别加入的样品的量和回收率。

[0055] 表1

[0056]

加入的样品						回收率 (%)		含量 (重量%)			
有色金属 废渣		碳(C)		碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )							
比 (%)	量 (克)	比 (%)	量 (克)	比 (%)	量 (克)	Fe	Zn	Fe	Zn	Cu	Pb
74.1	500	18.5	125	7.4	50	93.2	97.9	60.7	0.2	0.63	0.04

[0057] 备注

[0058] 1.加入的样品是添加到初始有色金属废渣中的碳和碳酸钙的材料。

[0059] 2.回收率是实施例1获得的铁和锌的回收率。

[0060] 3.含量是最终产品中各组分的重量比。

[0061] 表2

[0062]

加入的样品						回收率 (%)		含量 (重量%)			
有色金属 废渣		碳(C)		碳酸钙(CaCO <sub>3</sub> )							
比 (%)	量 (克)	比 (%)	量 (克)	比 (%)	量 (克)	Fe	Zn	Fe	Zn	Cu	Pb
74.1	1000	22.2	300	3.7	50	90.4	94.8	62.7	0.17	0.62	0.04

[0063] 备注

[0064] 1.加入的样品是添加到初始有色金属废渣中的碳和碳酸钙的材料。

[0065] 2.回收率是实施例2获得的铁和锌的回收率。

[0066] 3.含量是最终产品中各组分的重量比。

[0067] 表3

[0068]

加入的样品						回收率 (%)		含量 (重量%)			
有色金属 废渣		碳(C)		碳酸钙(CaCO <sub>3</sub> )							
比 (%)	量 (克)	比 (%)	量 (克)	比 (%)	量 (克)	Fe	Zn	Fe	Zn	Cu	Pb
80.0	1500	8.0	150	12.0	225	90.4	92.7	61.3	0.31	0.52	0.04

[0069] 2.回收率是实施例3获得的铁和锌的回收率。

[0070] 3.含量是最终产品中各组分的重量比。

[0071] 工业实用性

[0072] 本发明涉及从诸如铜、锌和铅等的有色金属的精炼过程中产生的非金属废渣中富集和单独地回收铁的方法,还涉及回收高等级铁精矿形式的铁的方法,所述方法包括将非金属废渣压碎,将压碎的非金属废渣与碳和碳酸钙混合,并在铁熔点的温度或更低的温度下使该非金属废渣进行固体还原反应,由此将非金属废渣中结合到氧化铝、石灰石、氧化

镁、二氧化硅等上的非晶态铁氧化物转化为还原铁和碳化铁的结晶结构体,并将该结晶结构体压碎后,将还原铁和碳化铁组与诸如氧化铝、石灰石、氧化镁、二氧化硅等的组分分离,通过湿法磁选和干法磁选回收铁精矿形式的铁(为磁铁)。本发明涉及从包括铜、锌和铅等的有色金属的精炼过程中排放的非金属废渣中富集和单独地回收铁的方法,使有色金属废渣与碳酸钙混合,并使其进行还原反应;此外,使用碳酸钙加速了非晶态铁氧化物的还原反应速度,由此缩短了处理时间,以及降低了加工温度,最终有利于操作。这样,未被用作钢材料的非金属废渣可用作钢材料,对于资源贫乏的国家的本土现状,可产生铁资源的利用率最大化的效果,由此,在有色金属精炼领域以及钢铁精炼领域中,可广泛用于涉及铁回收的工业废弃物再利用技术中。

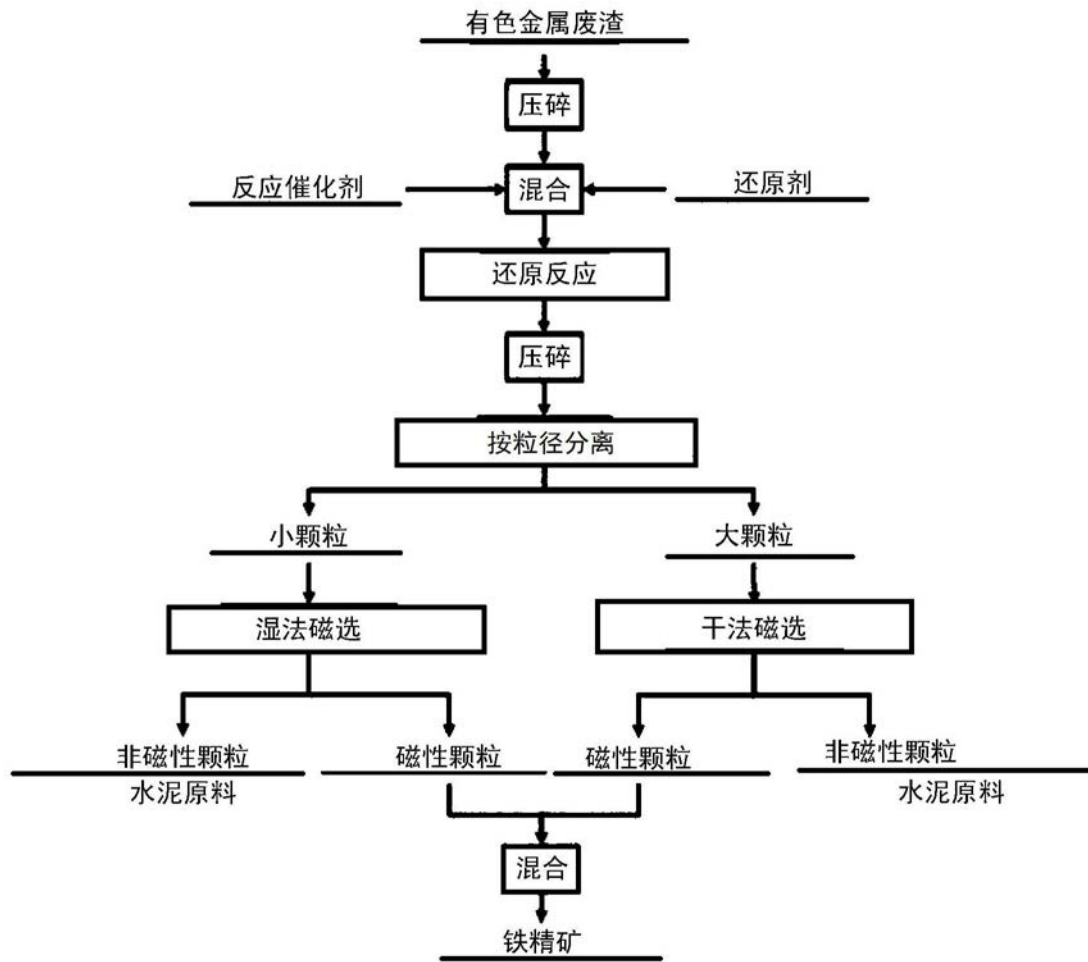


图1

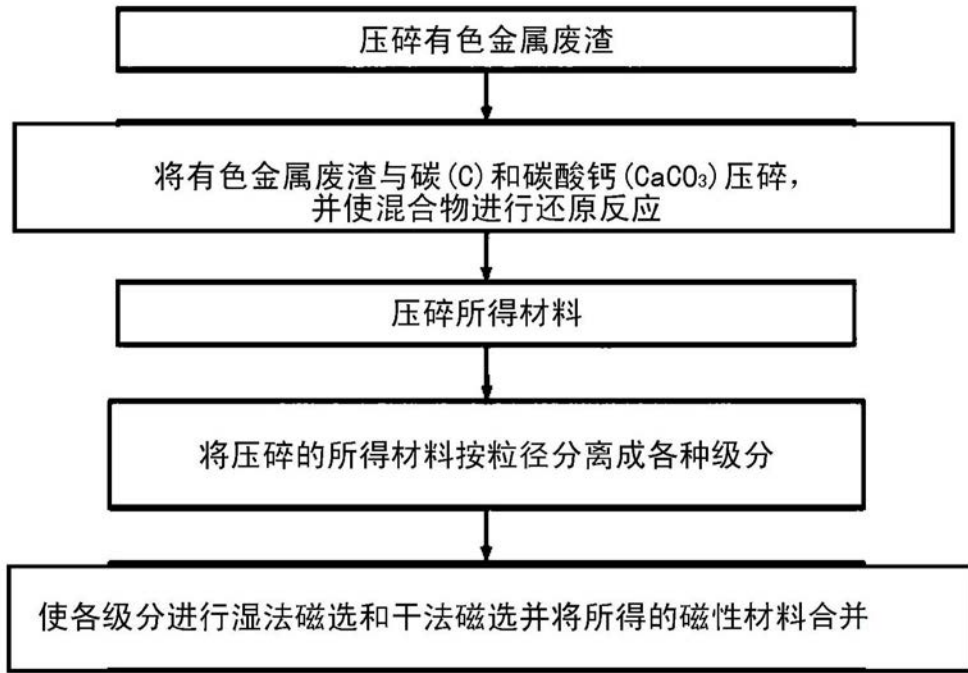


图2

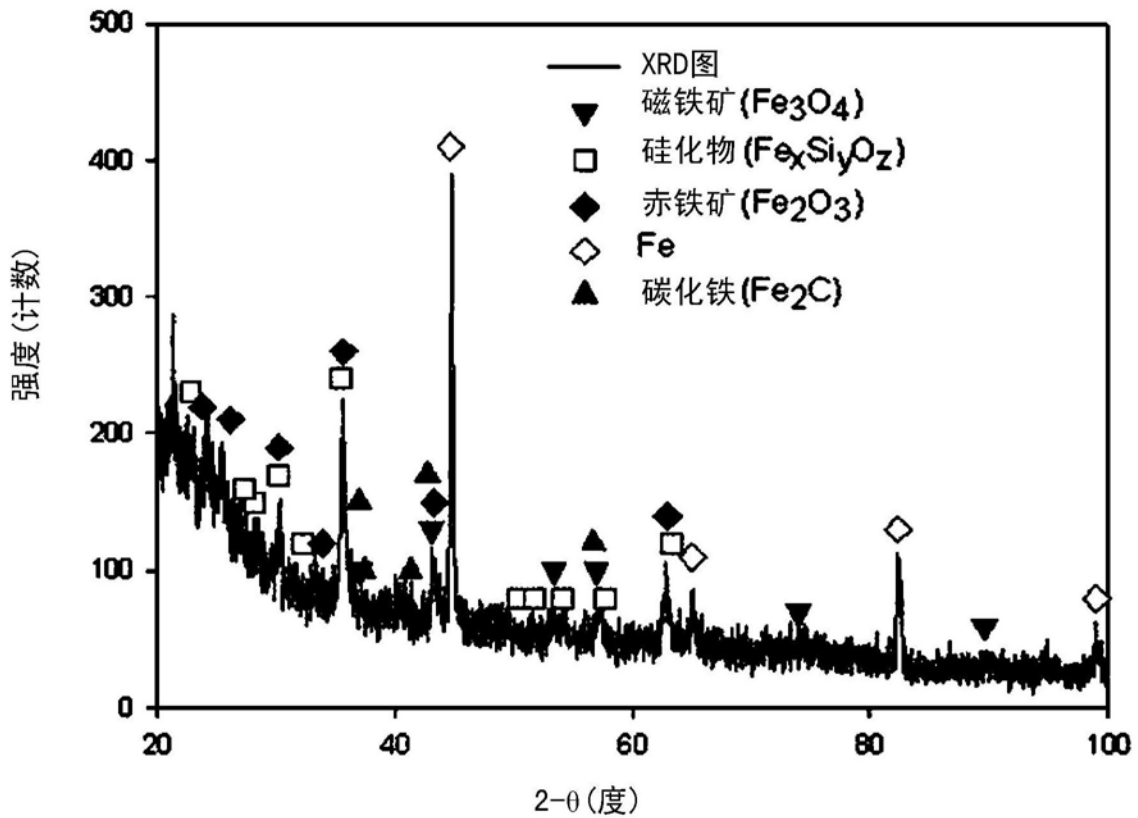


图3

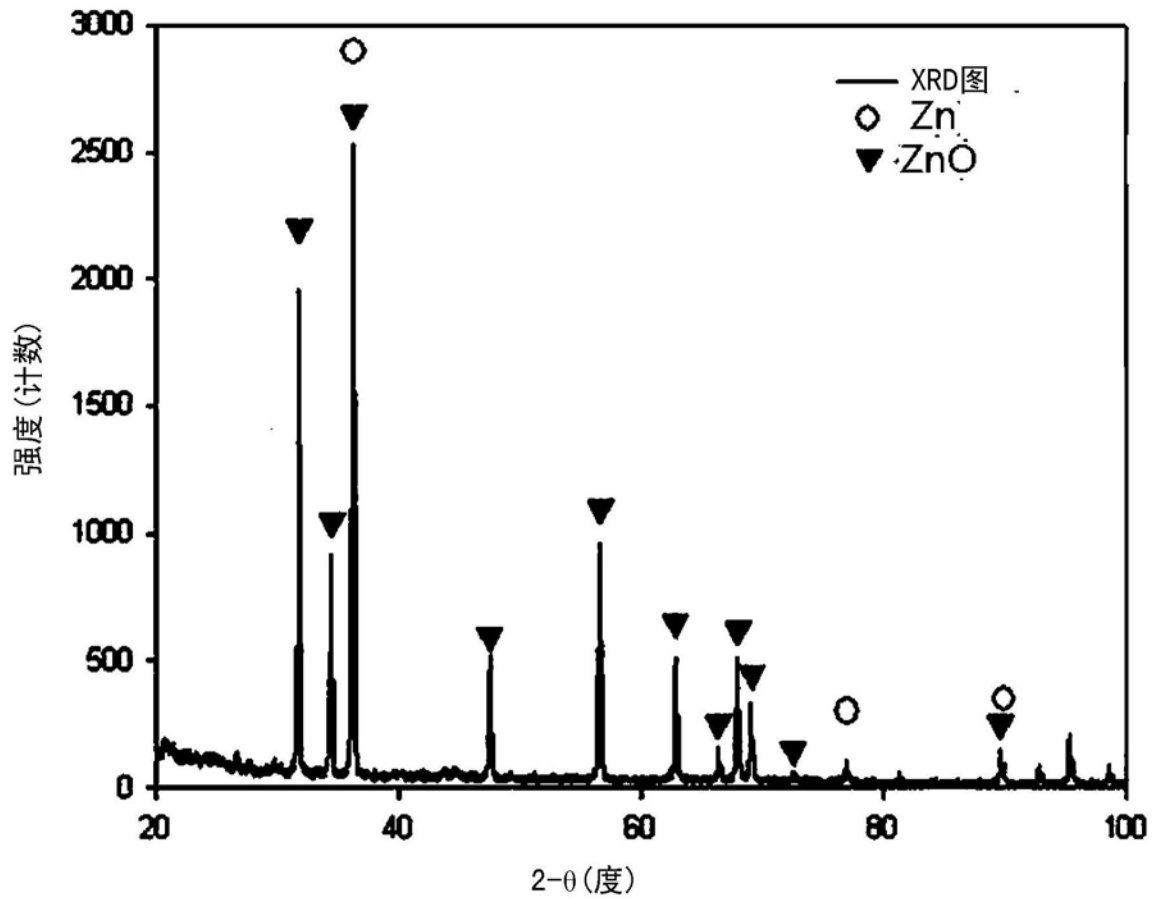


图4