

从铜渣中回收铁的研究进展

徐露, 库建刚*, 林存键, 刘向阳

(福州大学紫金矿业学院, 福建 福州 350116)

摘要:介绍了国内铜渣的资源现状,分析了铜渣中铁的存在形式,综述了直接磁选法、高温氧化法、还原法以及湿法从铜渣中回收铁的工艺技术现状及存在的主要问题,并依据现有的能源结构,展望了煤基直接还原技术的发展前景。

关键词:铜渣;铁;综合利用

中图分类号:TD982

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)02-0026-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.02.007

Progress in iron recovery from copper slags

XU Lu, KU Jian-gang*, LIN Cun-jian, LIU Xiang-yang

(College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: The domestic copper slag resources are introduced. The forms of the iron in copper slag are analyzed. The process status of recovering iron from copper slags is reviewed, including direct magnetic separation, high temperature oxidation, reduction and hydrometallurgy extraction. The main problems of each method are expounded. The development prospect of the coal-based direct reduction based on the features of energy and resource is presented as well.

Key words: copper slag; iron; comprehensive utilization

铜渣是火法炼铜过程中从炼铜炉排放的冶金渣,是炼铜炉内熔融态物料上层经冷却形成的玻璃相。由于采用炼铜炉的不同,铜渣又分为反射炉铜渣和鼓风炉铜渣。

目前,我国的铜主要是由火法冶炼产生的,按铜冶炼过程中每产出1 t精铜排放2.2 t铜渣计算^[1],每年铜渣排放量超过1 000万 t,此外,全国还堆存着数量超过1.2亿 t的铜渣^[2],铜渣已成为冶金行业中产生的数量较多的工业固体废弃物。铜渣中含有Fe、Cu、Zn、Pb、Co和Ni等多种有价金属和Au、Ag等少量贵金属,其中主要矿物为铁硅酸盐和磁性氧化铁^[3],铁的品位一般超过40%,远高于29.1%的铁矿石平均工业品位^[4],然而铜渣中的铁利用率却不足1%。大部分铜渣被堆存在渣场,不仅占用土地、污染环境,而且造成资源的巨大浪费^[5]。因此,有效回收铜渣中的铁,实现铜渣的综合利用,是当前铜冶炼行业可持续发展的重要途径。

本文中结合铜渣中铁的赋存状态,综述了近年来回收铜渣中的铁的方法及研究进展,包括直接磁选法、高温氧化法、还原法、湿法,指出了其发展趋势,并对今后的发展做出展望。

1 直接磁选法

直接磁选法是将铜渣进行磨矿,实现强磁性矿

物的单体解离,再采用磁选,回收其中铁的方法,选出的含铁矿物主要是磁铁矿。

王衍^[6]在阶段磨矿阶段选别的流程对铜渣浮铜后的尾渣进行磁选试验研究,在铜渣全铁品位为53.54%(磁性氧化铁占28.53%)的情况下,得到铁品位为62.525%、回收率为35.02%、含SiO₂9.94%的铁精矿。韩伟等^[7]对铜渣选铜尾矿采用“一粗(选)一扫(选)一精(选)”的工艺流程进行磁选试验研究,在铜渣全铁品位为43.75%的情况下,得到铁品位为51.67%、回收率为57.55%的铁精矿。叶雪均等^[8]对安徽铜陵某高铜冶炼铜渣采用优先浮铜、选铜尾矿再回收铁的工艺进行试验研究,在铜渣全铁品位为42.58%的情况下,获得铁品位为52.21%,回收率为33.90%的铁精矿。

可见,用直接磁选工艺对铜渣中的铁进行回收,铁的品位和回收率都不高。原因是铜渣中的铁主要以铁橄榄石的形式存在,仅有少部分以磁性氧化铁的形式存在,而铁橄榄石是弱磁性矿物,磁选效果不理想,因此直接磁选只能选取磁性氧化铁中的铁,而造成主要的铁橄榄石中的铁在磁选过程中进入尾矿。

2 高温氧化法

高温氧化法是在铜渣中加入CaO并高温融化,

收稿日期:2015-07-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51104048);福建省大学生创新创业训练计划项目(201510386081)

作者简介:徐露(1990-),男,硕士生;库建刚(1979-),男,博士,副教授,从事磁性矿物分离和复杂矿综合利用研究,通讯联系人,0591-22865210, kkc22@163.com。

使渣中 CaO 与 SiO₂ 反应, 而将铁橄榄石中的 FeO 释放出来, 再通入空气等氧化性气氛, 使渣中铁硅酸盐相中的铁组分富集到磁铁矿相中, 再进行磁选回收的方法。在高温熔融条件下加入 CaO 能有效促进硅酸铁分解转化为磁性氧化铁^[9-10], 提高铜渣中磁铁矿的含量。此法可有效解决铜渣中因为铁橄榄石呈弱磁性而磁选效果不理想和铁精矿硅含量超标等问题, 实现铜渣中铁组分的选择性富集与分离。

张林楠^[11]通过对铜渣的高温熔融氧化研究, 向熔融铜渣中吹入氧化性气体, 并在冷却过程中控制一定的降温速率(5 K/min), 可使磁铁矿平均粒度分布在 80 ~ 90 μm, 使渣中磁铁矿富集率从 22% 提高到 85% 以上, 实现了渣中的铁组分向磁铁矿相选择性富集, 且在研究中发现渣中加入一定量 CaO, 有利于其熔融氧化生成 Fe₃O₄, 提高磁铁矿的富集度和晶粒度。曹洪杨等^[12]在铜渣中加入调渣剂, 升温至 1 400℃, 保温 100 min, 然后以 2℃/min 的降温速度缓慢冷却到室温, 结果表明, 高温有利于渣中铁组分选择性富集到磁铁矿相, 并且能够促进磁铁矿相长大与粗化, 使得渣中磁铁矿相的粒度达到 40 μm 以上, 经磨矿、磁选分离, 铁精矿中全铁品位达到 54% 左右、回收率达到 90% 以上。之后采用高温氧化法又对全铁品位为 47.62% 的铜渣进行研究^[13], 结果表明, 延长氧化时间、增加氧气流量及提高氧化温度均有利于渣中铁组分的迁移、富集、析出与长大; 在温度 1 653 K、氧气流量 7 L/min、氧化时间 6 min 的条件下, 磁铁矿相的晶粒度由 20 μm 提高到 80 μm、体积分数由 20% 提高到 50%; 经磁选分离得到品位为 54%, 回收率约为 90% 的铁精矿。再之后又采用高温氧化的方法富集铜渣中的铁, 控制温度、保温时间、氧气流量等参数, 研究添加剂种类对磁铁矿相析出与长大的影响^[14], 结果表明, 与无添加剂的原渣相比, 添加 2% ~ 5% 的 CaO 有利于铁组分以磁铁矿相富集, 添加 1% ~ 3% 的 CaF₂ 有利于磁铁矿的析出与长大粗化, 为后续磁选分离磁铁矿提供了保证, 有利于回收铜渣中的铁。刘纲等^[15]进行了高温熔融氧化铜渣富集提取铁的研究, 所用铜渣的全铁品位约为 50%, 先向铜渣中加入调渣剂 CaO, 使得 CaO: SiO₂ = 0.8, 再升温至 1 350℃ 时, 向熔池中吹入氧气 7 min, 气体流量为 0.3 L/min, 可将铁橄榄石中的铁组分转化为 Fe₃O₄, 再通过磁选回收, 获得铁品位为 62.80%, 回收率为 79.30% 的铁精矿, 铁精矿可作为高炉炼铁原料被利用。杨涛等^[16]对云南某铜渣进行高温氧化研究, 分析温度、

时间、磨矿粒度、气相气氛对磁铁矿富集的影响, 结果表明, 加入 CaO 能有效促进 Fe₂SiO₄ 的分解, 并且在空气气氛下, 升温至 850℃, 保温 120 min, 可使得铜渣中主要物相铁橄榄石分解为磁性氧化铁, 有效提高磁铁矿的富集度, 为最终的磁选回收创造有利条件。黄自力等^[17]采用高温氧化的方法从全铁品位为 44.32% 的铜渣中回收铁, 探讨了温度、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 的条件下, 可获得品位为 62.8%、回收率为 69.8% 的铁精矿。李磊等^[18]对云南某全铁品位为 38.55% 的铜渣进行熔融氧化氯化脱除渣中硫的研究, 主要探索保温温度、保温时间、氧气流量、CaCl₂ 添加量这 4 个因素对熔渣脱硫效率的影响, 并通过实验研究及理论分析确定出最佳工艺条件: 在温度 1 573 K, 保温时间 25 min, 氧气流量 0.4 L/min, CaCl₂ 添加量 0.1 (CaCl₂ 与铜渣质量比) 的实验条件下, 处理后铜渣的全硫品位由 0.52% 降至 0.00511%, 实现了渣中硫的有效脱除, 有利于后续渣中铁的回收。

高温氧化法可将铜渣中铁硅酸盐相中的铁组分富集到磁铁矿相中, 再通过磁选进行回收, 但是高温氧化法所需温度较高, 使得成本相对较高, 而且还要通入氧气, 磁选获得的产品也只是磁铁矿精矿, 不利于以后的大规模工业化生产。

3 还原法

3.1 直接还原法

直接还原是指铁矿石或含铁氧化物在低于熔化温度之下还原成固态金属产品的炼铁过程, 其所得产品称为直接还原铁(DRI)^[19]。直接还原法最初是在铁矿石领域, 后来渐渐地也被用于其他矿石。铜渣因为含铁量高, 实际可以算是一种“人造矿石”, 对其进行直接还原, 将铜渣中的铁直接还原为铁粉, 然后进行磁选回收。经过直接还原后, 铜渣中的铁橄榄石、磁铁矿等均被还原成了金属铁粉。

3.1.1 气基直接还原

气基直接还原是指以还原性气体(主要指天然气等)作还原剂的直接还原工艺。

刘慧利等^[20]以氢气为还原剂, 对全铁品位为 40.40% 的铜渣进行还原, 结果表明, 还原后的产物为金属 Fe 和玻璃态 SiO₂, 铜渣中铁还原率随温度升高而升高, 当还原时间为 6 h, 在 800℃ 时铁的还原率仅为 45.1%, 而在 950℃ 时达到 92.5%; 试验得出

的优化条件为还原温度 900 ~ 950℃、还原时间 3 ~ 5 h。

3.1.2 煤基直接还原

煤基直接还原是指以固体(煤炭等)作还原剂直接还原铁的方法。

杨慧芬等^[21]以褐煤为还原剂,采用直接还原-磁选方法对全铁品位为 39.96% 的水淬铜渣进行回收铁的研究,结果表明,在铜渣、褐煤和 CaO 质量比为 100:30:10,还原温度为 1 250℃,焙烧时间为 50 min,再磨细至 85% 的还原产物粒径小于 43 μm 的最佳条件下,可获得铁品位为 92.05%、回收率为 81.01% 的直接还原铁粉。经直接还原后,铜渣中的铁橄榄石及磁铁矿已转变成金属铁,所得金属铁颗粒的粒度多数在 30 μm 以上,且与渣相呈现物理镶嵌关系,易于通过磨矿实现金属铁的单体解离,从而用磁选方法回收其中的金属铁。郑国林等^[22]采用直接还原-磁选工艺对铜渣进行回收铁铜的研究,结果表明,在碱度 0.18、还原温度 1 050℃、还原时间 100 min、煤矿质量比 3:1、还原产物磨细至 0.075 mm 以下、磁选磁场强度为 75.62 kA/m 的条件下,获得的精矿产率为 33.15%,精矿铁、铜品位分别是 75.99%、2.31%,铁、铜回收率依次是 66.06%、87.02%,该产品可作为含铜铁素体不锈钢的冶炼原料。王红玉等^[23]采用直接还原-磁选工艺对某二次铜渣进行回收铁的研究,渣中全铁品位为 41.15%,结果表明,在褐煤用量为 20%、氧化钙用量为 8.9%、还原温度为 1 250℃、还原时间为 3 h,还原产品磨矿细度为 0.074 mm 以下占 70%、弱磁选磁场强度为 60.8 kA/m 的条件下,可获得铁品位为 93.64%、回收率为 88.08% 的优质磁选铁粉,可作为炼钢的优质原料。王爽等^[24]以焦粉为还原剂,采用直接还原-磁选工艺对某铜渣浮铜后的尾渣进行回收铁的研究,渣中全铁品位为 41.47%,结果表明,在氧化钙用量为 6%、焦粉用量为 14%、还原温度为 1 300℃、还原时间为 2 h,还原产物磨细为 0.074 mm 以下约占 86.00%,磁场强度为 69 kA/m 的条件下,最终可获得铁品位为 92.96%、回收率为 93.49% 的金属铁粉,而且直接还原产物的 SEM 分析表明,还原产物中金属铁颗粒粒度较均匀,形状较规则,嵌布关系较简单,无明显夹杂其他渣相的现象,这为后续磨选作业实现铁颗粒的较好解离和获得较好分选指标创造了条件。李镇坤等^[25]以无烟煤为还原剂,进行直接还原-磁选回收金属铁的研究,结果表明,在温度为 1 100℃,时间为 90 min,碳

铁物质的量比 1.4,碱度为 1.6 的条件下,铁金属化率达到 91.84%;而且通过正交试验得出,温度对铜渣中铁矿物金属化率的影响最大,其次是时间和碳铁配比,碱度的影响较小。

综上所述,气基直接还原效果还是比较好的,但是还原时间较长,而且我国的能源结构是“多煤少油缺气”,因此决定了我国无法进行大规模的气基直接还原。另外可以发现,煤基直接还原铜渣可以获得品位约为 90%,回收率也可达 80%~90% 的优质直接还原铁粉,可以作为炼钢的优质原料,而且我国煤炭资源多,因此采用煤基直接还原是回收铜渣中的铁资源的发展趋势。

3.2 熔融还原法

熔融还原法是指在熔融状态下,铜渣中含铁组分受到外加还原剂作用而还原析出的过程。

李磊等^[26]对铜渣熔融还原炼铁过程中元素的反应热力学及渣处于熔融状态时(FeO)组分作用浓度分别进行了理论分析,热力学分析结果表明,加入 CaO 在还原反应 2 个阶段都促进了铜渣中铁的还原,且在熔融阶段提高了 Fe²⁺ 的还原反应活性;直接还原阶段铜渣中添加一定量的 CaO,铁橄榄石还原反应理论起始温度由 1 042.23 K 降至 757.47 K,铁直接还原率增高;熔融还原阶段熔池中 O²⁻ 活度增加,Fe²⁺ 还原反应限度提高;FeO-SiO₂-CaO 三元渣系作用浓度模型计算结果显示,熔池碱度为 2.0 时,(FeO)组分作用浓度达到最大 0.14。之后,又根据熔融还原原理,进行了铜渣熔融还原炼铁研究^[27],考察了碱度、保温温度、保温时间、CaF₂ 添加量对铜渣中铁收率和铁水脱 S、P 的影响,结果表明,在惰性气氛下,碱度 1.6,保温温度 1 575℃,保温时间 30 min,CaF₂/CaO(质量比)为 10% 的条件下,铜渣铁收率为 89.28%,铁水铁品位为 92.77%,S 品位为 0.039%,P 品位为 0.087%,有效地解决了铜渣熔融还原炼铁铁水硫含量偏高的问题。

可见,熔融还原法也可以获得高质量的还原铁水,但是温度要求太高,使得相对成本也很高,不适用于大规模工业生产。

4 湿法

湿法就是将金属矿物原料在酸性介质或碱性介质的水溶液中进行化学处理或有机溶剂萃取、分离杂质、提取金属及其化合物的方法。

Bese 等^[28]采用氯气浸出的方法处理铜渣,氯气可以促进铜的溶解,在最佳条件下,铜、铁、锌的浸出

率分别为 98.5%、8.97%、25.17%。Bese^[29] 又将超声技术应用于铜渣的硫酸浸取过程中,在超声作用下,Cu、Zn、Co、Fe 的回收率分别达到 89.28%、51.32%、69.87%、13.73%,而在没有超声作用的条件下,4 种金属的回收率则分别只有 80.41%、48.28%、64.52%、12.16%。马育新等^[30] 针对新疆阜康冶炼厂铜渣,采用“硫酸化焙烧-酸浸”工艺完成试验研究,确定适宜条件,取得铜、镍、铁渣的浸出率及总脱硫率分别为 99.37%、79.43%、12.86%、99.16% 的指标。

可见,湿法对铜渣中的铁组分的回收效果不好,主要是用于对铜渣中 Cu、Co、Zn 等金属的回收,而且湿法技术需要使用大量化学药剂,不仅会对设备产生腐蚀,而且会造成环境污染。

针对以上 4 种从铜渣中回收铁的方法,可以进行总结归纳如表 1。

表 1 铜渣中回收铁的方法对比

铜渣中回收铁的方法	优点	缺点
直接磁选法	方法简单,容易实施	硅酸盐相中的铁无法回收,仅得到少量磁铁矿,回收率低
高温氧化+磁选法	硅酸盐相中铁转化为磁铁矿,回收率高	能耗高,温度较高,需通入氧气,仅获得磁铁矿精矿,工艺复杂
还原法+磁选法	渣中的铁均还原为高品质金属铁,其中煤基直接还原符合我国能源结构,温度也相对较低,还原铁粉品位、回收率都非常高	熔融还原所需温度高,能耗高;气基直接还原与我国能源结构不相协调
湿法	可同时回收渣中 Cu、Co、Zn 等其他金属	铁的回收效果不佳,易造成环境污染

5 展望

随着铁矿石资源的不断减少,铁矿石品位的逐渐降低,而铜渣的资源量却逐年上升,从铜渣中回收铁不仅可以缓解国内钢铁产业所面临的铁矿石资源的严重不足,而且可以缓解铜渣堆存造成的环保压力,因此,从铜渣中回收铁成为摆在科研工作者面前的一个重要课题。近几年,从铜渣中回收铁的研究得到了快速发展,也探索了多种提铁工艺,其中煤基直接还原法得到的金属铁粉,具有品位达到 90% 和回收率达到 80%~90% 的良好指标,而且回收产物

是单质铁粉,可作为炼钢的优质原料,具有良好的发展前景。

参考文献

- [1] Shi C, Meyer C, Behnood A. Utilization of copper slag in cement and concrete[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2008, 52(10): 1115-1120.
- [2] 赵凯,程相利,齐渊洪,等. 配碳还原回收铜渣中铁,铜的影响因素探讨[J]. 环境工程, 2012, 30(2): 76-79.
- [3] 江明丽,李长荣. 炼铜炉渣的贫化及资源化利用[J]. 中国有色冶金, 2009, (3): 57-60.
- [4] 张林楠,张力,王明玉,等. 铜渣的处理与资源化[J]. 矿产综合利用, 2005, (5): 22-26.
- [5] 廖曾丽,唐谱,张波,等. 铜渣在中低温下氧化改性的实验研究[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(2): 74-78.
- [6] 王珩. 从炼铜厂炉渣中回收铜铁的研究[J]. 广东有色金属学报, 2003, 13(2): 83-88.
- [7] 韩伟,秦庆伟. 从炼铜炉渣中提取铜铁的研究[J]. 矿冶, 2009, 18(2): 9-12.
- [8] 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, (3): 46-49.
- [9] Barati M, Coley K S. Electrical and electronic conductivity of CaO-SiO₂-FeO_x slags at various oxygen potentials; Part I. Experimental results[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2006, 37(1): 41-49.
- [10] Kudo M, Jak E, Hayes P, et al. Lead solubility in FeO_x-CaO-SiO₂ slags at iron saturation[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31(1): 15-24.
- [11] 张林楠. 铜渣中有价组分的选择性析出研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2005.
- [12] 曹洪杨,付念新,王慈公,等. 铜渣中铁组分的选择性析出与分离[J]. 矿产综合利用, 2009, (2): 8-11.
- [13] 曹洪杨,付念新,张力,等. 铜冶炼渣中铁组分的迁移与析出行为[J]. 过程工程学报, 2009, 9(2): 284-188.
- [14] 曹洪杨,王继民,张力,等. 添加剂对铜渣改性过程中磁铁矿相析出与长大的影响[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2013, (6): 6-10.
- [15] 刘纲,朱荣,王昌安,等. 铜渣熔融氧化提铁的试验研究[J]. 中国有色冶金, 2009, (1): 71-74.
- [16] 杨涛,胡建杭,王华,等. 铜电炉冶炼贫化渣焙烧富集 Fe₃O₄ [J]. 过程工程学报, 2011, 11(4): 613-619.
- [17] 黄自力,罗凡,李密,等. 从炼铜水淬渣中回收铁的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2009, (3): 51-54.
- [18] 李磊,王华,胡建杭. 铜渣熔融氧化氯化过程中硫的行为特征[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2014, 46(1): 159-166.
- [19] 冯燕波,曹维成,杨双平,等. 中国直接还原技术的发展现状及展望[J]. 中国冶金, 2006, 16(5): 10-13.
- [20] 刘慧利,胡建杭,王华,等. 铜渣氢气还原过程中的物相转变[J]. 过程工程学报, 2012, 12(2): 265-270.
- [21] 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, 21(5): 1165-1170.

对甲苯的吸附量最大,且吸附在活性炭上的甲苯最难脱附,说明活性炭对甲苯具有较好的吸附性能。曹晓强等^[8]利用经微波和电炉加热改性过的活性炭对甲苯进行吸附实验,结果表明,450℃的热改性主要提高了活性炭对甲苯的物理吸附性能,而850℃的改性主要提高了活性炭对甲苯的化学吸附性能,并且随着温度升高表面碱性官能团含量也相应增加。刘耀源等^[9]利用玉米秸秆制备活性炭,并研究了其改性前后对甲苯的吸附性能、脱附性能、表面性质和孔隙结构的变化。经 H₂SO₄/H₂O₂ 改性后,活性炭表面酸性官能团含量提高 150.4%,碱性官能团含量基本不变,比表面积与孔隙降低,对甲苯的吸附量降低。赵文峰等^[10]以小麦秸秆为原材料,以 ZnCl₂ 为活化剂,用微波加热辐照制备活性炭,通过改变活化时间、浸渍比、微波功率等因素制得的活性炭比表面积可以达到 1 230 m²/g,并将制备的活性炭和选取的商品活性炭用于甲苯的动态吸附实验,结果表明,单位面积秸秆活性炭和商品活性炭吸附甲苯量分别为 0.267、0.276 mg/m²,说明秸秆活性炭和商品活性炭吸附性能是相当的。

1.2 吸收法

吸收法是采用低挥发或不挥发液体为吸收剂,通过吸收装置利用废气中的 VOCs 在吸收剂中的溶解度差异(物理吸收)或化学反应特性的差异(化学吸收),使废气中的 VOCs 被吸收在吸收剂中,从而达到净化废气的目的。吸收剂是决定吸收效果好坏的关键因素,良好的吸收剂通常具有溶解度大、挥发性低、无腐蚀性、黏度低、无毒无害、不易燃、价格便宜且来源广等特点。常用的液体吸收剂有煤油、柴油、水等可溶解 VOCs 的物质,多用于浓度较高、压力较高的挥发性有机气体^[11]。

根据有机物相似相溶原理,科研人员通常用沸点较高、蒸气压较低的吸收剂来吸收处理甲苯。肖

潇等^[12]对比研究了聚乙二醇 400、硅油、二乙基羟胺、机油、0#柴油、食用油等对甲苯的吸收效果,发现在相同条件下,二乙基羟胺对甲苯的饱和吸收量最大,其次是食用油、机油、0#柴油,而聚乙二醇和硅油的吸收效果最差,说明可以选用二乙基羟胺作为甲苯的吸收剂。

1.3 冷凝技术和膜分离法

冷凝技术是最简单的回收 VOCs 的方法,其原理是将温度调控在 VOCs 的沸点以下而使其冷凝下来,从而达到回收的目的。采用冷凝技术要获得高的回收率,就要求操作系统有较高压力及较低温度,故常将冷凝系统与压缩系统结合使用,因此设备运行和操作费用较高。该方法适用于高沸点高浓度的有机废气,一般与吸收、吸附、膜分离等技术联合使用。

膜分离法是利用对 VOCs 具有一定选择性透过的渗透膜,在一定压力下使 VOCs 渗透,从而将 VOCs 去除的方法。含 VOCs 工业废气进入膜分离系统后,膜会选择性地让 VOCs 气体通过从而使 VOCs 得到富集,脱除了 VOCs 的气体停留在膜的另一侧,这样可以使排出的气体达到排放标准,而富集的 VOCs 气体可用冷凝法进行回收。膜分离法具有对不同 VOCs 的普适性强、回收效率高(可达 90%以上)、无二次污染等优点,但对设备要求高,膜材料也比较昂贵。膜分离法适用于体积分数在 0.1%以上的高浓度甲苯废气,并适合与冷凝技术联合使用。Liu 等^[13]、Sohn 等^[14]都对膜分离法处理甲苯废气做了相关报道。

2 销毁法

2.1 低温等离子体法

低温等离子体法是利用电场对电子加速,使之产生化学活性,当电子能量高于 VOCs 的化学键能

(上接第 29 页)

[22] 郑国林,潘建,朱德庆. 含铜冶炼渣直接还原-磁选综合回收铁/铜[J]. 中国科技成果,2011,(6):49-52.

[23] 王红玉,李克庆,倪文,等. 某高铁二次铜渣深度还原-磁选试验研究[J]. 金属矿山,2012,(11):141-144.

[24] 王爽,倪文,王长龙,等. 铜尾渣深度还原回收铁工艺研究[J]. 金属矿山,2014,(3):156-160.

[25] 李镇坤,文衍宣,苏静. 无烟煤直接还原铜渣中铁矿物工艺研究[J]. 无机盐工业,2014,(6):017.

[26] 李磊,胡建杭,王华. 铜渣熔融还原炼铁过程反应热力学分析[J]. 材料导报,2011,25(14):114-117.

[27] 李磊,胡建杭,王华. 铜渣熔融还原炼铁过程研究[J]. 过程工程学报,2011,11(1):65-71.

[28] Bese A V, Ata O N, Celik C, et al. Determination of the optimum conditions of dissolution of copper in converter slag with chlorine gas in aqueous media[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification,2003,42(4):291-298.

[29] 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.

[30] 马育新. 铜渣“硫酸化焙烧-酸浸”新工艺研究[J]. 新疆有色金属,2001,24(4):29-33. ■