

铜渣氧载体煅烧改性及氧化还原特性研究^①

董鑫江, 左宗良, 杨涵奇, 罗思义

(青岛理工大学, 山东 青岛 266520)

摘要: 以干法离心粒化的铜渣颗粒为氧载体, 进行了铜渣吸氧和释氧反应的热力学分析和实验研究, 考察了氧化温度、还原温度、铜渣粒径及 CaO 加入等对铜渣物相组成的影响。结果表明, 铜渣中铁氧化物的释氧反应过程和吸氧反应过程都是逐级进行的; 粒化后的铜渣颗粒均具备一定的吸氧和释氧能力; 提高氧化和还原温度均有利于铜渣中铁氧化物释氧反应和吸氧反应的进行; 铜渣粒径越小, 越利于 FeO 及 Fe₃O₄ 吸氧反应的进行; 加入 CaO 有利于铜渣释氧反应的进行。

关键词: 铜渣; 氧化还原; 还原反应; 化学链; 氧载体; 热力学分析; 吸氧反应; 释氧; 离心粒化; 煅烧改性

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.06.023

文章编号: 0253-6099(2023)06-0107-05

Calcination Modification and Redox Characteristics of Copper Slag-Based Oxygen Carrier

DONG Xinjiang, ZUO Zongliang, YANG Hanqi, LUO Siyi

(Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong, China)

Abstract: The granulated copper slag prepared by dry centrifugal granulation process was taken as oxygen carrier, a thermodynamic analysis and an experimental study were conducted for oxygen absorption and release reactions of copper slag. The effects of oxidation temperature, reduction temperature, particle size of copper slag and CaO addition on the phase composition of copper slag were investigated. The results show that the reactions of oxygen absorption and release of iron oxide in copper slag run step by step, and the granulated copper slag particles have certain capacity of oxygen absorption and release. Oxidation and reduction at higher temperature is beneficial to reactions of oxygen absorption and release of iron oxide in copper slag. Copper slag with smaller particle size is beneficial to the oxygen absorption reaction of FeO and Fe₃O₄, and addition of CaO is beneficial to the oxygen release reaction of copper slag.

Key words: copper slag; redox; reduction reaction; chemical chain; oxygen carrier; thermodynamic analysis; oxygen adsorption reaction; oxygen release; centrifugal granulation; calcination modification

化学链燃烧 (Chemical Looping Combustion, CLC) 是一种利用氧载体间接燃烧煤炭等化石能源的清洁无污染燃烧技术^[1]。氧载体是该技术的核心, 应具有携氧能力强、氧化还原活性高、耐磨、抗烧结、生产成本低、环保等特点^[2-3]。目前满足上述要求的氧载体主要集中在过渡金属氧化物, 如铁基^[4-5]、铜基^[6]和锰基氧载体^[4-5], 以及含有多种金属的复合氧载体^[7]。制备复合氧载体主要采用溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热合成法、固相合成法、冷冻成粒法、机械混合法和浸渍法

等方法^[8]。这些制备方法存在价格昂贵、制备困难等问题, 降低氧载体制备成本是当前重要研究方向。铜渣作为典型的有色冶金固废物质, 其主要成分是铁橄榄石^[9], 实现其资源化利用是冶金行业关注的重点^[10-11]。通过粒化后煅烧处理, 将铜渣内部的 Fe 向 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 富集, 提高载氧能力, 实现铜渣的资源化利用, 可以制备廉价氧载体^[12-13]。本文采用干法离心粒化制备铜渣氧载体, 并研究其氧化特性和还原特性以及氧化温度、还原温度、铜渣粒径及 CaO 加入对

① 收稿日期: 2023-06-04

基金项目: 国家自然科学基金(52104397); 山东省自然科学基金(ZR2020QE150); 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室开放课题(CNMRCUKF2207)

作者简介: 董鑫江(1999—), 男, 山东济南人, 硕士研究生, 主要从事铜渣能源与资源化利用研究工作。

通信作者: 左宗良(1990—), 男, 山东潍坊人, 工学博士, 副教授, 主要从事冶金渣资源化能源化研究工作。

罗思义(1981—), 男, 山东烟台人, 工学博士, 教授, 主要从事冶金渣资源化能源化研究工作。

铜渣物相组成的影响。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

实验材料:铜渣粉末,褐煤,氮气。实验所用铜渣来自国内某闪速熔炼炉产生的在空气气氛中缓冷冷却的铜渣。铜渣经 X 射线荧光分析,其主要元素的氧化态化学组成如表 1 所示。对金属氧化物的含量进行 XRF 半定量检测时默认铁的氧化物为最高价态。

表 1 铜渣 XRF 成分检测结果(质量分数) %

Fe ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	CaO	CuO
37.28	12.92	12.13	4.99	12.12	0.55

铜渣 XRD 检测结果如图 1 所示,铜渣中含铁物相主要为铁橄榄石(2FeO·SiO₂)、磁铁矿(Fe₃O₄)^[9]。铜渣中的 SiO₂ 与 FeO 形成铁橄榄石,另外更大部分呈现为硅灰石及无定形、不透明的玻璃体。Cu 元素主要以 Cu₂O 和 CuS 形式存在^[14]。

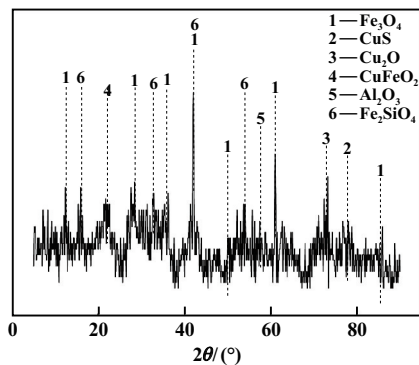


图 1 铜渣 XRD 检测结果

实验采用的煤粉为煤质化程度比较轻的褐煤,实验前对褐煤采用 EMA502 分析仪进行有机元素分析,并采用 LDGFY-6000S 全自动工业分析仪进行工业分析,褐煤元素分析和工业分析结果如表 2 和表 3 所示。

表 2 褐煤元素分析结果(质量分数) %

N	C	H	S	O
37.28	12.92	12.13	4.99	12.12

表 3 褐煤工业分析结果(质量分数) %

M _d	A _d	V _d	FC _d
35.13	25.03	20.48	19.36

1.2 实验装置与方法

首先对铜渣进行粒化处理,将铜渣放入高温箱式

电阻炉(HMF-16G)内加热至 1 350 ℃并保温 2 h。待铜渣至熔融态后,将液态铜渣倒入离心粒化装置内。利用转杯离心粒化装置将熔融铜渣破碎为粒径 0.15~2.36 mm 的均匀铜渣颗粒,在空气气氛中将铜渣颗粒冷却至室温^[9]。褐煤煤粉经过干燥处理后,采用破碎机(GJ-2DB)破碎至 0.074 mm 以内。

铜渣氧化特性测试分析时,预先将铜渣平铺在刚玉舟内,送入高温真空管式炉(HWL-16G,控温精度±0.1 ℃)中,加热过程中以 50 mL/min 的流量通入空气,高温真空管式炉按照预先设定的升温速率升至设定温度并保温一定时间。待氧化煅烧完成后向炉内继续通入空气,待冷却至 100 ℃以下后取出。

铜渣还原特性测试分析时,预先将铜渣与褐煤煤粉按一定比例充分混合后平铺在刚玉舟内,送入高温真空管式炉(HWL-16G,控温精度±0.1 ℃)中,以 50 mL/min 的流量向炉内预通氮气 15 min,确保炉内空气排净,随后按照预先设定的升温速率升温至设定温度并保温一定时间。待还原完成后向炉内继续通入氮气,待冷却至 100 ℃以下后取出。

反应后的样品破碎至 0.074 mm 左右后,采用 XRD 扫描分析其物相组成。本文实验工况如表 4 及表 5 所示。实验分别考察不同氧化温度、还原温度、铜渣粒径及 CaO 加入等对铜渣物相组成的影响。

表 4 氧化煅烧测试实验工况

实验工况	铜渣粒径/mm	反应温度/K	反应时间/min	气氛
1	0.83~2.36	1 173	60	空气
3	0.83~2.36	1 373	60	空气
4	0.83~2.36	1 273	60	空气
5	0.15~0.83	1 273	60	空气
6	<0.15	1 273	60	空气

表 5 还原煅烧实验工况

实验工况	物料	铜渣粒径/mm	C/O	温度/K	保温时间/min	气氛
1	铜渣+煤粉	0.83~2.36	1:1	1 073	60	氮气
2	铜渣+煤粉	0.83~2.36	1:1	1 173	60	氮气
3	铜渣+煤粉	0.83~2.36	1:1	1 273	60	氮气
4	铜渣+煤粉	<0.15	1:1	1 173	60	氮气
5	铜渣+煤粉+CaO	<0.15	1:1	1 173	60	氮气

注: C/O 指煤粉中 C 与铜渣中(FeO+Fe₃O₄+CuO)物质的量比。

2 铜渣氧化及还原特性热力学分析

2.1 铜渣氧化热力学分析

铜渣中主要含铁氧化物为铁橄榄石和磁铁矿。在氧化煅烧过程中,铜渣中潜在的氧载体主要为铁和铜

氧化物,潜在反应如式(1)~(6)所示^[12,15]。各反应吉布斯自由能变化曲线如图 2 所示。各反应吉布斯自由能均随温度升高逐渐升高。铜渣中存在微量的铁单质,煅烧过程铁单质逐级发生氧化,如式(1)、(3)所示。铜渣中的二价铁主要以铁橄榄石形式存在,其氧化过程实际是氧化脱硅过程,将逐级完成向 Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃ 的氧化,如式(1)、(3)所示。Cu₂O 及 Cu₂S 在氧化煅烧时,通过氧化反应生成更加稳定的 CuO,如式(4)、(5)所示。Merve Durmaz 研究指出 CuFe₂O₄ 可作为铜渣化学链氧载体的重要成分,其质是 FeO 和 Cu 的复合物^[11]。CuFe₂O₄ 的氧化生成过程实际是 FeO 和 Cu 同步氧化形成复合物的过程,如式(6)所示。

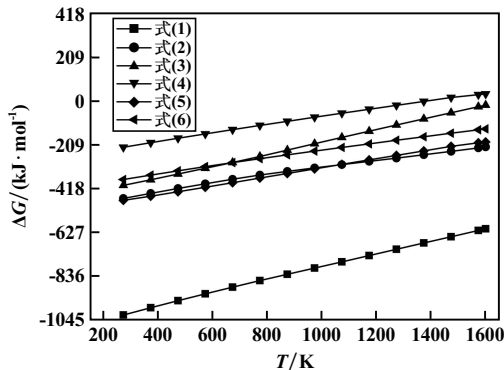
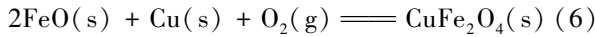
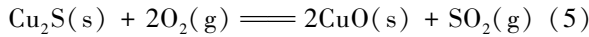
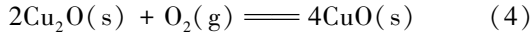
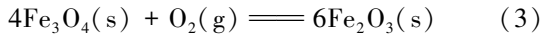
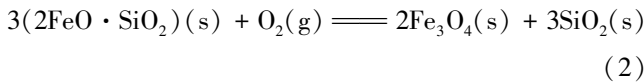
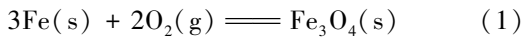


图 2 铜渣氧化反应吉布斯自由能变化曲线

2.2 铜渣还原热力学分析

Fe-O-C 系平衡图^[16]可以描述在不同温度与 C/O 条件下,Fe 及其氧化物能够稳定存在的区域。当温度 $T > 843 \text{ K}$ 时,铁氧化物还原过程的反应顺序为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$,当温度 $T < 843 \text{ K}$ 时,铁氧化物还原过程的反应顺序为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ (FeO 不能存在)。在还原煅烧过程中不仅铜渣中含铁氧化物会与硅酸盐、铝酸盐发生固相反应,生成铁橄榄石 ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) 及铁尖晶石 (FeAl_2O_4) 等化合物,而且煤粉中的 C 会对这些化合物进行还原。对其中含铁物相生成铁橄榄石 ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) 及铁尖晶石 (FeAl_2O_4) 的高温还原过程进行详细热力学计算,如图 3~4 所示,化学反应见式(7)~(20)。其中反应(7)~(9)、反应(13)~(15)、反应(17)为直接还原反应,反应(10)~(12)、(16)、

(18)~(20)为间接还原反应。随着温度升高,还原反应的吉布斯自由能逐渐降低,即高温有利于提高还原反应势。

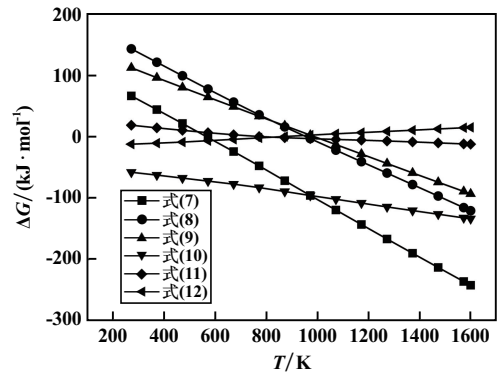


图 3 铜渣内金属氧化物还原反应吉布斯自由能变化曲线

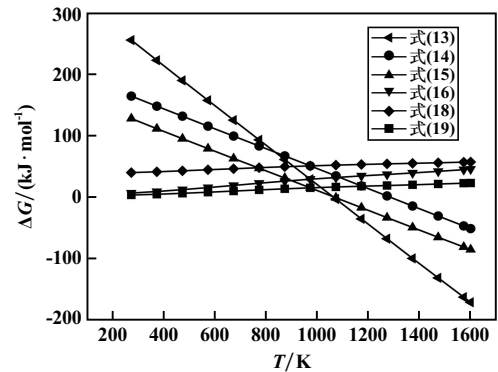
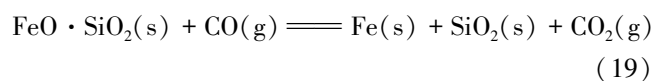
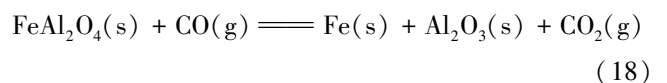
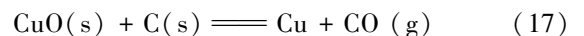
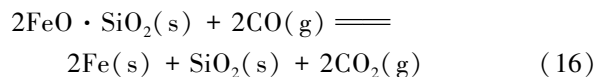
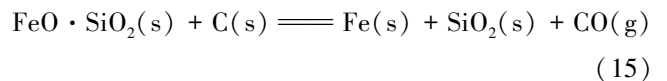
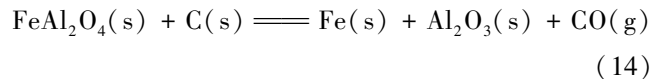
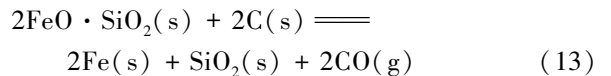
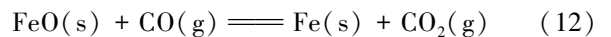
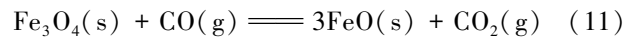
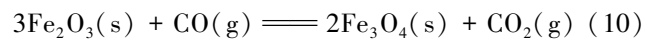
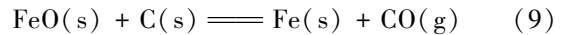
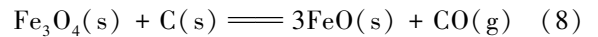
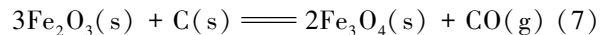
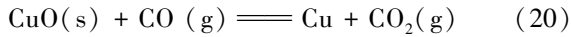


图 4 铜渣内复合金属氧化物还原反应吉布斯自由能变化曲线

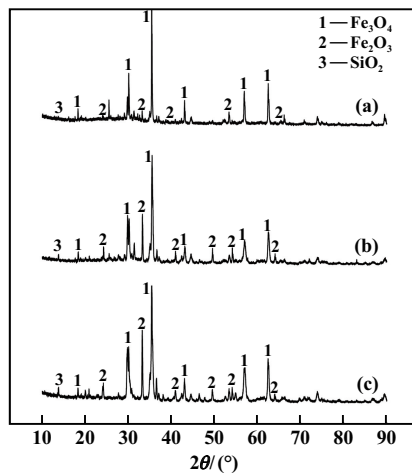




3 铜渣氧化及还原特性实验结果

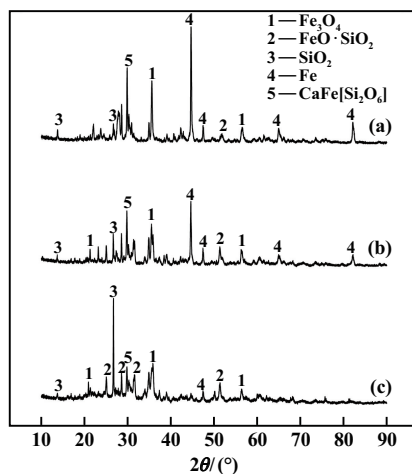
3.1 温度对铜渣氧载体氧化和还原产物成分的影响

氧化和还原特性实验主要考察含铁氧化物的组成变化情况。由于其他微量元素杂峰变化不明显,本文不做进一步考察。不同氧化温度下铜渣物相组成如图5所示。通过图5可以看出,氧化煅烧使铜渣中的含铁氧化物($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)向 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 有效转变。温度对铜渣内含铁物相的吸氧转变具有重要作用,随着反应温度提高,铜渣中 Fe_3O_4 峰逐渐减弱, Fe_2O_3 峰逐渐增强,进一步说明了铜渣中铁的吸氧反应是分级进行的,铜渣中铁元素吸氧的顺序为 $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。



(a) 1173 K; (b) 1273 K; (c) 1373 K
图5 不同氧化温度下铜渣 XRD 图谱

不同还原温度下铜渣物相组成如图6所示。可以看出,煤的还原作用使铜渣中含铁的高价氧化物向单质铁转变。同样,温度对铜渣内释氧反应转变具有重

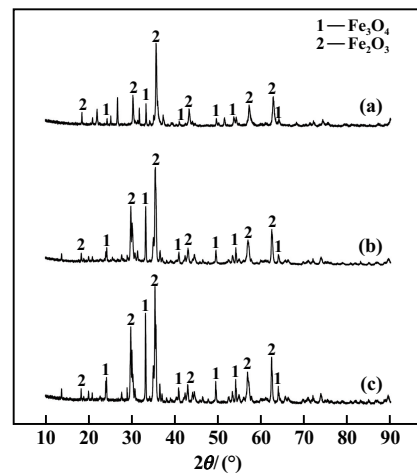


(a) 1273 K; (b) 1173 K; (c) 1073 K
图6 不同还原温度下铜渣 XRD 图谱

要作用,随着反应温度提高,铜渣中 Fe_2O_3 峰已经不存在, Fe 单质物相的峰逐渐增强。1073 K 时,还原不足,铜渣中的 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 物相依然存在;1173 K 时, Fe 单质峰出现,且在温度升至 1273 K 时 Fe 单质峰增强, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 物相的峰逐渐消失。这进一步说明铜渣中铁的还原反应是分级进行的,还原反应顺序为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 。铜渣中铁的还原过程也符合 Fe-O-C 系平衡图热力学过程。

3.2 铜渣粒径对铜渣氧载体的氧化和还原反应的产物成分影响

不同铜渣粒径下铜渣物相组成如图7所示。通过图7可以看出,氧化煅烧使不同粒径铜渣中的含铁氧化物($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)均不同程度地向 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 转变。对于通过离心粒化得到的铜渣颗粒(粒径为 0.83~2.36 mm, 0.15~0.83 mm),氧化煅烧均使铁橄榄石中 FeO 完成了逐级转变。铜渣粒径越小,越利于 FeO 及 Fe_3O_4 吸氧反应过程物质的扩散。-0.15 mm 铜渣粉末内 Fe_3O_4 峰已经不明显,绝大部分铁橄榄石相转变为赤铁矿相,即 Fe_2O_3 。

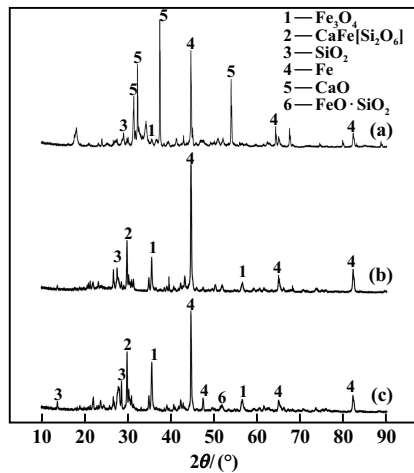


(a) -0.15 mm; (b) 0.15~0.83 mm; (c) 0.83~2.36 mm

图7 不同粒径下氧化铜渣 XRD 图谱

铜渣粒径及造渣剂对释氧还原过程的影响见图8。从图8可以看出,还原反应后,-0.15 mm 粒级铜渣比 0.83~2.36 mm 粒级铜渣的 Fe 单质峰更强,但物相中仍有 Fe_3O_4 存在。由此可以看出,对于颗粒较小的铜渣氧载体,其本身的氧化能力无法将其中的氧全部释放出来,需要加入其他的物质来强化氧载体的释氧能力。 CaO 价格低廉并且具有高氧化能力、热稳定性和表面活性等优点,因此本研究中,采用造渣剂 CaO 来强化铜渣载氧体的释氧能力,从图8(a)可以看出,加入造渣剂 CaO 时,铜渣还原反应得到增强,含铁氧化

物全部释氧,物相中 Fe_3O_4 全部完成转化。这主要是因为 CaO 与 SiO_2 反应生成了硅酸钙,促进了铜渣中铁橄榄石脱硅反应的进行。



(a) 加入造渣剂 CaO , 铜渣粒径 -0.15 mm ;

(b) 铜渣粒径 -0.15 mm ; (c) 铜渣粒径 $0.83\sim 2.36\text{ mm}$

图8 不同粒径及造渣剂条件下还原铜渣 XRD 图谱

4 结 论

1) 铜渣中的铁主要以铁橄榄石 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 形式存在,其氧化过程实际是氧化脱硅过程,即逐级向 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 转变。铜渣中铁氧化物还原过程有金属氧化物和复合金属氧化物参与,还原过程既有直接还原反应又有间接还原反应。

2) 粒化后的铜渣颗粒通过氧化煅烧具有一定的吸氧能力。氧化温度对铜渣内含铁物相的吸氧转变具有重要作用,随着反应温度提高,铜渣中 Fe_3O_4 峰逐渐减弱, Fe_2O_3 峰逐渐增强。此外,铜渣粒径越小,越利于 FeO 及 Fe_3O_4 吸氧反应的进行。

3) 粒化后的铜渣颗粒具有一定释氧能力。铜渣中铁的还原反应是分级进行的,还原反应顺序为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$;随着还原温度提高,铜渣中 Fe_2O_3 峰消失, Fe 单质物相的峰逐渐增强;且加入 CaO 有利于铜渣释氧反应的进行。

参考文献:

- [1] 卢玲玲,王树众,姜峰. 化学链燃烧技术的研究现状及进展[J]. 现代化工, 2007,27(8):17-22.
- [2] 王保文,郑瑛,柳朝晖,等. 铁基复合氧载体的煤化学链燃烧研究[J]. 工程热物理学报, 2010,31(8):1427-1430.
- [3] 刘永卓,郭庆杰. 化学链基础理论及其在节能减排中的应用[J]. 工程研究——跨学科视野中的工程, 2015,7(4):404-412.
- [4] 王训. 铁基氧载体生物质化学链技术研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2018.
- [5] 吴志强,张博,杨伯伦. 生物质化学链转化技术研究进展[J]. 化工学报, 2019,70(8):2835-2853.
- [6] TIAN X, ZHAO H, MA J. Cement bonded fine hematite and copper ore particles as oxygen carrier in chemical looping combustion[J]. Applied Energy, 2017,204:242-253.
- [7] JIANG S, SHEN L, WU J, et al. The investigations of hematite-CuO oxygen carrier in chemical looping combustion[J]. Chemical Engineering Journal, 2017,312:132-142.
- [8] 刘海涛,高海潮,高志芳. 化学链燃烧工艺中氧载体的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2018,24(5):16-23.
- [9] 左宗良,罗思义,于庆波,等. 以含碳固废为还原剂的铜渣颗粒直接还原正交实验[J]. 矿产综合利用, 2022(5):46-50.
- [10] DENG Z B, HUANG Z, HE F, et al. Evaluation of calcined copper slag as an oxygen carrier for chemical looping gasification of sewage sludge[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019,44(33):17823-17834.
- [11] Durmaz M, Dilmaç N, Dilmaç Ö F. Evaluation of performance of copper converter slag as oxygen carrier in chemical-looping combustion (CLC)[J]. Energy, 2020,196:117055.
- [12] ZUO Z, FENG Y, DONG X, et al. Advances in recovery of valuable metals and waste heat from copper slag[J]. Fuel Processing Technology, 2022,235:107361.
- [13] ZUO Z, LUO S, LIU S, et al. Thermokinetics of mass-loss behavior on direct reduction of copper slag by waste plastic char[J]. Chemical Engineering Journal, 2021,405:126671.
- [14] 黄自力,陶青英,耿晨晨,等. 炼铜反射炉水淬渣工艺矿物学[J]. 过程工程学报, 2010,10(4):732-737.
- [15] 石晓燕,廖曾丽,张怀伟,等. 铁橄榄石的氧化动力学研究[J]. 中国有色冶金学报, 2013,42(4):74-78.
- [16] 郭汉杰. 冶金物理化学教程(第二版)[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006.

引用本文: 董鑫江,左宗良,杨涵奇,等. 铜渣氧载体煅烧改性及氧化还原特性研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):107-111.