

铜渣的处理与资源化

张林楠,张 力,王明玉,隋智通
(东北大学材料与冶金学院,辽宁 沈阳 110004)

摘要 铜渣中含有大量的可利用的资源,对其回收利用日益受到人们的重视。本文总结了各种铜冶炼渣的化学成分和矿物组成,介绍了国内外处理铜冶炼渣的各种方法。通过比较各种处理方法的优点和不足,提出了一种新的能充分利用渣中的铜、铁两种资源的选择性析出的处理方法,并对相关机理进行了说明。

关键词 铜渣;资源化;贫化;选择性析出

中图分类号:X758 文献标识码:A 文章编号:1000-653X(2005)05-0022-06

1 前 言

铜渣中含有大量的可利用的资源。现代炼铜工艺侧重于提高生产效率,渣中的残余铜含量增加,回收这部分铜资源是现阶段处理铜冶炼渣的主要目的。当然,渣中的大部分贵金属是与铜共生的,回收铜的同时也能回收大部分的贵金属。渣中的主要矿物为含铁矿物(表1),铁的品位一般超过40%,远大于铁矿石29.1%的平均工业品位^[1,2]。铁主要分布在橄榄石相和磁性氧化铁矿物中,

可以用磁选的方法得到铁精矿。显然,针对铜渣的特点,开展有价值组分分离的基础理论研究,开发出能实现有价值组分再资源化的分离技术,为含铜炉渣再资源产业化提供技术依据,对国民经济和科技发展具有重要的现实意义。

2 铜渣的工艺矿物学特征

随着铜冶金技术的不断发展,传统的炼铜技术包括鼓风炉熔炼,反射炉熔炼和电炉熔炼正在逐渐被闪速熔炼取代,与此同时,与

表1 各种冶炼方法的铜渣组成^[3,4]/%

铜冶炼方法	SiO ₂	FeO	Fe ₃ O ₄	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	Cu
密闭鼓风炉	31~39	33~42	3~10	6~19	0.8~7.0	4~12	0.2~0.45	0.35~2.4
转 炉	16~28	48~65	12~29	1~2	0~2	5~10	1.5~7.0	1.1~2.9
诺兰达法	22~25	42~52	19~29	0.5~1.0	1.0~1.5	0.5	5.2~7.9	3.4
瓦纽科夫法	22~25	48~52	8	1.1~2.4	1.2~1.6	1.2~4.5	0.55~0.65	2.53
三菱法	30~35	51~58	—	5~8	—	2~6	0.55~0.65	2.14
艾萨法	31~34	40~45	7.5	2.3	2	0.2	2.8	1
Inco 闪速熔炼	33	48~52	10.8	1.73	1.61	4.72	1.1	0.9
闪速熔炼	28~38	38~54	12~15	5~15	1~3	2~12	0.46~0.79	0.17~0.33
特尼恩特转炉	26.5	48~55	20	9.3	7	0.8	0.8	4.6

上述二次熔炼的方法不同的所谓一步熔炼出粗铜的熔池熔炼方法 ,如诺兰达法、瓦纽科夫法、艾萨法也逐步受到人们的重视。冶炼厂转炉、闪速熔炼等含铜较高的炉渣(尤其是含砷等有害元素较高的炉渣) ,返回处理困难 ,这些物料往往需要开路处理。

炼铜炉渣主要成分是铁硅酸盐和磁性氧化铁 ,铁 橄 榄 石 ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) 、磁 铁 矿 (Fe_3O_4) 及一些脉石组成的无定形玻璃体 (表 2 ,表 3) 。机械夹带和物理化学溶解是金属在渣中的两种损失形态。一般而言 ,铜

在渣中的损失随炉渣的氧势、铈品位、渣 Fe/SiO_2 比增大而增大。熔炼渣中的铜主要以冰铜或单纯的辉铜矿 (Cu_2S) 状态存在 ,几乎不含金属铜 ,多见铜的硫化物呈细小珠滴形态不连续分布在铁橄榄石和玻璃相间。而吹炼渣中存在少量金属铜 ,在含铜高的炉渣中 , Cu_2S 含量也随之增大。机械夹带损失的有价金属皆因冶炼过程中大量生成 Fe_3O_4 ,致使炉渣粘度提高 ,渣铈比重差别减小 ,使渣铈无法有效分离。

铜矿物多被磁性氧化铁所包裹呈滴状结

表 2 诺兰达炉渣主要矿物及含量^[3]

矿物	冰铜	磁铁矿	金属铜	闪锌矿	赤铁矿	金属铁	铁橄榄石	无定型硅酸盐	长石
含量/%	5.2	26.8	0.9	0.8	2.5	0.5	47.3	11.7	2.5

表 3 闪速炉渣主要矿物及含量^[4]

矿物	冰铜	磁铁矿	金属铜	闪锌矿	赤铁矿	金属铁	铁橄榄石	无定型硅酸盐	长石
含量/%	1.6	5.5	0.16	0.5	0.5	0.5	78.8	6.9	4.5

构 ,铜铁矿物形成斑状结构于铁橄榄石基体中 ,或数种铜矿物相嵌共生 ,钴、镍在渣中主要以氧化物形式存在。但由于其含量低 ,X 射线衍射无法确认其是否存在单独的矿物。扫描电镜能谱或 X 射线波谱分析可检测到钴、镍 ,主要分布在磁性铁化合物和铁的硅酸盐中 ,以亚铁硅酸盐或硅酸盐存在。

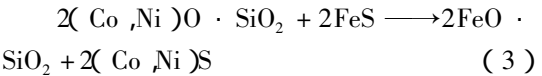
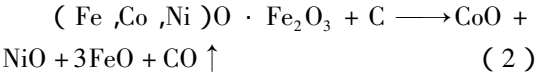
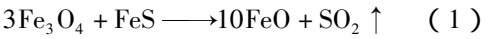
炉渣中晶粒的大小、自形程度、相互关系及元素在各相中的分配还与炉渣的冷却方式有关。缓冷过程中 ,炉渣熔体的初析微晶可通过溶解—沉淀形式范性成长 ,结晶良好。

3 铜渣的火法贫化

返回重熔和还原造铈是铜渣火法贫化的主要方式。炉渣返回重熔是回收铜的传统方法 ,产生的冰铜返主流程。针对炉渣的钴、镍回收 ,采取在主流程之外的单独还原造铈。炉渣贫化方法很多 ,选择哪一种方法取决于现场条件 ,如资金、场地、副产品、杂质等。显然 ,熔炼工艺是确定炉渣贫化工艺技术的主

要因素 ,因为炉渣的特性取决于熔炼技术。

含铜炉渣的火法贫化一般都基于在贫化过程中以下式反应^[5] :



为了降低渣中 Fe_3O_4 含量 ,采用还原方法使 Fe_3O_4 分解为 FeO ,并与加入的石英熔剂造渣从而改善冰铜的沉降性能。随着技术的进步 ,一些新的贫化方式也不断出现。

(1)反射炉贫化炼铜渣

反射炉是过去长时间使用的炉渣贫化法 ,炉顶采用氧/燃喷嘴的反射筒形反应器来贫化炉渣。将含铜和磁性氧化铁矿物高的炉渣分批装入反应器内。第一步是通过风口喷粉煤、油或天然气进入熔池 ,还原磁性氧化铁矿物 ,使渣中磁性氧化铁矿物含量降低到 10%。这一步与火法精炼铜的还原阶段相

似,降低了炉渣的粘度。第二步停止喷吹,让熔融渣中冰铜和渣分离。这种方法至今仍在日本小名滨冶炼厂、智利的卡列托勒斯炼铜厂应用。

(2) 电炉法

用电炉贫化可以提高熔体温度,使渣中铜的含量降到很低,有利于还原熔融渣中氧化铜、回收熔渣中细颗粒的铜粒子。电炉贫化不仅可处理各种成分的炉渣,而且可以处理各种返料。熔体中电能可在电极间的流动产生搅拌作用,促使渣中的铜粒子凝聚长大。

(3) 真空贫化法^[6]

杜清枝等开发炉渣真空贫化技术,使诺兰达富氧熔池炉渣 1/2 ~ 2/3 的渣层含铜量从 5% 降到 0.5% 以下。真空贫化的优点在于迅速消除或减少 Fe_3O_4 的含量,降低渣的熔点、粘度和密度,提高渣—钼间的界面张力,促进渣—钼的分离。真空有利于迅速脱除渣中的 SO_2 气泡,由于气泡的迅速长大、上浮,对熔渣起着强烈的搅拌作用,增大了钼滴碰撞合并的几率。主要存在问题是成本较高,操作比较复杂。

(4) 渣桶法^[1]

用渣桶作为额外的沉淀池,这是通用的降低废渣含铜的一种最简便的方法。此法关键是用一个大的渣桶保持桶内炉渣的温度,回收桶底富集的部分渣或渣皮再处理。渣桶法主要利用渣的潜热来实现铜滴的沉降和晶体的粗化。

(5) 熔盐提取^[7]

熔盐提取法是基于铜在渣中与铜钼中的分配系数的差异,利用液态的铜钼作为提取相,使其与含铜炉渣充分接触,从而有效提取溶解和夹杂在渣中的铜。S. Vaisburd 等对这种方法进行了深入的研究,并将其用于处理哈萨克斯坦的瓦纽科夫法产生的炉渣。

另外,火法贫化研究还有直流电极还原,电泳富集等方式。

4 炉渣选矿法

依据有价金属赋存相表面亲水、亲油性质及磁学性质的差别,通过磁选和浮选分离富集。渣的粘度大,阻碍铜相晶粒的迁移聚集,晶粒细小,铜相中硫化铜的含量下降,铜浮选难度大。弱磁性的铁橄榄石所占比例越大,磁选时精矿降硅就越困难。炉渣中晶粒的大小、自形程度、相互关系及主要元素在各相中的分配与炉渣的冷却方式有着密切的关系。缓冷过程中,炉渣熔体的初析微晶可通过溶解—沉淀形式成长,形成结晶良好的自形晶或半自形晶,聚集并长大成相对集中的独立相。

(1) 浮选法

从富氧熔炼渣(如闪速炉渣)和转炉渣中浮选回收铜在炼铜工业上已得到广泛应用。浮选法除铜收率高,能耗低(较电炉贫化)外,与炉渣返回熔炼对比,可以将 Fe_3O_4 及一些杂质从流程中除去,吹炼过程的石英用量将大为减少。铜浮选回收率一般在 90% 以上,所得精矿大于 20%,尾渣含铜在 0.3% ~ 0.5%^[8]。

(2) 磁选法

渣中强磁成份有铁(合金)和磁铁矿。钴、镍在铁磁矿物中相对集中,铜在非磁相,因而磨细结晶良好的炉渣可作为预富集的一种手段。由于有用金属矿物在渣中分布复杂,常有连生交代,且弱磁性铁橄榄石在渣中占的比例较大,因而磁选效果不尽人意。目前,世界上有多家铜冶炼厂选用选矿方法对转炉渣中的铜金属进行回收,由此也产生了大量的选矿尾矿。贵溪冶炼厂选矿车间以转炉渣作为原料进行选别作业,回收其中的铜金属,渣尾矿中除 SiO_2 的含量超标外,完全符合铁精矿要求。

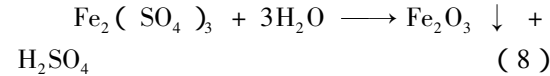
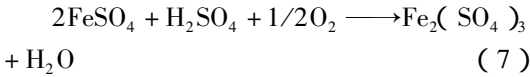
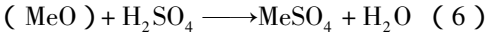
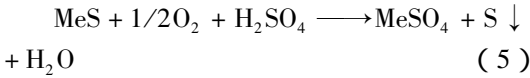
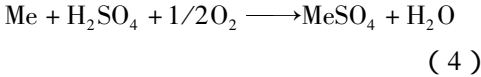
5 湿法浸出

湿法过程可以克服火法贫化过程的高能

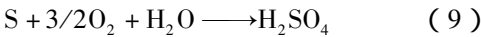
耗以及产生废气污染的缺点,其分离的良好选择性更适合于处理低品位炼铜炉渣^[1]。

(1) 湿法直接浸出

炼铜炉渣中的 Cu、Ni、Co、Zn 等金属的矿物(硫化物、金属及结合氧化物)在加压条件下可经氧气氧化而溶于(稀硫酸为例)介质中,浸出过程的反应可简述如下:



式中(MeO)为结合状态氧化物,Me为Cu、Ni、Co、Zn等金属。反应(5)在高于硫的熔点(120℃)浸出时,有如下反应:



随着铁的溶解,损失在渣中的铜及占据部分Fe晶格的钴镍等将被释放出来,上述过程的酸耗较低。Anand采用0.70mol/L硫酸,在氧压0.59MPa及130℃的较温和条件下单段浸出转炉渣,铜浸出率达92%,而镍钴浸出率大于95%,且经缓冷的炉渣能更好浸出。

另外,也有文献报道用HCl和HNO₃及KCN直接进行湿法浸出,但由于这些试剂费用较高,腐蚀性大,有毒等,因此在工业上用于铜渣提取金属的前景不明。浸出液在滤清之后,滤液用含提取剂的溶出液处理。目前工业应用较好的是汉高公司生产的LIX系列和英国Avecia公司生产的Acorge M系列萃取剂。

(2) 间接浸出

适当的预处理可以将铜渣中的有价金属赋存相进行改性,使之更易于回收及分离。氯化焙烧和硫酸化焙烧就是典型例子,焙烧

产物直接水浸,金属收率主要取决于预处理效果;用酸性FeCl₃浸出经还原焙烧的闪速炉渣及转炉渣,镍钴浸出率可提高到95%和80%。

(3) 细菌浸出

细菌浸出由于能够浸溶硫化铜,并具有一系列优点,故发展很快。但细菌浸出的最大缺点是反应速度慢,浸出周期长。最近的研究有加入某些金属(如Co、Ag)催化加快细菌氧化反应的速率,其机理在于上述金属阳离子取代了矿物表面硫化矿晶格中原有的Cu²⁺、Fe³⁺等金属离子,增加了硫化矿的导电性,所以加快了硫化矿的电化学氧化反应速率。

6 用于水泥工业建筑行业^[9,10]

炼铜炉渣水淬后是一种黑色、致密、坚硬、耐磨的玻璃相。密度3.3~4.5g/cm³,孔隙率50%左右,细度模数3.37~4.52,属粗砂型渣。表4为铜渣在水泥工业及建筑行业的应用情况。

7 铜渣的选择性析出处理^[11,12]

东北大学隋智通等提出的炉渣的选择性析出处理理论,利用炉渣的高温热能,依据后续处理的要求,通过合理控制温度、添加剂、流体的运动行为,改变渣的组成和结构,从而实现渣中有价组分的回收和资源化,是处理多品种复合矿物和废弃物的有效、环保、经济的方法和理论,已经成功地应用于含钛高炉渣、硼铁矿等复杂矿物的处理中,取得了良好的社会效益和经济效益。

向含铜熔渣加入还原剂首先降低渣的粘度,促进铜的沉降,待铜沉降到一定程度后,使渣迅速氧化,提高磁性氧化铁的含量,缓冷粗化晶粒,磁选分离含铁组分。实现铜渣二次资源的综合利用。

实验中,铜渣中残余铜的含量从5%降低到0.5%以下,渣中Fe₃O₄含量从26.8%提高到50%以上。通过图像分析,磁性氧化

表 4 铜渣用于水泥工业及建筑行业

用 途	性 能
代替砂配制混凝土和砂浆	铜渣混凝土力学性能之间的关系和普通混凝土力学性能之间的关系基本一致,铜渣碎石混凝土比铜渣卵石混凝土力学性能为优,力学性能也随铜渣混凝土标号增加而成比例提高。
修筑铁路、公路路基	利用炼铜炉渣作铁路、公路路基,必须掺配一定的胶结材料,如石灰、石灰渣或电石渣等,不能单独使用。
在水泥生产中的应用	以炼铜渣为主要原料,掺入少量激发剂(石膏和水泥熟料)和其他材料细磨而成。具有后期强度高、水化热低、收缩率小、抗冻性能好等特点,符合 GB164-82275 的 275 号和 325 号标准。
生产铜渣磨料作防腐除锈剂	铜渣磨料为最佳除锈材料,可代替黄砂石,降低成本。应用于船舶、桥梁、石油化工、水电等部门,这种磨料在国内外市场上有广阔的应用前景。
其他利用途径	生产矿渣棉,采矿业中作充填料,应用于砖、小型砌块、空心砌块和隔热板制作。

铁相粒度大幅增加,晶体自形良好。

8 铜渣综合利用前景和存在的问题

铜渣综合利用大致可分为二类:一是利用铜渣的物理性质,二是利用铜渣中某些组分。随着环境保护要求的提高和矿产资源的日益枯竭,铜渣有很好的综合利用前景,选矿及贫化、浮选过程没有采矿成本,可充分回收铜及其中有 Au、Ag 等贵金属资源,尾矿含铁 40% 左右,经磁选富集可获得铁精矿。

炼铜炉渣的综合利用存在的问题主要是炉渣的理论研究工作不够深入,尤其是热力学和动力学方面的研究还很少。目前,炼铜炉渣的综合利用虽然得到了较广泛的研究,但是形成工业生产规模的方法还不多。综合利用铜渣对经济、社会和环境效益都非常重要,本文所提到的选择性处理铜渣就是一种很有前途的方式。

参考文献:

[1] 陈远望. 智利铜炉渣贫化方法概述[J]. 世界有色金属, 2001(9) : 56 ~ 62.
[2] 曹景宪, 王丙恩. 中国铁矿的开发与利用[J]. 中国矿业, 1994(3) : 17 ~ 22.
[3] 冶金工业部长长沙矿冶研究院. 大冶有色金属公司诺兰达炉渣物质成分研究[R]. 1998.

[4] 任鸿九. 有色冶金熔池熔炼[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
[5] JW. banda, N. Morgan, J. J. Eksteen, The role of slag modifiers on the selective recovery of cobalt and copper from waste smelter slag[J]. Minerals Engineering 15(2002) : 899 ~ 907.
[6] 杜清枝. 炉渣真空贫化的物理化学[J]. 昆明理工大学学报, 1995(2) : 25 ~ 27.
[7] S. Vaisdurd, A. Berner, D. G. Brandon, Slags and mattes in vanyukov's process for the extraction of copper[J]. Metallurgical and Material Trans B, 2002, vol. 33(8) : 551 ~ 559.
[8] 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, 1998, 18(2) : 56 ~ 65.
[9] 张荣良. 闪速炼铜转炉渣浮选尾矿综合利用的研究[J]. 江西有色金属, 2001, 15(1) : 31 ~ 35.
[10] 宗力. 水淬铜渣代砂混凝土[J]. 青岛建筑工程学院学报, 2003, 24(2) : 20 ~ 24.
[11] Sui. Zhitong. Precipitation selectivity of boron compounds from slags[J]. Acta Mater, 1999, 47(4) : 1337 ~ 1344.
[12] Sui. Zhitong, A novel technique to recovery value nonferrous metal compounds from metallurgical slags[A]. Proceeding of global symposium on recycling waste treatment and clean technology[C]. San Sebastian, Spain, 1999, 5 ~ 9.

利用蒙脱土制备尼龙纳米复合材料的研究进展

程晓春, 金叶玲

(淮阴工学院化工系, 江苏 淮安 223001)

摘要 综述了国内利用蒙脱土制备尼龙纳米复合材料的研究进展,总结了蒙脱土表面改性和尼龙/蒙脱土纳米复合材料制备技术。由于尼龙/蒙脱土纳米复合材料具有常规尼龙复合物所没有的结构和更优异的物理机械性能,在众多领域显示出广阔的应用前景。

关键词 纳米复合材料;尼龙;蒙脱土;插层复合

中图分类号:TB332;TB383 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2005)05-0027-05

近年来,以无机粘土矿物为分散相、聚合物为基体研制的聚合物/粘土纳米复合材料正在成为材料科学的一支新秀,其中研究最多的是利用蒙脱土(montmorillonite MMT)制备尼龙纳米复合材料。作为层状硅酸盐粘土的蒙脱土具有独特的天然的纳米片层结构,通过与尼龙工程塑料插层复合(Intercalation Compounding)赋予了新材料具有常规尼龙复合物所没有的结构、形态和许多优异的物理力学性能,因而显示出重要的科学意义和应用前景,已引起人们的广泛关注。

1 蒙脱土的结构特征及表面改性

1.1 蒙脱土的结构特征

蒙脱土是层状硅酸盐粘土矿物的一种,其基本结构单元是由一片铝氧八面体夹在两片硅氧四面体之间,靠共用氧原子而形成的层状结构。这种四面体和八面体的紧密堆积结构具有高度有序的晶格排列,每一个片层的厚度约为 1nm,长和宽各约为 100nm。

由于硅氧四面体中的部分 Si^{4+} 和铝氧八面体中的部分 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 所同晶置换,因此在其片层表面产生了过剩的负电荷。为了保持电中性,这些过剩的负电荷通过层间吸附的阳离子来补偿。蒙脱土片层通常吸附有 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等水合阳离子,它们很

Treatment and Resourceful Disposal of Copper Slag

ZHANG Lin-nan, ZHANG Li, WANG Ming-Yu, SUI Zhi-tong

(Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract Chemical compositions and mineral components in some copper smelting slags were summarized, several methods for treatment of the slags were introduced. A new method which can utilize both resources of copper and iron is proposed, the mechanism of the selective precipitation method is also discussed.

Key words Copper slag; Resourceful disposal; Impoverishment; Selective precipitation

收稿日期 2004-12-04

作者简介 程晓春(1962 -),男,高级工程师,南京工业大学在读博士生,主要从事复合材料的制备及应用研究。 万方数据