

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.07.004

铜冶炼渣选矿尾渣碱法溶出硅铁分离利用技术

李俊¹, 鞠艳梅¹, 孙沐²

(1. 广西工业职业技术学院, 南宁 530001;

2. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

摘要:现有技术多采用火法冶炼工艺从铜冶炼炉渣选矿尾渣中回收铁。热力学分析认为,在一定的温度和压力条件下,采用碱液溶出工艺处理铜渣选矿尾渣,尾渣中的铁橄榄石、石英等主要成分在 NaOH 溶液中发生的溶出反应具有自发性。通过溶出,可以获得硅酸钠溶液和高品位铁矿。在 Na₂O 浓度 200 g/L、140 ℃下反应 2 h 的较优条件下,溶出渣中的 Fe₂O₃ 含量达到 71.54%,硅的溶出率达到了 76.22%。研究成果形成了具有工业化前景的铜渣选矿尾渣以及其他有类似组成的冶金渣综合利用技术原型。

关键词:铜渣;选矿;碱法;溶出;铁橄榄石

中图分类号:X758;TF811

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)07-0020-04

Utilization of Residue from Copper Slag Beneficiation with Alkaline Leach Process

LI Jun¹, JU Yan-mei¹, SUN Mu²

(1. Guangxi Vocational & Technical Institute of Industry, Nanning 530001, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Pyro-metallurgical process is usually applied to recover iron from copper slag beneficiation. According to thermodynamic principle analysis, the dominating compounds in beneficiation slag, i. e., fayalite and quartz, will react with NaOH spontaneously under given temperature and pressure when it is treated by hydrometallurgical process with alkaline solution. Sodium silicate solution and hematite can be generated from the reactions. Fe₂O₃ content in the residue is 71.54% and leaching rate of silicon is 76.22% under the optimum conditions including Na₂O concentration of 200 g/L, temperature of 140 ℃, and reacting time of 2 h. The research results have formed the prototype of copper slag tailing separation and other metallurgical slag comprehensive utilization technology with similar composition.

Key words: copper slag; minerals process; alkali process; leaching; fayalite

铜广泛应用于电气、轻工、机械制造、建筑工业、国防工业等领域,在我国有色金属材料的消费中仅次于铝。铜冶炼炉渣(以下简称铜渣)是火法炼铜工艺的产物。每生产 1 t 铜就产出 2~3 t 铜

渣,该废渣含铜 0.7%~1.5%、铁 30%~40%^[1]。以 2021 年为例,我国铜产量 1 003 万 t,预计排放铜渣超 2 000 万 t,其中含铜约 14~30 万 t、铁 600~800 万 t。

收稿日期:2022-02-10

基金项目:2020 年度广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(2020KY39009);辽宁省自然科学基金资助项目(20190540492)

作者简介:李俊(1980-),男,硕士,讲师;通信作者:鞠艳梅(1979-),女,硕士,讲师

铜渣选矿渣中铁含量达到了我国铁矿石开采品位($\text{Fe} \geq 27\%$),在铁矿资源十分紧缺的情况下,铜渣选尾渣提铁具有一定的现实意义^[2-3]。国内外在直接磁选、焙烧磁化、还原熔炼以及酸法浸出等方面有过较多的研究^[3]。铜渣中各种矿物相互嵌布,且晶粒细小,采用传统分离技术回收其中的铁组分比较困难^[4-5]。王玉芳等^[6]在 $600 \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 $0.5 \sim 1.5\text{ h}$,焙烧过程中通入工业氧气,将铁橄榄石矿渣中的铁橄榄石转化为能够用于炼铁的磁铁矿,为钢铁企业提供原料。王慈公^[7]、杨涛^[8]、廖曾丽等^[9]也进行了相关研究。王红玉等^[10]采用深度还原—磁选工艺回收了二次铜渣中的铁,在褐煤用量 20% 、氧化钙用量 8.9% 、 $1\,250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 还原 3 h ,将还原产品磨细至 -0.074 mm 占 70% ,弱磁选后,可获得铁品位为 93.64% 的优质磁选铁粉,回收率达到 88.08% 。李磊等^[11]根据熔融还原原理,进行了铜渣熔融还原炼铁的研究,得到的工艺条件为:配料碱度 1.6 、 CaF_2 与 CaO 质量比 10% 、 $1\,575\text{ }^{\circ}\text{C}$ 惰性气氛下保温 30 min ,铜渣铁收率为 89.2% ,铁水 S 含量为 0.039% ,P 含量为 0.087% ,有效解决了铜渣熔融还原铁水 S 含量偏高的问题。由于铁橄榄石还原需要的温度较高,且为吸热反应,用火法处理高铁铜渣能耗较大。王武名等^[12]应用热力学原理计算分析了镍铜尾矿中各种矿物与稀硫酸的反应活性,结果表明,尾矿中的橄榄石、蛇纹石等主要矿物极易与稀酸反应,透辉石、透闪石和铁矿石中的方铁矿较易反应,磁黄铁矿有一定的反应性,而赤铁矿、黄铁矿、硫化铜矿物等不易于稀酸反应。研究认为,可以利用这一规律,应用矿山酸性废水处理镍铜尾渣,得到大量 Mg 和 Fe 的副产品。

某集团公司借鉴国内外先进经验,采用“破碎→半自磨+球磨→浮选→脱水”选矿工艺,开展了铜炉渣再选项目,该工程年处理铜炉渣约 110 万 t ,回收铜精矿约 5 万 t ,有效提高了铜资源的利用率。但选矿项目同时产出铜冶炼炉渣选矿尾渣(以下简称铜渣选矿渣)约 105 万 t ,其综合利用技术有待突破。本文对现有的技术进行了全面分析总结,基于铜渣选矿渣矿物反应动力学的研究结论,开展了能耗低、易于产业化的铜渣选矿渣碱法硅铁综合利用新技术的探索,有望形成该类废渣的无废综合利用新工艺。

1 原料与设备

铜渣选矿渣的化学组成($\%$):Cu 0.15 、 Fe_2O_3

54.73 、 Al_2O_3 4.69 、 SiO_2 30.83 。可以看出,经选矿处理后,铜渣选矿渣的主要组成为 Fe_2O_3 和 SiO_2 ,占总组成的 85% 。经矿物分析认为,该尾渣的主要物相为铁橄榄石、磁铁矿和不定形氧化硅。样品的粒径较细,经烘干后直接进行溶出试验。

试验药剂:试验用 NaOH 为分析纯(纯度 $\geq 96\%$)。反应强化剂为自制,是由季铵盐、少量氰化物及氯化盐按照一定比例复配而成,能够提高铜渣选矿渣中含硅物相的反应活性。

主要设备:RHL-100 型高压溶出炉,X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪,Magix(PW2403)X 射线荧光光谱仪等。

2 试验原理及方法

熔融碱或高浓度碱液可以提供 OH^- ,从而破坏硅氧四面体阵列,并将其中的 Fe 等元素释放出来^[13]。因此,碱处理是分解橄榄石^[14]、石英^[15]等硅酸盐矿物的有效方法之一。图 1 是铁橄榄石、石英与 NaOH 在不同温度条件下的反应热力学计算结果,可以看出, NaOH 可以分解硅酸盐矿物,产生可溶性硅酸钠,从而提高不溶物中的铁含量。

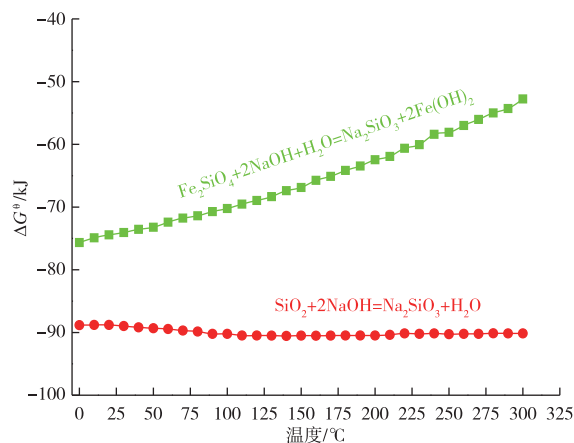


图 1 铁橄榄石、石英与 NaOH 溶液反应热力学分析

Fig. 1 Thermodynamic analysis of fayalite and quartz reaction with NaOH solution

上述分析确定了反应的可行性,但有研究认为该反应速度十分缓慢。本研究的重点是通过调整碱液浓度、液固比、温度等创造反应动力学条件,尤其是通过反应强化剂提高反应效率和速度。

配制不同浓度的碱液,与铜渣选矿渣按照不同的液固比进行混合后,添加自制强化剂,在高压溶出炉中进行溶出反应,控制温度 $100 \sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时

间 0.5~3 h。反应结束后固液分离,分析固液两相 Si、Fe 等组成,计算硅溶出率。

3 试验结果与讨论

3.1 反应温度对试验效果的影响

Na_2O 浓度为 200 g/L 时,分别在 100、140、260 $^{\circ}\text{C}$ 下,考察反应温度对溶出产物铁含量的影响。反应温度对提高反应速度具有较强的影响。有研究认为,结晶较完整的石英晶体需要在 260 $^{\circ}\text{C}$ 以上才会与 NaOH 发生明显反应^[16]。因此为了获得较高的硅溶出率,反应温度越高越好。但也有研究表明,使用碱式铵盐类和硅酸盐类添加剂,可以在一定程度上降低二者反应所需的温度和压力^[17-18]。本文研究结果表明,在 140 $^{\circ}\text{C}$ 时,一定量的石英被溶出。一方面,这可能是由于铜渣中的石英多为不定形结构,另一方面是反应强化剂在起作用,降低了反应温度。铁橄榄石的相关反应机理有待深入研究。从经济角度出发,应该在 140~260 $^{\circ}\text{C}$ 继续优化;从未来工业应用来看,140 $^{\circ}\text{C}$ 的工况条件易于实现。

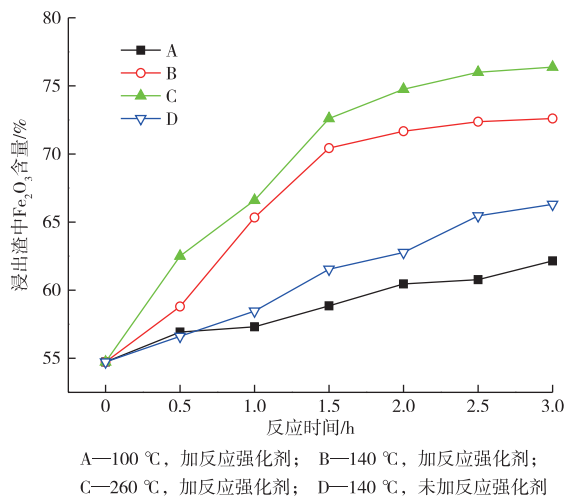


图 2 反应温度对浸出渣铁含量的影响

Fig. 2 Effects of reaction temperature on Fe content in the residue

3.2 碱液浓度、时间的影响

在反应温度为 140 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,考察碱液浓度对溶出产物铁含量的影响。从图 3 可以看出,碱液浓度越高、反应时间越长,硅的反应率越高,溶出渣中的铁含量随之提高。当碱液中 Na_2O 浓度为 200 g/L 时,反应 2 h,溶出渣的 Fe_2O_3 含量达到 71.54%,硅的溶出率达到了 76.22%。反应时间延长可以使反应效率有所提高。而且使用较高浓度的

碱液则在提高反应效率的同时大大提高反应速率。王大卫等研究认为,在浓度为 80% 的碱液中,石英和橄榄石可以迅速与 NaOH 反应^[19]。

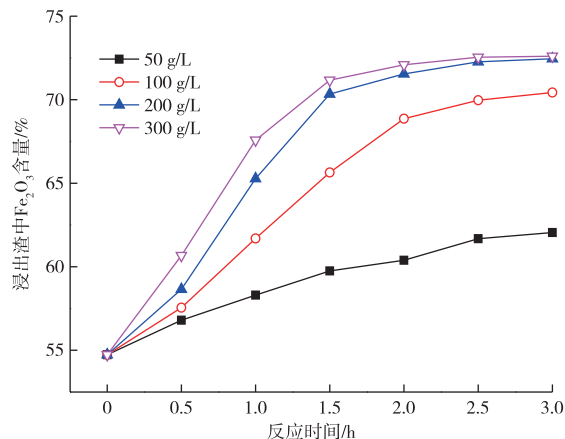


图 3 碱液浓度和时间对溶出渣铁含量的影响

Fig. 3 Effects of NaOH concentration and reaction time on Fe content in the residue

3.3 溶出产物分析

在 Na_2O 浓度为 200 g/L 时,140 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 2 h,对溶出前后尾渣进行物相分析,结果见图 4。图 4 表明,铜渣选矿渣 XRD 谱背景值高,在 $5^{\circ}\sim 20^{\circ}$ 出现因非晶态硅酸盐物质引起的隆起,主要成分为铁橄榄石、磁铁矿、石英以及非晶态硅酸盐物质^[20]。经过溶出后,溶出渣的结晶率有所提高,主要是原料中的非晶态石英和铁橄榄石等物质与 NaOH 反应导致的。溶出渣的主要成分为磁铁矿,并含有少量未反应的石英以及氢氧化铁、氢氧化亚铁。其中的氢氧化铁可能是溶出、过滤等操作过程中氧化产生的。

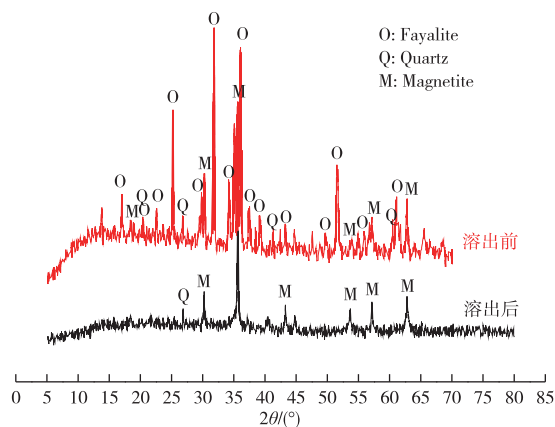


图 4 铜渣选矿渣溶出前后 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the residue from cooper slag beneficiation before and after leaching

4 结论与建议

1)在一定的温度和压力条件下,铜渣选矿渣中的铁橄榄石、石英等可以与 NaOH 溶液发生反应。反应强化剂的加入对溶出反应有促进作用。

2)通过湿法工艺处理铜渣选矿渣,获得高品位的铁精矿和硅酸钠溶液,硅酸钠溶液可以进一步生产白炭黑等多种硅化工产品,形成了具有工业化前景的铜渣选矿渣以及类似组成的冶金渣综合利用新技术。

3)溶出反应的机理还有待深入研究,工艺条件以及溶出液的综合利用工艺还有待优化提高。

参考文献

- [1] AYDM R, AHMET G, YAVUZ A. Minimization of copper losses to slag in matte smelting by colemanite addition[J]. Solid State Sciences, 2012, 14 (11/12): 1702-1704.
- [2] 高恩霞,王宁,蒋曼,等. 铜渣与高炉灰共还原—磁选回收铁试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(2): 27-33.
GAO E X, WANG N, JIANG M, et al. Recovery of iron from copper slag and blast furnace ash by co-reduction and magnetic separation [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(2): 27-33.
- [3] 李帅,康泽双. 铜渣-生物质复合球团微波还原回收铁试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(10): 20-25.
LI S, KANG Z S. Experimental study on microwave reduction recovery of iron from copper slag-biomass composite pellets [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(10): 20-25.
- [4] 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.
HAN W, QIN Q W. Recovery of copper and iron from copper slag[J]. Mining and Metallurgy, 2009, 18(2): 9-12.
- [5] LI C R, HONG X, ZHENG S B, et al. Distribution behavior of copper and tin between FeO-rich slag and iron solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(1): 194-197.
- [6] 王玉芳,王树清,胡建新. 用铁橄榄石矿渣生产磁铁矿的方法: 201210198186. 7[P]. 2012-06-15.
WANG Y F, WANG S Q, HU J X. The method to produce magnetite with fayalite: 201210198186. 7[P]. 2012-06-15.
- [7] 王慈公. 改性铜渣中铁组分的磁选分离[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
WANG C G. Magnetically separation of iron from modified copper slag [D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.
- [8] 杨涛. 铜渣焙烧改性的试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
YANG T. Experiment research on roasting modification of copper slag [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011.
- [9] 廖曾丽,唐谱,张波,等. 铜渣在中低温下氧化改性的试验研究[J]. 中国有色金属, 2012(2): 74-75.
LIAO Z L, TANG P, ZHANG B, et al. Experimental research on oxidization modification of copper slag at lower temperature[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012(2): 74-75.
- [10] 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, 41(11): 141-144.
WANG H Y, LI K Q, NI W, et al. Experimental research of deep reduction and magnetic separation process of a high-iron copper slag[J]. Metal Mine, 2012, 41(11): 141-144.
- [11] 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.
LI L, HU J H, WANG H. Study on smelting reduction ironmaking of copper slag[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(1): 65-71.
- [12] 王武名,鲁安怀,王长秋,等. 金川铜镍尾矿酸浸出过程的热力学分析[J]. 有色金属, 2007, 59(4): 102-107.
WANG W M, LU A H, WANG C Q, et al. Thermodynamic analysis on diluted acid leaching process of tailings from copper-nickel mine [J]. Nonferrous Metals, 2007, 59(4): 102-107.
- [13] MU W N, ZHAI Y C. Desiliconization kinetics of nickeliferous laterite ores in molten sodium hydroxide system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(2): 330-335.
- [14] 徐敏,许茜,刘日强,等. 熔融 NaOH 分解橄榄石型硅酸盐的反应机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(4): 1248-1254.
XU M, XU Q, LIU R Q, et al. Reaction mechanisms of decomposition of magnesium nickel silicate by alkali fusion using NaOH [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(4): 1248-1254.
- [15] HIDETSUGU M. Extraction of silicon dioxide from waste colored glasses by alkali fusion using sodium hydroxide[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2003, 111(1294): 376-381.
- [16] 李旺兴. 氧化铝生产理论与工艺[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2011.

- [3] 田晓利,李志勋,冯润棠,等.西藏微晶质菱镁矿的产品开发及其应用领域[C]//中国金属学会耐火材料分会.2019全国耐火原料学术交流会论文集.天津,2019:7.
TIAN X L, LI Z X, FENG R T, et al. Product development and application fields of microcrystalline magnesite in Tibet[C]//Refractory Branch of China Metal Society. Proceedings of 2019 National Refractory Materials Academic Exchange. Tianjing, 2019:7.
- [4] 汪衢,白丽梅,马玉新,等.菱镁矿煅烧制备氧化镁及其活性检测的研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2022(1):36-44.
WANG Q, BAI L M, MA Y X, et al. Research progress on preparation of magnesia by calcination of magnesite and its activity detection [J]. Nonferrous Metal (Extractive Metallurgy), 2022(1):36-44.
- [5] 彭强,郭玉香,曲殿利.菱镁矿热分解的动力学研究[J].硅酸盐通报,2017,36(6):1886-1890.
PENG Q, GUO Y X, QU D L. Kinetic study on thermal decomposition of magnesite [J]. Silicate Bulletin, 2017, 36(6):1886-1890.
- [6] 吴丹,王玉琪,骆碧君,等.氢氧化镁制备工艺及研究进展[J].盐科学与化工,2019,48(7):3-6.
WU D, WANG Y Q, LUO B J, et al. Preparation process and research progress of magnesium hydroxide[J]. Salt Science and Chemical Industry, 2019, 48(7):3-6.
- [7] 韩丰,王朝乾.卤水法超细氢氧化镁生产工艺研究[J].盐科学与化工,2017,46(8):14-17.
HAN F, WANG C Q. Study on the production process of ultra-fine magnesium hydroxide by brine method[J]. Salt Science and Chemical Industry, 2017, 46(8):14-17.
- [8] 罗伟华,周振君,刘超,等.无机非金属材料的研究进展与展望[J].中国陶瓷,2013(7):6-9.
LUO W H, ZHOU Z J, LIU C, et al. Research progress and prospect of inorganic nonmetal dental restorative biomaterials[J]. Chinese Ceramics, 2013(7):6-9.
- [9] 刘欣伟,冯雅丽,李浩然,等.菱镁矿制备轻烧氧化镁及其水化动力学研究[J].中南大学学报(自然科学版),2011,42(12):3912-3917.
LIU X W, FENG Y L, LI H R, et al. Preparation of light burned magnesia from magnesite and its hydration kinetics [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(12):3912-3917.
- [10] LV J P, QIU L Z, QU B J. Controlled growth of three morphological structures of magnesium hydroxide nanoparticles by wet precipitation method[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 267(3/4):676-684.
- [11] 白晶.由低品位菱镁矿制备高纯氢氧化镁的工艺研究[D].沈阳:东北大学,2008.
BAI J. Preparation of high purity magnesium hydroxide from low grade magnesite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.

(上接第23页)

- LI W X. Theory and technology of alumina production[M]. Changsha: Central South University Press, 2011.
- [17] 冯诗庆,黄小敏.水玻璃生产新工艺研究[J].非金属矿,1994,17(3):41-42.
FENG S Q, HUANG X M. Research on the new production process of sodium silicate[J]. Non-metallic Mines, 1994, 17(3):41-42.
- [18] STACKHOUSE S, STIXRUDE L, KARKI B. Determination of the high-pressure properties of fayalite from first-principles calculations[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 289(3/4):449-456.
- [19] 李兰辉,陈东辉,白瑞国,等.含钒尾渣 NaOH 亚熔盐浸出提钒[J].过程工程学报,2011,11(5):747-754.
LI L H, CHEN D H, BAI R G, et al. Leaching of vanadium from vanadium-containing residue by NaOH sub-molten salt[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(5):747-754.
- [20] DENG T, LING Y C. Chemical and mineralogical characterizations of a copper converter slag[J]. Rare Metals, 2002, 21(3):175-181.