

铜冶炼熔渣中铁组分的迁移与析出行为

曹洪杨¹, 付念新¹, 张力¹, 夏凤申², 隋智通¹, 冯乃祥¹

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 葫芦岛有色金属集团公司, 辽宁 葫芦岛 125003)

摘要: 采用高温氧化改性方法, 以某铜冶炼厂铜冶炼熔渣为原料, 研究了渣中铁组分的迁移与析出行为. 考察了氧化时间、氧气流量与温度对铁组分迁移与析出行为的影响, 分析了改性前后渣中物相组成及形貌, 测定了磁铁矿相的晶体大小和体积分数. 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, 优化条件为温度 1653 K、氧气流量 7 L/min、氧化时间 6 min, 在此条件下, 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 54%(ω)的铁精矿, 回收率为 90% 左右.

关键词: 铜渣; 铁; 氧化; 磁铁矿; 富集

中图分类号: TF811; TF534.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2009)02-0284-05

1 前言

我国铜冶炼工业排放的铜渣中含铁量在 40%(ω)以上^[1]. 研究利用渣中铁资源的技术与理论^[2-9], 既有理论价值也有经济效益.

目前, 对铜渣的研究主要以原始渣样为原料. 铜渣相组成复杂, 嵌布粒度细小, 渣中大部分(约 70%)铁赋存在铁橄榄石($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$)相, 少量在磁铁矿(Fe_3O_4)相, 铜、铁等有价值组分通过浮选及磁选综合回收. 王珩^[10]以某铜冶炼厂转炉渣为对象选别回收铜、铁, 提出了浮选中矿与磁性矿合并再磨再选的工艺流程, 获得了铜精矿品位 19.82%、回收率 85.48% 的选铜指标, 同时综合回收了渣中的磁性氧化铁, 但大部分存在于铁橄榄石相的

铁组分没有得到回收. 铜渣利用存在的问题主要在于铜铁的综合回收率及品位不高, 特别是铁的回收效果不显著^[10-13]. 目前, 铜冶炼渣中铁的利用率不足 1%, 选出的铁精矿品位低于 50%, 不适宜作炼铁原料.

本工作基于炉渣中有价组分选择性析出理论^[2,3], 通过调控氧化时间、气氛和温度等参数对铜渣进行高温改性处理, 研究了其对渣中铁富集与析出行为的影响, 为铜渣中铁的资源化利用提供科学依据.

2 实验

2.1 材料

使用国内某铜冶炼厂的铜渣为原料, 成分见表 1.

表 1 铜渣中主要矿物相组成

Table 1 Mineral composition of copper smelting slag

Component	Copper matte	Magnetite	Copper	Hematite	Iron	Fayalite	Silicate	Feldspar	Others
Content (% , ω)	5.2	26.8	0.9	2.5	0.5	47.3	11.7	2.5	2.6

2.2 设备与仪器

实验在立式 MoSi_2 高温炉中进行, 采用 Shimaden SR-53 可编程程序控温仪(日本导电公司)和 R 型热电偶控温, 用铂坩埚, 内装约 400 g 试样, 液面高度约 10 cm.

2.3 实验方法

将渣样球磨至 $<74 \mu\text{m}$, 混匀后烘干(180 $^\circ\text{C}$ 保温 3 h), 置于高温炉内熔化, 控制温度、氧气流量和时间, 观测熔渣. 将自然冷却到室温的改性渣取样分析.

2.4 检测方法

将凝渣样制成光片, 采用矿相显微镜并配合 Quantimet 520 图像分析仪测定渣中各矿物相的体积分

数(每个样随机测定 15 个视域, 取平均值), 用 SEM、背散射、能谱(EDS)及 X 射线衍射分析渣中矿物相组成及分布, 用图形处理软件 Photoshop 对 SEM 图像作定量分析; 测定磁铁矿相的晶体尺寸^[14], 用重铬酸钾容量法测定渣中全铁(TFe)含量, 所用试剂均为分析纯.

3 结果与分析

3.1 渣中矿物相变化

图 1 为原渣的 SEM 图像, 其中呈现不同衬度的 4 个相区为白亮色的 Sp1 区、长条形的灰色 Sp2 区、灰白色的 Sp3 区和黑色的基体 Sp4 区. 各相区的能谱分析结

收稿日期: 2008-10-08, 修回日期: 2009-02-04

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(编号: 50234040)

作者简介: 曹洪杨(1980-), 男, 辽宁省辽阳市人, 博士研究生, 有色金属冶金专业, Tel: 13998184100, E-mail: caohongyang2004@163.com; 冯乃祥, 通讯联系人, E-mail: fengnx@smm.neu.edu.cn.

果见表 2. 由能谱分析、X 射线衍射结果(图 2)可知, 物相 Sp1 为冰铜相(Cu₂S 和 FeS), Sp2 为铁橄榄石相, Sp3 为磁铁矿相, Sp4 为含铁硅酸盐相. 渣中含铁物相为铁

橄榄石相、磁铁矿相与硅酸盐相, 其中铁橄榄石相平均体积分数约 40%, 磁铁矿相的平均体积分数约 20%, 平均晶体尺寸为 20 μm.

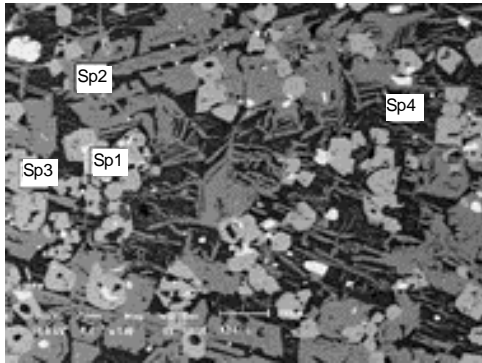


图 1 原渣的 SEM 图像
Fig.1 SEM image of raw slag

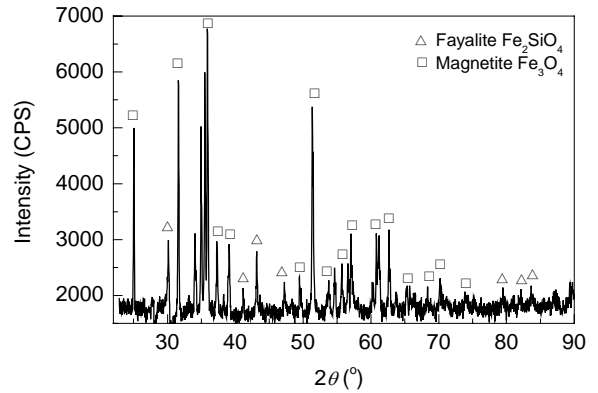


图 2 原渣的 X 射线衍射图谱
Fig.2 XRD pattern of raw slag

表 2 原渣中不同物相区域中元素组成

Table 2 Compositions of phases in raw slag analyzed by EDS (% , ω)

Region	O	Fe	Mg	Si	Cu	S	Ca	Al
Sp1		14.805			52.780	32.415		
Sp2	38.054	51.045	1.861	17.040				
Sp3	25.503	69.945						4.552
Sp4	44.778	8.556		29.326			8.674	8.666

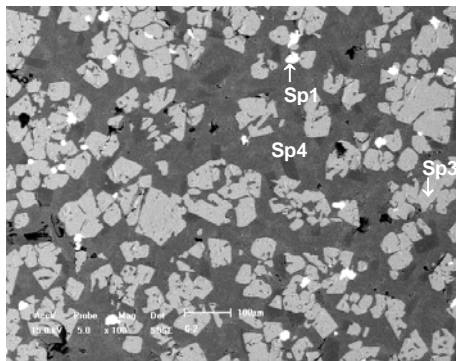


图 3 改性渣的 SEM 图像
Fig.3 SEM image of modified slag

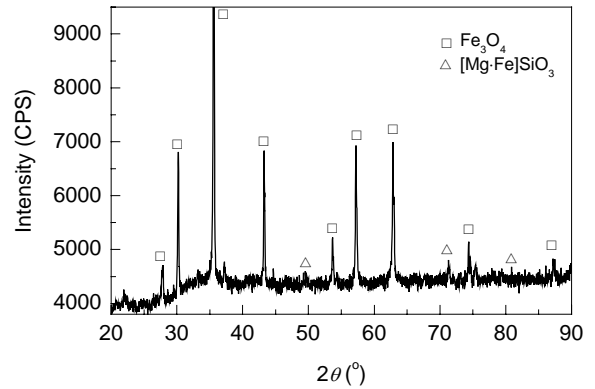


图 4 改性渣的 XRD 谱
Fig.4 XRD pattern of modified slag

表 3 改性渣中不同物相区域中元素组成

Table 3 Compositions of phases in modified slag analyzed by EDS (% , ω)

Region	O	Fe	Mg	Si	Cu	S	Ca	Al
Sp1	22.445	3.691	7.086	6.548	35.818	22.748		1.664
Sp3	51.742	42.860	2.385					3.013
Sp4	42.824	3.888	19.676	25.894			10.273	7.718

图 3 为 1653 K、氧气流量 2 L/min、氧化时间 4 min 时改性渣的 SEM 图像. 图中呈现 3 种不同衬度的相区域为白亮色的 Sp1 区, 灰白色的 Sp3 区和黑色的基体 Sp4, 各相区的能谱分析结果见表 3. 由能谱分析、X 射线衍射分析(图 4)可知, 物相物相 Sp1 为冰铜(Cu₂S 和 FeS), Sp3 为磁铁矿相(Fe₃O₄), 平均晶体尺寸大于 40 μm, 物相 Sp4 为镁铁橄榄石相([Mg,Fe]SiO₃). 与原渣比

较, 改性渣中铁橄榄石相消失, 磁铁矿相体积分数明显增加, 基体相为镁铁橄榄石相.

改性过程中熔渣发生下述化学反应:



随着反应不断向右推进, 渣中磁铁矿相达到饱和浓度

($a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=1$)时开始析出直至平衡, 残余的铁进入镁铁橄榄石相(Fe_3O_4 是一种离子晶体, 具有反尖晶石结构, 其中 Fe^{3+} 是 Fe^{2+} 的2倍, Fe_3O_4 中 $\text{O}^{2-}:\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=4:2:1$ ^[15]). 显然, 赋存在原渣中铁橄榄石相的铁经氧化后富集到磁铁矿相并析出长大.

3.2 氧化时间对磁铁矿相析出与长大的影响

在气体流量4 L/min、温度1653 K时不同氧化时间渣样的显微形貌见图5, 磁铁矿相的体积分数、晶体尺

寸如图6所示. 由图可见, 随着氧化时间的延长, 渣中磁铁矿相的析出量增加, 晶体尺寸也增大, 它是晶体生长和晶粒粗化(即大颗粒吞并小颗粒的Ostwald熟化效应)两者共同作用的结果^[16-18]. 在此温度时仍有少量铁熔解于熔渣中. 随氧化时间继续延长, 磁铁矿相不断析出, 熔渣粘度也随之增大, 阻碍传质使晶体尺寸增长减缓. 同时, 氧化过度还会使磁铁矿相转变为赤铁矿相, 弱化磁铁矿相的富集效果.

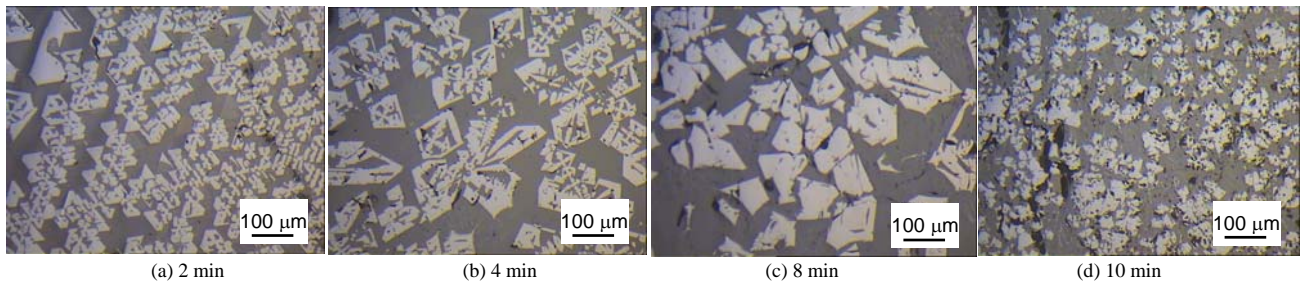


图5 1653 K时氧化时间对磁铁矿相析出的影响

Fig.5 Influence of oxidization time on precipitation of magnetite phase at 1653 K

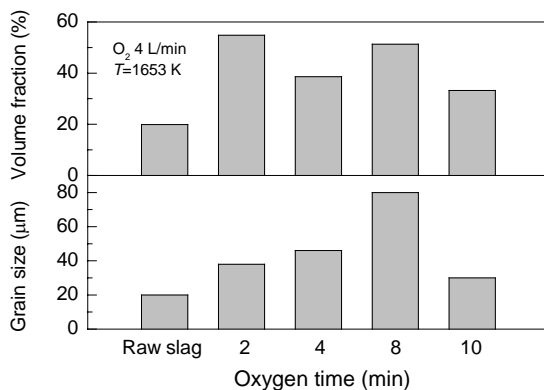


图6 不同氧化时间磁铁矿相的体积分数和晶体大小
Fig.6 Volume fraction and grain size of magnetite phase in different oxidization times

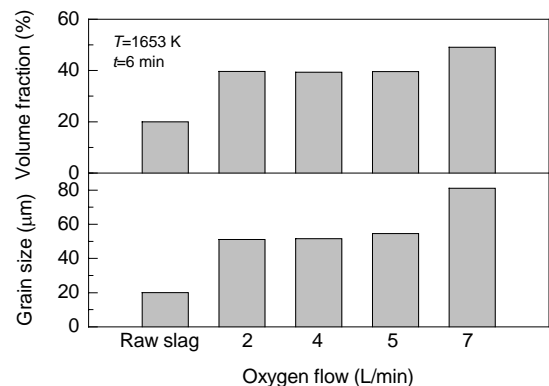


图7 不同氧气流量下磁铁矿相的体积分数和晶体大小
Fig.7 Volume fraction and grain size of magnetite phase at different oxygen flow rates

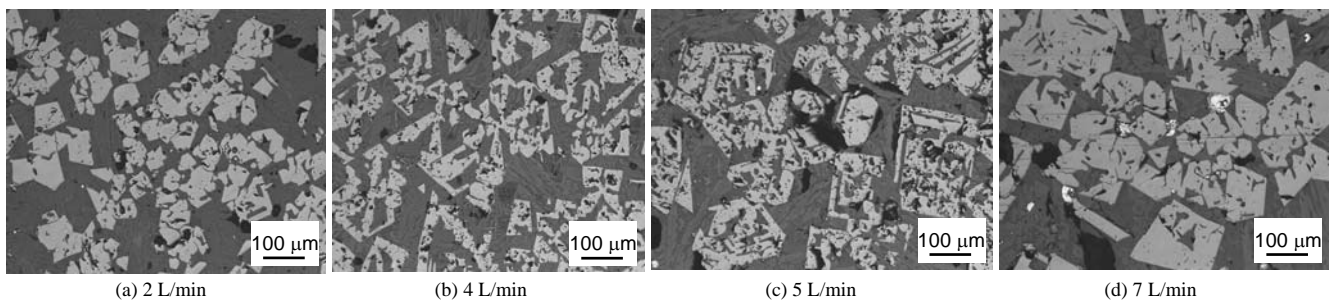


图8 1653 K氧化6 min时氧气流量对磁铁矿相析出的影响

Fig.8 Influence of oxygen flow rate on precipitation of magnetite phase at 1653 K for 6 min

3.3 氧体流量对磁铁矿相析出与长大的影响

温度1653 K、氧化时间6 min时不同氧气流量下磁铁矿相体积分数与晶体尺寸见图7, 显微形貌见图8. 由图可知, 随着氧气流量增加, 供氧强度增大, 渣-气反

应界面增加^[19,20], 搅拌强度增大, 改善传输条件, 加快反应速率及传质速度, 促进磁铁矿相析出, 使磁铁矿相体积分数与晶体尺寸不断增大. 当氧气流量为7 L/min时, 磁铁矿相的体积分数由原渣的20%提高到49%, 平

均晶体尺寸由 20 μm 增大到 80 μm。

3.4 温度对磁铁矿相析出与长大的影响

氧化时间 6 min、氧气流量 7 L/min 时温度对改性渣形貌的影响见图 9、磁铁矿相体积分数与晶体尺寸见

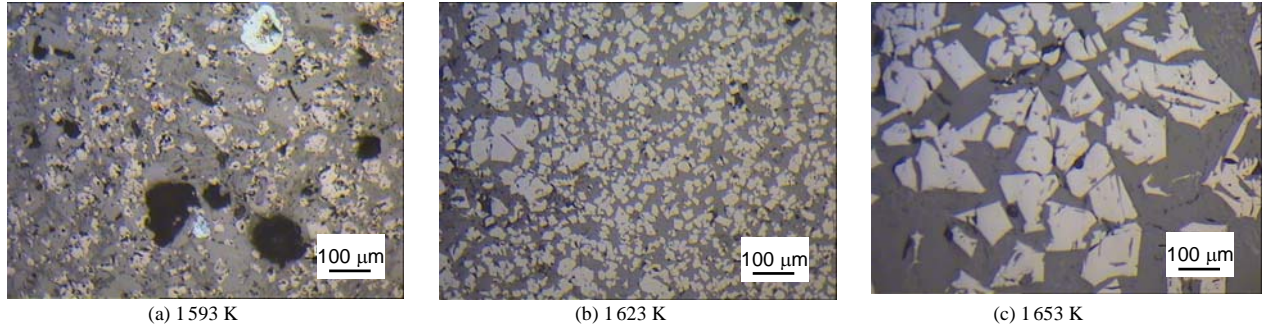


图 9 氧化时间 6 min、氧气流量 7 L/min 时氧化温度对磁铁矿相析出的影响
Fig.9 Influence of oxidized temperature on precipitation of magnetite phase at different oxidization temperatures under O₂ flow rate 7 L/min for 6 min

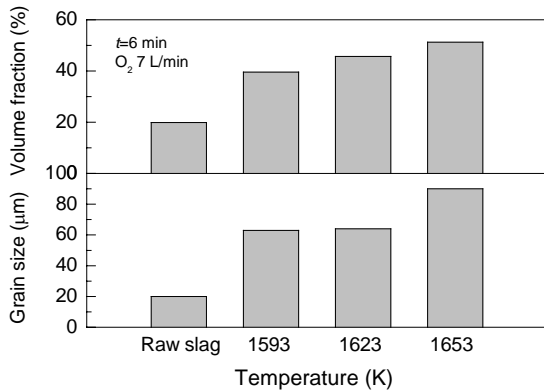


图 10 不同氧化温度下磁铁矿相的体积分数和晶体大小
Fig.10 Volume fraction and grain size of magnetite phase in different oxidization temperatures

熔渣中磁铁矿相晶体的形核与长大遵循经典相变理论^[21], 晶体成核速度

$$u_n = -dC/dt = k_n C^2, \quad (3)$$

式中 C 为熔体的过饱和浓度(mol/L), k_n 为与反应速度常数类似的常数, 根据 Arrhenius 公式有

$$k_n = A e^{-E/(RT)}, \quad (4)$$

式中, A 是指前因子, R 是普适气体常数[8.3145 J/(mol·K)], T 是绝对温度(K), E 是 1 mol 溶质形成二聚体过程的自由能(J). 则

$$u_n = A e^{-E/(RT)} C^2. \quad (5)$$

晶体生长速度

$$u_g = A e^{-E/(RT)} C_s, \quad (6)$$

式中, C_s 为模型中大球的浓度(mol/L).

由式(5)和(6)可知, 晶体成核和生长速度都与温度

图 10. 由图可知, 渣中磁铁矿相晶体的析出与生长有一定的规律, 氧化温度高有利于磁铁矿相晶体尺寸增大, 数量增多. 当氧化温度在 1653 K 时渣中磁铁矿相晶体平均尺寸达到 80 μm 左右, 体积分数为 50%.

相关, 温度升高, 粘度降低, 不仅加快晶体成核速度, 也有利于磁铁矿相的长大与粗化.

3.5 磁选分离效果

氧气流量 7 L/min、温度 1653 K 氧化 6 min 的改性渣样经分级后进行磁选分离实验, 结果表明, 在磨矿粒度 45.8 μm、激磁电流强度 2.5 A 的条件下, 可得到品位 54%(ω)的铁精矿, 回收率 90%左右.

4 结论

采用高温氧化改性方法, 以某铜冶炼厂铜冶炼熔渣为原料, 研究了渣中铁组分的迁移与析出行为. 通过考察时间、氧气流量与温度对铁组分迁移与析出行为的影响, 得到如下结论:

- (1) 提高供氧强度促进渣中磁铁矿相析出与长大. 当氧气流量为 7 L/min 时, 磁铁矿相的体积分数可达 49%, 平均晶体尺寸约 80 μm.
- (2) 氧化时间延长有利于渣中磁铁矿相析出与长大. 但氧化时间过长减缓长大, 8 min 效果较好.
- (3) 温度提高有利于磁铁矿相的富集、析出与长大. 温度为 1653 K 时磁铁矿相的析出量与晶体尺寸最佳.
- (4) 较佳的实验条件为改性温度 1653 K、氧气流量 7 L/min, 氧化时间 6 min, 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%.
- (4) 优化条件下的改性渣样经磁选分离得到品位为 54%(ω)的铁精矿, 回收率 90%左右.

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] Sui Z T, Zhang L, Lou T P, et al. A Novel Technique to Recover

- Valuable Nonferrous Metal Components from Molten Slag [A]. Yazawa International Symposium [C]. 2003. 2-6.
- [3] Sui Z T, Zhang L, Lou T P, et al. Green Separation Technique of Valuable Metals from Metallurgical Slags [J]. *Metal Mine*, 2003, (Suppl.): 356-358.
- [4] 隋智通. 硼渣中硼组分选择性析出行为 [J]. *金属学报*, 1997, 33(9): 943-951.
- [5] 隋智通, 郭振中, 张力, 等. 含钛高炉渣中钛组分的绿色分离技术 [J]. *材料与冶金学报*, 2006, 5(2): 93-97.
- [6] 张力, 李光强, 娄太平, 等. 高钛渣中钛组分的选择性富集与长大 [J]. *金属学报*, 2002, 38(4): 400-402.
- [7] 董海刚. 从含钛高炉渣中回收钛的基础研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2006. 7-12.
- [8] 王玉玉. 含钛高炉渣吹炼过程及析出相的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2005. 2-3.
- [9] 易小祥, 李亚伟, 杨大兵. 含钛高炉渣选择性析出分离技术研究进展 [J]. *矿产保护与利用*, 2007, (6): 42-46.
- [10] 王衍. 炼铜转炉渣中铜铁的选矿研究 [J]. *有色矿山*, 2003, 32(4): 19-23.
- [11] 曹景宪, 王丙恩. 中国铁矿的开发与利用 [J]. *中国矿业*, 1994, 3(5): 17-22.
- [12] 高惠民, 余永富, 朱瀛波, 等. 大冶诺兰达炉渣结晶研究 [J]. *金属矿山*, 2005, (9): 63-65.
- [13] 黄明琪, 雷贵春. 贵溪冶炼厂转炉渣选矿生产 10 年综述 [J]. *江西有色金属*, 1998, 12(2): 17-20.
- [14] 浦红, 杨峥, 陈斌. 用计算机图形处理软件定量分析 SEM 图像 [J]. *物理测试*, 2004, (1): 30-32.
- [15] 李大堃, 袁玲君. 关于 Fe_3O_4 的结构和性质 [J]. *合肥教院学报*, 1999, 16(2): 30-31.
- [16] 李玉海. 含钛高炉渣中钙钛矿相选择性析出与长大 [D]. 长沙: 中南大学, 2000. 106-107.
- [17] 张多默, 肖松文, 刘志宏, 等. Ostwald 规则与湿法锑白晶型控制 [J]. *中南工业大学学报*, 2000, 31(2): 121-123.
- [18] 娄太平, 李玉海, 李辽沙, 等. 含钛高炉渣中钙钛矿相析出动力学研究 [J]. *硅酸盐学报*, 2000, 28(3): 255-258.
- [19] 梁英教. 物理化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996. 236-252.
- [20] 赵玉祥, 沈颐身. 现代冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 438-449.
- [21] 冯端, 师昌绪, 刘治国. 材料科学导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 541-586.

Migration and Precipitation Behavior of Fe Components in Copper Smelting Slag

CAO Hong-yang¹, FU Nian-xin¹, ZHANG Li¹, XIA Feng-shen², SUI Zhi-tong¹, FENG Nai-xiang¹

(1. School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China;

2. Huludao Nonferrous Corporation, Huludao, Liaoning 125003, China)

Abstract: The migration and precipitation of Fe components in the copper slag from a copper smelter were studied by a high temperature oxidation method. The effects of oxygen flow rate, time and temperature on the migration and precipitation were systematically examined. Phase composition and morphology of the modified slag were examined with XRD and SEM, and the grain size and volume fraction of magnetite phase measured. The results showed that the migration, enrichment, precipitation and growth of Fe components in the slag could be improved by prolonging oxidation time and increasing oxygen flow rate and temperature. The optimal conditions were obtained as modification temperature at 1653 K, oxygen flow rate 7 L/min and oxidation time 6 min, so the grain size could be increased from 20 to 80 μm , and the volume fraction from 20% to 50%, the iron concentrate of 54% (ω) Fe at 90% recovery rate could be obtained by magnetic separation process.

Key words: copper smelting slag; iron; oxidation; magnetite; enrichment