

铜渣中铁组分的选择性析出与分离

曹洪杨¹, 付念新¹, 王慈公¹, 张力¹, 夏风申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:通过改变铜冶炼熔渣的化学性质,使分散在渣中多种矿物相里的铁组分富集到磁铁矿相;然后促进磁铁矿相选择性地长大与粗化;最后通过磁选法分离出磁铁矿相。结果表明:改性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TFe的品位达到54%左右、回收率达到90%以上。

关键词:铜渣; 改性; 磁铁矿相; 磁选; 铁精矿

中图分类号:TF811; TF534.2 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2009)02-0008-04

我国作为世界主要铜生产国,每年仅铜冶炼渣就产出800多万吨。铜冶炼渣分为鼓风炉渣、闪速炉渣、电炉渣、转炉渣和反射炉渣,均为含有价金属化合物的复合矿冶金渣。渣中含有Fe、Cu、Zn、Pb、Co、Ni等多种有价金属和少量贵金属Au、Ag等,其中铁的含量远高于我国铁矿石可采品位(TFe > 27%)。目前,铜冶炼渣的铜利用率不超过12%,铜冶炼渣的铁利用率不足1%,大部分铜冶炼渣堆存在渣场,既占用土地又污染环境,也是资源的巨大浪费,它已成为阻碍铜冶炼企业持续发展的负面因素。

目前,国内外铜渣的利用主要是采用还原熔炼贫化法、选矿(浮选)法、湿法冶金以及真空处理等方法回收渣中铜^[1-6],附带回收锌、铅、金、银等,其次是利用渣硬度高的物理性质用它作除锈剂;国内也有利用渣做水泥添加料的,但是高效、清洁、同步回收铜渣中铜与铁的技术,国内外均未见报道。

本研究采用选冶结合的方式,利用熔渣的高温、高化学反应活性的有利条件,加入调渣剂改变熔渣的化学性质,使分散在渣中多种矿物相里的铁集中到富铁相—磁铁矿相,铜富集到富铜相—冰铜混合物中,并实现磁铁矿相与冰铜混合物的长大与粗化。通过磁选与重选分离,最终将渣分离为铁精矿、冰铜—铜混合物以及尾矿三种产物。该技术可以同时实现铜冶炼渣中的铜与铁等有价值组分的综合回收。

本文主要研究铜渣中铁组分的选择性析出与分离。

1 实验方法

采用某厂提供的熔炼炉渣,其主要矿物组成见表1。实验前,将渣样装入球磨机,混料48h后在烘箱烘干(180 $^{\circ}\text{C}$ 保温3h)。

表1 铜渣中主要矿物组成/%

铜矿	磁铁矿	金属铜	赤铁矿	金属铁	铁橄榄石	硅酸盐	长石
5.2	26.8	0.9	2.5	0.5	47.3	11.7	2.5

1.1 铜渣的高温改性处理

取400g样品放入坩埚中,加入调渣剂。由温控仪程序控制升温至1400 $^{\circ}\text{C}$,保温100min,然后以2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速度缓慢冷却到室温。研究改性条件下铜冶炼渣中铁组分的选择性富集、长大与粗化。

1.2 磁选分离铁

将经过富集与长大的改性铜渣破碎,用棒磨机细磨至粒度<74 μm 后,用标准筛分级为74 μm 、45.8 μm 和38 μm ,然后通过磁选管对改性渣进行选择分离实验。

实验时,称取分级后的物料溶于一定量的水中,分别在激磁电流强度为1.5A、2.0A、2.5A和3.0A下进行磁选,考察磨矿粒度、激磁电流强度以及添加

收稿日期:2008-09-26

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(50234040)

作者简介:曹洪杨(1980-),男,博士,研究方向为人造矿的选择性分离。

分散剂对磁选效果的影响。

1.3 改性及磁选分离后渣成分与形貌分析

(1) 凝渣样品经不同粒度氧化铝粉粗磨、细磨、氧化铬抛光和精抛,制得光片。

(2) 将制得的光片用矿相显微镜结合 Quantimet 520 图象分析仪测定矿物相体积分数。每个样随机测定 15 个视域,取统计平均值。对于重复实验的相同渣样,以测定结果的算术平均值作为最终结果。

(3) 将制得的光片利用 SEM、背散射分析、能谱分析以 X 射线衍射分析各矿物相组成、转变及矿相分布。

(4) 将磁选得到的铁精矿和尾矿进行化学分析,确定铁的含量。

2 结果与讨论

2.1 改性处理前后渣中物相的变化

图 1 为原渣的背散射图像。由能谱分析和 X-射线衍射分析可知,原渣中物相 Sp1 为冰铜相,物相 Sp2 为铁橄榄石相,物相 Sp3 为磁铁矿相,物相 Sp4 为硅酸盐相。主要含铁物相为铁橄榄石相、磁铁矿相与硅酸盐相。其中铁橄榄石相体积分数较大,磁铁矿相平均晶粒度为 $20\mu\text{m}$ 。上述各相能谱分析结果见表 2。

图 2 为改性渣的背散射图像。由能谱分析和 X-射线衍射分析可知,改性渣中物相 Sp1 为磁铁矿相,物相 Sp2 为镁橄榄石相,物相 Sp3 主要为冰铜相。渣中铁橄榄石相基本消失,主要含铁物相为磁铁矿相。磁铁矿相体积分数明显增加,平均晶粒度大于 $40\mu\text{m}$ 。上述各相能谱分析结果见表 3。

实验结果表明,高温改性有利于渣中的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。

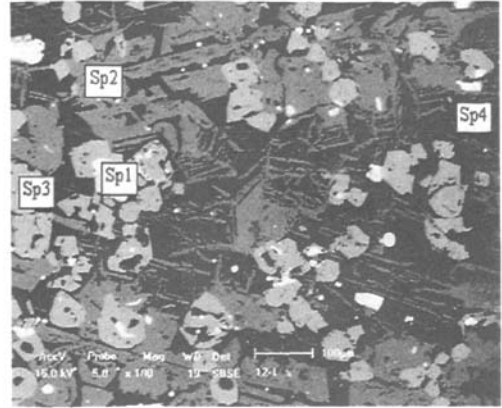


图 1 原渣的背散射图像

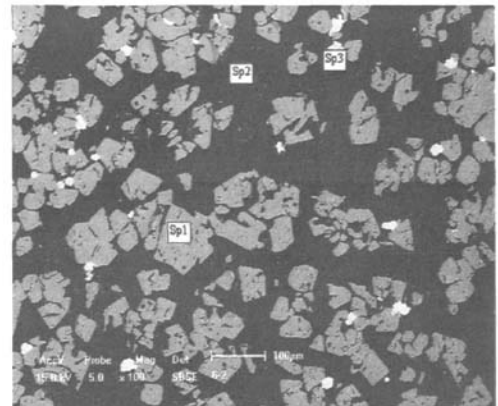


图 2 改性渣的背散射图像

表 2 原渣中不同物相区域中的元素组成/%

区域	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

表 3 改性渣中不同物相区域中的元素组成/%

区域	O	Fe	Mg	Si	Cu	S	Ca	Al
Sp1	51.742	42.860	2.385					3.013
Sp2	42.824	3.888	19.676	25.894			10.273	7.718
Sp3	22.445	3.691	7.086	6.548	35.818	22.748		1.664

2.2 各因素对磁选效果的影响

2.2.1 磨矿粒度对磁选效果的影响

图3为磨矿粒度对精矿的TFe品位及回收率的影响。由图3可见,在相同的磁场强度(2.5A磁感应电流)条件下,随着磨矿粒度的减小,磁选精矿中TFe品位增加,但粒度过细(超过45.8 μm),TFe品位却降低。磁选精矿中TFe回收率则随着磨矿粒度的减小而出现先升后降,说明粒度对磁选效果有很大的影响。其原因是改性渣中磁铁矿相的平均粒度为40 μm ,当磨矿粒度在40 μm 左右时,磁铁矿相的单体分离效果好,有利于磁铁矿相与改性渣中其他物相的分离。粒度太大时,磁铁矿相与渣中其他矿物相形成包裹,磁选时包裹在磁铁矿相外面的其他矿物相也同时选出,使得精矿的TFe品位及回收率降低;当磨矿粒度太细时,颗粒间越容易形成磁团聚现象,会使一部分脉石包裹在磁团或磁链中,从而造成对磁铁矿精矿的污染,降低精矿的品位。本实验中较佳的磨矿粒度为45.8 μm 。

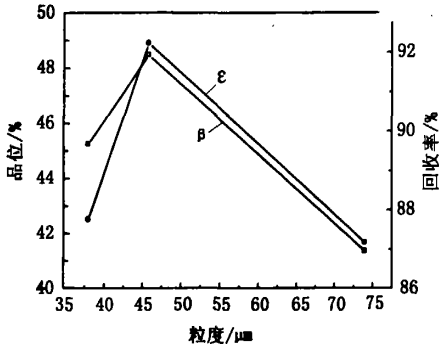


图3 精矿 TFe 品位、回收率与磨矿粒度的关系

2.2.2 电流强度对磁选效果的影响

图4为激磁电流强度对精矿的TFe品位及回收率的影响。由图4可见,磁选精矿中TFe品位随着磁场强度(激磁电流)的增加而增大,当磁场强度达到2.5A后,精矿品位降低。而TFe回收率随着激磁电流的增加而增加。其原因是渣中的磁铁矿相被基体相包裹,在激磁电流较低时,对被包裹的磁铁矿相的吸附性较弱;但当激磁电流强度太高时,使得渣中的弱磁性物质也被吸附,从而使精矿TFe回收率增加的同时会降低TFe的品位。该实验中较佳的激磁电流强度为2.5A。

2.2.3 分散剂对磁选效果的影响

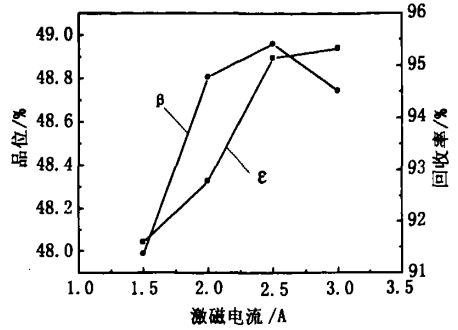


图4 精矿 TFe 品位、回收率与激磁电流的关系

磨矿粒度越细,颗粒间越容易形成磁团聚。磁团聚现象的存在,可减少金属流失,但同时也会使一部分脉石包裹在磁团或磁链中,从而造成对磁铁矿精矿的污染,降低精矿的品位。为此,在磁选时向给料中加入了分散剂油酸钠,其用量为0.001mL/g。实验结果表明,加入添加剂后,精矿中TFe品位可提高到53.9%。这说明分散剂的加入,有利于消除由于磨矿粒度太细所造成的磁团聚现象对精矿品位降低的影响。

3 结 论

1. 改性处理可使分散在铜冶炼渣中多种矿物相里的铁组分富集,并实现长大与粗化,为磁选分离提供必要条件。

2. 磨矿粒度太粗或过细,均会降低铁精矿的品位及回收率;电流强度太低或太高,也会使铁精矿的品位降低;分散剂的加入有利于提高铁精矿品位。

3. 实验结果表明:在添加油酸钠0.001mL/g条件下,磨矿粒度为45.8 μm 、激磁电流强度为2.5A时,磁选精矿中TFe的品位可达到54%左右、回收率可达到90%以上。

参考文献:

[1]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.
 [2]王玉香,赵通林. 瓦斯泥物料性质及选别方法的试验研究[J]. 鞍山钢铁学院学报,1995(3):16~21.
 [3]王珩. 炼铜转炉渣中铜铁的选矿研究[J]. 有色矿山, 2003,32(4):19~23.
 [4]孙培梅,魏岱金,李洪桂,等. 铜渣氯浸渣中有价元素分离富集工艺[J]. 中南大学学报,2005,36(1):38~43.

硫酸和硫酸氢铵混合分解翁福磷矿

高春杰, 李春, 邱礼有, 梁斌

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:对硫酸和硫酸氢铵混合分解贵州翁福磷矿进行了研究。结果表明,加料方式与速度、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CaO}$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 比值以及初始硫酸根浓度等对磷矿的酸解有显著的影响。其优化工艺条件为:硫酸与磷矿并流加入,加料时间 50min, $\text{SO}_4^{2-}/\text{CaO} = 1.3$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{HSO}_4 = 4/4.8$, 反应温度 70°C 。在此条件下,磷矿的分解率约为 94%。与纯硫酸分解磷矿相比,本方法可节约硫酸约 50%。另外,本研究发现 NH_4^+ 的引入可以使硫酸钙形成均匀的针状晶体,从而改善酸解浆料的过滤性能。

关键词:硫酸氢铵; 硫酸; 分解; 磷矿

中图分类号:TQ126.3 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2009)02-0011-05

1 引言

众所周知,全球硫酸产量的 2/3 以上用于磷肥的生产中。目前每生产 1t 磷酸(以 P_2O_5 计)耗 98% 硫酸约 2.8t,同时副产 4~6t 磷石膏^[1-2]。大量排出的磷石膏不仅占用了土地、污染了环境,而且也造成了硫资源的严重浪费。因此,如何实现硫资源的可持续和循环利用是我们当前必须解决的重大

课题。

目前,工业生产中大多采用硫酸和磷酸的混酸分解磷矿^[3-4],而罗洪波等则尝试了用硫酸脲分解磷矿^[5-7],也有研究者提出了将氨与二氧化碳或碳酸铵与磷石膏反应制备硫酸铵,再将硫酸铵热解为硫酸氢铵,后者用于分解磷矿,这样硫资源可以循环利用^[8]。但是,江礼科等^[9]的研究表明,硫酸氢铵直接分解磷矿并不彻底,分解率仅为 70% 左右。因

[5]徐家振,金哲男,焦万丽. 生物法贫化铜熔炼炉渣[J]. 金属矿山,2001,17(1):28~30.

报,1995,20(2):107~110.

[6]杜清枝. 炉渣真空贫化的物理化学[J]. 昆明工学院学

[7]隋智通,张培新. 硼渣中硼组分选择性析出行为[J]. 金属学报,1997,33(9):943~951.

Selective Precipitation and Separation of Fe Components from Copper Smelting Slags

CAO Hong-yang¹, FU Nian-xin¹, WANG Ci-gong¹, ZHANG Li¹,
XIA Feng-shen², SUI Zhi-tong¹, FENG Nai-xiang¹

(1. Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China;

2. Huludao Nonferrous Metal(Group)Co., Huludao, Liaoning, China)

Abstract: By modification of Molten copper smelting slag, the dispersed Fe components in various mineral phases were selectively enriched into the magnetite phase, and the magnetite phase could be selectively precipitated and grew. Thus, the magnetic phase can be separated by the magnetic separation method. It was found that the average grain size of magnetite phase in modified slags changed from 20 to 40 μm , the grade can reach 54% and the recovery rate can reach about 90% in concentrate produced by magnetic separation.

Key words: Copper smelting slag; Modification; Magnetite phase; Magnetic separation; Iron concentrate

收稿日期:2008-10-21

作者简介:高春杰(1983-),男,硕士研究生,研究方向为化工新技术新工艺的开发。