

铜冶炼渣的资源化利用研究

于木炎

(易门铜业有限公司 云南玉溪 651100)

摘要: 本文介绍了铜冶炼渣的资源现状, 分析了其化学组成和矿物学性质, 从化学利用和物理利用两方面阐述了铜冶炼渣的资源化利用方法和途径, 根据当前铜冶炼渣的资源化现状, 对其利用前景和利用中存在的问题进行了分析。

关键词: 铜渣; 富氧底吹; 有价金属; 资源化利用

引言

据了解, 我国现有铜资源总量为 7156.9 万吨, 其中已开采 4100 万吨, 剩余未开采的矿石中, 有的还处于非开采状态, 而由于我国资源储量较大, 所以对铜冶炼渣也就有着巨大需求。随着炼铜业的迅速发展, 铜资源日益匮乏, 仅有 0.2%~0.3% 的铜已被开发。相比之下, 铜渣中含铜量超过 0.5% 的高炉渣没有得到充分的利用^[1]。铜渣中含有丰富的 Cu, Fe, Zn, Pb, Co, Ni 等, 以及少量的 Au, Ag 等贵金属, 其含量远远超过我国铁矿的平均工业品位 29.1%。因此, 如何对铜渣中有价成分进行高效回收, 使其资源化成为目前铜冶金行业可持续发展的一条重要途径。

1. 铜渣的资源现状

近几年来, 世界范围内的铜冶炼量不断增加, 从 1998 年的 1394 万吨到 2010 年的 1925 万吨, 增长了 38.09%。中国的铜矿产量由 2005 年的 260 万吨快速增长到 2010 年的 457 万吨, 已经跃居全球首位。

目前, 全球铜产量的 80% 为火法, 而火法的产量大约占全球总产量 20%, 但由于我国对火法资源利用率不高, 所以导致国内铜冶炼渣中含有大量含铅、锌等重金属元素。铜渣主要来源于火法炼渣, 按产生渣的装置可分为反射渣、转渣渣和电炉渣; 按流程划分, 可分为冶炼渣, 吹炼渣等; 按照渣的冷却形式, 可以将其划分为水

淬、自然冷却和保温冷却三种。火法冶炼 1 吨铜会产生 2~3 吨炉渣, 2008 年中国铜产量为 378 万吨, 预计可产生铜渣 756~1134 万吨, 其中铁 400~500 万吨, 铜约 10000 吨^[2]。目前, 全国累计铜废渣达 2500 多万吨, 其中绝大多数堆放在渣上, 不仅占用了大量的土地, 而且对环境造成了严重的污染, 造成了极大的资源浪费。单是云南的一个铜矿厂的渣池, 就有近七百万吨的堆存量。因此, 对其进行有效的处理, 对其进行有效的处理, 是目前我国铜冶的一项重要的环保工作。

2. 铜渣的性质

铜渣的代表性成分为: 铁 30%~40%、SiO₂ 35%~40%、Al₂O₃ 3~10%、氧化钙 10%、铜 0.5%~2.1%。各种冶炼方式产生的炉渣成分各不相同, 各种冶炼方式产生的炉渣成分列于表 1。

其主要组成为铁橄榄石, 铁橄榄石中含有大量的杂质, 主要是含少量单质金属, 而这些杂质对铜渣有影响。在铁橄榄石的化学成分里包括了 Fe、Al₂O₃ 原子及少量单不饱和化合物(如 Si-P)等; 其中 C 含量最高的是 Cu 和 CaO 元素; 其次还有 Fe₃O₄、SiO₂ 以及 S 两种物质。黄铜矿中含有大量含银铁矿物, 而这些矿石是一种难熔型铜质矿种, 具有较高的含铜量。在铁橄榄石中含有大量单不饱和化合物, 这些成分对铜渣有影响^[3]。

表 1 典型熔炼炉渣的化学成分 %

熔炼方法	Cu	Fe	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	S	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
密闭鼓风炉熔炼	0.42	29.0	-	38	-	7.5	11	0.74
奥托昆普闪速熔炼 (炉不贫化)	1.5	44.4	11.8	26.6	1.6	-	-	-
奥托昆普闪速熔炼 (电炉贫化)	0.78	44.06	-	29.7	1.4	7.8	0.6	-
Inco 闪速炉熔炼	0.9	44.0	10.8	33	1.1	4.72	1.73	1.61
诺兰达熔炼	2.6	40	15	25.1	1.7	5.0	1.5	1.5
瓦纽柯夫熔炼	0.5	40	5	34	-	4.2	2.6	1.4
白银法熔炼	0.45	35	3.15	35	0.7	3.3	8	1.4
特尼恩特转炉熔炼	4.6	43	20	26.5	0.8	-	-	-
奥斯麦特熔炼	0.65	34	7.5	31	2.8	7.5	5.0	-
三菱法熔炼	0.6	38.2	-	32.2	0.6	2.9	5.9	-
云铜冶炼厂艾萨熔炼 (电炉贫化)	0.737	41.28	8.25	29.05	0.001	3.86	3.74	1.15

3.铜渣的资源化利用

3.1.化学利用

3.1.1.提取有价金属

(1) 火法

火法是将高温高压的金属溶解在一定条件下,加热熔化,使之成为易浸溶或难熔型氧化物和高熔点合金等。由于这种方法具有较低的能耗、较少污染以及比较容易得到优质产品。但同时因为热值不高也导致了其生产成本比含价金属大很多。

在此方法下,铜渣中的铜含量可以降低到原处理前的 50%。陈海清等通过对“还原-硫化-搅拌-升温”的火法贫化铜渣贫化新技术进行了研究,在优化贫化炉结构的基础上,将贫化炉内温度提高到 1300℃,并添加适量黄铁矿、碎煤,通过吹风、搅拌、净化等方法,将铜渣中的铜含量从 1.277%降低到 0.466%。渣斗工艺是利用炉渣的潜热,使铜珠沉降并粗化,智利的铜冶炼厂已将回流至冶炼炉的炉渣中的铜含量减少了 0.5%。RGReddv 等对高炉冶炼过程中的铜炉渣进行了二次还原,并在 900℃下添加固态炭,以最大限度地抑制 Fe₃O₄ 的还原,从而达到一步还原的目的。在 1300℃下,将两种溶液进行二次还原,得到的金属铜回收率大于 85%。

(2) 湿法

湿法冶炼铜渣湿法工艺可实现有价金属的高效回收,其工艺能耗低、环保效果好,适用于低品位铜废渣的资源化利用。湿法处理有两种方法,即直接浸出法和间接法。

张忠益等对湿法炼锌过程中产生的铜渣进行了硫酸浸出实验,考察了液固比、浸出时间、酸度及压力等因素对铜渣浸出与富集率的影响。在此条件下,铜渣中的铜浸出率可达到 98.10%,而铜浸取液经精处理后,可得富铜渣的品位在 70%以上。ANBan-Za 等采用“氧化-浸出-抽提”工艺,在常压条件下以硫酸为原料,对铜渣中的有价金属进行了回收^[4]。在此基础上,采用双氧水氧化浸出铜废渣,采用萃取剂分步提取,获得有价金属,铜、钴、锌的回收率为 80%,钴的回收率为 90%,锌的回收率为 90%。蒋镜宇等对铜冶炼炉渣进行了氨-氨法浸出,将铜、锌浸出后,再用氨-氨法浸出,铜、锌的浸出率达到 85%,再加入适当的碱,初步实现了铜、锌的分离。Ayse 等对铜转炉炉渣进行了氯浸取试验,发现氯气对铜的溶出有促进作用,优化工艺条件下铜浸出率为 98.5%,铁浸出率为 8.97%,锌浸出率为 25.17%。

EwaRudnik 等人将钢渣还原后,得到的 Cu-Co-Fe-Pb 合金,在氯化铵/氨水溶液中电解,发现大部分铜、钴都进入了液相,再由阴极析出,铜钴回收率达 99.9%92%,铁以沉淀的形式存在于残渣中。

(3) 选矿法

选矿法是指通过对矿石中的化学元素进行分离,然后将其作为有用金属,从而获得所需要组分。在冶炼过程中会产生大量粉尘和废气、废渣等污染物;而且这些有害物质会破坏环境造成难以修复的后果。因此利用选矿法可以有效地控制了含铁锰矿石中含有重金属离子及有毒气体(如硫化物、铅污染)含量过高而无法被回收再去精制铜或氧化锌,使其得到资源化处理。

日本日立公司最先采用磁分离技术从转炉炉渣中提取铁。贵溪冶金厂采用转炉渣为原料,对其进行分离,并对其所含的金属铜进行了回收,渣尾矿的各项指标均达到了铁精矿的标准,只有二氧化硅的含量超出了标准。

结果表明,采用磁选法可以获得高质量的铁精矿,其中中铁以橄榄石为主,并以铁氧化物为主。在铁磁性矿物中,钴和镍的含量较高,而铜则处于非磁性阶段,所以,可以采用高质量的研磨和晶化的炉渣来进行预富化。

3.1.2.用作催化材料

针对铜渣富含铁、铜、锌、钴、镍等有价值元素,矿物相以铁橄榄石为主的特点,赵鲁梅等利用热加工后的铜废渣作为催化剂,对生物质进行催化裂解实验。结果表明,加入铜渣催化剂后,生物质热解活化能显著下降,且随着焙烧温度的增加,其活性逐渐增加。本项目的研究成果将为实现含铜熔渣中有价金属元素的定向迁移、沉淀与富集、实现人造铜矿化奠定理论基础。

3.2.物理利用

3.2.1.制造水泥

将铜冶炼渣作为水泥熟料,用于制造混凝土,以炼铜水淬火渣为主体,加入适量的激发剂——石膏、水泥熟料)及其他物料,经研磨制成的。可提高钢的抗裂能力,降低混凝土浇筑后收缩、温度及坍落度。在生产过程中可以减少废旧铁粉和废金属废料。另外由于用量较少或无耗材的存在使其能利用价值大大提升;同时也改善了施工条件并节约能源资源等优点将铜冶炼渣作为水泥熟料用于制造混凝土时可避免大量骨料堆积对环境造成污染。该方法操作简便,可节约投入 50%,节能 50%,节能 50%^[5]。

3.2.2.制造混凝土

根据《普通混凝土配合比设计技术规定》JGJ55—2000 中的理论计算,可以用铜渣取代普通砂来制作混凝土。结果表明,随着铜渣混凝土等级的提高,铜渣石砷的力学性能明显优于铜渣石。与普通混凝土比较,用水量对工作性能的影响非常灵敏,用水量在满足工作性能要求的范围内变化较小^[6]。研究结果表明:铜矿渣微粉具有较高的吸水率和较高的吸水率,而不同微粉配制的混凝土用水量也有较大差异。采用铜渣取代普通砂石,可减轻因废渣造成的环境污染,节约投资,获得较好的经济效益。

3.2.3.制造玻璃基复合材料

利用铜渣与废弃玻璃进行烧结合成,可获得综合性能优异的玻璃基复合材料。在此基础上,晶粒的增强效应占主导地位,而热处理则能改善材料的强度^[7]。铜渣-非晶复合材料是一种结构新颖、结构稳定、结构稳定、结构稳定等优点的新型复合材料,在建筑、化工、冶金、物流、市政等领域得到了广泛的应用。

3.2.4.修筑路基

利用铜渣本身的物理、化学性质等优点,在公路、路基建设中得到了广泛的使用,但需加入一定数量的胶凝材料。该材料的机械强度高,水稳定性好,施工简便,在降雨冲刷下不会发生翻浆,整体性能良好,尤其适合在南方多雨湿地区使用,例如上海-宜兴,常州-溧桥高速公路采用高炉水淬渣作为基层,其结构优于原有的泥结碎石^[8]。水淬渣具有 1.82 克/m³、密度 3.69、吸水率 0.2%等特点,采用该材料铺筑的道砟具有快速渗水、不侵蚀枕木、不生草、造价低廉等特点。

3.2.5.生产劈离砖

劈离砖是一种室内、室外墙壁及地板装饰用的装饰瓦。选择白泥、园林细沙、石粉和红土四种原材料按比例配比,对铜渣进行球磨、喷雾干燥后,将其制成粉末状,调节坯体的颜色。试验结果表明,该烧结工艺条件为:添加 10%~25%的铜渣,粒度控制在 250 目筛细度可达 8%~10%,适宜烧成温度 1112℃,烧制时间 26 小时。本产品具有较高的附加价值,市场前景广阔^[9]。

4.铜渣资源化利用前景

本文对铜渣利用资源化进行研究,希望对铜冶企业起到以下几个方面的作用:

(1)对铜冶炼工艺和流程进行系统分析。如通过改进现有技术、

设备等提高生产力度。同时要注重创新设计并引进先进人才为我国所用;加强管理制度建设以达到降低能耗、减少排放量的目的^[10]。

(2)加大力度投入到实际生产中,使其与发达国家相比还有一定差距,应加大研究力度。

(3)改进技术设备,提高产品质量,加强对创新的投入,以达到降低成本、改善工艺流程和减少废渣产生量目的。

(4)加强对铜渣资源化利用的研究,提高技术水平,使其能更好地转化为经济效益。

(5)加强对铜渣资源化利用的监督,提高监管力度,使其能更好地用于工业生产。

综上所述可得铜渣作为一种非常有前途性、经济效益高、环保型以及可循环利用等特点,在矿物资源日趋匮乏以及环境保护需求日益增加的背景下,铜渣的综合利用具有广阔的发展前景。

参考文献

- [1]从铜渣中回收有价金属技术的研究进展[J]. 李博;王华;胡建杭;李磊.矿冶,2009(01)
- [2]提高分铜渣中有价金属富集的研究[J]. 房孟钊;方淮;余珊.中国有色冶金,2020(04)
- [3]铜渣的新型资源化处理工艺[J]. 周占兴;周春芳.冶金设备,2015(01)
- [4]铜渣资源化利用技术现状[J]. 赖祥生;黄红军.金属矿山,2017(11)
- [5]利用废铜渣生产硫酸铜及回收有价金属的研究[J]. 何耀.有色冶炼,1999(04)
- [6]粒化—气基直接还原回收铜渣余热和有价金属[J]. 史彦辉;武海军;杨国强;张娟;张晓冬;段东平.矿冶,2023(04)
- [7]氯化浸出处理冰铜渣的试验研究[J]. 余志山;叶有明;曾军;马皓皓;韦健.山东化工,2023(15)
- [8]铜渣资源化利用研究现状及展望[J]. 余伟奇.铜业工程,2023(04)
- [9]铜渣高价值化利用研究进展[J]. 唐超凡;张荣良.粉末冶金工业,2022(05)
- [10]铜渣浸出毒性的鉴别和处置方式[J]. 唐谱;李秋菊;洪新.有色金属,2011(02)