

[文章编号] 1004- 0609(2001) 05- 0881- 05

含钴铜转炉渣的工艺矿物学^①

邓 彤, 凌云汉
(中国科学院 化工冶金研究所, 北京 100080)

[摘 要] 研究了铜转炉渣的化学与矿物学特征。用光学显微镜查明了炉渣各主要渣相为铁橄榄石、磁铁矿和无定形玻璃体, 铜主要以冰铜相裹挟于渣相中, 铜滴的尺度与渣的冷却历史有关。用 X 射线衍射谱、扫描电子显微镜、X 射线能谱和 X 射线波谱及化学物相分析, 对铜和钴的赋存状态及在各相中的分布进行了表征和量化。结果表明, 钴主要以类质同象形式取代铁橄榄石和磁铁矿晶格中部分 Fe^{2+} , 作为氧化物富集其中, 二者约占钴总量的 95%。渣中钴的提取需要以铁橄榄石和磁铁矿的分解为前提, 使钴的氧化物游离出来而酸溶。

[关键词] 铜; 钴; 转炉渣; 工艺矿物学

[中图分类号] P 575

[文献标识码] A

冰铜在转炉吹炼过程中产生的渣因夹带及溶解而含有一定数量的铜。当熔炼的铜矿石中含有钴时, 钴会部分进入冰铜。冰铜中的钴在吹炼时通常会富集到渣中, 因此转炉渣需要进行再处理以回收其中的铜、钴等有价值组分^[1, 2]。目前转炉渣常规的处理方法是返回熔炼贫化, 但这只回收了其中的铜, 钴则最终进入熔炼渣中被废弃。为了回收渣中的钴, 现在实行或已经提出的方法是加还原剂和硫化剂将转炉渣熔炼造钴钼^[3~ 6], 再在高压釜中氧化浸出, 或者进行硫酸化焙烧后浸出^[7, 8], 二者都存在能耗高及二氧化硫污染等问题。开发综合回收转炉渣中各种有价值组分的新过程是一项重要的课题, 而问题的解决则有赖于对转炉渣组成和特征的清晰认识。

铜转炉渣的工艺矿物学研究文献中很少见到, 且主要是考查铜在吹炼中的行为, 了解铜在渣中的损失形态^[9, 10], 而从再处理转炉渣中综合回收其有价值组分, 特别是从回收钴的角度进行的工艺矿物学研究鲜有报道。本文作者报道了对一种含钴的铜转炉渣的工艺矿物学研究结果, 为选择和发展转炉渣处理新工艺提供必要的信息。

1 实验

1.1 原料

本研究所用炉渣为中条山有色金属公司提供的

铜转炉渣, 炉渣总体元素成分见表 1。从表往里取击碎的块状炉渣, 磨片、抛光, 制成 3 cm × 3 cm 左右的薄片供测试。粉末样则压片。

表 1 炉渣的化学成分分析

Table 1 Chemical compositions of slag sample

%					
Cu	Co	Fe	SiO ₂	Al	Mg
2.33	0.44	51.04	24.86	0.83	0.38
Ca	Cr	S	Sb	Mo	Zn
0.07	0.16	0.54	< 0.005	0.01~0.1	0.01~0.1
Ti	Ni	Sn	Mn	Pb	Ag
~ 0.001	0.01~0.1	0.005~0.5	0.061~0.61	0.01~0.1	0.000 1~0.001

1.2 研究方法

炉渣各元素的化学分析用原子吸收光谱法。用化学物相法检测炉渣中铜和钴的化学物相^[11]。分别用光学显微镜、日本理学 RAX-10 旋转阳极靶 X 射线衍射仪、飞利浦 505 型 SEM-EDAX9100 能谱仪以及 WDX-2A 型 X 射线波谱仪进行炉渣的物理表征和定量分析。

2 结果与讨论

2.1 炉渣的主要矿物组成

在光学显微镜下可以明显区分出铁橄榄石相、

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(20076048) [收稿日期] 2000- 12- 28; [修订日期] 2001- 03- 23
[作者简介] 邓 彤(1944-), 男, 研究员, 博士。

磁铁矿相、金属铜相、辉铜矿相及玻璃相。各相间的典型关系如图 1~ 4 所示。

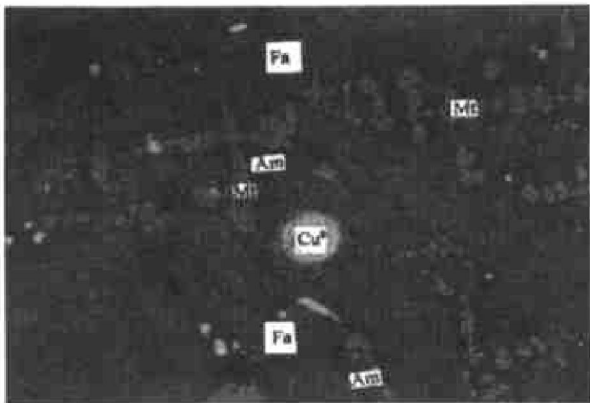


图 1 炉渣中铁橄榄石的光学显微像

Fig. 1 Photograph of fayalite in slag
(Am—Amorphous glass; Fa—Fayalite; Mt—Magnetite)

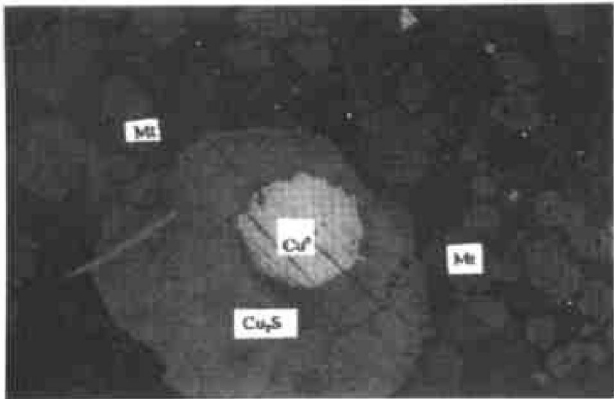


图 2 炉渣中冰铜相的光学显微相

Fig. 2 Photograph of matte in slag

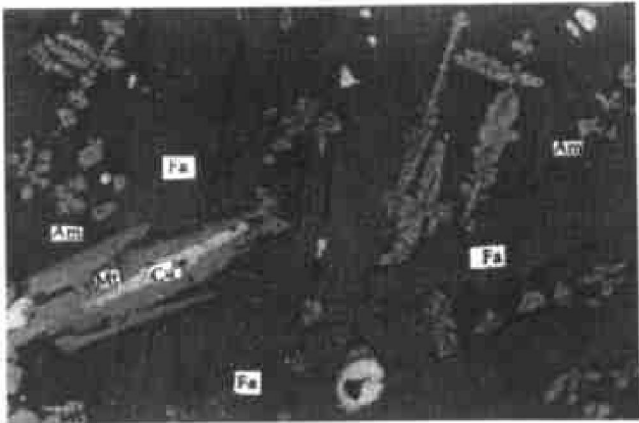


图 3 炉渣中磁铁矿的光学显微像

Fig. 3 Photograph of magnetite in slag

从图 1 可以看出, 呈长柱状或针状结晶的铁橄榄石(Fa) 粒间有大小不等(1~ 40 μm) 的呈珠滴状冰铜和磁铁矿(Mt) 雏晶析出, 凝固后期无定形玻璃相(Am) 充填于粒间。

炉渣中夹杂的粒度较大(80~ 220 μm) 的冰铜由金属铜 Cu^0 和辉铜矿 Cu_2S 组成。磁铁矿呈自形~



图 4 快速冷却后炉渣中各种物相的光学显微像

Fig. 4 Photograph of different phases under fast cooling

半自形晶嵌布, 这是炉渣中冷却较慢的部分, 如图 2 所示。在图 3 中同样可以见到在铁橄榄石粒间或为其包裹的磁铁矿多呈自形~半自形晶嵌布。

图 4 显示, 在冷却速度较快的部分, 如炉渣表层及渣包边壁, 铁橄榄石、磁铁矿以及冰铜颗粒的自形性极差(他形晶), 晶粒细小而散乱。显然, 炉渣的结构、形貌, 特别是铜在其中分布的形态, 都与其冷却的过程有关。

X 射线衍射分析只显示出炉渣中的主要相铁橄榄石和磁铁矿的谱线, 见图 5。显微镜下测定的各矿物相的相对含量见表 2。

表 2 铜转炉渣中主要矿物的体积分数

Table 2 Volume fraction of major phases in copper converter slag

Phase	Fayalite	Magnetite	Chalcocite	Metallic copper	Amorphous glass
$\varphi/\%$	78	13~ 15	1~ 1.5	1	5

显然, 铁橄榄石是转炉渣中含量最多的相, 且大多呈结晶较完整的长柱状或不甚完整的针状、片状形式嵌布。其次为磁铁矿, 充填于铁橄榄石粒间。再次为非晶态的玻璃相充填在铁橄榄石和磁铁矿间, 这是体系中结晶最晚的部分。析出的冰铜相(辉铜矿+ 金属铜) 也清晰可见。

2.2 渣中铜的损失形态

光学显微镜下即可清楚见到渣中铜基本上以冰铜存在: 主要为辉铜矿, 其次为金属铜。

表 3 的炉渣化学物相分析也证实了这一点。不过除辉铜矿和金属铜外, 还发现有极少量氧化亚铜 Cu_2O 存在。这是由于吹炼过程中炉渣局部氧势过高所致。

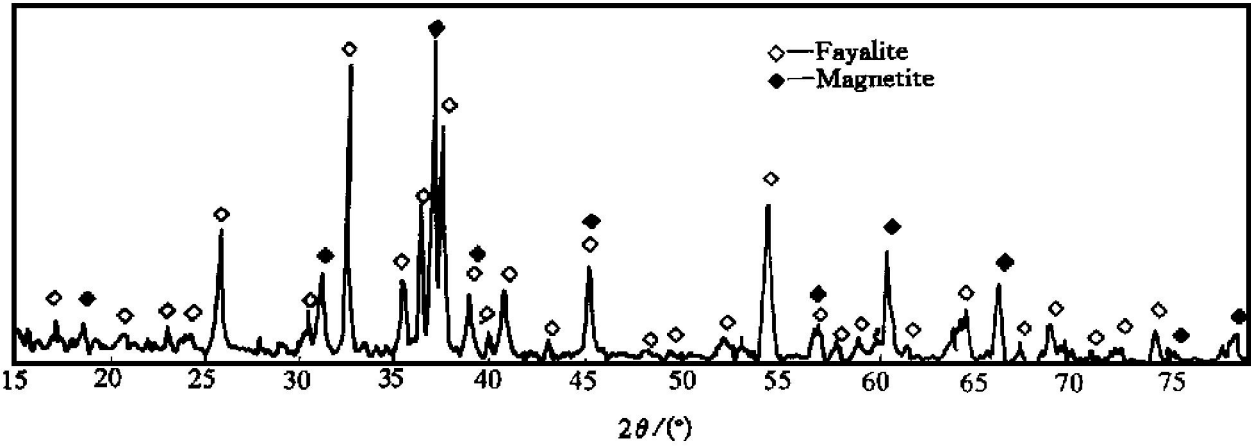


图 5 炉渣的 X 射线谱

Fig. 5 XRD pattern of general slag sample

表 3 铜在渣中各矿物相中的分配

Table 3 Copper distribution in distinct phases					
Phase	Cu ₂ S	Cu ⁰	Cu ₂ O	Balance	Total
Distribution/ %	68.91	24.11	3.66	3.32	100

2.3 渣中钴的赋存状态

光学显微镜未发现独立的钴矿物, 渣中各主要物相的 X 射线能谱如图 6 所示。

图 6(a) 显示了橄榄石的主要成分。因 Co 的 K_α 与 Fe 的 K_β 线部分重叠, 难以判断钴是否存在其

中。从扩展谱图 6(b) 中能看出 Fe 的 K_β 峰强度已不呈正态分布, 表明应有少量钴存在。

图 6(c) 是渣中磁铁矿相的 X 射线能谱图。显示磁铁矿除 Fe 外尚有少量 Cr 存在, 也可以看到少量 Co 的存在。

图 6(d) 是玻璃相的 X 射线能谱。除 Fe, Si 外, 还有 K, Ca, Al 富集, 同样也可能有少量 Co 存在。

金属铜相的 X 射线能谱如图 6(e) 所示, 除铜外, 尚有少量 Fe, Ni, 但 Co 存在与否不能确定。同样, 辉铜矿相的 X 射线能谱如图 6(f) 所示, 除 Cu,

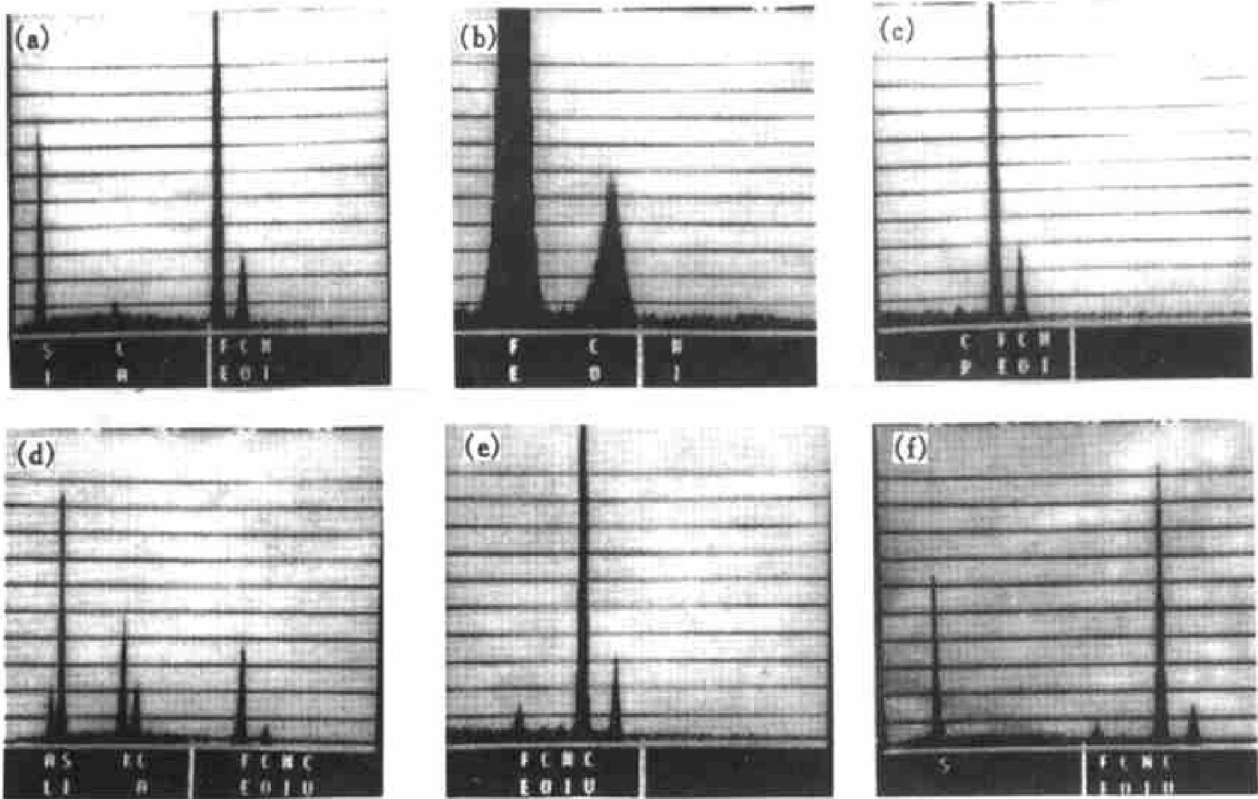


图 6 炉渣中各物相的 X 射线能谱

Fig. 6 EDS partterns of converter slag

(a) —Fayalite; (b) —Extensive EDS of (a); (c) —Magnetite; (d) —Grass; (e) —Metallic copper; (f) —Chalcoite

S 外, 还有少量 Fe, 而 Co 存在与否也不能确定。

由于上述诸相中都不同程度地含有 Fe, 而 X 射线能谱中 Fe 的 K_{β} 与 Co 的 K_{α} 线部分重叠, 加上钴的含量又低, Co 的存在不易确定。为此进一步用 X 射线波谱(WDS)分析方法在 1.600~1.800 Å 波长范围内进行各相扫描寻峰, 结果如图 7 所见。图中自上而下依次为金属铜相、辉铜矿相、玻璃相、铁橄榄石相和磁铁矿相。在各相中均发现 Co 的 $K_{\alpha 1, 2}$ 峰($Co K_{\alpha 1} \approx 1.789 \text{ Å}$, $K_{\alpha 2} \approx 1.793 \text{ Å}$), 表明钴在各相中确实存在。

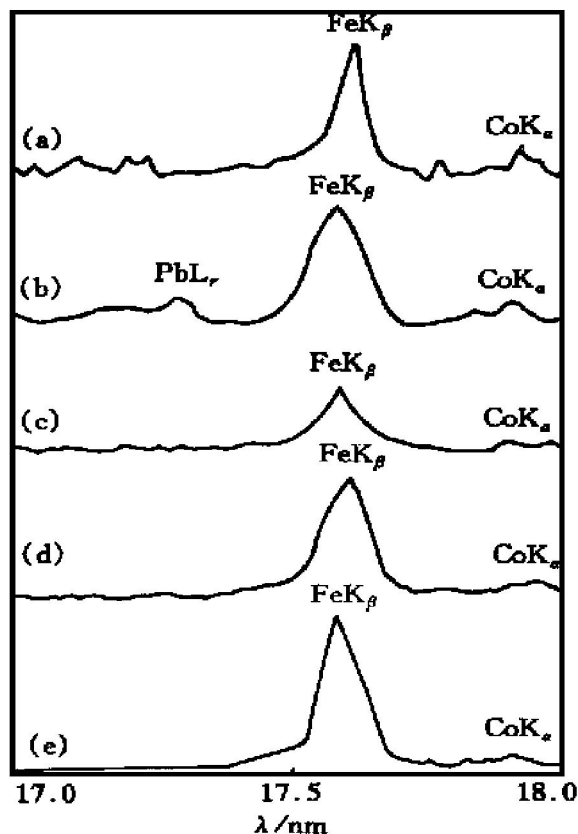


图 7 炉渣的 X 射线谱图

Fig. 7 XRD patterns of converter slag

采用化学和物理分离手段排除金属铜相和硫化铜相的影响, 提取炉渣中两种主要矿物铁橄榄石和磁铁矿进行 Co 含量分析。结果确定铁橄榄石(包括部分玻璃相)中钴品位为 0.58%, 磁铁矿中钴品位为 0.28%。根据各矿物的相对含量和两主要矿物的 Co 品位可估算出铁橄榄石及玻璃相中的钴应占 Co 总量的 85% 以上, 磁铁矿中的钴约占 10%。

用化学物相分析法测得的钴在各物相中的分布列于表 4。

从表 4 的化学物相分析结果也可以看出, 95% 以上的钴以硅酸盐和铁酸盐的形式存在, 这与前面光谱测定结果是一致的。由于钴离子半径与 Fe^{2+} 相近, 离子组态相似, 其氧化物同属岩盐(NaCl)型

表 4 钴在各相中的分配

Table 4 Cobalt distribution in distinct phases

Phase	Metal	Sulfide	Silicate	Ferrite	Total
$w(Co)/\%$	3.16	1.05	77.01	18.78	100

结构, 按照结晶学观点, Co^{2+} 可以固溶于含 Fe^{2+} 的氧化物(如铁橄榄石和磁铁矿等)中形成连续固溶体, 以类质同象形式取代部分 Fe^{2+} 晶格。从宏观上看, 钴是以氧化物形式化学溶解在硅酸盐和铁酸盐中, 这可以合理解释钴在铁橄榄石和磁铁矿中相对集中的现象。

3 结论

1) 铜转炉渣的主要物相为铁橄榄石、磁铁矿和无定形玻璃体。铜渣中大量高熔点磁铁矿的存在, 导致炉渣粘度增高, 使得冰铜在吹炼过程中沉降汇聚困难而被裹夹于渣中。这是铜损失的最主要形式。

2) 渣中物理夹杂的铜呈较大粒度, 一般为 80~22 μm, 大部分与磁铁矿相嵌。其赋存形态以辉铜矿为主, 其次为金属铜, 两项合计占总铜的 93%, 均为可浮性较好的矿物, 适合用闪速浮选处理。

3) 钴主要因化学溶解存在于渣中。虽然各物相中均发现有钴, 但主要是以类质同象形式取代铁橄榄石和磁铁矿晶格中部分 Fe^{2+} , 是作为氧化物富集其中, 二者占钴总量的约 95%。渣中钴的提取需要以铁橄榄石和磁铁矿的分解为前提, 使钴的氧化物游离出来而酸溶, 作为物理手段的浮选工艺无法有效地回收渣中的钴。

4) 炉渣的结构、形貌, 特别是铜在其中分布的形态, 还与其冷却的过程有关。在炉渣冷却较快的部分, 铁橄榄石、磁铁矿以及冰铜颗粒的自形性极差(他形晶), 晶粒细小而散乱。

[REFERENCES]

- [1] Hawkins M J. Recovering cobalt from primary and secondary sources [J]. JOM, 1998(10): 46-50.
- [2] Whyte R M, Orjans J R, Harris G B, et al. Development of a process for the recovery of electrolytic copper and cobalt from Rokana converter slag [A]. Advances in Extractive Metallurgy 1977 [C]. London: IMM, 1977. 57-68.

- [3] Jones P, Hayman D, Denton G M. Recovery of cobalt, nickel and copper from slags using DC-Arc furnace technology [A]. The International Symposium on Challenges of Process Intensification [C]. Montreal, Canada: CIM, 1996.
- [4] Das R P. Leaching behaviour of copper converter slag obtained under different cooling conditions [J]. Trans IMM, 1987, 96C: 156– 162.
- [5] Matusewicz R, Mounsey E. Using Ausmelt technology for the recovery of cobalt from smelter slags [J]. JOM, 1998(10): 53– 56.
- [6] Anand S, Das P R, Jena P K. Sulfuric acid leaching of Cu, Ni and Co matte obtained from copper slag [J]. Hydrometallurgy, 1991, 26(3): 379– 388.
- [7] Tumen F, Bailey N T. Recovery of metal values from copper smelter slag by roasting with pyrite [J]. Hydrometallurgy, 1990, 25: 317– 328.
- [8] Sukla L B, Panda S C, Jena P K. Recovery of cobalt, nickel and copper from converter slag through roasting with ammonium sulfate and sulfuric acid [J]. Hydrometallurgy, 1986, 16: 153– 165.
- [9] Imris I. Cobalt distribution in Rokana smelter [J]. Trans IMM, 1982, 91C: 153– 161.
- [10] Mohapatra B K, Nayak B D, Rao G V. Microstructure and metal distribution in Indian copper converter slags [J]. Trans IMM, 1994, 103C: 217– 220.
- [11] 有色金属工业分析丛书编辑委员会. Chemical Phase Analysis for Minerals and Industry Products(矿石和工业产品化学物相分析) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992. 98, 110– 134.

Process mineralogy of cobalt-bearing copper converter slag

DENG Tong, LING Yur-han

(Institute of Chemical Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China)

[Abstract] Chemical and mineralogical characteristics of a copper converter slag were investigated using a variety of complementary mineralogical techniques including ore microscopy, X-ray diffractometer (XRD), SEM-EDX and WDS. Fayalite and magnetite were distinguished as main phases in the slag, and copper was found to be entrapped in them in the form of matte. Cobalt was concentrated in fayalite and magnetite as solid solution by replacing Fe^{2+} in their lattices, which necessitated chemical decomposition of these two minerals for recovering cobalt in the slag.

[Key words] copper; cobalt; converter slag; process mineralogy

(编辑 龙怀中)