



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113005283 A

(43) 申请公布日 2021.06.22

(21) 申请号 202110210166.6

(22) 申请日 2021.02.25

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 杨越 孙伟 王林松 刘润请  
韩海生

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 钟丹 魏娟

(51) Int. Cl.

G22B 1/02 (2006.01)

G22B 15/00 (2006.01)

B03D 1/012 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法;该方法是将铜渣破碎后和氧化硼混合,置于空气气氛下焙烧熔融;焙烧产物经过缓冷-重凝,得到改性后的铜渣,改性铜渣经破碎、球磨、浮选分离,得到高品质铜精矿,该方法能使铜渣中细颗粒的铜矿物凝聚生长为粗粒铜,改善浮选效果,实现铜渣的二次资源化,解决了铜渣中铜颗粒粒度细、浮选回收精矿质量差等问题,实现了铜渣的资源化利用。

1. 一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法,其特征在于:包括如下步骤:将铜渣颗粒与氧化硼混合得到混合物,混合物在空气气氛下焙烧,再经缓冷重凝后得到改性产物;改性产物经过破碎、球磨、浮选分离,即得到铜精矿。

2. 根据权利要求1所述的一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法,其特征在于:铜冶炼渣的品位为 $\leq 0.5\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法,其特征在于:所述氧化硼的添加量为 $\leq 15\%$ 。

4. 根据权利要求3所述的一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法,其特征在于:所述氧化硼的添加量为 $3\sim 15\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法,其特征在于:所述焙烧的温度为 $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ ,焙烧的时间为 $0.5\sim 4\text{h}$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法,其特征在于:所述缓冷的速率为 $1\sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法,其特征在于:改性产物经过破碎后过100目筛然后再球磨 $1\sim 6\text{min}$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法,其特征在于:所述浮选分离所用捕收剂为丁基黄药,所述捕收剂用量为 $100\text{g}/\text{t}\sim 500\text{g}/\text{t}$ 。

## 一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法,属于资源回收技术领域。

### 背景技术

[0002] 铜作为国民经济正常运转所需的最重要的有色金属之一,在电气、建筑、机械制造、国防工业等领域中得到广泛运用,是我国第二大消费量的有色金属材料。我国90%以上企业采用火法炼铜工艺生产精炼铜,火法工艺每年大约产生2000万吨铜熔炼渣,其中铜品位普遍高于0.5%,甚至高于一些我国开采加工的铜原矿,铜熔炼炉渣无疑是一把双刃剑,简单堆存的处理方法不仅给当地的生态环境带来安全隐患且产生了大量的浪费,而若是能有效利用其剩余价值,铜熔炼渣将具有很大的利用潜力。研究如何回收利用以及如何更好回收利用铜冶炼渣中的铜资源对于我国现阶段具有重要的现实意义。

[0003] 回收利用铜熔炼渣的方法包括火法贫化法、浮选法以及湿法浸出。其中浮选法相较于其他方法具有流程简单,成本较低等优点。直接使用铜渣作为原矿进行破碎-磨矿-浮选工艺流程通常效果不够理想,原因是铜熔炼渣中的铜硫成晶状态不理想,过于细密、分散。尤其是对于低品位的铜熔炼渣,回收更为困难,基于以上现状,迫切需要一种高效、节能、效果好的工艺方法回收低品位铜冶炼渣中铜资源。

### 发明内容

[0004] 本发明针对现有技术存在的问题,本发明的目的在于提供一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法,本发明的方法利用氧化硼促进含铜颗粒在铜熔炼渣中的凝聚和生长,实现在低二次污染和温和条件下使铜渣中有价金属元素铜与熔炼渣的分离,该方法节能、高效、流程短,可以高效回收铜渣中的有价资源。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 本发明一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法,包括如下步骤:

[0007] 将铜渣颗粒与氧化硼混合得到混合物,混合物在空气气氛下焙烧,再经缓冷重凝后得到改性产物;改性产物经过破碎、球磨、浮选分离,即得到铜精矿。

[0008] 优选的方案,铜冶炼渣的品位为 $\leq 0.5\%$ 。

[0009] 低品位的铜熔炼渣,回收非常困难,而采用本发明的方法,却可以大幅的提升铜冶炼渣的品位,使得低品位的铜熔炼渣回收效率大幅提升。

[0010] 铜渣中的主要矿物为磁铁矿和铁橄榄石,而磁铁矿与铁橄榄石均为高熔点物质,熔点分别为 $1594^{\circ}\text{C}$ 、 $1205^{\circ}\text{C}$ 。混合铜渣熔点过高会导致熔融液相过少,粘度较高,不利于结晶且能耗较高。

[0011] 发明人意外的发现,氧化硼作为添加剂不但可以降低铜渣的熔融温度,而且可以大大提高铜颗粒生长效率。因为氧化硼在熔化后形成的液相体系可以降低铜渣的粘度,使得铜渣铜颗粒能有更好的生长环境。

[0012] 而在实验过程中,发明人还尝试了大量,其他的氧化物,即使同样是低熔点氧化

物,均无法达到改善铜冶炼渣回收率的效果,甚至可能会降低效果。

[0013] 优选的方案,铜渣颗粒由铜冶炼渣破碎或球磨后过100筛得到。

[0014] 优选的方案,所述氧化硼的添加量为 $\leq 15\%$ 。

[0015] 在本发明中,氧化硼的添加量是指氧化硼在混合物中的质量分数。

[0016] 进一步的优选,所述氧化硼的添加量为 $3\sim 15\%$ 。

[0017] 更进一步的优选,所述氧化硼的添加量为 $9\sim 12\%$ 。

[0018] 发明人发现,将氧化硼的添加量控制在上述优选范围可以大幅提升铜冶炼渣中铜的回收率,而添加量过多,会导致杂质量增加,增加熔体中无定型玻璃体的含量,抑制晶体的析出长大;添加量过少,不能显著地改变熔融时熔体的粘度和流动性,均将导致回收率提升效果受限。

[0019] 优选的方案,所述焙烧温度为 $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $1150^{\circ}\text{C}$ ,焙烧的时间为 $0.5\sim 4\text{h}$ 。

[0020] 优选的方案,所述缓冷的速率为 $1\sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,优选为 $1\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0021] 在本发明中,缓冷的速度需要有效控制,只有采用缓冷,才能使铜矿物颗粒实现聚集长大,而若铜熔炼渣降温速度太快使得渣中高熔点物质快速析出,渣的黏度迅速增大,导致铜矿物颗粒的无法实现聚集长大,与其它成分复杂连生。

[0022] 优选的方案,改性产物经过破碎后过100目筛然后再球磨 $1\sim 6\text{min}$ 。

[0023] 优选的方案,所述浮选分离所用捕收剂为丁基黄药,所述捕收剂用量为 $100\text{g}/\text{t}\sim 500\text{g}/\text{t}$ 。

[0024] 原理与优势

[0025] 本发明的技术方案在铜渣缓冷-重凝过程中使用氧化硼作为添加剂,利用氧化硼在能改善熔体粘度、表面张力、熔点的性质来改善铜渣中含铜颗粒的生长环境,大大增加了铜颗粒的粒径,提高了浮选效率,可以实现在空气气氛中直接保温缓冷铜渣,将细粒铜凝聚凝聚生长成粗粒铜,从而可以实现铜矿物的高效分离回收。

[0026] 本发明的有益效果是:

[0027] 1、本发明的技术方案对铜渣中的铜颗粒进行缓冷-重凝,使细粒铜生长成粗粒,从而实现铜矿物的浮选回收,可使铜渣浮选回收率和品位均有显著提升。

[0028] 2、本发明的技术方案通过采用氧化硼作为添加剂不但可以降低铜渣的熔融温度,而且可以大大提高铜颗粒生长效率。因为氧化硼在熔化后形成的液相体系可以降低铜渣的粘度,使得铜渣铜颗粒能有更好的生长环境。

[0029] 3、本发明的技术方案可显著提高铜渣的浮选效果,大大提高了铜渣二次资源化利用。

[0030] 4、本发明的技术方案具有节能、高效、流程短等优点,且可以高效回收铜渣中伴生有价资源,有利于推广应用。

## 附图说明

[0031] 图1为本发明方法的工艺流程图;

[0032] 图2为实施例1和对比例2铜渣改性前后的XRD对比图;比较空白组与其他添加剂组:相较于空白组,添加氧化锌与氧化铝会增强铁橄榄石和磁铁矿等高熔点物质的峰强度,

而氧化硼会减弱主峰强度,杂峰较多。这说明氧化硼的添加可以明显改变原渣的晶体结构,降低熔融铜渣的熔点与黏度,促进降温时铜颗粒的聚集于长大,减少高熔点物质聚集。

[0033] 图3为对比例1铜渣改性前后的XRD对比图;相较于空白组,添加氧化晶硼后,铜渣中杂峰强度略有增强,但主要矿物的衍射峰强度没有明显变化,这说明氧化硼对高品位铜渣的改善效果较低。

### 具体实施方式

[0034] 下面结合具体实施例对本发明做进一步详细说明,此处所描述的具体实施例仅用于解释本发明,并不限于所述内容。

[0035] 实施例1

[0036] 本实施例1以熔炼铜渣为原料,其化学成分如表1所示:

[0037] 表1铜渣的化学成分分析

元素	Al	Ca	Fe	Cu	Zn	S	Pb	SiO <sub>2</sub>
含量	3.82	1.69	52.37	0.43	2.08	1.05	0.26	45.3
(%)								

[0039] 一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法,具体步骤如下:

[0040] (1) 将铜渣破碎后过6mm振动筛得到铜渣颗粒;

[0041] (2) 将步骤(1)铜渣颗粒和氧化硼混合均匀得到混合物;其中氧化硼加入量分别为0%、3%、6%、9%、12%、15%;

[0042] (3) 将步骤(2)所得混合物在空气气氛下焙烧熔融;经缓冷-重凝后得到改性产物;焙烧温度为1300℃,保温时间为2h,缓冷速率为2℃/min。

[0043] (4) 将步骤(3)所得改性产物经过破碎、振磨后过100目筛,然后球磨3min后浮选分离,所述浮选分离所用捕收剂为丁基黄药,所述捕收剂用量为300g/t,所得产物为铜精矿。铜精矿回收情况见表2。

[0044] 表2氧化硼添加量对铜渣浮选的影响

添加量/%	名称	产率/%	品位/%	回收率/%
0	精矿	9.60	1.33	32.31
	尾矿	90.40	0.30	67.69
	原矿	100.00	0.39	-
3	精矿	8.38	1.61	38.18
	尾矿	91.62	0.24	61.82
	原矿	100.00	0.35	-
6	精矿	6.71	1.98	40.35
	尾矿	93.29	0.21	59.65
	原矿	100.00	0.33	-
9	精矿	4.75	3.27	51.23
	尾矿	95.25	0.16	48.77
	原矿	100.00	0.30	-
12	精矿	3.79	3.85	49.67
	尾矿	96.21	0.15	50.33
	原矿	100.00	0.29	-
15	精矿	4.21	3.09	44.25
	尾矿	95.79	0.17	55.75
	原矿	100.00	0.29	-

[0046] 从表2可以看出,当氧化硼添加量为9%时,铜精矿品位为3.27%,回收率为51.23%,与不添加氧化硼相比,品位提高了2.46倍,回收率提高了1.59倍;当氧化硼添加量为12%时,铜精矿品位为3.85%,回收率为49.67%,与不添加氧化硼相比,品位提高了2.89倍,回收率提高了1.53倍。

[0047] 实施例2

[0048] 实施例2的其他条件与实施例1相同,氧化硼的加入量为0,焙烧温度分别为1150、1120、1250、1300、1350℃。

[0049] 表3焙烧温度添加量对铜渣浮选的影响

	焙烧温度/°C	名称	产率/%	品位/%	回收率/%
[0050]	1150	精矿	7.59	2.04	40.48
		尾矿	92.41	0.25	59.52
		原矿	100.00	0.38	-
	1200	精矿	7.35	1.80	34.32
		尾矿	92.65	0.27	65.68
		原矿	100.00	0.39	-
	1250	精矿	7.55	1.66	32.06
		尾矿	92.45	0.29	67.94
		原矿	100.00	0.39	-
	1300	精矿	9.60	1.33	32.31
		尾矿	90.40	0.30	67.69
		原矿	100.00	0.39	-
	1350	精矿	7.81	1.04	21.38
		尾矿	92.19	0.33	78.62
		原矿	100.00	0.38	-

[0051] 由表3可知在焙烧温度的在1150-1350°C的范围内,1150°C回收率与铜精矿品位均达到最佳,而在1300°C以内均具有一个较好的回收率与铜精矿品位,但是当温度到达1350°C时,铜精矿品位与回收率大幅下降经过浮选后铜精矿品位呈现从2.04%下降到了1.04%;回收率也从40.48%下降到了21.38%。

[0052] 对比例1:

[0053] 本对比例1铜渣化学成分如表4所示:

[0054] 表4铜渣的化学成分分析

[0055]	元素名称	Cu	Zn	Fe	Al	Na	Ba	Ti
	含量(wt)	2.18%	3.21%	55.30%	2.39%	0.79%	0.21%	0.30%
[0056]	元素名称	Mg	S	K	Pb	Mn	SiO <sub>2</sub>	
	含量(wt)	0.64%	0.38%	0.83%	0.74%	0.12%	27.98%	

[0057] 一种回收低品位铜冶炼渣中铜的方法,具体步骤如下:

[0058] (1) 将铜渣破碎、球磨后过100mm筛得到铜渣颗粒;

[0059] (2) 将步骤(1)铜渣颗粒和氧化硼混合均匀得到混合物;其中氧化硼加入量分别为0%、3%、6%、9%、12%、15%;

[0060] (3) 将步骤(2)所得混合物在空气气氛下焙烧熔融;经缓冷-重凝后得到改性产物B;焙烧温度为1300°C,保温时间为2h,缓冷速率为2°C/min。

[0061] (4) 将步骤(3)所得改性产物经过破碎、振磨后过100目筛,然后球磨4min后浮选分离,所得产物为铜精矿。铜精矿回收情况见表4。

[0062] 表5氧化硼添加量对铜渣浮选的影响

	添加量/%	名称	产率/%	品位/%	回收率/%
[0063]	0	精矿	7.33	20.77	74.25
		尾矿	92.67	0.57	25.75
		原矿	100.00	2.05	
	3	精矿	6.78	21.55	73.68
		尾矿	93.22	0.56	26.32
		原矿	100.00	1.98	
	6	精矿	6.23	24.89	78.24
		尾矿	93.77	0.46	21.76
		原矿	100.00	1.98	
	9	精矿	5.07	25.21	71.77
		尾矿	94.93	0.53	28.23
		原矿	100.00	1.78	
	12	精矿	4.90	24.52	70.85
		尾矿	95.10	0.52	29.15
		原矿	100.00	1.70	
[0064]	15	精矿	5.14	21.30	66.92
		尾矿	94.86	0.57	33.08
		原矿	100.00	1.63	

[0065] 从表5可以看出,当氧化硼添加量为6%时,铜精矿品位为24.89%,回收率为78.24%,与不添加氧化硼相比,品位提高了4.12个百分点,回收率提高了3.99个百分点;当氧化硼添加量为9%时,铜精矿品位为25.21%,回收率为71.77%,与不添加氧化硼相比,品位提高了4.44个百分点,回收率略有下降。可以看到,本发明的方法对高品位的铜冶炼渣中铜的回收也具有一定回收效果提升,但是提升幅度远弱于对低品位铜冶炼渣中铜的回收的效果提升。

[0066] 对比例2

[0067] 其他条件与实施例1相同,仅是将步骤(1)铜渣颗粒和氧化铝混合均匀得到混合物;其中氧化铝加入量0-10%,

[0068] 表6氧化铝对铜渣浮选的影响

添加量/%	名称	产率/%	品位/%	回收率/%
0	精矿	9.60	1.33	32.31
	尾矿	90.40	0.30	67.69
	原矿	100.00	0.39	-
2	精矿	7.40	1.90	38.30
	尾矿	92.60	0.24	61.70
	原矿	100.00	0.37	-
4	精矿	7.05	1.87	36.29
	尾矿	92.95	0.25	63.71
	原矿	100.00	0.36	-
6	精矿	6.06	1.88	32.69
	尾矿	93.94	0.25	67.31
	原矿	100.00	0.35	-
8	精矿	6.17	1.72	31.56
	尾矿	93.83	0.25	68.44
	原矿	100.00	0.34	-
10	精矿	5.60	1.70	28.27
	尾矿	94.40	0.26	71.73
	原矿	100.00	0.34	-

[0070] 表6可以看出,当氧化铝添加量为2%时,铜精矿品位为1.90%,回收率为38.30%与不添加氧化硼相比,品位提高了0.63个百分点,回收率提高了5.99个百分点;当氧化硼添加量为8%时,铜精矿品位为1.72%,回收率为31.56%,品位较不添加氧化铝有所增加,而回收率甚至还不如未加添加剂。

[0071] 对比例3

[0072] 其他条件与实施例1相同,仅是将步骤(1)铜渣颗粒和氧化锌混合均匀得到混合物;其中氧化锌加入量0-15%,

[0073] 表7氧化铝对铜渣浮选的影响

添加量/%	名称	产率/%	品位/%	回收率/%
0	精矿	9.60	1.33	32.31
	尾矿	90.40	0.30	67.69
	原矿	100.00	0.39	-
3	精矿	8.51	1.56	32.02
	尾矿	91.49	0.31	67.98
	原矿	100.00	0.41	-
6	精矿	6.08	1.85	28.67
	尾矿	93.92	0.30	71.33
	原矿	100.00	0.39	-
9	精矿	8.36	1.24	28.60
	尾矿	91.64	0.28	71.40
	原矿	100.00	0.36	-
12	精矿	8.97	1.24	32.13
	尾矿	91.03	0.26	67.87
	原矿	100.00	0.35	-
15	精矿	8.48	1.22	30.35
	尾矿	91.52	0.22	69.65
	原矿	100.00	0.34	-

[0074] 表7可以看出,当氧化锌添加量为6%时,铜精矿品位为1.85%,回收率为28.67%,与不添加氧化锌相比,品位提高了0.52个百分点,回收率却下降了3.46个百分点;当氧化锌添加量为9%时,铜精矿品位为1.24%,回收率为28.60%,品位和回收率较不添加氧化锌都有降低。当添加量超过15%,回收效果会因为杂质加入量过多而持续降低。

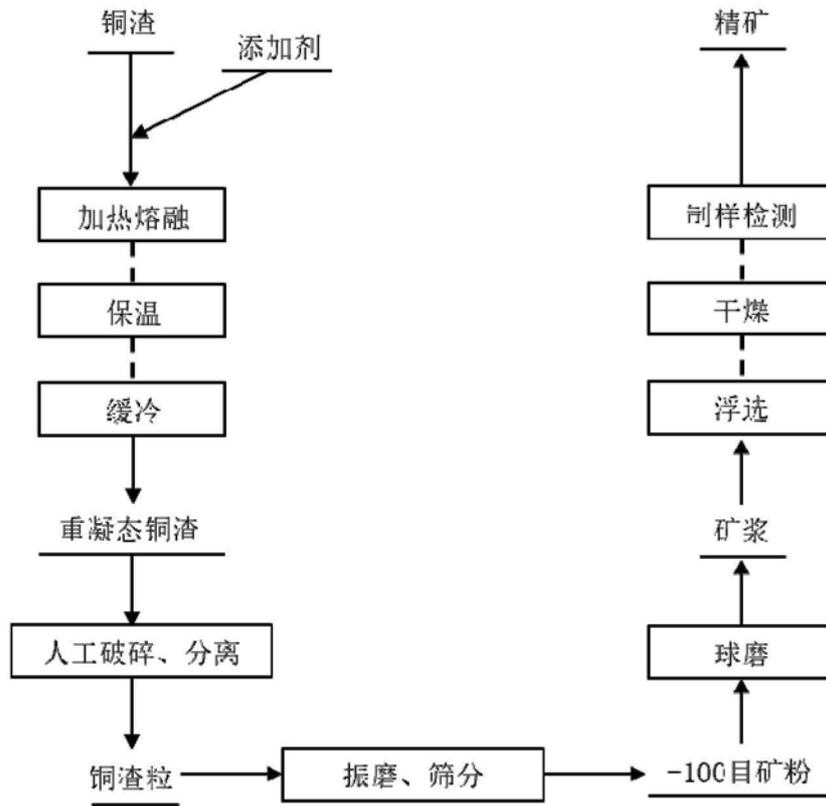


图1

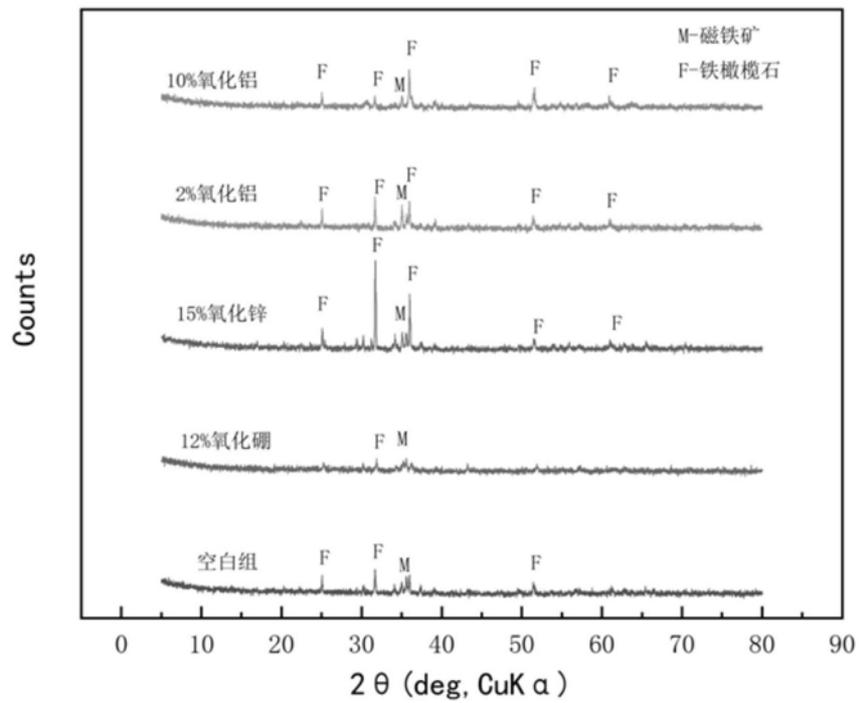


图2

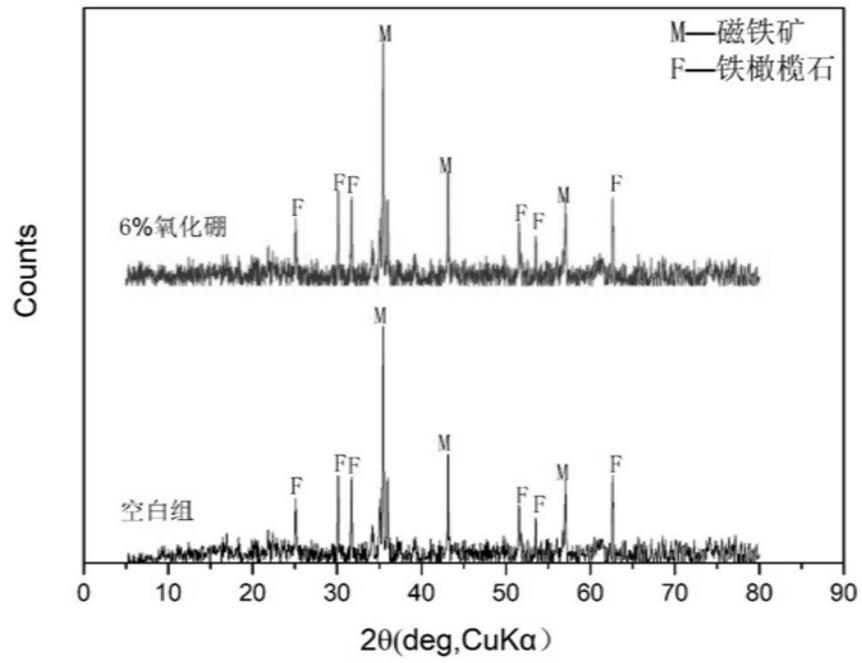


图3