

铜渣磁选预处理对铜渣基胶凝材料活性和抗压强度的影响

张冉玥, 杨仕教, 杨 晴, 王开发

(南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001)

[摘 要] 针对铜渣含铁量较高导致铜渣活性较低的问题,提出了利用磁选预处理清除铜渣中磁性矿粉的方法,以提高铜渣活性。采用 SEM、XRD 等手段研究磁选对铜渣物相结构的改变,并利用未磁选及磁选的铜渣为主要材料制备铜渣粉胶凝材料,探究磁选对胶凝材料抗压强度的影响。结果表明:①通过对铜渣进行磁选预处理可减少铜渣内部分区域的磁性氧化物含量,使得物相结构发生改变;②磁选率会随着铜渣粒径的减小而增大,当铜渣粒径小于 $74\text{ }\mu\text{m}$ 时,磁选率达到 9.8%;③利用磁选铜渣制备的胶凝材料,养护 3 d、7 d、28 d 抗压强度分别提升 25%、32.5%、61.6%,28 d 抗压强度达到 20.18 MPa,表明磁选可改变铜渣物相结构,提高胶凝材料抗压强度。磁选预处理为进一步提高铜渣粉活性提供新思路,对实际工程有一定的参考价值。

[关键词] 铜渣;磁选预处理;胶凝材料;抗压强度;物相;活性;除铁

[中图分类号] X758; TV42 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)01-0098-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.01.013

0 引言

火法冶炼技术是目前生产精炼铜的主流生产工艺,每年生产量占我国铜产量的 95% 以上^[1],火法冶炼过程中产生的铜渣,按照炉渣冷却方式,可分为水碎渣、自然冷却渣、保温冷却渣等^[2]。每生产 1 t 精铜,会产生约 2.5 t 左右的铜渣,但铜渣的资源化程度却较低,导致大量铜渣堆积^[3-4]。目前,铜渣综合利用主要包括 3 个方面:①制备水泥、砂浆、路基材料等^[5-8];②用于有价金属 Fe、Cu 元素的提取;③用作催化剂等^[9-16]。但由于加工成本高、利用率低、提取有价金属后二次尾砂无法综合利用及碳排放量超标等原因^[17-18],目前的铜渣主要以露天堆置存放为主。

铜渣的改性分为化学改性和物理改性。在化学改性方面,铜渣粉通过碱性激发剂破坏铜渣的玻璃相结构,从而使得铜渣中的活性得到释放,以提高铜渣的火山灰活性,在该方面已有大量研究且取得较好成果^[19];在物理改性方面,通过改变研磨粒径来改善铜渣活性。这些研究成果为有效解决铜渣资源化提供了重要理论依据。

铜渣中含有超过 40% 的铁,主要存在于铁橄榄石、磁性氧化物及玻璃相内。玻璃相内的 Fe^{2+} 并非没有活性,在氢氧化钙水化产物的激发下将会参与水化反应,形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 凝胶,提高材料强度^[20]。但铁橄榄石以及磁铁矿的大量存在则会降低铜渣的火山灰活性,对水泥浆体性能产生影响^[21]。若能对铜渣进行磁选,将铜渣中一定量的磁性物质进行析出,减少铜渣内的含铁物相,将会对铜渣活性进行改善。

铜渣通过化学激发和物理改性,可提高其火山灰活性,用于胶凝材料^[22-25]。此应用既能减少水泥熟料的使用,也能减小水泥烧制过程中二氧化碳排放对环境产生的影响^[26],同时还能提高铜渣的资源化利用。用铜渣基胶凝材料代替水泥,尤其对地区

[收稿日期] 2022-07-20 [修订日期] 2022-09-06

[录用日期] 2022-09-08 [出版日期] 2023-02-28

[作者简介] 张冉玥(1997—),女,内蒙古鄂尔多斯人,硕士研究生,主要研究方向为矿业固体废弃物处理和资源化技术。

[通信作者] 杨仕教(1964—),男,湖南浏阳人,博士,教授,从事矿业工程固体废物处置方面的研究工作。

[引用格式] 张冉玥,杨仕教,杨晴,等.铜渣磁选预处理对铜渣基胶凝材料活性和抗压强度的影响[J].中国有色冶金,2023,52(1):98-106.

偏远、水泥使用成本高的矿山,意义更大。

因此,本文提出一种铜渣预处理工艺,对铜渣粉进行磁选,并将磁选后的铜渣粉制备胶凝材料。探究在不同研磨粒径、不同磁选时间的条件下铜渣粉的磁选率,磁选对铜渣物相结构的改变以及磁选对铜渣粉制备胶凝材料的力学性能的影响。

1 试验部分

1.1 试验原料

1.1.1 铜渣

试验原料为高温水碎渣,来自新疆某矿山冶炼企业,密度为 3.4 g/cm^3 ,外表面呈玻璃状,中心呈质

地较硬的砂砾状,其化学成分见表 1。铜渣中 SiO_2 含量为 33.06% , Fe_2O_3 为 47.79% ,而 Al_2O_3 含量却较小,与水泥熟料相比,铜渣具有“高铁低钙”的特点^[27],水泥的主要化学成分见表 2。对研磨后铜渣进行粒度分析,结果如图 1 所示。铜渣粉主要粒径分布在 $15\sim120\text{ }\mu\text{m}$,中值粒径为 $63.36\text{ }\mu\text{m}$ 。

通过 X 射线衍射仪对铜渣进行 XRD 分析,其图谱如图 2 所示。

从图 2 铜渣的 XRD 图谱可知,铜渣粉的主要矿物组成成分为铁橄榄石和磁铁矿,其他活性矿物(CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 等)被铁橄榄石相所包裹,并且含量低,所以难以被 XRD 检测出来^[28]。

表 1 原料的主要化学成分(质量百分比)

Table 1 Main chemical compositions of raw materials %

原料	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	CuO	TiO ₂	fCaO	烧失量
铜渣	33.06	47.79	5.54	2.33	6.54	0.91	0.32	1.85	0.27	—	—	—
偏高岭土	47.66	0.52	49.17	0.20	0.13	0.25	0.16	—	—	1.35	—	—

注:表中符号“—”表示未检测。

表 2 水泥的主要化学成分(质量百分比)

Table 2 Main chemical compositions of cement %

成分	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	CuO	TiO ₂	fCaO	烧失量
含量	21.32	3.80	6.54	61.12	2.06	—	—	0.72	—	—	2.12	2.76

注:表中符号“—”表示未检测。

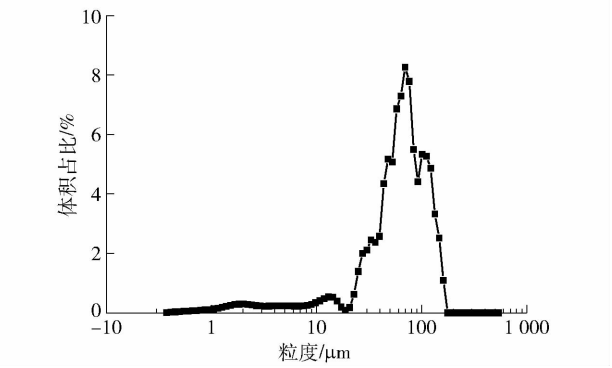


图 1 铜渣粒度分布

Fig. 1 Frequency-particle size distribution of copper slag

1.1.2 偏高岭土

偏高岭土是以高岭土为原料在适当温度下形成的无水硅酸铝,以其为原料制备的材料具有快硬早强、强度高、和易性好及耐腐蚀等优点。选用的偏高

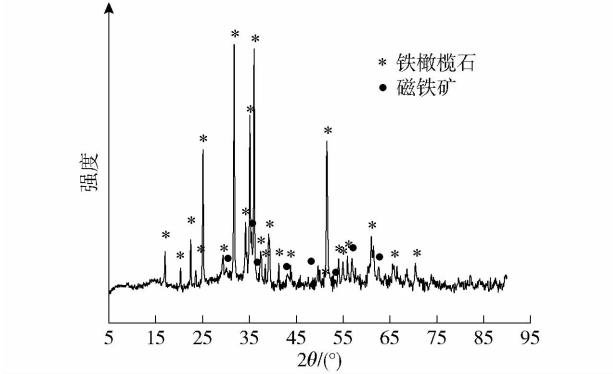


图 2 铜渣 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectrum of copper slag

岭土材料来自内蒙古地区,密度为 $2\,500\text{ kg/m}^3$,粒度 $-2\text{ }\mu\text{m}$ 的成分占约 85% ,主要化学成分见表 1。偏高岭土中 Al_2O_3 的含量为 49.17% , SiO_2 的含量为 47.66% ,表明其是一种富含硅、铝的材料,可弥补铜渣中缺少的铝质成分。

通过 X 射线衍射仪对偏高岭土进行 XRD 分析,结果如图 3 所示。

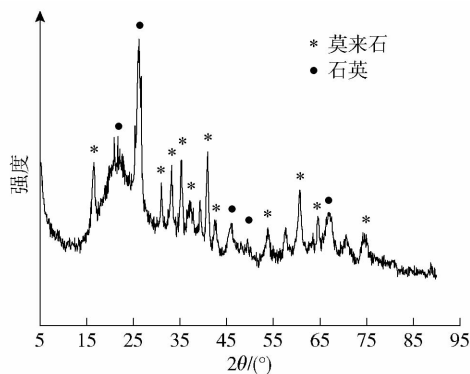


图3 偏高岭土 XRD 图谱

Fig.3 XRD spectrum of metakaolin

由图 3 可知,偏高岭土中含有大量的莫来石和石英,而莫来石是一种多铝红柱石,具有耐腐蚀性能,化学成分主要以 Al_2O_3 和 SiO_2 为主。从图中也可看出,偏高岭土有大量的弥散宽峰,表明含有大量非晶态的活性物质^[29],为制备胶凝材料提供条件。因此,在以铜渣为原材料制备铜渣基胶凝材料时,可通过复掺矿物掺合料偏高岭土来提高铜渣活性。

1.2 试验方案

试验主要包括铜渣粉磁选试验以及胶凝材料制备试验,具体方案如下。

1.2.1 磁选试验

用行星式球磨机研磨铜渣,按照 $-150\ \mu\text{m}$ 、 $-74\ \mu\text{m}$ 、 $-48\ \mu\text{m}$ 、 $-38\ \mu\text{m}$ 对铜渣粉进行分级,各称取 100 g,进行 5 min 的磁选预处理。然后,称量各组磁选的铜渣粉质量,计算不同粒径下铜渣磁选率。

将铜渣研磨至 $-74\ \mu\text{m}$,称取 100 g 样品。磁选时间分别为 1 min、3 min、5 min、10 min、15 min,随后称量经过磁选的铜渣质量,计算不同处理时间下的磁选率。

1.2.2 胶凝材料制备

1) 样品制备。首先,以 2 种实验室研究的铜渣粉(未磁选处理和磁选预处理)为基料,按试验配比(重量比:铜渣 70%,偏高岭土 30%)将铜渣粉和偏高岭土干搅复掺,然后加入水及水玻璃继续搅拌,将混合均匀的铜渣粉胶凝材料分 2 层注入 $30\ \text{mm} \times 30\ \text{mm} \times 30\ \text{mm}$ 的试模中,并振捣数次以排除气体,得到铜渣粉胶凝材料。

2) 样品养护。将制备的铜渣粉胶凝材料置于

YH-90B 型养护箱内,养护温度为 $20\ ^\circ\text{C}$ 、湿度大于 90%。养护 2 d 后脱模,将样品于养护箱内继续养护至规定龄期。

1.3 试验流程

试验流程如图 4 所示,首先,用球磨机研磨铜渣,然后对铜渣粉进行磁选预处理,并回收含铁的磁性矿粉。磁选后的铜渣粉在水玻璃的激发下与偏高岭土混合制备铜渣粉胶凝材料。铜渣磁选后可获得 2 种产品:①含铁的磁性粉,待回收量达到一定时可用于钢铁冶炼;②将经过磁选后的铜渣与其他矿物进行复掺制备胶凝材料,用于矿山充填。

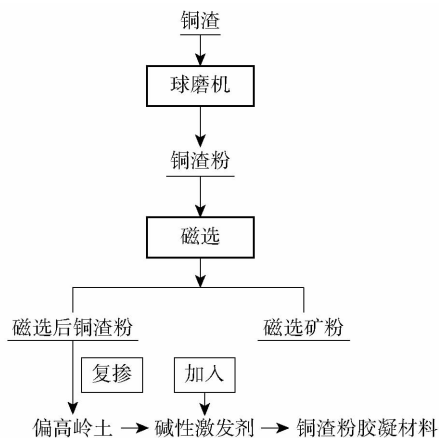


图4 试验流程

Fig.4 Experimental flow

1.4 铜渣粉测试与数据分析

1) 依据 GB/T 203—2008《水泥中高炉矿渣的颗粒化处理》及文献^[25],铜渣的质量系数、碱度系数以及活度系数的计算见式(1)~(3)。

$$M_0 = \frac{w_{\text{CaO}} + w_{\text{MgO}}}{w_{\text{SiO}_2} + w_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (1)$$

$$K = \frac{w_{\text{CaO}} + w_{\text{MgO}} + w_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{w_{\text{SiO}_2} + w_{\text{MnO}} + w_{\text{TiO}_2}} \quad (2)$$

$$M_a = \frac{w_{\text{CaO}}}{w_{\text{SiO}_2}} \quad (3)$$

式中: M_0 为碱度系数; K 为质量系数; M_a 为活度系数; w 为相应成分的质量百分比。

2) 铜渣经磁选处理,磁选率的计算见式(4)。

$$\text{磁选率} = m_{\text{总铜渣粉}} - \frac{m_{\text{磁选后铜渣粉}}}{m_{\text{总铜渣粉}}} \quad (4)$$

式中: m 为相应物质的质量。

3) 分别对未磁选及磁选的铜渣粉进行表征测试,样品物相采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪进行

XRD 测试,微观形貌采用 Regulus8100 型扫描电镜 (SEM 和 EDS 能谱) 进行分析,以获得 2 种铜渣材料的物相组成、相对含量、微观形貌及不同区域元素的质量百分比。

4) 依据 GB/T 50081—2016《普通混凝土力学性能测试方法》中相关试验方法,将标准养护规定龄期后的试件,使用 TYA-300B 型无侧限压力试验机进行抗压强度测试,加载速度为 0.05 kN/s。抗压强度计算见式(5)。

$$f_{cu} = \frac{F}{A} \tag{5}$$

式中: f_{cu} 为试件抗压强度,MPa; F 为试件破坏荷载,N; A 为试件承压面积, mm^2 。

2 试验结果及讨论

2.1 不同研磨粒径及磁选时间对磁选率的影响

2.1.1 铜渣粒径对磁选率的影响

探究在不同铜渣粒径下磁选率的变化,结果如图 5 所示。

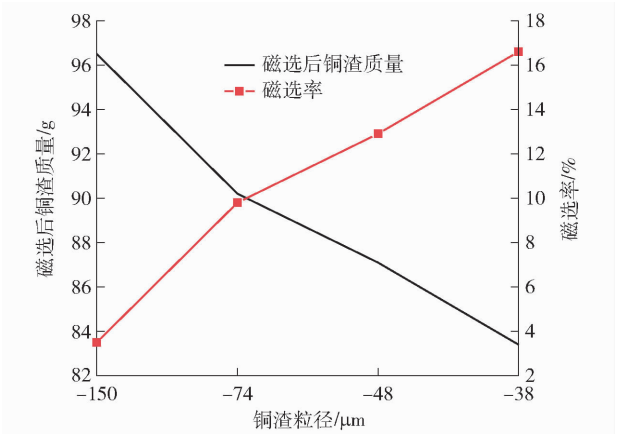


图 5 不同粒径下磁选率变化曲线

Fig. 5 Variation curve of magnetic separation rate under different particle size

从图 5 可以看出随着铜渣粒径的减小,磁选率逐渐变大。当铜渣粒径从 $-150\ \mu\text{m}$ 减小至 $-74\ \mu\text{m}$ 时,磁选率增加 2.80 倍,粒径从 $-74\ \mu\text{m}$ 减小至 $-48\ \mu\text{m}$,磁选率增加 1.31 倍,粒径从 $-48\ \mu\text{m}$ 减小至 $-38\ \mu\text{m}$,磁选率增加 1.29 倍。也可以看出,当粒径从 $-150\ \mu\text{m}$ 减小至 $-74\ \mu\text{m}$ 时,磁选率增加趋势最大,之后随着粒径减小,增加趋势相对变缓,这是因为当铜渣粒径较大时,磁性物质与其他物相并未较好分离,磁性物质中也会附着许多非磁性物

质^[30],在磁场强度较小时难以被磁选出来,因而铜渣的磁选率较低。随着粉磨时间的延长,铜渣粒径减小,内部矿相被较好地破碎,在磁场强度较小时,强磁性的氧化物也会被磁选出,因此磁选率提高。综上,试验选取 $-74\ \mu\text{m}$ 铜渣粉为宜。

2.1.2 磁选时间对磁选率的影响

为合理确定磁选时间,选取 $-74\ \mu\text{m}$ 铜渣粉为试验对象,探究不同磁选处理时间对铜渣磁选率的影响,分别计算磁选时间为 1 min、3 min、5 min、10 min、15 min 的磁选率,结果如图 6 所示。结果表明,在处理时间由 1 min 增加至 5 min 时,磁选率由 6.4% 增加至 9.8%,增加幅度 53%;当时间从 5 min 增加至 15 min 时,磁选率保持在 10% ~ 11%,增加幅度 9%,变化趋势较小。这是由于在室内试验时,磁场强度较小且为固定值,铜渣内可磁选物质有限,在 5 min 内大部分可磁选物质已析出,因此磁选时间超过 5 min 后,可磁选的物质较少,磁选率变化较小。综上,试验选择铜渣磁选处理时间 5 min 为宜。

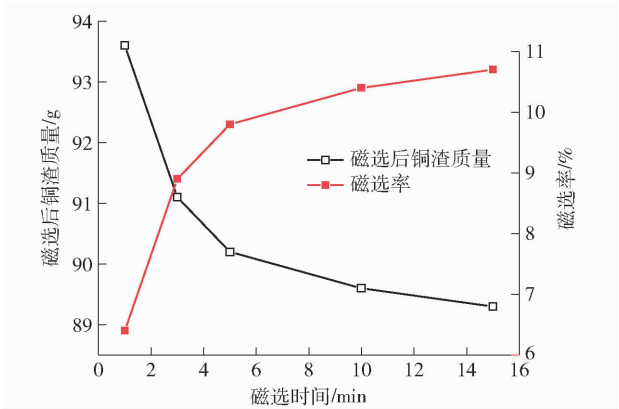


图 6 不同时间下磁选率变化曲线

Fig. 6 Variation curve of magnetic separation rate under different time

2.2 铜渣矿物相变化

2.2.1 铜渣矿物相含量

化学成分是影响铜渣活性的主要因素之一^[25],从 GB/T 203—2008《水泥中高炉矿渣的颗粒化处理》中可知,矿渣质量系数越大,矿渣活性越好。根据计算,铜渣的碱度系数为 0.26,属于酸性矿渣,质量系数为 0.44,活度系数为 0.07,表明铜渣活性低。

图 7 为铜渣 SEM 图像,Sp1、Sp2、Sp3 为进行能谱分析的 3 个区域。其中,白亮色区域为冰铜相,灰

色区域为铁橄榄石相,灰白色区域为磁铁矿相。各相区的元素质量结果见表 3,可知铜渣主要氧化物为 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 以及少量的 CaO 。通过对原始铜渣 XRD 进行分析(图 2),并结合图 7 以及表 3 可知,铜渣中主要含铁物相为铁橄榄石相以及磁铁矿

相。对物相成分分析后的 XRD 图谱进行峰值拟合,分析物相占比(图 8),可知铁橄榄石相在铜渣中相对含量为 22.6%,在含铁物相中占比为 80.4%,磁铁矿相在铜渣中相对含量为 5.5%,在含铁物相中占比为 19.6%。

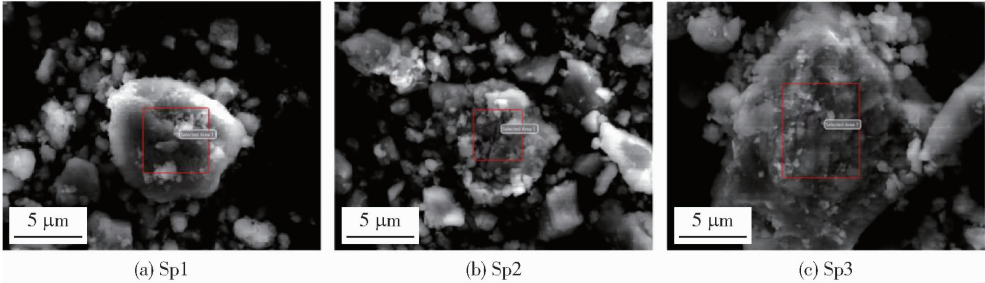


图 7 未磁选铜渣 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of copper slag untreated by magnetic separation

表 3 未磁选铜渣不同物相区域元素的质量百分比

Table 3 Contents of elements in different material phase regions of copper slag untreated by magnetic separation

区域	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe
Sp1	7.6	29.7	1.2	4.9	2.3	17.4	—	0.3	1.7	0.1	34.8
Sp2	4.0	31.6	1.5	5.0	2.3	18.2	0.7	0.3	1.9	—	34.5
Sp3	8.1	29.2	—	3.5	1.8	15.5	0.6	0.2	2.0	—	39.0

注:表中符号“—”表示未检测

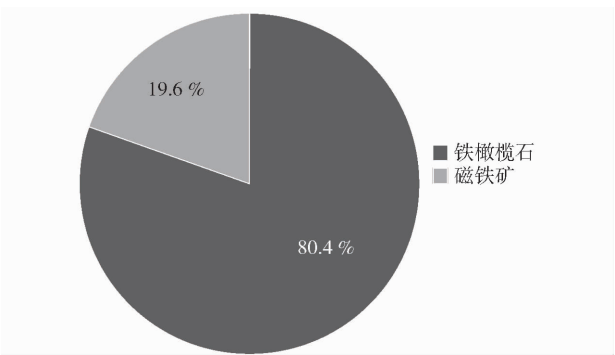


图 8 未磁选铜渣含铁物相占比

Fig. 8 Iron-containing material phase proportion of copper slag untreated by magnetic separation

2.2.2 磁选铜渣矿物相含量

图 9 为磁选后铜渣的 SEM 图像,Sp1、Sp2、Sp3 为进行能谱分析的 3 个区域。各相区的能谱分析结果见表 4。图 10 为经过磁选铜渣的 XRD 图谱,铜渣中含铁物相包括铁橄榄石 (Fe_2SiO_4) 和磁铁矿 (Fe_3O_4)。从图 11(数据来源同图 8)可

知铁橄榄石相在铜渣中相对含量为 17.8%,在含铁物相中占比为 90.1%,磁铁矿相在铜渣中相对含量为 2%,在含铁物相中占比为 9.9%。与未磁选铜渣相比,铁橄榄石相相对含量减少了 21.2%,磁铁矿相相对含量占比减少 63.6%,总的含铁物相相对含量减少了 29.5%。并且从表 4 可以看出,经过磁选的铜渣,Sp1 区域内的含铁矿物大幅度减少,并且出现氧化钙富集现象。虽然 Sp2、Sp3 区域仍以铁橄榄石等含铁物相为主,但相比于未磁选处理的铜渣,含铁物相均有一定程度的减少。

胶凝材料中 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等活性物质含量越高,材料的活性也越好。因为铜渣内部的活性物质 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等含量较低^[20],而铜渣内主要的矿物成分铁橄榄石等不具有火山灰活性的含铁物相较多,导致铜渣活性较低。对铜渣进行磁选处理,将铜渣内带有磁性的矿物进行部分析出,则可以减小铜渣内活性较低的矿物含量,提高铜渣活性。并

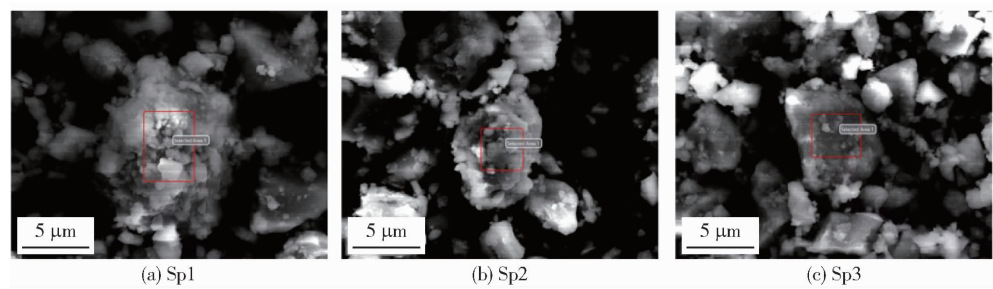


图 9 磁选铜渣 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of copper slag treated with magnetic separation

表 4 磁选铜渣不同物相区域元素的质量百分比

Table 4 Contents of elements in different material phase regions of copper slag treated by magnetic separation

区域	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe
Sp1	4.8	39.7	—	1.7	2.4	9.3	1.1	0.3	34.5	—	6.2
Sp2	8.3	33.5	1.9	4.8	2.2	16.2	0.7	0.2	1.6	—	30.7
Sp3	2.5	31.1	1.8	5.0	2.5	18.6	0.9	0.3	2.0	—	35.3

注：表中符号“—”表示未检测。

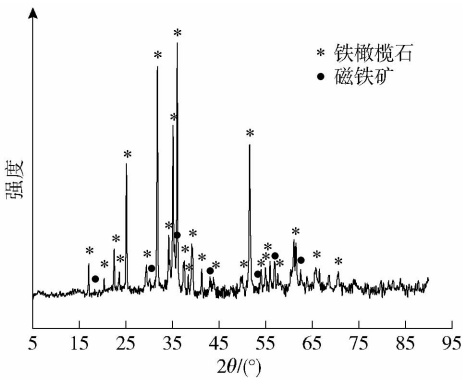


图 10 磁选铜渣 XRD 图谱

Fig. 10 XRD spectrum of copper slag treated with magnetic separation

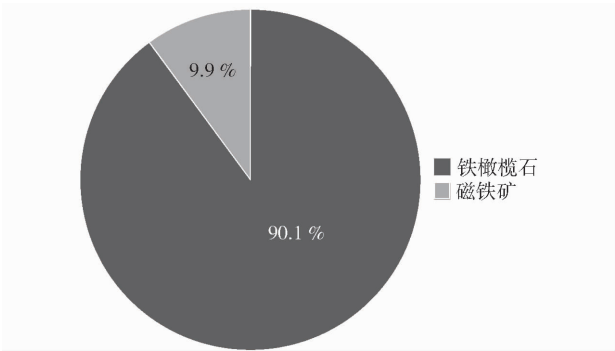


图 11 磁选铜渣含铁物相占比图

Fig. 11 Proportion of iron-containing material phase of copper slag treated with magnetic separation

且通过试验发现,对铜渣进行磁选后,铜渣内部分区域出现氧化钙富集现象。富钙和富硅分相结构的玻璃体水化反应活性比均匀的玻璃体结构高,因此氧化钙富集现象有助于铜渣活性的改善^[31]。

2.3 磁选对铜渣粉胶凝材料抗压强度的影响

有研究表明,强度试验法是评定胶凝材料活性的方法之一^[32]。吴福飞等^[33]利用抗压强度值来反映混凝土再生胶凝材料的活性。试验表明,胶凝材料活性提升,抗压强度值随之增大。因此,在本次试验中选择强度试验法对胶凝材料活性进行评定。

利用未磁选和磁选的铜渣粉制备胶凝材料,并进行抗压强度测试,探究磁选预处理对胶凝材料在不同养护龄期下抗压强度的影响,结果见表 5。

表 5 铜渣粉胶凝材料的抗压强度

Table 5 Compressive strength of copper slag powder cementing material

材料	单轴抗压强度		
	3d	7d	28d
未磁选铜渣	3.98	9.11	12.49
磁选铜渣	4.98	12.07	20.18

通过抗压强度试验发现,磁选铜渣粉制备的胶凝材料,相较于未磁选铜渣粉制备的胶凝材料,在不同养护龄期下抗压强度均有一定程度的提高。其中养护 3 d 试件的抗压强度提升 25%、养护 7 d 试件的抗压强度提升 32.5%、养护 28 d 试件的抗压强度提升 61.6%,磁选后铜渣粉胶凝材料 28 d 抗压强度达到 20.18 MPa,并且随着养护龄期的延长,抗压强度提升愈发明显。因此,磁选预处理有助于提高铜渣粉胶凝材料的活性,可提高铜渣粉胶凝材料抗压强度。

3 结论

1) 磁选率随着铜渣粉粒径的减小而增大,从 $-150\text{ }\mu\text{m}$ 减小至 $-74\text{ }\mu\text{m}$ 时,增加效果最为明显。在磁选时间从 1 min 增加至 5 min 时,磁选率提升效果明显,磁选率达到 9.8%。

2) 磁选率达到 9.8% 时,磁选的铁磁性氧化物主要为强磁性的磁铁矿,以及少量弱磁性的铁橄榄石。磁选预处理对铜渣物相成分组成进行了改变,与未磁选铜渣相比,铁橄榄石相相对含量减少了 21.2%,磁铁矿相相对含量占比减少 63.6%,总的含铁物相相对含量减少了 29.5%。磁选后铜渣中的含铁物相在一定程度上减少,可改善铜渣活性。

3) 利用磁选预处理后的铜渣粉制备的胶凝材料,相比未磁选铜渣粉制备的胶凝材料,在不同养护龄期下抗压强度均有明显提高,3 d、7 d、28 d 抗压强度分别提升 25%、32.5%、61.6%,并且随着养护龄期的延长,抗压强度提升明显。

[参考文献]

- [1] 徐琳,唐金荣.我国铜资源供给风险识别及分析研究[J].北京大学学报(自然科学版),2017,53(3):555-562.
XU Lin, TANG Jinrong. Copper supply risk identification and analysis study in China [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2017, 53(3): 555-562.
- [2] 李书钦,裴德健,汪大亚,等.铜渣梯级高效资源化利用的研究综述[J].中国资源综合利用,2022,40(3):122-125,129.
LI Shuqin, PEI Dejian, WANG Daya, et al. Research review on cascade efficient resource utilization of copper slag[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2022, 40(3): 122-125, 129.
- [3] 吴龙,郝以党.铜渣资源化利用现状及高效化利用探讨[J].中国有色冶金,2015,44(2):61-64.
WU Long, HAO Yi. The investigation of utilization status of copper slag resources and efficient utilization [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015, 44(2): 61-64.
- [4] 赖祥生,黄红军.铜渣资源化利用技术现状[J].金属矿山,2017(11):205-208.
LAI Xiangsheng, HUANG Hongjun. Research status of copper slag resource utilization technology [J]. Metal Mine, 2017(11): 205-208.
- [5] 薛军鹏.铜渣对水泥砂浆性能的影响[J].福建建设科技,2016(6):48-49.
XUE Junpeng. The effect of copper slag on properties of cement mortar [J]. Fujian Construction Science & Technology, 2016(6): 48-49.
- [6] 杜海云,马倩敏,郭荣鑫,等.铜渣-水泥复合胶凝材料力学性能研究[J].硅酸盐通报,2017,36(5):1634-1638,1645.
DU Haiyun, MA Qianmin, GUO Rongxin, et al. Mechanical properties of portland cement-copper slag compound cementitious material [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(5): 1634-1638, 1645.
- [7] MIRHOSSEINI S R, FADAEI M, TABATABAEI R, et al. Mechanical properties of concrete with sarcheshmeh mineral complex copper slag as a part of cementitious materials [J]. Construction and Building Materials, 2017, 134: 44-49.
- [8] RAPOSEIRAS A C, MOVILLA-QUESADA D, MUÑOZ-CÁCERES O, et al. Production of asphalt mixes with copper industry wastes: use of copper slag as raw material replacement [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 293: 112867-112867.
- [9] 赵祥栋.铜渣硫化焙烧—磁选—浮选回收铜、钼和铁[J].烧结球团,2020,45(6):75-80,85.
ZHAO Xiangdong. Recovering copper, molybdenum and iron from copper slag by the process of sulphidizing roasting-magnetic separation-flotation [J]. Sintering and Pelletizing, 2020, 45(6): 75-80, 85.
- [10] 包焕均,张晓雪,王洪阳,等.铜渣中铁硅分离的研究进展[J].有色金属科学与工程,2021,12(5):30-38.
BAO Huanjun, ZHANG Xiaoxue, WANG Hongyang, et al. Research progress on the separation of iron and silicon from copper slag [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2021, 12(5): 30-38.
- [11] 刘纲,朱荣,王昌安,等.铜渣熔融氧化提铁的试验研究[J].中国有色冶金,2009(1):71-74.
LIU Gang, ZHU Rong, WANG Changan, et al. Experiment of molten oxidation iron extraction in copper slag [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2009(1): 71-74.
- [12] 王琛,田庆华,王亲猛,等.铜渣有价金属综合回收研究进展[J].金属材料与冶金工程,2014,42(6):50-56.
WANG Chen, TIAN Qinghua, WANG Qinqing, et al. Research

- progress in comprehensive recovery of valuable metals from copper slag[J]. *Metal Materials and Metallurgy Engineering*, 2014, 42(6): 50–56.
- [13] 王林松,高志勇,杨越,等. 铜渣综合回收利用研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(10): 5237–5250.
- WANG Linsong, GAO Zhiyong, YANG Yue, et al. Research progress on comprehensive recovery and utilization of copper slag [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(10): 5237–5250.
- [14] 郭亚光,李东波,陈学刚,等. 铜渣中铁、锌、铅回收研究现状及展望[J]. 矿冶, 2021, 30(5): 103–108.
- GUO Yaguang, LI Dongbo, CHEN Xuegang, et al. Research status and prospect of iron, zinc and lead recovery from copper slag[J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(5): 103–108.
- [15] 黄少文,俞平胜. 铁质原料对水泥熟料矿物形成及性能的影响[J]. 南昌大学学报(工科版), 2000(2): 81–86.
- HUANG Shaowen, YU Dingsheng. Ferriferous raw materials effect on the minerals formation and performance of portland cement clinker[J]. *Journal of Nanchang University (Engineering & Technology)*, 2000(2): 81–86.
- [16] 邓玉莲,黄丽霖,陈柳峰,等. 铜渣作为铁质原料制备高强度水泥的研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(12): 4303–4307.
- DENG Yulian, HUANG Lilin, CHEN Liufeng, et al. Preparation of high strength cement by copper slag instead of ferriferous raw materials [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(12): 4303–4307.
- [17] 李玉清. 用铜渣代铁粉配料的试验研究[J]. 水泥, 1989(5): 27–29.
- LI Yuqing. Experimental study of copper slag for iron powder [J]. *Cement*, 1989(5): 27–29.
- [18] 朱李俊,刘国威,韩甲兴,等. 一种冶炼铜渣作为水泥铁质校正剂的用途及水泥: CN109437619B [P]. 2021–08–20.
- ZHU Lijun, LIU Guowei, HAN Jiaxing, et al. The use of smelting copper slag as cement iron correction agent and cement: CN109437619B [P]. 2021–08–20.
- [19] 金浩亮. 不同激发剂对铜镍渣的胶凝活性激发研究[D]. 大连理工大学, 2019.
- JIN Haoliang. Study on the gelling activity of copper-nickel slag by different activators [D]. *Dalian University of Technology*, 2019.
- [20] 汪波,盛广宏,王诗生. FeO–SiO₂ 系废渣的火山灰活性研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(4): 764–768, 781.
- WANG Bo, SHENG Guanghong, WANG Shisheng. Pozzolan activity of FeO–SiO₂ system slag [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 33(4): 764–768, 781.
- [21] 赵进,杨远光,谢应全,等. 磁铁矿对超高密度水泥浆体系性能的影响[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版), 2012, 14(4): 49–52.
- ZHAO Jin, YANG Yuanguang, XIE Yingquan, et al. The effect of magnetite on ultra-high density cement slurry system[J]. *Journal of Chongqing University of Science and Technology (Natural Sciences Edition)*, 2012, 14(4): 49–52.
- [22] 王美又. Ca(OH)₂ 激发下铜渣粉-水泥基胶凝材料性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2021.
- WANG Meiyu. Study on properties of copper slag powder-based cementitious materials excited by Ca(OH)₂ [D]. Nanchang: Nanchang University, 2021.
- [23] 智士伟. 碱激发铜镍渣胶凝材料制备及水化机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- ZHI Shiwei. Study on preparation and hydration mechanism of alkali activated copper and nickel slag cementitious materials [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [24] 王欣. 不同激发剂对铜渣粉基胶凝材料性能的影响[D]. 南昌: 南昌大学, 2020.
- WANG Xin. Effect of different activators on properties of copper slag powder-based cementitious materials [D]. Nanchang: Nanchang University, 2020.
- [25] 王浩. 碱激发矿物掺和料-铜渣基胶凝材料开发及配比优化[D]. 衡阳: 南华大学, 2021.
- WANG Hao. Development and proportioning optimization of alkali activated mineral admixture copper slag based cementitious material [D]. Hengyang: University of South China, 2021.
- [26] 郁建国. 水泥生产二氧化碳排放分析和定量化探讨[J]. 四川水泥, 2019(4): 1.
- YU Jianguo. Discussion on the analysis and quantification of carbon dioxide emissions in cement production [J]. *Sichuan Cement*, 2019(4): 1.
- [27] 朱茂兰,肖妮,谭良春,等. 铜渣还原活化制备新型胶凝材料与矿山充填的应用[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(11): 2736–2745.
- ZHU Maolan, XIAO Ni, TAN Liangchun, et al. Preparation of new cementitious material by reduction and activation of copper slag and its application in mine filling [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(11): 2736–2745.
- [28] 刘慧利,胡建杭,王华,等. 铜渣煅烧过程中的多相转变[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(8): 3159–3165.
- LIU Huili, HU Jianhang, WANG Hua, et al. Multiphase transformation during process of copper slag calcination [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2013, 44(8): 3159–3165.
- [29] 谭波. 铜尾矿/偏高岭土地质聚合物的制备与性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.

- TAN Bo. Study on preparation and properties of copper tailings/metakaolin geopolymers [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [30] 王云, 朱荣, 郭亚光, 等. 铜渣还原磁选工艺实验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(5): 61–67.
- WANG Yun, ZHU Rong, GUO Yaguang, et al. Experimental study on the copper slag reduction process[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2014, 5(5): 61–67.
- [31] 金字, 冯伟鹏, 董志君, 等. 辅助胶凝材料玻璃体结构与胶凝活性的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(3): 3016–3020.
- JIN Yu, FENG Weipeng, DONG Zhijun, et al. Research progress on the glass structure of supplementary cementitious materials with relation to their hydraulic reactivity[J]. Materials Reports, 2021, 35(3): 3016–3020.
- [32] 罗忠涛, 马保国, 李相国, 等. 无机硅铝质胶凝材料活性评定方法分析[J]. 材料导报, 2009, 23(1): 77–79, 83.
- LUO Zhongtao, MA Baoguo, LI Xiangguo, et al. Analysis on evaluation methods of activity of inorganic cementitious materials with silicon-aluminum character[J]. Materials Reports, 2009, 23(1): 77–79, 83.
- [33] 吴福飞, 邓洪刚, 朱丽菊, 等. 混凝土再生胶凝材料的活性试验研究[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2018, 36(5): 42–47, 53. DOI:10.16614/j.gznzj.zrb.2018.05.007.
- WU Fufei, DENG Honggang, ZHU Liju, et al. Experimental study on regenerated binding material of concrete [J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2018, 36(5): 42–47, 53. DOI:10.16614/j.gznzj.zrb.2018.05.007.

Effect of magnetic separation pretreatment of copper slag on activity and compressive strength of copper slag-based cementitious materials

ZHANG Ranyue, YANG Shijiao, YANG Qing, WANG Kaifu

(School of Resources Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Aiming at the problem of low activity of copper slag due to high iron content in copper slag, a method of removing magnetic ore powder in copper slag by magnetic separation pretreatment is proposed to improve activity of copper slag. SEM, XRD and other methods were used to study the change of the phase structure of copper slag by magnetic separation, and the copper slag powder without magnetic separation and one with magnetic separation were used as the main material to prepare copper slag powder cementitious materials. The effects of magnetic separation on compressive strength of cementitious materials were investigated. The results showed that the magnetic separation pretreatment of the copper slag could reduce the content of magnetic oxides in some areas of the copper slag, which would change the mineral structure; the magnetic separation rate could increase with the decrease of the particle size of the copper slag, and when the particle size of the copper slag was less than 74, the magnetic separation rate reached 9.8%; the compressive strength of the cementitious material prepared by using the magnetic separation copper slag increased by 25%, 32.5%, and 61.6% respectively after 3 d, 7 d, and 28 d of curing, the 28 d strength reached 20.18 MPa; and magnetic separation could change mineral structure of copper slag and improve compressive strength of cementitious materials. Magnetic separation pretreatment provides new ideas for further improving the activity of copper slag powder, and has certain reference value for practical engineering.

Key words: copper slag; magnetic separation pretreatment; cementitious material; compressive strength; material phase; activity; iron removal