

高温熔融还原铜渣冶炼铜铁合金

黄伟军^{1,2} 刘亚静¹

1. 河北工程大学材料科学与工程学院, 河北 邯郸 056038

2. 包头稀土研究院资源与生态环境研究所, 内蒙古 包头 014030

[摘要]研究了一种采用碳热法冶炼铜铁合金直接还原技术。铜和铁的回收率随反应时间、反应温度和还原剂量的增加而增加。为了得到适宜还原率与合金成分, 还原条件为 1500℃, 14wt% C, 20~25wt% CaO, 60~80min。铁和铜的回收率分别约为 90%和 85%, 合金中铁和铜的含量分别为 91~93wt%和 5~7wt%。尾矿主要由 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ 和 SiO_2 组成, 可作为水泥和球团制备的原料。

[关键词]熔融铜渣; Cu-Fe 合金; 回收率; 直接还原

DOI: 10.33142/ect.v3i7.17165

中图分类号: TF046

文献标识码: A

High-temperature Molten Reduction of Copper Slag for Copper-iron Alloy Production

HUANG Weijun^{1,2}, LIU Yajing¹

1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei, 056038, China

2. Institute of Resources and Ecological Environment, Baotou Rare Earth Research Institute, Baotou, Inner Mongolia, 014030, China

Abstract: An innovative technology for the direct reduction of copper slag was studied while smelting Cu-Fe alloy by carbon to recover the main valuable elements from the copper smelting slag. Meanwhile, the recovery rates of copper and iron increased with the increase of reaction time, reaction temperature, and reduction agent. In order to obtain good element yield, the optimum conditions for reducing copper and iron from the molten copper slag were determined to be 1500 °C, 14 wt% C, 20~25 wt% CaO, and 60~80 min. The recovery rates of iron and copper reached about 90% and 85%, and the contents of iron and copper in alloy reached about 91~93 wt% and 5~7 wt%, respectively. The tailing was mainly composed of $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$, and SiO_2 , which could be used as a raw material for cement and pelletizing.

Keywords: molten copper slag; Cu-Fe alloy; recovery rate; direct reduction

铜、铁是现代工业的粮食, 广泛应用于各行各业^[1-4]。特别进入 21 世纪, 我国的铜、铁资源储量和开发远远不能满足正常的工业化需求, 我国 80%的铁矿和铜矿依靠国外进口^[5-7]。因此, 有效缓解我国铜、铁资源紧缺的窘境, 保障基础原料的供应, 增强市场竞争力, 已刻不容缓。目前生产铜的工艺主要是火法冶炼, 其产量约占世界铜产量的 80%, 我国更是高达 97%^[8-10]。火法冶炼 1t 铜将产出 2.2t 铜渣, 我国每年的铜渣产量高达 1800 万 t, 全国堆存量超过 3 亿 t, 不仅造成资源的浪费, 还占用土地污染环境^[11-14]。铜渣约含 TFe:35%~50%、 Fe_3O_4 : 20%~40%、 SiO_2 : 30%~40%、Cu: 1.0%~2.5%、 $\text{CaO} \leq 10\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10\%$ 及少量的贵、重金属, 其成分见表 1^[12,14-17]。因此, 如何有效地回收利用这些资源, 同时提高其综合附加值, 减少对环境的污染, 是冶金行业的迫切要求。

此外, 铜渣的出渣温度为 1200~1250℃, 其物理显

热约为 1.32GJ/t。^[13-17]全世界每年生产铜渣约 4220 万 t。可回收利用的铜渣余热为 $5.570 \times 10^7 \text{GJ}$, 目前高温铜渣多采用水淬处理, 不仅浪费了大量的物理显热, 而且造成了水污染, 恶化了工作环境。^[13-17]Cu-Fe 合金可作为耐候钢的原料。耐候钢具有良好的耐候性、优异的力学性能和焊接性能, 广泛应用于轨道交通、桥梁工程等领域。因此, Cu-Fe 合金作为耐候钢的原料具有广阔的市场前景。利用铜渣冶炼铜铁合金工艺简单, 污染少, 具有潜在的技术、经济和环境优势。此外, 硅酸盐尾矿还可作为制备水泥和球团的原料。

本研究以铜渣二次资源回收工艺为基础, 利用铜渣液对铜铁合金进行了直接还原冶炼。考察了改性剂、还原剂、还原温度和还原时间对铜铁回收率的影响。在利用铜渣冶炼铜铁合金的过程中, 确定了涉及铜铁合金配方参数的合金成分。

表 1 铜渣的化学组成分析结果% (注 带 “*” 的单位:g/t)

组成	TFe	Cu	Zn	S	Pb	As	P
含量	35.0-50.0	0.5-2.5	0.8-1.8	0.3-0.82	0.1-0.3	0.01-0.05	0.02
组成	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	MnO	Ag*	Au*
含量	30.0-40.0	2.5-6.5	1.5-3.5	1.5-2.5	0.3-0.6	16.47	0.26

1 实验

渣样取自中国某铜厂。用 X 射线荧光光谱研究了化学成分。利用 ICP-OES 测试结果计算各种氧化物质量含量(表 2)。采用 X-射线粉末衍射(XRD)检测了铜渣的矿物学相;采用扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析仪(EDS)对样品进行了显微组织和相组成分析。

表 2 铜渣的多组分分析, wt%

成分	TFe	TCu	Zn	S	Pb	As	P
含量	41.46	2.52	1.23	0.32	0.31	0.01	0.02
成分	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Others
含量	39.98	31.45	4.53	3.38	2.35	0.36	0.20

以试剂级氧化钙(>99.90wt%)和 Fe₃O₄(>99.90wt%)粉末为原料,调整铜渣的组成。采用高纯度石墨(>99.99wt%)作为还原剂。配料前将铜渣细磨至 200 目,将磨碎的铜渣和 CaO 放入干燥箱,在 105℃下干燥 4h 以除去水分,然后在球磨机中按要求比例与 Fe₃O₄充分混合。将混合后的粉末压成片剂样品,在刚玉坩埚中 1450℃加热 120min,确保完全熔化,然后在电阻炉氩气下制备预熔渣。样品加热后,在炉内用氩气冷却至室温,以避免冷却过程中元素氧化。

预熔工艺完成后,预处理渣也被磨至 200 目左右。随后,将预处理后的炉渣与还原剂按要求比例在球磨机内充分混合。将混合物倒入刚玉坩埚中,研究炉渣中铜和铁的还原。在电阻炉氩气中,测定了不同还原剂用量、温度和时间下金属中的成分。在不同还原条件下得到的样品也在氩气炉中冷却到室温。用 XRF 和 ICP-OES 测定了合金和炉渣的化学成分。用 ICP-OES 分析得到的相应元素的质量换算样品中各种氧化物的含量。最后,根据式(1)计算出铁和铜的回收率。

$$\eta_M = \frac{m_0 \times w_0 - m_1 \times w_1}{m_0 \times w_0} \quad (1)$$

式中: η_M 为铜渣中元素(铁或铜)的回收率, %; m_0 和 m_1 分别为渣和尾矿的质量, g; w_0 和 w_1 分别为渣和尾矿中氧化物的质量分数, wt%。

2 结果与讨论

2.1 转炉铜渣的矿物学相

众所周知,转炉铜渣主要由铁和铜组成。典型转炉铜渣的 XRD 结果如图 1 所示。转炉铜渣主要矿物组成为铜相(Cu)、辉铜矿相(Cu₂S)、磁铁矿相(Fe₃O₄)和铁橄榄石相(Fe₂SiO₄)。图 2 所示为铜渣形貌的 SEM 显微照片。

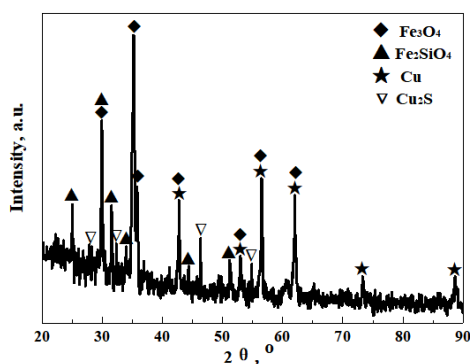


图 1 典型转炉铜的 XRD 图谱

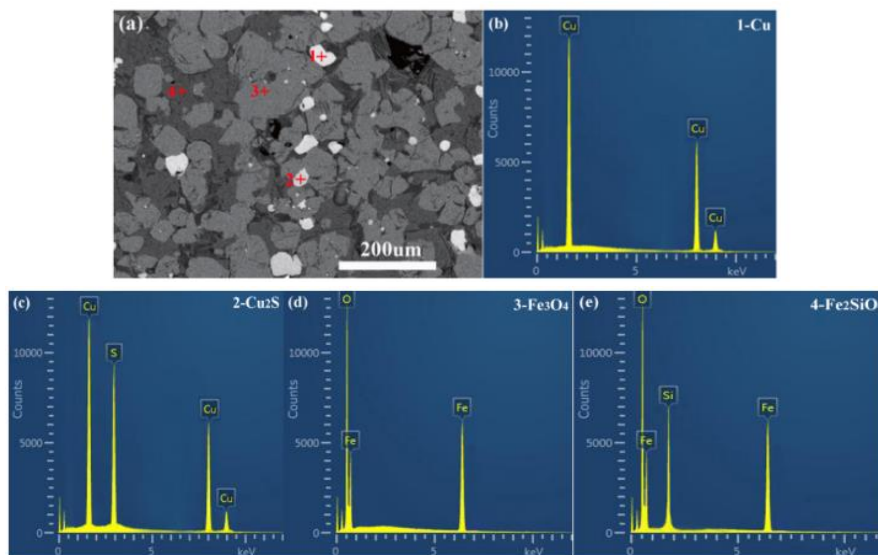


图 2 转炉铜渣的微观结构:(a)转炉铜渣的 SEM 照片;(b)Cu;(c)Cu₂S;(d)Fe₃O₄;(e)Fe₂SiO₄

由图 2(a)可知,转炉铜渣的物相主要由四种矿物相组成,即第 1 相(亮白色)、第 2 相(白灰色)、第 3 相(浅灰色)和第 4 相(深灰色)。能谱分析(EDS)表明,其中亮白色相为铜相(Cu),白灰色相为黄铜矿(Cu_2S)。这些是分散在基体中的主要含铜相。浅灰色相和深灰色相分别代表磁铁矿和铁橄榄石相。两者都是矿渣中主要的含铁相,其含量直接影响矿渣的黏度和熔点。特别是高熔点磁铁矿主要存在于转炉内炼铜条件下的固相中。它可以急剧增加炉渣的黏度,降低流动性,导致大量含铜相包裹在炉渣中,无法有效分离。此外,采用热耗尽法回收铜渣中的铜是降低磁铁矿含量、提高渣流动性、实现铜富集的关键。但实际结果表明,热耗尽法回收铜的效果并不理想。此外,渣中的大量铁不能得到有效的回收利用。

2.2 铜渣中元素的还原

图 3 为 14wt% 碳和 20wt% CaO 在 1550℃ 下还原 80min 后的合金成分。可以看出,金属中主要有两相,即灰色相 1 和白色相 2。灰质相 1 主要为含铁相,铁含量为 96.39%,铜含量为 0.38%,硅含量为 3.23%。在白相 2 中,铜的含量高达 5.53%,是主要的含铜相,其中硅和铁的含量分别为 2.35% 和 92.12%。同时,白色相呈条纹状均匀分布在

灰色基体中。

图 4 显示了尾矿中元素的分布。从图中可以看出,尾矿中的主要元素是钙、硅和氧。尾矿中含有少量的锰和铝。铜和铁的含量几乎可以忽略不计,表明铜渣中的有价元素几乎完全还原。此外,从尾矿的矿物学分析可知,尾矿主要由 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ 和 SiO_2 组成,主要为硅酸盐和石英,如图 5 所示。此外,从图 5 中可以看出,尾矿中没有出现铁和铜的矿相,这进一步证明了渣中主要有价元素铁和铜的还原是比较完整的。

2.3 还原条件对铜渣中钢铁回收的影响

表 3 为不同条件下还原 100g 铜渣,合金的还原量及 Fe、Cu 的回收率。在 1400℃、1500℃ 和 1600℃ 时的合金质量分别为 35.47g、39.89g 和 41.11g。随着温度的升高,Fe 和 Cu 的回收率均有所提高,1400℃ 时 Fe 的回收率为 78.23%,Cu 的回收率为 76.41%;1500℃ 时 Fe 的回收率为 89.31%,Cu 的回收率为 84.98%;1600℃ 时 Fe 的回收率为 92.13%,Cu 的回收率为 86.52%。结果表明:在 1400~1500℃ 范围内合金的质量和回收率提高较快,在 1500~1600℃ 范围内合金的质量和回收率提高较慢,表明低于 1500℃ 的温度不适合还原铜渣中的 Fe 和 Cu。

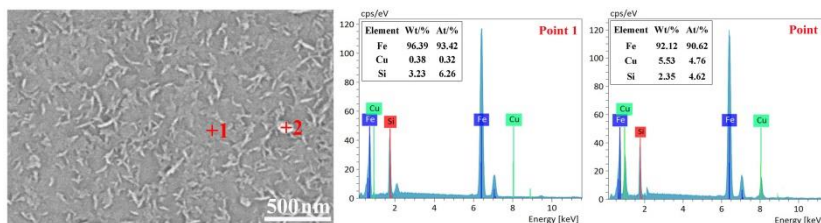


图 3 合金的 EDS 能谱图

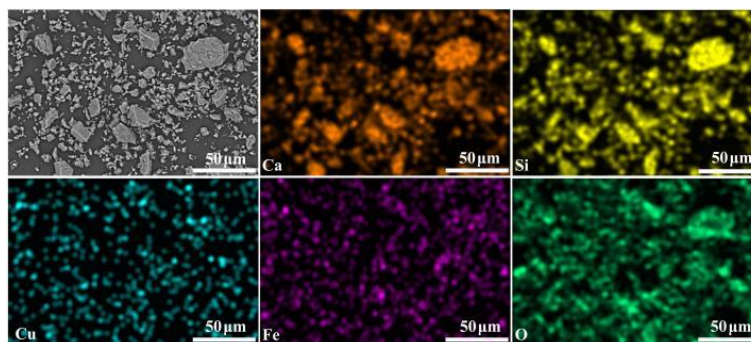


图 4 还原尾矿的元素分布

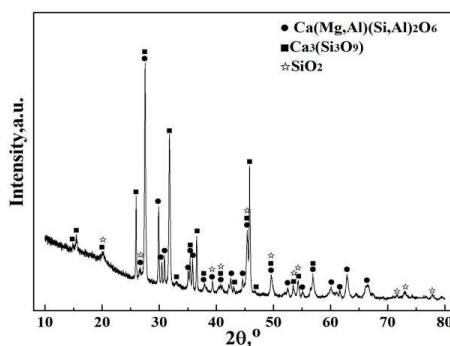


图 5 尾矿的 XRD 图谱

表 3 加入 14wt%C 和 20wt%CaO 不同温度下加热 60min Fe 和 Cu 的还原率

样品	温度/℃	合金质量 /g	Fe 回收率/%	Cu 回收率/%
1	1400	35.47	78.23	76.41
2	1500	39.89	89.31	84.98
3	1600	41.11	92.13	86.52

由上述分析可知,适当的还原条件对金属的聚合和铜、铁的还原影响明显,为此,研究了改性剂用量、还原剂用量、还原温度、保温时间等工艺条件对铜和铁的回收率以及合金成分的影响,以获得最佳还原效果。

图 6 为温度 1500℃、保温时间 60min、碳 14wt%条件下,改性剂(CaO 含量)对铜渣中铜和铁的回收结果。如图 6(a)所示,铜和铁的回收率先逐渐增加,随着改性剂的增加,回收率迅速上升,随后回收率逐渐增加。这可能是由于在酸性铜渣中加入 CaO 与 SiO₂ 反应生成低熔点复合氧化物,改善了渣的熔融性能和反应动力学。当炉渣中 CaO 含量超过一定量,低熔点复合氧化物就会转变为高熔点氧化物。由图 6(b)可知,随着 CaO 的增加,金属中铜的含量略有下降,而铁的含量略有增加。综上所述,CaO 作为助熔剂可以改善渣的流动性和化学反应,

但 CaO 的过量添加会产生大量高熔点相,使炉渣黏度增大,致化学反应难以发生。因此,渣中 CaO 的最佳含量为 20-25wt%。

图 7 为还原剂对 CaO 含量为 20%的铜渣在 1500℃、60min 条件下铜和铁的回收率的影响。从图 7(a)中可以看出,随着还原剂用量的增加,铜的回收率略有变化。对于铁的氧化,回收率随还原剂用量的增加而增加,超过 14wt%C 后,回收率略有增加。同时,合金中铁的含量逐渐增加,相反,合金中的铜含量下降,如图 7(b)所示。完全还原后,合金中的铜和铁含量几乎没有变化。总之,碳的数量对低于 14wt% 的还原剂对铁的还原效果有显著影响。因此,最佳还原剂为 14wt%C。铜和铁的回收率分别达到 85%和 90%左右。

图 8 显示了在 1500℃、CaO 为 20wt%、C 为 14wt%时,还原时间对铜渣中铜和铁的回收率的影响。由图 8(a)可以看出,铁的回收率随着还原时间的延长而显著增加,60min 后略有增加,超过 80min 后趋于恒定。同时,铜的回收率和还原量随着还原时间的延长而略有增加。此外,如图 8(b)所示,合金中铁含量的变化趋势与铜含量的变化趋势相反。而铜和铁的含量变化不大。因此,适宜的还原时间为 60~80min,铁和铜的回收率分别可达 90%和 85%。

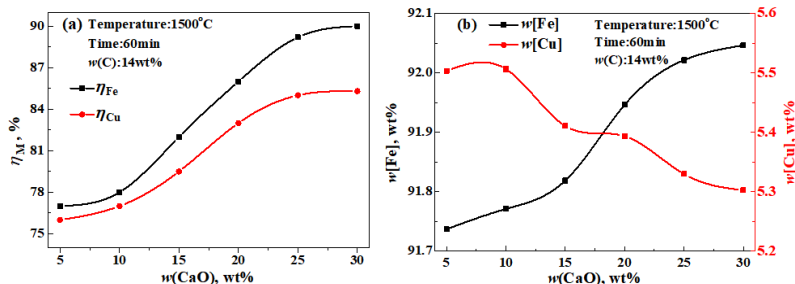


图 6 改性剂对铜渣中铜铁回收的影响

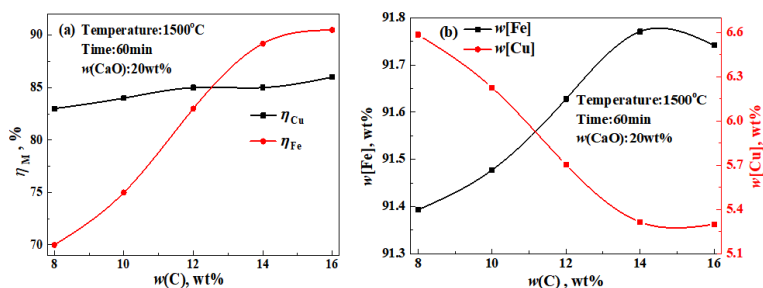


图 7 还原剂对铜渣中铜铁回收的影响

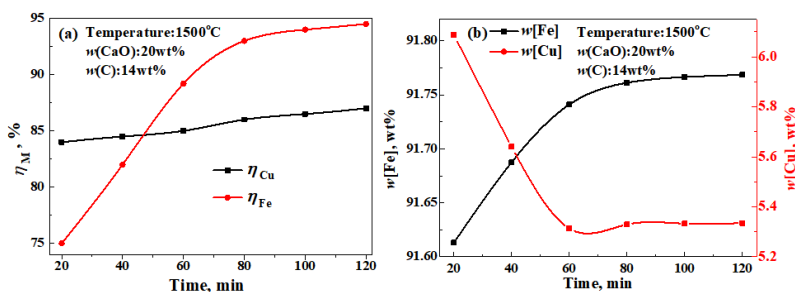


图 8 还原时间对铜渣中铜铁回收率的影响

总之,采用铜渣直接还原法冶炼 Cu-Fe 合金,可以有效回收铜渣中有价元素和显热,明显减少废料的排放和储存量。尾矿主要由 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ 和 SiO_2 组成,可作为水泥和球团制备的原料。同时,改性剂和还原温度、还原剂和还原时间对铜和铁的回收率有相同的影响,在适宜条件下铜和铁的回收率可分别达到 80% 和 90% 以上。总体而言,不同条件下合金中铜和铁的含量变化不大,合金中铁和铜的含量分别为 91~93wt% 和 5~7wt%。通过以上分析,确定了从铜渣中还原铜和铁的最佳条件为 1500°C , 14wt%C, 20~25wt%CaO, 60~80min。

3 结论

根据铜渣的特点,直接利用铜渣冶炼 Cu-Fe 合金,回收铜渣中的有价元素,减少废弃物排放。铜和铁的回收率随着改性剂用量的增加迅速升高,之后回收率几乎没有变化。这是由于酸性铜渣中改性剂与硅酸盐发生反应所致,生成低熔点复合氧化物,释放出游离氧化铁,改善熔炼性能和还原反应。同时,铜和铁的回收率随反应时间、反应温度和还原剂量的增加而增加。为获得较好的元素收率,从铜渣中还原铜和铁的最佳条件为 1500°C , 14wt%C, 20~25wt%CaO, 60~80min, 铁和铜的回收率分别达到 90% 和 85% 左右。合金中铁和铜的含量分别达到 91~93wt% 和 5~7wt%。尾矿主要由 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ 和 SiO_2 组成,可作为水泥和球团制备的原料。

基金项目:国家自然科学基金(52374300, 52174277);
河北省自然科学基金(E2022402101, E2022402105)。

[参考文献]

[1]Roy,S K, Nayak D,Rath S S.A review on the enrichment of iron values of low-grade iron ore resources using reduction roasting-magnetic separation[J].Powder Technology,2020,3(67):796-808.
[2]Dwari,R K,Rao D S,Reddy P SR.Magnetic separation studies for a low grade siliceous iron ore sample[J].International Journal of Mining Science and Technology,2013,23(1):1-5.
[3]Li K Q,Ping S,Wang H Y,et al.Recovery of iron from copper slag by deep reduction and magnetic beneficiation[J].International Journal of Minerals Metallurgy and Materials,2013,20(11):1035-1041.
[4]Afshoon I,Sharif Y.Utilization of micro copper slag in SCC subjected to high temperature[J].Journal of Building Engineering,2020(29):101128-101143.
[5]Isaksson J,Vikström T,Lennartsson A,et al.Settling of copper phases in lime modified iron silicate slag[J].Metals,2021(11):1098-1110.
[6]Shui L,Cui Z X,Ma X D,et al.Mixing phenomena in a bottom

blown copper smelter:a water model study[J].Metallurgical And Materials Transactions B,2015,46(3):1218-1225.

[7]Najimi M,Pourkhorshidi A R. Properties of concrete containing copper-slag-waste[J].Magazine of Concrete Research,2011,63(8):605-615.

[8]Das B,Mishra B K,Angadi S,et al.Characterization and recovery of copper values from discarded slag[J].Waste Management & Research,2010,28(6):561-567.

[9]Lowinska-Kluge A,Piszora P,Darul J et al.Characterization of chemical and physical parameters of post copper slag[J].Central European Journal of Physics,2011,9(2):380-386.

[10]Alp I,Deveci H,Süngün H.Utilization of flotation wastes of copper slag as raw material in cement production[J].Journal of Hazardous Materials,2008(159):390-395.

[11]Zhang B J,Zhang T A,Niu LP,et al.Moderate dilution of copper slag by natural gas[J].JOM,2018,70(1):47-52.

[12]Gopalakrishnan R,Nithiyanantham S.Microstructural,mechanical,and electrical properties of copper slag admixed cement mortar[J].Journal of Building Engineering,2020(31):101375-101382.

[13]Lori AR,Hassani A,Sedghi R.Investigating the mechanical and hydraulic characteristics of pervious concrete containing copper slag as coarse aggregate[J].Construction and Building Materials,2019(197):130-142.

[14]Rajasekar A,Arunachalam K,Kottaisamy M.Assessment of strength and durability characteristics of copper slag incorporated ultrahigh strength concrete[J].Journal of Cleaner Production,2019(208):402-414.

[15]Zhang H B,He Y Z,Hu J J,et al.Assessment of selective sequential extraction procedure for determining arsenic partitioning in copper slag[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2020,30(10):2823-2835.

[16]Wang H Y,Song S X.Separation of silicon and iron in copper slag by carbothermic reduction-alkaline leaching process[J].Journal of Central South University,2020(27):2249-2258.

[17]Yin F,Xing P,Li Q,et al.Magnetic separation-sulphuric acid leaching of Cu-Co-Fe matte obtained from copper converter slag for recovering Cu and Co[J].Hydrometallurgy,2014(149):189-194.

作者简介:黄伟军(1985.11—),毕业院校:东北大学,所学专业:冶金工程,当前就职单位:包头稀土研究院,职务:无,职称级别:工程师;*通讯作者:刘亚静(1984.5—),毕业院校:东北大学,所学专业:冶金工程,当前就职单位:内蒙古科技大学,职务:无,职称级别:讲师。