

# 转炉渣电炉提钴生产实践

叶松鹤

(谦比希铜冶炼有限公司, 赞比亚 铜带省 卡鲁鲁西市)

[摘要] 本文对转炉渣电炉提钴工业化生产, 介绍工艺流程和还原硫化原理, 并结合生产实际, 从冶炼温度、 $\text{SiO}_2/\text{Fe}$ 、还原、硫化四方面阐述工艺参数控制, 达到稳定和提高冰铜中 Fe-Co 合金, 降低渣含钴的目的。

[关键词] 转炉渣; 还原硫化; 回收率

[中图分类号] TF816 [文献标志码] B [文章编号] 1003-8884(2022)05-0033-05

DOI:10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2022.05.008

## 0 前言

钴是一种重要的战略金属, 钴及其合金广泛应用于新能源汽车、电机、机械、化工、航空航天、硬质合金、粉末冶金、催化剂、陶瓷、粘结剂、皂化剂、干燥剂等领域。赞比亚位于南部非洲, 毗邻刚果(金), 是世界第四大产铜国、第二大产钴国。据统计, 谦比希铜冶炼有限公司(以下简称 CCS)铜精矿中含有 0.3% 的硫化钴, 在火法流程中, 约 50% ~ 55% 的钴进入冰铜相, 经转炉吹炼后, 产出约 20 万 t 含钴 > 1% 的吹炼渣, 每年可回收钴的数量可观, 有极大潜在价值。

由于钴的原料成分复杂, 冶炼方法和种类较多。根据原料含钴低的特点, CCS 与某高校合作, 采用电炉还原硫化熔炼-破磨磁选工艺从炼铜转炉渣中回收钴, 该项目 2015 年建成还原电炉后, 开始进行转炉渣还原硫化试生产, 随着配套破磨磁选钴回收系统建成, 2017 年 2 月开始钴回收系统联动生产调试, 本文重点介绍近年来转炉渣电炉还原硫化提钴的探索和实践。

## 1 还原硫化原理

### 1.1 工艺流程

在转炉吹炼过程中, 钴全部进入渣相, 并以铁酸钴和氧化形态存在转炉渣中, 将吹炼放出的转炉渣用渣包直接倒入还原电炉, 通过炉顶料仓计量皮带分别加入焦炭、硫化剂和熔剂, 在电炉内 1 300 ~ 1 400 °C 条件下进行还原硫化熔炼, 反应产出的 Fe-Co 合金进入冰铜相, 依靠与炉渣的比重差沉入炉底, 实现钴冰铜与渣的分离, 浇铸冷却后的钴冰铜运送到破磨磁选系统, 熔炼渣从炉子渣口排入渣包内缓冷后送渣浮选厂进一步回收渣中残留的铜和钴。电炉还原硫化熔炼-破磨磁选钴回收系统工艺流程图, 如图 1 所示, 其中主要包括还原硫化熔炼工序和破磨磁选工序两个工序。

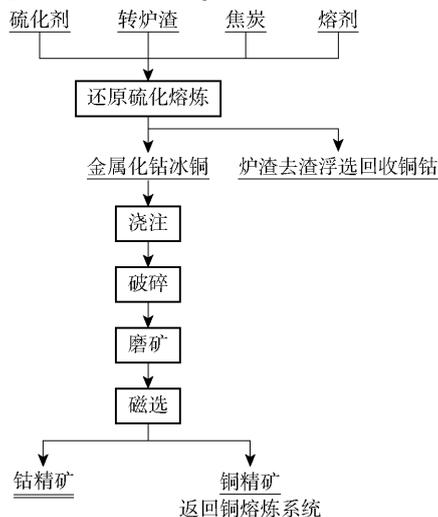


图 1 CCS 转炉渣还原硫化-破磨磁选流程图<sup>[4]</sup>

[收稿日期] 2022-05-26

[作者简介] 叶松鹤(1983—), 男, 云南大理人, 助理工程师, 大学本科, 主要从事锡、铜、钴火法冶金工作, 现任谦比希铜冶炼有限公司熔炼分厂厂长。

[引用格式] 叶松鹤. 转炉渣电炉提钴生产实践[J]. 有色设备, 2022, 36(5): 33-37.

## 1.2 还原硫化原理

冰铜在转炉吹炼过程中,铁、钴等金属硫化物形成氧化物渣,与铜分离形成转炉渣。转炉渣主要成分为铁酸铜、铁酸钴、铁橄榄石和四氧化三铁,如表1所示;转炉中的强氧势,能够使大量的Co以氧化物的形式进入到转炉渣中,尤其当可以延长吹炼时间,钴品位会有大幅提高。由于一般转炉渣钴含量不高,采用还原硫化熔炼较还原熔炼好,但必须加入一定量的还原剂以便产出金属化钴硫,才能保证有较高的钴的回收率<sup>[1]</sup>。

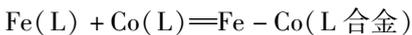
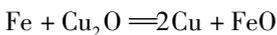
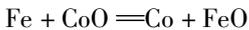
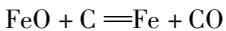
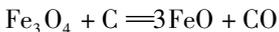
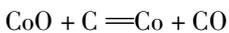
表1 转炉渣成分表

编号/元素	Cu	Co	Fe	S	SiO <sub>2</sub>
1	8.56	2.84	48.55	0.65	27.3
2	4.93	1.97	48.97	0.58	26.8

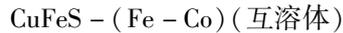
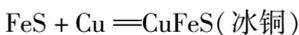
还原硫化熔炼是采用焦炭等还原剂将部分Fe还原成金属态,铁与CoO反应生成金属态Co,同时Fe与钴形成Fe-Co合金;转炉渣在硫化剂作用下,金属Cu实现造锍熔炼形成冰铜,利用冰铜熔点低,流动性好的特点,从渣中洗涤还原形成的Fe-Co合金,形成金属化钴冰铜互溶熔体与渣分离。金属化钴冰铜互溶体排出电炉后,利用Fe-Co合金比冰铜熔点高的特点,在冷却过程中实现合金析出,形成具有磁性的Fe-Co合金颗粒。冷却形成含有Fe-Co合金颗粒的钴冰铜块通过破碎、磨矿将Fe-Co合金与冰铜解离,采用磁选的方法富集Fe-Co合金,实现钴、铜的分离。

还原硫化熔炼的主要化学反应如下:

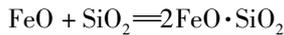
### (1) 还原反应<sup>[1]</sup>



### (2) 硫化反应<sup>[2]</sup>



### (3) 造渣反应



## 2 生产实践

CCS转炉渣主体设备采用一台12000kVA的电炉进行硫化还原,炉床面积102m<sup>2</sup>。生产采用连续作业方式进行,转炉渣以热态形式通过50t吊车返入炉内,硫化剂干燥后与还原剂按比例加入,炉前每4小时排放一次钴冰铜,浇铸成锭破碎后进入磁选,炉渣根据渣面控制排放频率,最终送浮选<sup>[2]</sup>。

### 2.1 冶炼温度控制

金属钴熔点较高,达到1493℃,对冶炼温度要求较高。在电炉还原硫化生产中,硫化剂、焦炭和辅料通过炉墙下料管加入炉内与转炉渣发生反应。为了摸索合理的冶炼温度,分别在各温度阶段进行试验。

#### 2.1.1 炉渣温度

在生产过程中,冶炼温度低于1250℃时,熔池表面形成较厚料层,影响还原硫化反应进行,炉渣粘度较高,还原不彻底,金属沉降分离较差<sup>[3]</sup>,料层随着返渣向炉后移动,造成渣含铜高,铜钴直收率较低,如表2所示。

表2 不同冶炼温度生产实践

渣温/ ℃	铜温/ ℃	炉底冻 结层/mm	冰铜含 钴/%	渣含 钴/%	渣含 铜/%
1200	1100~1150	1109	3.17	1.01	1.19
1250	1150~1200	1030	3.45	0.85	1.10
1300	1200~1250	870	5.61	0.73	0.96
1350	1250~1300	637	8.63	0.38	0.87
1400	1280~1350	150	12.44	0.30	0.83

还原电炉炉渣温度与渣含钴的统计散点图结果显示,如图2所示。在其它条件不变的条件下,随着熔炼温度升高,渣含钴逐渐降低,钴的回收率升高。但当温度达到1400℃后,炉底沉积的铁钴合金冻结层大量流出,快速冷却形成大包底,无法破碎和磁选;此外,还存在能耗大,炉底冻结层过低,生产安全隐患较大等问题。根据渣含钴随温度的变化的生产数据统计规律,还原硫化熔炼渣温最佳为1350℃,在此条件下熔炼渣含Co最低

可以降至 0.38% 以下。

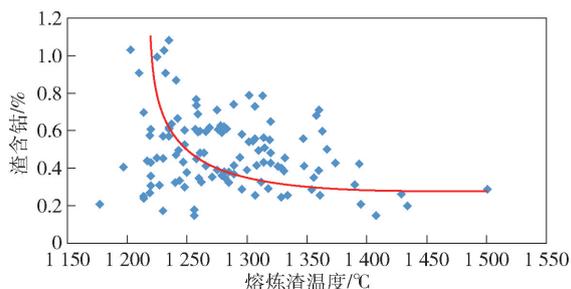


图2 还原电炉炉渣温度与渣含钴的统计图

### 2.1.2 冰铜温度

在冰铜温度低于 1 150 °C 时,存在合金冻结层较高和冰铜含钴不稳定等问题。主要原因是大量 Fe-Co 合金沉积在炉底,降低了冰铜中 Fe-Co 合金量,形成较高的合金冻结层,对炉前排放造成严重影响。随冰铜温度提高,钴冰铜中铁钴合金在炉内析出量降低,可以被顺利排放出,所以钴冰铜表现出含 Co 随钴冰铜温度提高而升高,如图 3 所示,而 Cu 形成的硫化物熔点较低,在温度高于 1 100 °C 下,对铜的排放影响不大,所以显现出随钴冰铜温度升高,Cu 含量有降低的趋势。当冰铜温度为 1 250 ~ 1 300 °C 时,在此条件下钴冰铜主要元素组成为:Co3.4%,Cu38%,Fe34%,并且能稳定控制炉内冻结层。

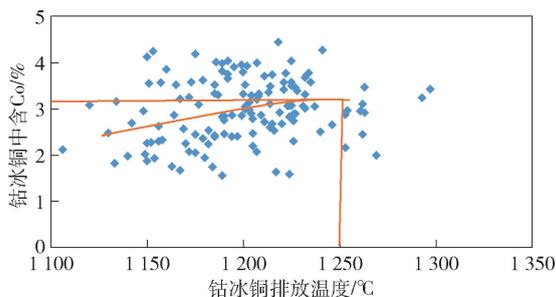


图3 钴冰铜温度与钴冰铜中 Co 含量的统计数据图

除了冰铜温度控制,可以固定冰铜排放频率,即把生成的 Fe-Co 合金及时带出电炉,不仅可以避免 Fe-Co 合金析出沉积炉底,形成难处理的冻结层,也能确保冰铜含 Co,为磁选提供保障。但如果冰铜温度超过 1 300 °C,炉内大量冻结层熔化并被排放出来,此时冰铜含 Co >10%,排放出富含 Fe-Co 的冰铜快速冷却,形成大块、硬度较高的合金块,极难处理。

## 2.2 熔炼渣 SiO<sub>2</sub>/Fe 控制实践

转炉渣主要成分为铁酸铜、铁酸钴、铁橄榄石和

四氧化三铁,控制合理的炉渣 SiO<sub>2</sub>/Fe,可以降低能耗,还有利于 Fe-Co 合金颗粒逐渐长大,快速沉降到炉底,提高钴的直收率,通过实践发现,炉内渣型 SiO<sub>2</sub>/Fe 影响主要表现在以下几个方面。

(1) Fe-Co 被还原出来后,以橄榄石、硅酸铁等作为钴的载体。根据电炉炉渣 SiO<sub>2</sub>/Fe 与渣含钴散点图 4 统计分析,熔炼渣 SiO<sub>2</sub>/Fe 对渣中 Co 含量影响较大,渣含 Co 随 SiO<sub>2</sub>/Fe 升高降低,熔炼 Co 回收率升高,SiO<sub>2</sub>/Fe 对渣中 Cu 含量影响较小。

(2) 当 SiO<sub>2</sub>/Fe 低于 0.6 时,炉渣电阻率小,电极在熔池内的插入深度平均只有 50 ~ 100 mm,热量无法传递到冰铜层,冰铜与炉渣温差超过 150 °C,大量合金析出形成炉底冻结,渣含钴较高。

(3) 当 SiO<sub>2</sub>/Fe 在 0.8 ~ 0.9 时,可以较好的控制渣含钴,最佳的熔炼渣 SiO<sub>2</sub>/Fe 为 0.84,在此条件下不仅熔炼渣含 Co 可以降至 ±0.20%,可以确保电极插入深度在 ±400 mm,炉渣和冰铜温差大大缩小,有利于降低冻结层。

(4) 如果 SiO<sub>2</sub>/Fe 继续增大,形成的硅铁渣熔点低、粘度小,在 1 300 °C 的冶炼温度和强还原状态下,不仅所有 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的被还原,铁橄榄石也被还原,产生大量游离硅,耐火材料无挂渣保护,过热的炉渣与耐火材料发生化学反应,对耐火材料寿命造成很大影响。

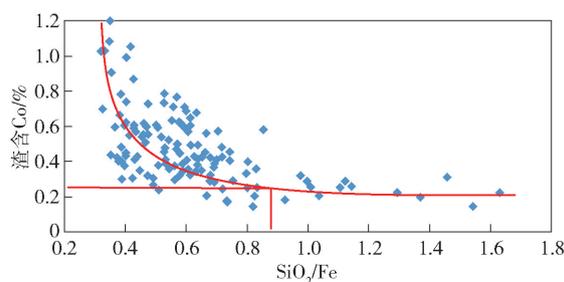


图4 还原电炉炉渣 SiO<sub>2</sub>/Fe 比与渣含钴的统计图

## 2.3 还原剂添加比例控制实践

赞比亚当地还原剂通常有无烟煤,使用无烟煤过程中,造成烟道堵塞和还原效果差等问题,逐渐替换为焦炭。

CCS 转炉渣中磁性铁平均含量约 27%,焦炭加入后,首先与磁性铁发生反应,还原先后顺序是: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO → Fe,只有将渣中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 尽可能的完全还原生成单质 Fe,才能进一步还原出金属 Co,并且生成 Fe-Co 合金<sup>[5]</sup>。为此,选择在渣温 1 300 ~

1 350 ℃ 条件下进行试验,焦炭比例逐步提高,稳定加入 12 小时后取炉渣样进行分析。

(1)在电炉生产实践中,焦炭添加比率对熔炼渣中钴含量的影响有滞后,虽然焦炭添加比率提高,不能立即将渣中 Co 含量降低,但焦炭加入越多,则还原度越强。在此温度条件下,硫化剂熔化速度较快,随着焦炭累积和炉内熔体流动,在熔池表面形成一层焦炭层。

(2)在还原过程中,还原程度的强弱最终体现在炉渣中磁性铁含量,磁性铁含量越低,说明炉内还原气氛越强,越有利于提高钴的回收率。提高焦炭添加比率可降低渣中钴含量,通过对不同焦比进行尝试,证明焦炭加入越多,则还原效果越好,如表 3 所示。

表 3 不同焦比下炉渣含钴 %

硫化剂	焦炭比例	冰铜含钴	炉渣磁性	渣含钴
30	1	3.12	2.34	1.02
30	2	3.35	1.76	0.97
30	3	3.74	0.97	0.35
30	4	4.07	0.64	0.26

(3)焦炭添加比率对熔炼渣中铜含量的影响不明显,根据目前的生产时间,合适的焦炭控制比率为 3%~4%,在此条件下渣含 Co 低于 0.4%,焦炭继续增加,可以进一步降低渣含钴,如图 5 所示,但成本较大。

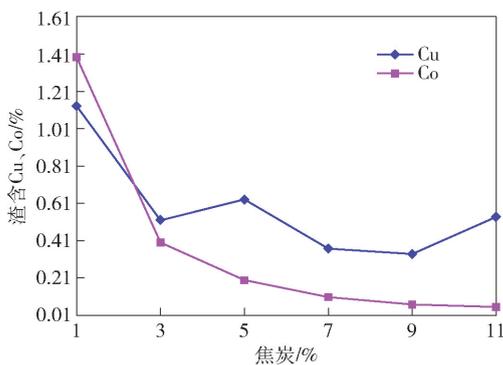


图 5 焦炭加入与渣含钴和含铜关系

(4)现场操作过程还发现,焦炭添加比率提高,钴冰铜中钴含量逐步升高,钴冰铜中铁钴合金比率会增加,合金很容易在炉内、排放口和溜槽上析出,

熔体流动性降低导致排放时间长。在其它条件固定的条件下,钴冰铜排放时间较短,则说明炉内还原度不够,合金化率不够;若排放时间较长,说明炉内还原度过高,需要适当降低焦炭添加比率。

虽然焦炭浮于炉渣表面,按常理限制了反应的动力学条件,但当炉内焦炭达到一定量后,还原反应迅速进行,在返渣后炉子前半段取样中就发现磁性铁非常低,这是因为在强还原气氛下,大量金属铁存在炉渣中,它不仅能还原磁性铁,也能还原钴的氧化物,与金属钴形成铁钴合金。

## 2.4 硫化剂的添加比例控制实践

硫化剂的加入,可以有效降低冶炼温度,熔点较高的 Fe-Co 合金可以很好的溶解在冰铜中。硫化剂可以选用含硫较高的黄铁矿或黄铜矿,本实验在 1 250~1 300 ℃ 冰铜温度下进行,硫化剂含铁 25%,含硫 32%,硫化剂/转炉渣 20% 为起点,并逐步增加硫化剂比例,如表 4 所示,增加硫化剂比例后冰铜成分变化明显。

表 4 不同硫化剂比例下的生产数据 %

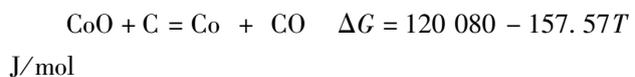
硫化剂	冰铜含铜	冰铜含硫	冰铜含钴	渣含钴	磁选含钴
20	63.04	18.30	3.43	0.82	10.76
30	56.72	19.56	3.25	0.77	9.65
40	45.54	22.50	3.17	0.68	7.47
45	36.15	23.34	2.86	0.56	6.34

(1)随着硫化剂的增加,可以很好的改善炉前排放条件,冰铜熔点低,流动性好,利于控制合金冻结层。

(2)硫化剂增加,冰铜含铜降低,有利于降低渣中 Co、Cu 和磁选钴精矿含铜,提高 Co、Cu 回收率。

(3)硫化剂增加,冰铜中 Fe-Co 合金含量呈下降趋势,合金化程度低,后续磁选工艺生产困难,产品不达标。

(4)硫化剂加入量过多,导致部分已经还原出来的金属钴被硫化,Co 与 FeS 发生反应的吉布斯自由能为  $\Delta G = -227\ 526 + 71.13T$  J/mol,生成的 CoS 没有磁性,磁选时无法被选出,直收率大幅下降。



J/mol

$\text{Co} + \text{FeS} = \text{CoS} + \text{Fe} \quad \Delta G = -227\,526 + 71.13T \text{ J/mol}$

高硫化剂比例条件下生产,冰铜中硫含量呈上升趋势,通过电子显微镜对比,此时冰铜中的合金颗粒极小,磁选钴精矿不达标,尾矿含钴较高,直收率较低。合理的硫化剂比例控制在20%~30%,含S控制在20%以下,钴冰铜磁性较强,有利于磁选。

### 3 结语

电炉还原转炉渣提钴工艺较复杂,经过四个炉期的生产,已经逐渐摸索出稳定的工艺控制参数。在冶炼温度1350℃,还原剂/转炉渣比例为3%~4%, $\text{SiO}_2/\text{Fe} = 0.84$ ,硫化剂/转炉渣比例20%~30%条件下,钴冰铜成分稳定,能耗较低,且有利于

磁选进一步富集。2017年CCS顺利投产并在当年产出含钴超过12%的磁选钴精矿,标志着还原硫化熔炼-破磨磁选工艺工业化生产取得成功,这将为含钴铜精矿中钴的回收利用开辟一条新途径,是一项高科技创新项目。

#### [参考文献]

- [1] 乐颂光,夏忠让,吕证华,等. 钴冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,1987.
- [2] 江宇. 铜钴矿还原熔炼电炉的改造[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(1):14-16.
- [3] 赵景富. RKEF工艺处理缅甸镍红土矿[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(1):8-10+16.
- [4] 帅国全,王国华. 金川公司钴的火法回收[J]. 有色冶炼,1995(3):15-18+14.
- [5] 喻正军. 从镍转炉渣中回收钴镍铜的理论与技术研究[D]. 长沙:中南大学,2006.

## Production Practice of Cobalt Extraction from Converter Slag Electric Furnace

YE Song-he

**Abstract:** This paper introduces the process flow and reduction and sulfurization principle for the industrial process of cobalt extraction from converter slag electric furnace, and, taking into account actual production, describes the process parameters control from the four aspects of smelting temperature,  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$ , reduction and sulfurization with a view to improving the recovery rate of cobalt.

**Key words:** converter slag; reduction and sulfurization; Fe-Co alloy

▲