

引用格式:钱鹏,王宏阳.铜熔炼渣的火法回收工艺与铅锌锑富集规律[J].有色设备,2024,38(5):76-83.

QIAN Peng, WANG Hongyang. Pyrometallurgical recovery process of copper smelting slag and the enrichment law of lead, zinc and antimony[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(5): 76-83.

铜熔炼渣的火法回收工艺与铅锌锑富集规律

钱鹏,王宏阳*

(中国科学院过程工程研究所,北京100190)

[摘要]铜精矿火法冶金后产生的熔炼渣经浮选回收铜后,尾渣含Pb、Zn和Sb,仍具有一定回收经济价值。浮选法对铜熔炼渣中Pb、Zn和Sb的回收率低,而火法熔炼通过高温和碳热还原可以有效分离这些元素。对直接还原熔炼、造锍还原熔炼和氧化-还原熔炼3种典型的火法回收工艺进行了对比中试试验。结果表明:火法回收工艺可达到理想的铜回收率,但不同工艺对Pb、Zn和Sb的回收效果不同;直接还原熔炼提高了Pb的回收率;造锍还原熔炼提高了Zn的回收率;熔炼法需消耗大量还原剂和能源,经济性需慎重考虑。火法熔炼适合作为铜回收的备用工艺进行研究。

[关键词]铜熔炼渣;铅锌回收;火法熔炼;浮选;直接还原熔炼;造锍还原熔炼;氧化-还原熔炼

[中图分类号]TF812 **[文献标志码]**A **[文章编号]**1003-8884(2024)05-0076-08

DOI:10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.05.011

目前,采用火法冶金工艺处理铜精矿是获得铜产品的主要手段^[1]。在铜熔炼过程中,渣的排放不可避免,渣中残余的有价金属仍具备回收经济价值。随着复杂铜矿的大面积应用,回收熔炼渣中Cu的同时,Pb、Zn的回收也不容忽视。浮选法对铜熔炼渣亲石元素Pb、Zn的回收率低,而火法熔炼工艺利用高温和碳热还原创造的低氧势,能促进Pb、Zn等易挥发、可还原的元素从渣中分离。

火法熔炼可分为直接配碳还原、造锍还原熔炼和氧化-还原等几种工艺方法^[2-3]。其中,直接配碳还原是通过直接配加还原剂,降低炉内氧势,实现Pb、Zn等元素的还原并溶解在铜锍中或挥发进入气相;造锍还原熔炼是通过混合配加一定量的硫化剂和还原剂,将铅锌转化为硫化物,重新在气-渣-金

属三相中分配;氧化-还原工艺是利用Pb、Zn可能与硫结合后,不易挥发,更倾向溶解于铜锍中的原理,在还原挥发前,将一部分硫元素进行脱除。

大多数火法回收工艺在实验室均取得了令人满意的成果,但是针对同一种冶炼渣不同工艺的回收效果缺乏对比。在特定的需求下,选择何种回收工艺值得探讨。因此,本文围绕目前主要的3种铜火法回收工艺进行中试,考察了Cu的回收率与Pb、Zn富集分布,分析对比了不同Pb、Zn回收条件,为铜熔炼渣回收提供技术参考。

本文涉及样品在正文中以缩写表示。

熔炼渣:SS (Smelting Slag);浮选尾渣:FT (Flotation Tailings);铜精矿:CC (Copper Concentrate);还原熔炼尾渣:RST (Reduction Smelting Tailings);造锍还原熔炼尾渣:RMST (Reduction-Matting Smelting Tailings);氧化-还原熔炼尾渣:ORST (Oxidizing-Reduction Smelting Tailings);还原熔炼冰铜:RSM;造锍熔炼冰铜:RMSM;氧化-还原熔炼冰铜:ORSM;铁精矿:IC (Iron Concentrate);磁选尾矿:MST (Magnetic Separation Tailings)。

1 试验部分

1.1 试验原料

铜熔炼渣由某铜冶炼厂提供,化学成分如表1所

[收稿日期]2024-07-20

[第一作者]钱鹏(1981—),男,山东济南人,博士,副研究员,主要研究方向为有色金属冶炼及其固体废弃物资源化利用。

[通信作者]王宏阳(1993—),男,山东威海人,博士,博士后,主要研究方向为有色金属固体废弃物资源化利用。

[基金项目]上饶市“揭榜挂帅”项目(2021A001);国家自然科学基金青年科学基金项目(52304430);国家重点研发计划-复杂铅基多金属固废协同冶炼技术与大型化装备-稀贵金属选择性分离提取及残余灰渣资源化技术(2019YFC1907304)。

示。渣中 $Fe/SiO_2 = 1.86$, 铜含量较高, 成分复杂且元素种类较多, 可作为典型样本开展研究。其中, 工业

炉渣中成分不稳定, 将所有试验铜渣提前粉碎后, 充分混匀, 进行 3 次抽样化学检测, 结果取平均值。

表 1 铜熔炼渣(SS)的化学成分
Table 1 Chemical compositions of copper smelting slag (SS)

成分	Cu	Fe	S	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	As	Pb	Zn	Sb
含量	4.55	42.16	2.38	1.96	2.09	22.66	3.93	0.69	0.91	3.56	1.05

1.2 试验方法

火法熔炼分为 3 种主要方法: 直接还原熔炼、造钼还原熔炼和氧化-还原熔炼。冶炼的基本参数见表 2。

表 2 冶炼基本参数
Table 2 Basic parameters of smelting

冶炼工艺	还原熔炼	造钼-还原 熔炼	氧化-还原 熔炼
熔炼渣/kg		500	
焦炭/kg		10	
无烟煤/kg	45	45	60
黄铁矿/kg		25	
CO ₂ /Nm ³			4
粉剂质量流量/ (kg·min ⁻¹)		2	
气体流量/ (Nm ³ ·h ⁻¹)			6
保温温度/℃	1 400 ~ 1 450	1 410 ~ 1 450	1 400 ~ 1 450
保温时间/min	80	100	80

试验在 500 kg 规格矿热电炉中进行。将熔炼渣破碎至小块后, 取 100 kg 熔炼渣与 10 kg 起弧用焦炭进行铺底。形成熔池后, 将剩余 400 kg 熔炼渣加入炉内, 继续通电将物料融化。熔池温度升温至 1 400 ℃ 后, 添加氧化剂或还原剂。氧化剂选用工业纯 CO₂, 对熔池中的硫、可挥发有害元素进行脱除。黄铁矿和还原剂无烟煤, 以氮气作为载气, 以粉状喷吹进入炉内。粉剂完全喷吹结束后, 继续插入电极将熔池温度维持在 1 400 ℃ 以上, 以确保渣金分离。保温结束后, 将炉渣和铜钼分别排入渣包进行冷却。诸多学者在之前的研究中已经基本确定了最优的还原参数。为了提高金属回收率, 促进渣与金属之间的分离, 需要更长的通电保温时间(电毛细现象和足够的分离时间)^[4-5]。还原剂喷吹解除后, 在渣表

面下 5 ~ 10 cm 处取样分析, 取样间隔 5 min。采用手持 XRF 设备对炉渣进行临时检测化验。当取样炉渣中 Cu 含量小于 0.5%, 继续保温 30 min。保温结束后, 从铜钼从炉底排出, 倾转炉体从顶部排出炉渣进入渣包。铜回收率大于 90% 作为成功炉次。将冷区后的铜钼及尾渣破碎后, 从铜钼及渣的上下层随机取样 5 ~ 10 kg 进行破碎、研磨、混匀后, 进行检测化验, 以消除熔收的金属和渣的上下端因重力原因可能出现的分布不均带来的误差。取块状铜钼及尾渣用于 EPMA、SEM-EDS 表征。

选用浮选的试验结果作为基本对照, 其中浮选药剂选用丁基黄药、异戊基黄药、松油醇。经过破碎、磨矿、泡沫浮选和浓缩干燥过程, 获得铜精矿(CC)以及浮选尾渣(FT)。粗选过程中, 丁基黄药和异戊基黄药的用量为 120 g/t, 松油醇用量为 40 g/t。扫选过程中, 丁基黄药和异戊基黄药的用量为 80 g/t, 松油醇用量为 20 g/t。浮选样品作为还原熔炼的参考对照。

2 结果与讨论

2.1 火法回收还原-熔炼还原期渣样中元素变化

以 N₂ 作为载气, 黄铁矿和还原剂无烟煤以粉末的形式喷吹进入炉内。完全喷吹结束后, 继续插入电极将熔池温度维持在 1 400 ℃ 以上, 以确保渣钼分离。保温结束后, 将炉渣和铜钼分别排入渣包中冷却。直接还原熔炼和造钼还原熔炼渣样中的铜含量、铅含量和锌含量分析如图 1 所示。氧化-还原熔炼还原期渣样分析结果如图 2 所示。

因为氧化-还原后生成的 Cu-Fe 金属相密度远大于铜钼 Cu-Fe-S, 保温过程中随着保温时间的增加, 熔渣上层各元素含量呈下降趋势, 但是存在波动。金属液滴仍悬浮在熔渣中, 需要更长的时间以确保其沉降分离。第二炉次第 3 次取样样品中, Cu、Pb、Zn 含量同时大幅度上升, 这可能与样

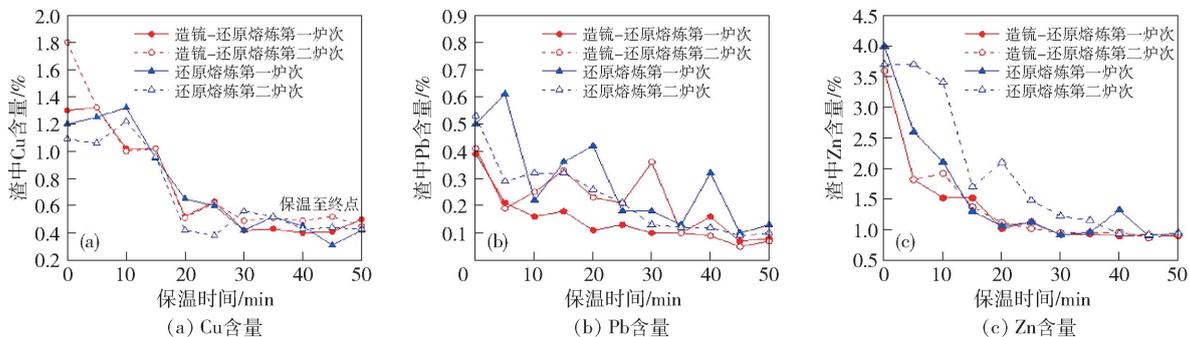


图 1 直接还原熔炼和造锱还原熔炼渣样结果

Fig. 1 Chemical composition of slag samples from direct reduction smelting and matte reduction smelting

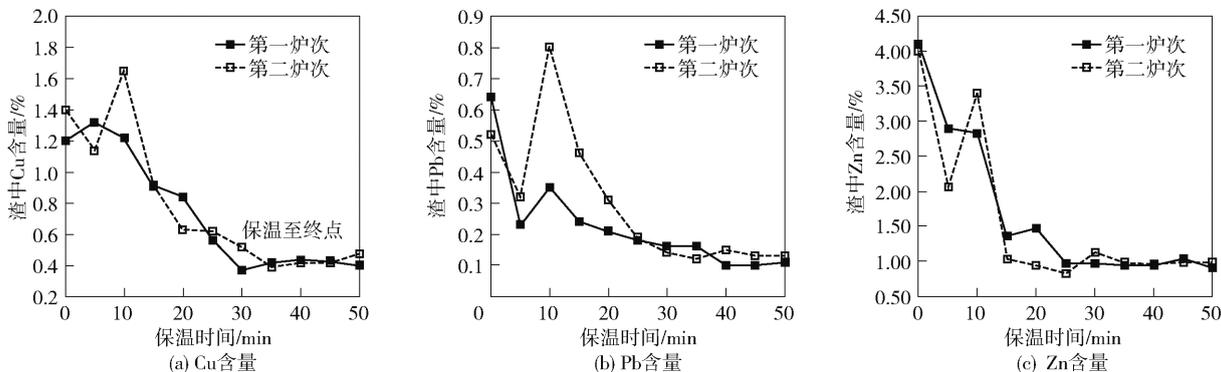


图 2 氧化-还原熔炼还原期渣样结果

Fig. 2 Chemical composition of slag samples during the oxidation-reduction smelting reduction period

品中夹杂大量锱滴有关。试验后期,熔渣中依旧保持着较高的 Zn 含量(大于 1%),这可能与还原剂的添加量不足有关,熔渣中仍有大量的 Zn 氧化物未能还原。

2.2 回收试验结果对比

通过 2 次平行浮选试验(表 3),收得烘干精矿和尾渣质量误差小于 1%。通常含铜矿物通过泡沫浮选去除,方法是向矿石材料的水悬浮液中添加浮选剂,从而使硫化矿物浮到表面,经机械刮取或从矿浆面溢出,然后进行沉降、过滤和干燥。经过浮选后,尾渣(FT)中的铜含量可降低至 0.32%~0.34%。

还原熔炼过程中铜的分离原理大致相同。许多学者从动力学和热力学的角度研究了炉渣中氧化物的还原机理^[6-8]。在还原反应的早期,氧化铁被还原为氧化亚铁,会改善炉渣的流动性,增强金属液滴的聚集和炉渣分离。随着还原剂进一步参与反应,金属中的氧化铜和氧化铁进一步还原,生成 Cu-Fe-S 金属液滴^[9-10]。在反应后期,铜和铁氧化物几乎同时反应,没有明显的选择性。

表 3 浮选-磁选结果(平均值)

Table 3 Flotation-magnetic separation results (averaged)

	%						
样品	Cu	Fe	SiO ₂	Pb	Zn	As	Sb
FT	0.33	42.06	27.89	0.84	2.31	0.165	0.37
CC	30.07	29.33	15.21	1.43	4.14	3.31	6.03

为了保持较高的铜回收率,必须大量配入还原剂和硫化剂。因此,回收铜锱中的铜品位将不可避免地降低。由于铜、铁、硫之间的亲和力不同,当黄铁矿用于回收时,其中的硫化物会选择性地与氧化铜反应,促使铜以 Cu-Fe-S 合金的形式从渣中分离出来^[11-12]。造锱熔炼收得铜锱中铜的品位降低可能是由于大量黄铁矿的加入,使得铜锱中 S 含量大量增加。

因为 CO₂ 气体的脱硫作用,还原熔炼过程铜锱中 Cu 含量相对升高。之前的研究指出^[13-15],在等回收效率下,渣-锱体系的硫含量越低,收得铜锱中的铜品位越高,产物以 Cu-Fe 合金相为主。通常 Pb 含量

过高的铜渣还原后收得的铜铈会出现明显的分层。采用 SEM 的方式对收得铜铈进行表征分析,虽然铜铈中可能出现多种物相,但分布相对均匀,不同物相间互相交错(图 3)。收得铜铈破碎后,对冰铜的上下层取样分析,RSM 和 RMSM 上下层成分大致相同,没

有明显的含量差异。因为 Cu-Fe 合金相与铈相间可能存在密度差,在试验过程中,单独化验 ORSM 下层的铁含量较高。因此,将收得铜铈破碎至小块后,上下层分别取等质量样品,进行充分混合破碎后,再用于定量分析。熔炼各样品分析结果见表 4。

表 4 熔炼试验结果(平均值)

Table 4 Smelting experiment results (averaged)

样品	Cu	Fe	SiO ₂	Pb	Zn	As	Sb	wt%
RST	0.32	35.32	30.21	0.078 4	1.39	0.003 1	0.004 7	
RSM	12.20	63.18	—	1.468	1.50	1.088	2.896	
RMST	0.31	36.21	25.84	0.099 3	1.28	0.003 3	0.005 8	
RMSM	10.50	64.15	—	1.902	1.50	1.196	2.847	
ORST	0.32	38.33	28.70	0.040 2	1.87	0.001 1	0.004 6	
ORMS	12.97	65.29	—	1.727	1.834	1.052	1.783	
RSD	0.99	3.78	10.48	44.09	1.19	1.62	5.13	
RMSD	0.86	3.95	11.38	47.45	1.39	2.39	4.25	
ORSD	1.05	4.10	10.88	41.64	2.22	2.86	5.33	

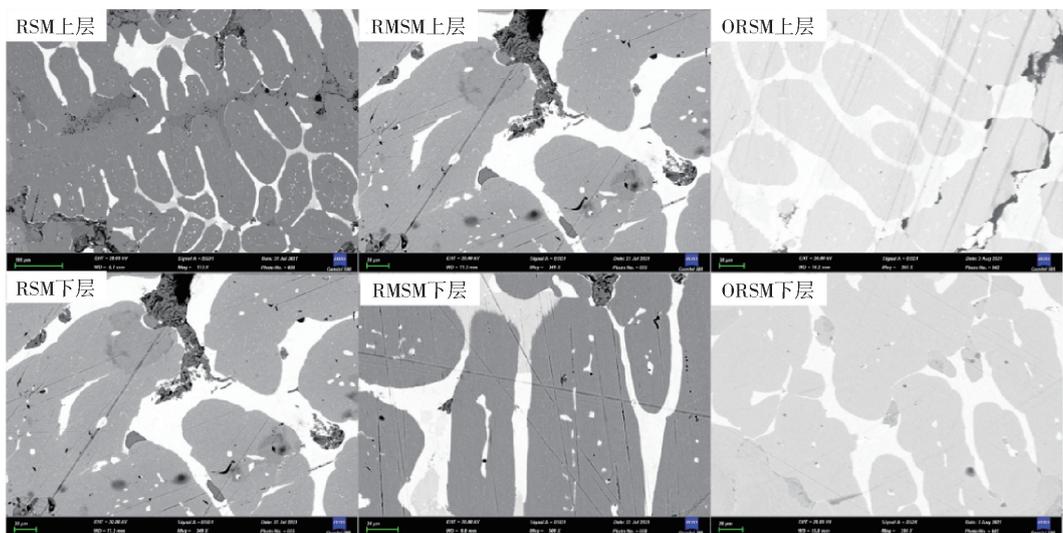


图 3 收得铜铈上下层 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of the upper and lower layers of the collected matte copper

2.3 Cu、Pb、Zn、Sb 回收率

铜回收率是铜渣资源利用的基础。如图 4 所示,浮选和熔融还原等方法可使铜回收率达到 92% 以上,尾渣铜含量降低至 0.35% 以内。不同回收方法的尾渣铜含量为 0.31% ~ 0.33%,因为检测和实验过程中可能存在误差,从铜回收效率的角度看,各

个回收工艺结果大致相同。

以铜精矿回收的各有价元素为参考,回收率如图 5 所示。造铈还原熔炼过程中,Pb 的回收率最高,因为大量的 Pb、Zn、Sb 依旧分散于铜铈中,回收后的铜铈无法通过分层而实现 Pb、Zn、Sb 的有效富集,这些有价值的元素最终流入铜冶炼流程中,并进

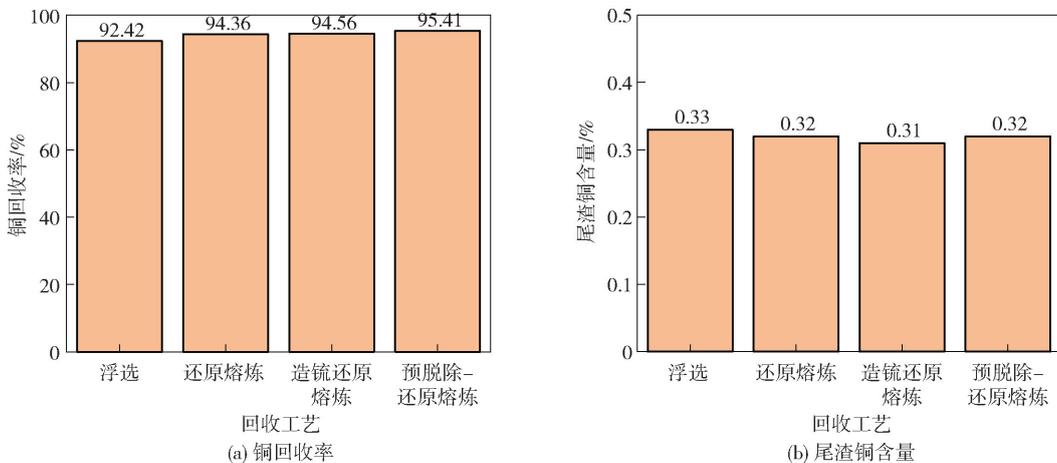


图4 铜回收率和尾渣铜含量的对比

Fig. 4 Comparison of copper recovery rate and copper content in tailings

行二次分配和转化。因为收得的金属产物中出现明显分层, Pb 液沉降于底部, 通过分离能够实现 Pb 的有效回收。但是对 Pb 含量较低的铜渣, 还原环境下以 Pb 向铜钼相溶解形式的回收可能意义不大, 只是增加了后续流程中 Pb 的输入。浮选铜精矿中 Pb、Zn 的回收率低, 这意味着大量的 Pb、Zn 依旧保留在硅酸盐中。Sb 则随着 Cu 的回收转移至铜精矿中, 由于直接返回铜熔炼流程, 将面临着无法深度利用的问题。

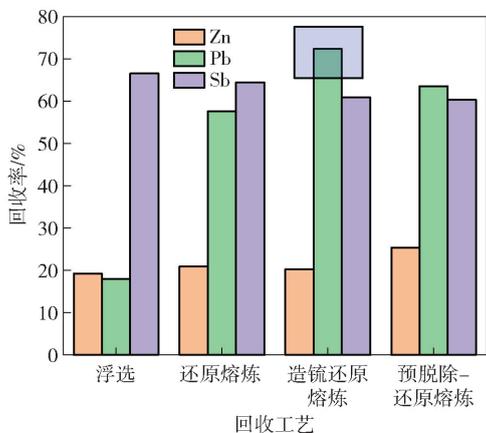


图5 Zn、Pb、Sb 的回收率以铜钼(铜精矿)为准

Fig. 5 The recovery rates of Zn, Pb, and Sb based on the copper concentrate (copper concentrate)

当尾渣中各元素含量小于 1% 时, 二次提取的难度远大于从粉尘中进行回收。以粉尘的回收率作为判定标准, 造钼还原极大程度上提高了 Zn 的回收效率, 但是对 Pb 的回收是不利的(图 6)。相较于传统的还原熔炼及造钼熔炼, 虽然氧化-还原工艺在降低 As、Pb 尾渣含量中表现良好, 但是 Zn 元素的

粉尘富集出现了反面抑制的效果。采用氧化性气体进行氧化时, 铜钼中的 Zn 和 Pb 向熔渣中迁移。熔渣中的 PbO 在还原剂的作用下, 更加容易生成 Pb 蒸气, 进而更好地挥发至气相中。黄铁矿(硫化剂)的使用对 Zn 的脱除有一定的促进作用, 而对 Pb 高温挥发产生了抑制。硫势的增加促进了 Pb 从熔渣向铜钼的转移, 还原过程中铜钼对有害元素的溶解抑制了其气化挥发。因为大量黄铁矿的加入, 有可能导致 Pb-Fe-S 的生成, 促进了金属相对 Pb 的固定。硫势的增加某种程度上降低了 Zn 的溶解, 促进了 Zn 以 ZnS 形式挥发脱除, 这也导致了尾渣中 Zn 含量低于其他工艺。反之, 当 ZnO 溶解于熔渣后, ZnO 与硅酸盐中 Si-O 键紧密结合, 使其与还原剂的反应更难发生, 进而 Zn 的气化脱除被进一步抑制。

2.4 Pb、Zn 的矿物学分布

硅酸盐是浮选渣中 Pb、Zn 的主要载体。尾渣

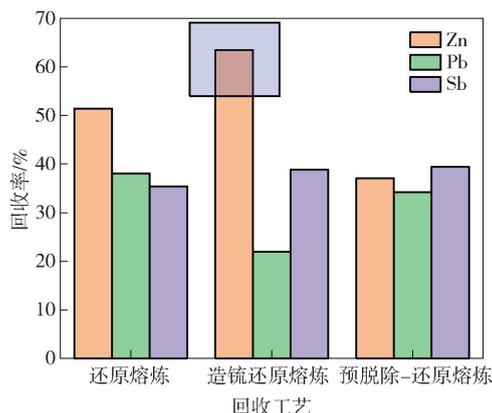


图6 Zn、Pb、Sb 的回收率以粉尘为准

Fig. 6 Recovery rates of Zn, Pb, Sb based on dust

EPMA-Mapping 数据(图 7)表明;Pb、Zn、Si 的亮点呈现一致性;Pb 更倾向与 SiO_2 以及 Al_2O_3 等酸性氧化物结合;Pb 更倾向溶解于 Fe-Al 硅酸盐中,Pb 在硅酸盐中可能以 PbSiO_3 的形式结合;磁铁矿相中,

Pb 含量较高,高氧势下 Pb 在矿相中表现了与铁元素的亲和性,但是在还原后的尾渣中,Pb 在铁橄榄石(Fayalite)和硅酸盐中含量差异较小,Si 对 Pb 的固定有正面促进作用。

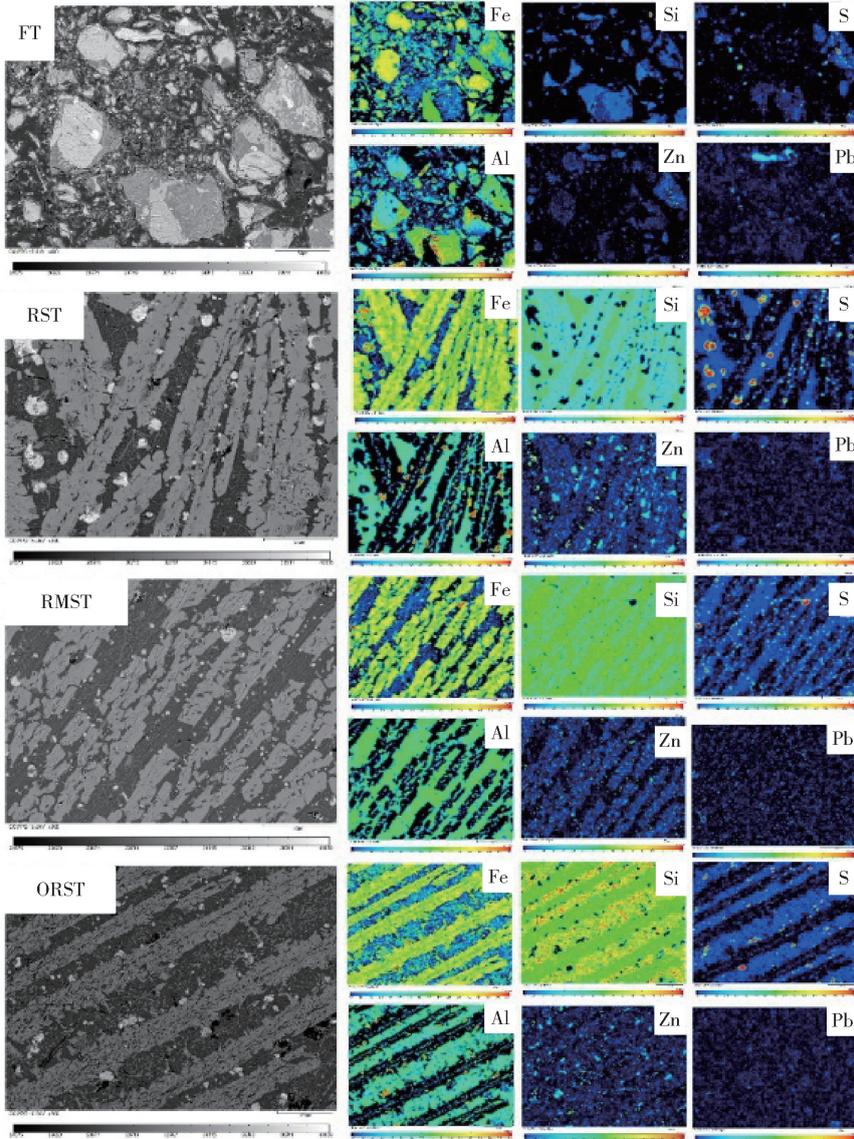


图 7 尾渣 EPMA-Mapping 数据

Fig. 7 EPMA-Mapping data of tailings

磁铁矿和硅酸盐中含有不同含量的 Zn,铁钙铝硅酸盐及磁铁矿中锌含量较高。这是因为 ZnO 既可以和 Fe_2O_3 结合生成铁酸锌(ZnFe_2O_4),也可以和 SiO_2 结合生成硅酸锌(ZnSiO_3)。在磁选过程中,不同的矿相携带 Zn 分别进入 IC 和 MST 中。熔炼渣中,铁橄榄石相中的 Zn 含量相较于硅酸盐中有着微弱的增加。一些未能分离的 Fe-Zn 合金夹杂在熔

炼渣中,这一部分对尾渣中的 Zn 含量有一定程度的贡献。在还原过程中,随着 Fe 的大量还原,Fe-Zn-S 合金的生成,既阻止了 Zn 进一步向气相中挥发,又因为其密度较低,很难实现渣金分离,弥散于熔渣中。熔炼渣中 S 的富集亮点与 Al、Si 呈现一致,在硅酸盐中存在硫化物溶解。熔渣中有害元素的固定形态包括氧化物溶解和硫化物溶解。

2.5 浮选与熔炼工艺间的优势与取舍

硅酸盐固定是浮选的必然结果,虽然在能耗和成本上浮选法有着绝对的优势,但是对铜以外的亲石类有价元素回收匮乏。还原熔炼法可以极大程度上降低尾渣中的 Pb、Zn 含量,但是很显然,Pb、Zn、Sb 元素在工艺选择上存在差异,工艺与不同元素回收和利用之间需要取舍。以 Pb、Zn 为例,粉尘中的 Pb、Zn 含量越高,采用湿法手段或火法手段对有价元素进行回收更为容易。还原熔炼方法在有害元素的走向上,更倾向将有害元素在粉尘中聚集。

还原熔炼过程会将 Pb、Zn 元素聚集于铜铈之中,铜铈返回熔炼流程之后,会再次富集于渣中,这种循环是否合理,能否归类为回收效率仍有待商榷,正如上文将回收率分开计算考虑。考虑到尽可能地降低 Pb、Zn 的循环总量,增加了低循环作为其中的评价指标。对比浮选,还原熔炼在这一方面并无优势。而开发更好的方法将铜渣中的 Pb、Zn 进行富集仍是后续工作研究的重点。表 5 从不同评判角度总结了工艺间的优劣势。

表 5 Pb、Zn 和 Sb 元素回收各工艺的评价与优缺点
Table 5 Evaluation of various processes for Pb, Zn and Sb element recovery

评判优先级	元素	优先顺序	优缺点
硅酸盐固定	Pb	浮选-磁选 > 还原熔炼	成本低但 Pb、Zn 和 Sb 回收率不足
	Zn	浮选-磁选 > 还原熔炼	
	Sb	浮选-磁选 > 还原熔炼	
高回收 (低尾渣排放)	Pb	氧化-还原熔炼 > 还原熔炼 > 造铈-还原熔炼 > 浮选	回收效率高,但是需要考虑能耗成本等经济性问题
	Zn	造铈-还原熔炼 > 还原熔炼 > 氧化-还原熔炼 > 浮选	
	Sb	氧化-还原熔炼 > 还原熔炼 > 造铈-还原熔炼 > 浮选	
粉尘富集优先 (还原熔炼粉尘)	Pb	还原熔炼 > 氧化-还原熔炼 > 造铈-还原熔炼	易于利用,但是存在粉尘扩散等一系列环境风险
	Zn	造铈-还原熔炼 > 还原熔炼 > 氧化-还原熔炼	
	Sb	造铈-还原熔炼 > 氧化-还原熔炼 > 还原熔炼	
低循环量优先 (铜铈、浮选铜精)	Pb	浮选 > 各还原熔炼	还原熔炼会提高 Pb、Zn 和 Sb 在流程中的循环总量,但是浮选后的尾渣 Pb、Zn 和 Sb 回收又严重不足
	Zn	浮选 > 氧化-还原熔炼 > 还原熔炼	
	Sb	浮选 ≈ 各还原熔炼	

3 结论与展望

火法回收工艺可以达到理想的铜回收率,但是不同工艺对 Pb、Zn 和 Sb 的回收存在差异。

1) 以粉尘富集作为有价回收考量,还原熔炼可以提高 Pb 的回收率,造铈还原熔炼可提高 Zn 的回收率。浮选后,大量的 Pb、Zn 残留在尾渣中,仍有回收的必要性。尾渣中,Pb 主要富集于硅酸盐中,Zn 在铁氧化物和硅酸盐中均有分布。

2) 从金属回收率看,浮选法与还原熔炼法相比仍具有一定的优势。还原熔炼法回收率通常难以达到浮选标准。还原熔炼法实现较高金属回收率,则需要大量的还原剂、硫化剂(黄铁矿)和氧化钙等^[14]。由于熔融条件下金属液滴的沉降速度有限,更长的保温时间和更高的保温温度是必不可少的因素,这意味着需大量的能量供应^[15]。

3) 残余的 Pb、Zn 仍固定在硅酸盐和铁氧化物中,经济性上是否值得继续采用火法回收需要慎重考虑。火法熔炼同时要考虑的问题是,大量的 Pb、Zn 并不是以粉尘的形式富集,而是溶解于回收的铜铈中,这些铜铈在回到熔炼或吹炼后,真正被回收或利用的数量可能大幅度降低。火法熔炼目前依旧适合作为铜回收的储备工艺研究。

[参考文献]

- [1] MUKAI K, MATSUSHITA T, SEETHARAMAN S. Motion of fine particles in liquid caused by interfacial tension gradient in relation to metals separation technologies [J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2005, 34(2): 137-142.
- [2] GUO Zhengqi, PAN Jian, ZHU Deqing, et al. Green and efficient utilization of waste ferric-oxide desulfurizer to clean waste copper slag by the smelting reduction-sulfurizing process [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 199: 891-899.

- [3] 郭亚光, 李东波, 梁帅表, 等. 铜熔炼渣综合回收铜铅锌基础研究 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2021 (2): 27 - 34.
- [4] WARCZOK A, UTIGARD T A. Settling of copper drops in molten slags [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1995, 26(1): 1165 - 1173.
- [5] COURSOLO P, CARDONA VALENCIA N, MACKEY P, et al. Minimization of copper losses in copper smelting slag during electric furnace treatment [J]. JOM, 2012, 64 (11): 1305 - 1313.
- [6] ZUO Z, LUO S, ZHANG J, et al. C and CO reduction proportional fraction with copper slag by a phase equilibrium calculation model (PECM) [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(1): 698 - 708.
- [7] ZUO Z, YU Q, LUO S, et al. Effects of CaO on two-step reduction characteristics of copper slag using biochar as reducer; thermodynamic and kinetics [J]. Energy & Fuels, 2019, 34(1): 491 - 500.
- [8] KOMKOV A A, KAMKIN R I. Mechanism for the reduction of oxides in copper-smelting slag under blowing with CO-CO₂ gas mixtures [J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2020, 61(1): 57 - 64.
- [9] 张林楠, 张力, 王明玉, 等. 铜渣贫化的选择性还原过程 [J]. 有色金属, 2005(3): 44 - 47.
- [10] QU Guorui, WEI Yonggang, LI Bo, et al. Distribution of copper and iron components with hydrogen reduction of copper slag [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 824: 153910.
- [11] KU Jiangang, ZHANG Lin, FU Weng, et al. Mechanistic study on calcium ion diffusion into fayalite: a step toward sustainable management of copper slag [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 410: 124630.
- [12] DOSMUKHAMEDOV N, EGIZEKOV M, ZHOLDASBAY E, et al. Metal recovery from converter slags using a sulfiding agent [J]. JOM, 2018, 70(10): 2400 - 2406.
- [13] WU Long, WANG Hongyang, DONG Kai. Effect of sulfur content on copper recovery in the reduction smelting process [J]. Metals, 2022, 12(5): 857.
- [14] HEO J H, KIM B S, PARK J H. Effect of CaO addition on iron recovery from copper smelting slags by solid carbon [J]. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2013, 44(6): 1352 - 1363.
- [15] TIAN H, GUO Z, PAN J, et al. Comprehensive review on metallurgical recycling and cleaning of copper slag [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 168: 105366.

Pyrometallurgical recovery process of copper smelting slag and enrichment law of lead, zinc and antimony

QIAN Peng, WANG Hongyang*

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The smelting slag produced by pyrometallurgy of copper concentrate is recovered by flotation, and the tailings contain Pb, Zn and Sb, which still have certain economic value for recovery. Comparative pilot tests were conducted on three typical pyrometallurgical recovery processes: direct reduction smelting, matte reduction smelting, and oxidation-reduction smelting. The results show the pyrometallurgical recovery process can achieve an ideal copper recovery rate, but different processes have different recovery effects on Pb, Zn and Sb; direct reduction smelting has improved the recovery rate of Pb; matte reduction smelting has improved the recovery rate of Zn; the smelting method requires a large amount of reducing agents and energy, and the economy needs to be carefully considered. The pyrometallurgical process is suitable for research as a backup process for copper recovery.

Keywords: copper smelting slag; lead and zinc recovery; pyrometallurgical smelting; flotation; direct reduction smelting; matte reduction smelting; oxidation-reduction smelting

▲