

引文格式:余小吕,杨应宝,晏滔,等. 铜渣中含铜物相赋存特性研究[J]. 中国有色冶金,2025,54(2):160-169.

YU Xiaolyu, YANG Yingbao, LUO Jing, et al. Occurrence characteristics of copper-containing phase in copper slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(2):160-169.

铜渣中含铜物相赋存特性研究

余小吕¹,杨应宝^{1,2},晏滔¹,罗京¹,周世伟²,李博²,魏永刚²

(1. 易门铜业有限公司, 云南 玉溪 651100; 2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 探究含铜物相在渣中的赋存特性对提高其后续高温还原、浮选及湿法浸出等资源化回收处理利用率具有重要意义。本研究利用 MLA、SEM-EDS 及粒度分析等手段揭示了铜在渣中的物相存在形式及其与各相间的赋存关系。结果表明,渣中含铜物相包括 Cu_2S 、 Cu_3FeS_4 、Cu 及 CuSb,其含量分别为 3.01%、0.28%、2.38% 及 0.04%。 Cu_2S 、 Cu_3FeS_4 颗粒粒度主要分布区间分别为 6.8~75 μm (69.74%)、3.4~27 μm (79.46%)。粒径大于 53 μm 的金属铜颗粒占比为 58.4%。CuSb 颗粒较小,93.32% 的颗粒粒径在 6.8~38 μm 。 Cu_2S 、 Cu_3FeS_4 主要与渣中 Fe_3O_4 、 Fe_2SiO_4 、(Pb,Zn,Fe,Al,Ca,K) SiO_4 呈连生或包裹状态,其自由表面积比例分别为 79.57%、74.74%。自然铜与 Fe_3O_4 、 Fe_2SiO_4 、 Cu_2S 连生或被其包裹,部分包裹少量 PbS,其自由表面积比例为 50.40%。CuSb 在渣相中含量低,主要被 Cu_2S 、Cu、 Fe_3O_4 、 Fe_2SiO_4 所包裹,自由表面积比例仅为 28.14%。研究结果为制定渣中不同含铜物相高效分离回收工艺提供了参考依据。

[关键词] 铜渣; 铜物相; 赋存特性; 共生; 包裹

[中图分类号] [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)02-0160-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.017

0 引言

铜因其良好的物理化学性质被广泛应用于电力设备、机械制造、交通运输及建筑等各大行业^[1],全球 20% 的精炼铜由湿法工艺生产^[2],火法工艺铜产量占 80%,我国这一比例更高达 90%^[3-4]。在铜火法冶炼工艺中除主要产品粗铜外,不可避免的产生副产品铜渣。统计分析表明,冶炼 1 t 精炼铜将产生约 2.2 t 铜渣^[5-6]。铜渣主要由铁橄榄石、磁性铁及复杂硅酸盐组成,此外还含有 2%~8% 左右的铜,目前铜渣堆存量仍处于增长趋势,不仅占用大量土地资源,而且导致大量有价金属流失,其中的有害元

素在雨水的冲刷下进入地下水及土壤中,造成环境污染^[7]。

目前铜渣的资源化处理方法主要包括火法还原贫化、选矿及湿法浸出。火法还原主要利用碳质还原剂还原渣中的磁性铁,从而改善熔渣流动性,促进渣中含铜颗粒的沉降回收,所用还原剂主要包括煤粉、天然气及生物质等^[8-12]。火法贫化工艺主要针对渣中的机械夹杂损失铜,无法对化学溶解铜进行回收^[13];工业上常用选矿法分离回收渣中的硫化铜相,回收率高,但浮选废液易造成二次污染;湿法浸出主要包括化学浸出和生物浸出,具有工艺简单、成本低的优势,但浸出速率慢、生产周期长。渣中含铜物相的存在形式及其与各相间的赋存关系不仅影响其在冶炼过程中的聚集沉降,在其后续资源化回收过程中也影响回收效率。因此本研究借助 MLA、扫描电镜等一系列分析手段,探究了铜在渣中的物相存在形式、粒度分布以及各含铜物相与其他各相间的赋存规律,为制定铜冶炼过程中铜高效沉降机制提供参考依据,同时为寻找铜渣中不同含铜物相

[收稿日期] 2024-10-20 [修订日期] 2024-11-19

[录用日期] 2024-11-22 [出版日期] 2025-04-01

[第一作者] 余小吕(1990—),男(汉族),云南昆明人,工程师,主要研究方向为有色金属冶炼铜冶炼。

[通信作者] 周世伟(1990—),男(汉族),重庆人,副教授,主要研究方向为有色金属冶炼及固废资源化处理。

[基金项目] 国家自然科学基金项目的资助(51974142)。

分级高效回收方法提供前期理论基础研究。

1 原料及研究方法

1.1 原料

本研究所用原料为云南某某铜冶炼企业转炉吹炼渣,该渣相组成中含大量 Fe_3O_4 ,对在渣中铜损失

影响较大,因此选择对该吹炼渣探究含铜物相赋存特性,为吹炼渣中含铜物相回收提供理论支撑。该渣化学组成见表 1,由分析结果可知,该铜渣中主要元素为 Fe 和 O,其次为 Si、Cu、Zn、Al 等,其中 Cu、Fe 元素含量分别为 4.90%、45.66%。

表 1 铜渣化学组成(质量百分比)
Table 1 Chemical composition of copper slag (mass percent) %

成分	Cu	Fe	S	Pb	Zn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
含量	4.90	45.66	0.68	1.25	3.90	21.21	0.66	0.52	2.61

铜渣物相检测结果如图 1 所示,该铜渣主要物相为 Fe_3O_4 、 Fe_2SiO_4 及 Cu; Cu_2S 在铜渣中可能被 Fe_3O_4 及 Fe_2SiO_4 包裹及连生,而 XRD 检测穿透深度有限,未能检出;其他成分由于含量低及结晶度原因,未能通过 XRD 检测出。

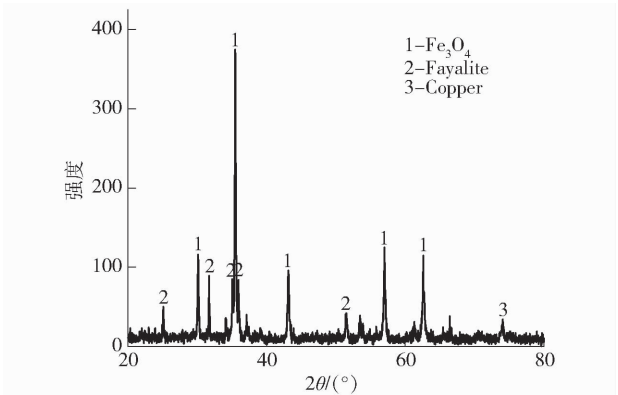


图 1 铜渣 XRD 图谱
Fig.1 XRD of copper slag

1.2 研究方法

铜渣中铜的赋存状态是影响其后续高温贫化过程的重要因素,试验用试样为吹炼工序铜渣缓慢冷却后所得。为探究铜渣在高温处理过程中的热力学特征,进行以下检测分析。

1)物相分析。采用日本理学型号为 RIGAKU-TRIII-18KW 的转靶 X 射线多晶衍射仪对渣样进行物相分析;衍射角(2θ)扫描范围 $10\sim90^\circ$,扫描步长为 $10^\circ/\text{min}$ 。

2)微观形貌分析。采用日本 HITACHIS-3400N 型扫描电子显微镜分析样品微观形貌;加速电压为 $(0.3\sim30)\text{ kV}$,在 3 kV 低加速电压时保证有 10 nm 的分辨率。

3)热重差热分析。采用德国耐驰公司生产的高性能同步热分析仪 (NETZSCH STA 449 F5 Jupiter) 对铜渣升温特性进行探究;其工作温度范围为室温 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率进行相关检测。

4)矿物学特征分析。为探究铜渣中各含铜物相赋存特性,利用 hermo Fisher Scientific 生产的型号为 FEI MLA 650F 的矿物溶解分析仪进行分析矿物组成、解离度及粒度分布。

2 结果与讨论

2.1 铜渣矿物组成及粒度分析

利用矿物自动分析仪 (MLA) 对该铜渣的矿物组成进行了检测,结果如图 2 所示。分析结果表明,该铜渣主要由硅酸盐、金属氧化物及少量单质、硫化

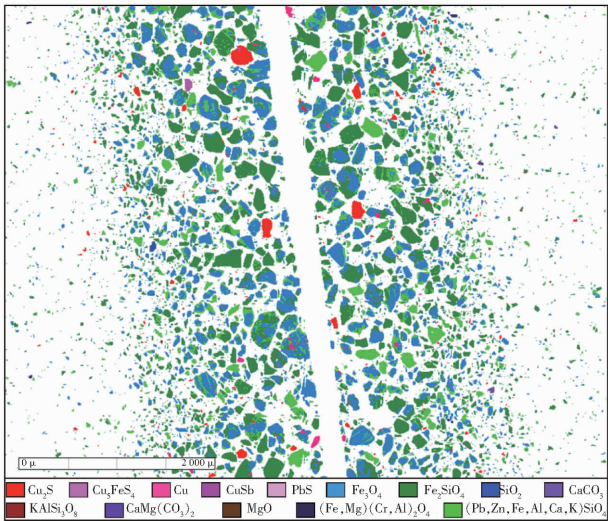


图 2 铜渣部分区域 MLA 总图
Fig.2 MLA for partial areas of copper slag

物等 14 种物相组成,以硅酸盐及金属氧化物为主。

铜渣各物相含量如表 2 所示,硅酸盐相主要以 Fe_2SiO_4 及 $(\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{K})\text{SiO}_4$ 为主,其含量分别为 38.79%、14.87%,硅酸盐主要来源于熔剂(石英砂)与 FeO 、 CaO 、 PbO 、 ZnO 等金属氧化物造渣反应。金属氧化物为 Fe_3O_4 ,含量为 39.71%,其生成主要来源于 FeS 氧化生成 FeO 并进一步氧化。此外,还含有少量铝-铁镁铬铁矿 $((\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4)$ 和方镁石 (MgO) 。渣中含铜物相主要为辉铜矿 (Cu_2S) 、金属铜 (Cu) 、斑铜矿 $(\text{Cu}_5\text{FeS}_4)$ 及少量铜锑合金 (CuSb) ,各物相含量分别为 3.01%、2.38%、0.28% 及 0.04%,各含铜物相在渣中以化学溶解及机械夹杂形式损失。

在振动磨样机中对铜渣样品研磨 3 min 后对各主要目标物相粒度分布如表 3 所示。当前磨矿细度条件下 Cu_2S 颗粒 $\geq 150\text{ }\mu\text{m}$ 粒级累计分布率为 13.49%,大尺寸颗粒累计占比较低,大部分细小 Cu_2S 颗粒以化学溶解形式损失在渣中,从而导致在浮选时候回收难度较高。而 Cu_5FeS_4 颗粒 $\geq 75\text{ }\mu\text{m}$ 粒级累计分布率为 18.73%,对应尺寸的 Cu_5FeS_4 在返回重熔或浮选时难以进一步回收。 Fe_3O_4 颗粒 $\geq 150\text{ }\mu\text{m}$ 粒级的累计分布率为 13.08%、 $\geq 75\text{ }\mu\text{m}$ 粒级的累计分布率为 47.30%,大量大尺寸 Fe_3O_4

颗粒的存在包裹大量含铜相,致阻碍渣中含 Cu 物相的回收。

表 2 铜渣矿物组成及含量(质量百分比)
Table 2 Mineral composition and content of copper slag(mass percent) %

序号	矿物名称	分子式	含量
No. 1	辉铜矿	Cu_2S	3.01
No. 2	斑铜矿	Cu_5FeS_4	0.28
No. 3	金属铜	Cu	2.38
No. 4	铜锑合金	CuSb	0.04
No. 5	方铅矿	PbS	0.02
No. 6	磁铁矿	Fe_3O_4	39.71
No. 7	铁橄榄石	Fe_2SiO_4	38.79
No. 8	二氧化硅	SiO_2	0.59
No. 9	钾长石	KAlSi_3O_8	0.02
No. 10	方解石	CaCO_3	0.16
No. 11	白云石	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0.03
No. 12	方镁石	MgO	0.03
No. 13	铝-铁镁铬铁矿	$(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$	0.07
No. 14	$(\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{K})\text{SiO}_4$	$(\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{K})\text{SiO}_4$	14.87
—	合计	—	100.00

表 3 铜渣中主要目标物相粒度分布(质量百分比)

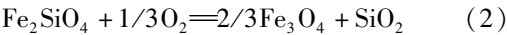
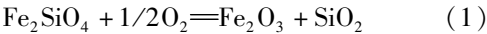
Table 3	Particle size distribution of main target phase in copper slag (mass percent)						%
粒径/ μm	Cu_2S	Cu_5FeS_4	Cu	CuSb	Fe_3O_4	Fe_2SiO_4	
+150	13.49	—	29.76	—	13.08	18.15	
-150+106	7.12	—	7.72	—	17.55	11.78	
-106+75	4.80	18.73	10.04	—	16.66	12.73	
-75+53	6.50	0.00	10.88	—	15.36	11.10	
-53+38	9.10	0.00	6.15	—	11.83	10.70	
-38+27	12.68	0.00	13.78	14.25	8.89	10.48	
-27+19	12.66	5.89	7.70	28.94	6.75	8.51	
-19+13.5	10.97	13.46	6.22	4.90	4.52	6.53	
-13.5+9.6	10.73	16.11	3.63	13.48	2.75	4.71	
-9.6+6.8	7.10	21.97	2.07	16.97	1.62	3.06	
-6.8+4.8	3.69	15.01	1.38	14.78	0.76	1.74	
-4.8+3.4	0.99	7.02	0.54	5.14	0.18	0.45	
-3.4+2.4	0.18	1.80	0.12	1.55	0.04	0.07	
-2.4	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	

2.2 铜渣升温特性分析

通过热重与质谱联用对该铜渣升温过程的失重

特性、热效应及气相物质进行了检测分析(升温速率 $10\text{ }\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,同时通入氩气作为保护气),结果见图

3. TG 曲线在低温段就有增重,47.0 ~ 200.0 °C 温度段增重 1.01%,这一阶段增重主要来源于部分斑铜矿被热重设备中残留的空气少量氧化所导致。200.8 ~ 580.0 °C 温度段增重 0.42%,580.0 ~ 625.0 °C 温度段失重 0.11%,625.0 ~ 915.1 °C 温段增重 0.16%。结合 DSC 曲线分析发现,该铜渣在 200.8 ~ 915 °C 温度范围内出现宽化的放热反应峰,峰值温度 703.4 °C。综合分析这一阶段主要为渣中 Fe₂SiO₄向 Fe₂O₃及 Fe₃O₄缓慢氧化反应过程,其化学反应见式(1)(2)^[14, 15]。



随着温度继续升高,该铜渣在 915.1 ~ 1 048.0 °C 温度段失重 0.45%。1 048.0 ~ 1 149.0 °C 温度段内继续失重 0.38%,这一温度段出现吸热反应峰,峰值温度 1 109.8 °C,对应的失重为少量硫化物高温持续氧化导致,而这一阶段的吸热反应主要与渣熔融吸热相关^[14]。1 149.0 ~ 1 400.0 °C 温度段失重 0.70%,此温度段内 DSC 曲线出现明显的吸热峰并在 1 309.4 °C 出现拐点,此阶段主要为渣中铁橄榄石等物相的熔化吸热,铁橄榄石作为铜渣的主要基础相之一,其熔点为 1 200 °C,升温至对应熔化温度时将吸收大量热。结合质谱分析结果(MS 曲线),在 400 °C 以前有微量的 CO 及 CO₂挥发。

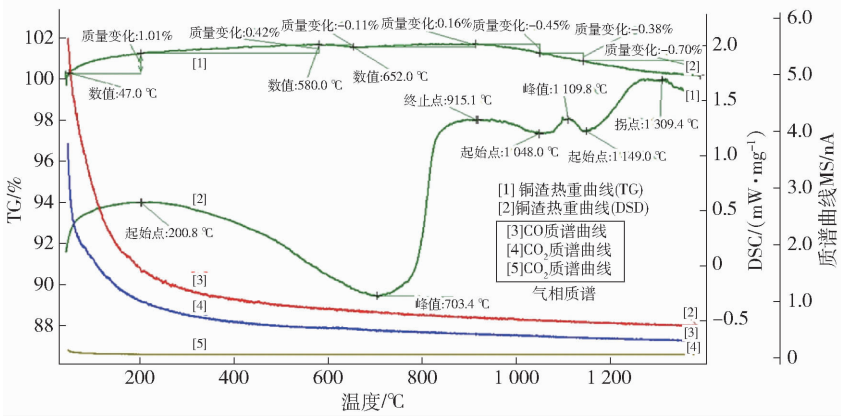


图 3 铜渣 TG-DSC-MS 图谱

Fig. 3 TG-DSC-MS spectrum of copper slag

2.3 渣中含铜物相赋存特性分析

含铜物相在渣中的赋存状态是影响其冶炼及铜渣资源化回收处理的重要因素,本章节利用扫描电镜对渣中主要含铜物相(CuS、Cu、Cu₂S、Cu₂FeS₄等)与其他物相的伴生关系进行了研究分析,研究结果对渣中铜的回收方案及限度具有重要指导意义。

2.3.1 辉铜矿(Cu₂S)

渣中不同赋存状态下 Cu₂S 的 SEM 分析结果如图 4 所示,分析结果表明 Cu₂S 在渣中与其他物相存在多种赋存关系。部分 Cu₂S 被 Fe₃O₄ 所包裹(图 4a),由于 Fe₃O₄ 熔点高,在铜冶炼温度下以固体颗粒存在,Cu₂S 被 Fe₃O₄ 所包裹不易沉降分离,从而导致渣含铜增加。除被包裹外,部分 Cu₂S 与 Fe₃O₄ 呈连生状态(图 4b、图 4e)。在冶炼过程中少量 Cu₂S 中将包裹部分 CuSb 合金及 PbS(图 4c),Pb、Sb 作为杂质元素,在吹炼过程无法完全脱除导致部分杂质进入粗铜相,这也是致使杂质脱除率低的重要因素。

硅酸盐作为铜渣的基础渣相之一,在冶炼过程包裹部分 Cu₂S。由图 4d、图 4f 可知,部分 Cu₂S 被 Fe₃O₄ 及 (Pb, Zn, Fe, Al, Ca, K) SiO₄ 共同包裹,结合 MLA 统计及 Cu₂S 的共生关系分析(图 5),同时通过扫描电子显微镜(SEM)背散射电子(BSE)图像和能谱(EDS)数据,结合图像处理算法实现颗粒自由表面积计算,自由表面积通过颗粒分割、表面暴露判断(自由表面或连生表面)以及面积计算实现。计算结果表明,该铜渣样品中 Cu₂S 主要以单体形式存在,其自由表面积为 79.57%;其余部分 Cu₂S 主要与 Fe₃O₄、Fe₂SiO₄ 及 (Pb, Zn, Fe, Al, Ca, K) SiO₄ 呈共生关系,占比分别为 9.00%、5.66% 及 3.76%。

2.3.2 斑铜矿(Cu₅FeS₄)

铜铈主要为 Cu₂S 及 FeS 形成的复杂共熔体, Cu₅FeS₄ 作为铜铈的主要存在物相之一,在吹炼过程中经氧化、造渣及造铜过程后冶炼为粗铜。Cu₅FeS₄ 无法快速被完全反应为粗铜,部分以机械夹杂形式

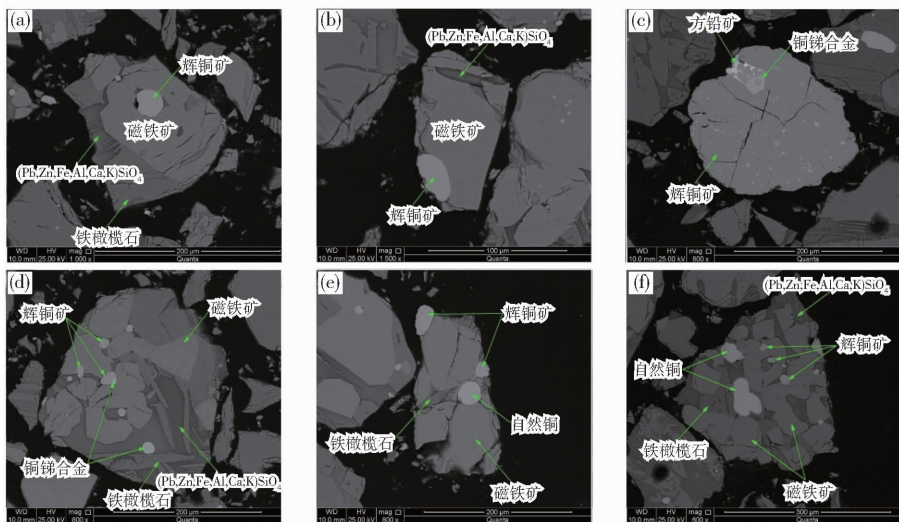


图 4 渣中辉铜矿 (Cu_2S) 扫描电镜

Fig. 4 SEM of chalcocite (Cu_2S) in slag

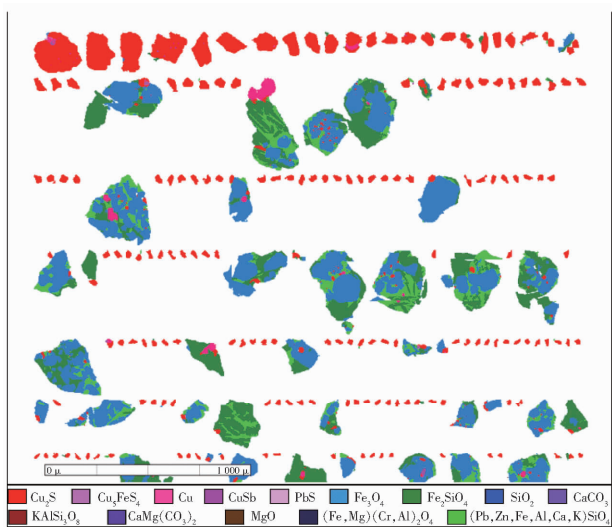


图 5 渣中辉铜矿 (Cu_2S) MLA 图谱

Fig. 5 MLA of chalcocite (Cu_2S) in slag

进入渣相,形成损失。 Cu_5FeS_4 在渣中的赋存形式如图 6 所示,其主要赋存状态包括以单体颗粒形式存在(图 6a)、被 Fe_3O_4 所包裹(图 6b)、同时被 Fe_3O_4 及 Fe_2SiO_4 包裹(图 6c)、与 Cu_2S 呈连生状态(图 6d)、与 Fe_3O_4 连生(图 6e)以及包裹于 Fe_2SiO_4 与 $(\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{K})\text{SiO}_4$ 相中(图 6f)。结合渣中斑铜矿 MLA 分析统计结果(图 7),渣中斑铜矿主要以单体形式存在,其自由表面积占 74.74%;约 10.45% 及 9.26% 的 Cu_5FeS_4 分别与 Fe_3O_4 、 Fe_2SiO_4 共生,少量与 Cu_2S 共生(2.34%)。

2.3.3 金属铜 (Cu)

冶炼过程中,细小金属铜颗粒在熔体中相互碰撞、聚集、长大并沉降,但由于熔渣黏度及渣中其他物相的阻滞作用,部分金属铜颗粒无法聚集沉降致熔渣底层而以机械夹杂形式损失。渣中金属铜的赋存规律如图 8 所示。金属铜在渣中主要以单体形式存在(图 8a)或被 Fe_2SiO_4 、 Fe_3O_4 及 $(\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{K})\text{SiO}_4$ 相所包裹(图 8b、图 8c),从而导致其在渣中沉降分离受阻。部分金属铜与 Fe_2SiO_4 、 Fe_3O_4 以连生形式存在(图 8d)。图 8e 检测结果表明,金属铜中散布着部分 PbS 颗粒,杂质元素被包裹在金属铜中也是其难以有效脱除的主要原因之一。除上述赋存状态外,金属铜与 Cu_2S 连生也是其在渣中的重要存在形式(图 8f)。铜渣中金属铜颗粒 MLA 分析及统计结果表明(图 9),渣中金属铜自由表面积占总金属铜的 50.40%。与 Fe_3O_4 、 Fe_2SiO_4 及 $(\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{K})\text{SiO}_4$ 共生的金属铜比例分别占 12.87%、19.12% 及 11.92%,与 Cu_2S 、 Cu_5FeS_4 及 CuSb 共生的比例分别为 3.68%、0.27% 及 0.90%。

2.3.4 铜锑合金 (CuSb)

铜冶炼过程中杂质元素的脱除效果直接影响粗铜品质及后续精炼环节脱杂压力。冶炼过程杂质元素 Pb 主要以 PbS 的形式被 Cu_2S 及金属铜所包裹,从而使得其脱除阻碍增加。杂质元素 Sb 在铜冶炼过程中与 Cu 形成 CuSb 合金是阻碍其脱除得重要因素。CuSb 合金在渣中的赋存特性如图 10 所示。

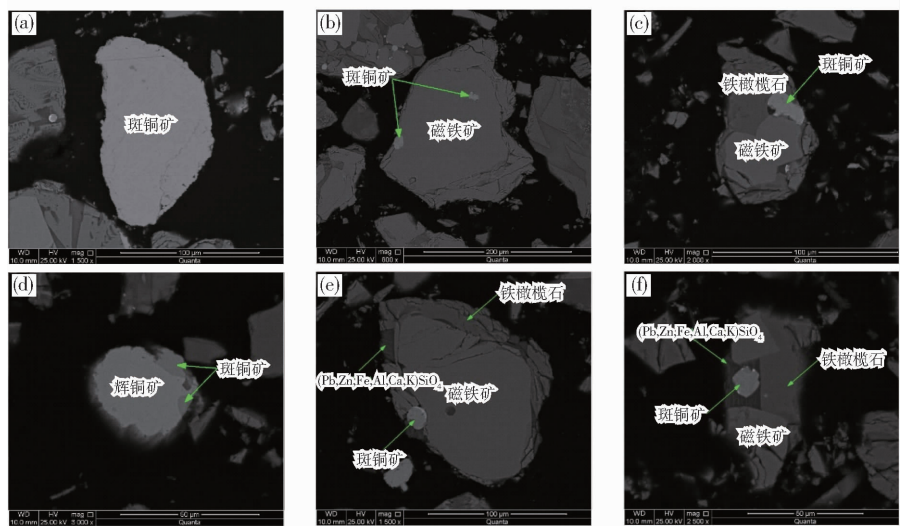


图 6 渣中斑铜矿 (Cu_5FeS_4) 扫描电镜
Fig. 6 SEM of bornite (Cu_5FeS_4) in slag

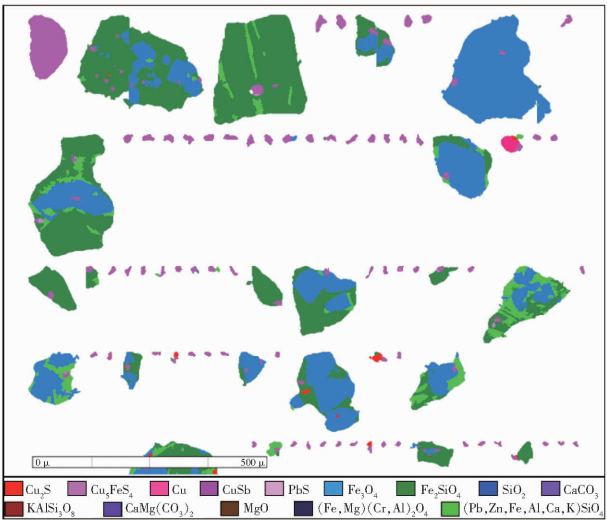


图 7 渣中斑铜矿 (Cu_5FeS_4) MLA 分析图
Fig. 7 MLA of bornite (Cu_5FeS_4) in slag

CuSb 合金在渣中被 Cu_2S 颗粒所包裹 (图 10a) 或与 Cu_2S 颗粒连生的同时被 Fe_3O_4 所包裹 (图 10b、图 10c)。部分细小的 CuSb 合金颗粒与金属铜、 $(\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{K})\text{SiO}_4$ 连生 (图 10d)。利用 MLA 对渣中 CuSb 合金与各相间的共生关系进行了统计分析, 大部分 CuSb 合金在渣中主要与其他物相共生, 其自由表面积比例仅为 28. 14% (图 11); CuSb 合金在渣中主要与 Cu_2S 、 Fe_3O_4 、金属铜、 Fe_2SiO_4 共生, 其共生比例分别为 29. 16%、14. 41%、13. 05% 及 7. 65%; 5. 74% CuSb 与 $(\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{K})\text{SiO}_4$

共生; 仅有 0. 55% CuSb 与 Cu_5FeS_4 呈共生关系。
2. 4 含铜物相赋存状态形成机制及对分离回收的影响

上述各含铜物相赋存特性研究结果表明, 各含铜物相主要被铁橄榄石 (Fe_2SiO_4)、磁性铁 (Fe_3O_4) 及硅酸盐所包裹或与其呈连生状态, 其赋存特性对其沉降分离具有重要影响。结合渣中各含铜物相赋存特性研究, 其沉降分离主要受渣组分的物理阻滞, 铁橄榄石 (Fe_2SiO_4)、磁性铁 (Fe_3O_4) 及硅酸盐对含铜物相的物理阻滞主要体现在熔渣中复杂硅酸盐结构^[16]。铜渣的硅酸盐结构与晶态硅酸盐结构基本一致, 是一种复杂的网状结构, 由聚合态阴离子 ($[\text{SiO}_2]_n$ 、 $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_n$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_6^{6-}$ 等) 和金属阳离子两部分构成^[17]。各复杂结构单元通过桥氧键 (BO) 连接, 桥氧键数越高, 其结构越复杂, 熔渣硅酸盐结构复杂程度与其黏度呈正相关关系^[18]。 Fe_3O_4 中 Fe (Ⅲ) 离子与熔渣复杂硅酸盐结构中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体内的 Si—O 键结合形成 Fe (Ⅲ)—O (BO)—Si 键^[16]。桥氧键的形成将增加熔渣结构复杂程度, 从而增大渣黏度。渣黏度增加导致含铜物相在渣中的流动性降低, 从而被铁橄榄石 (Fe_2SiO_4)、磁性铁 (Fe_3O_4) 及硅酸盐所完全包裹或部分包裹 (即连生)。

相关研究结果表明, 含铜物相在渣中主要以化学溶解及机械夹杂形式损失^[19]。化学溶解损失主要受氧势及熔渣组分影响, 而机械夹杂主要受渣黏度及各含铜物相赋存特性的影响^[20]。渣中大部分

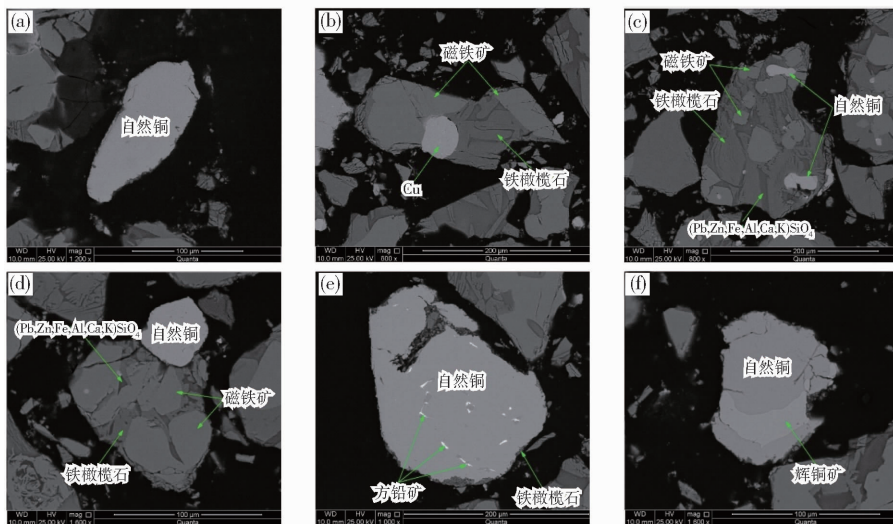


图8 渣中金属铜(Cu)扫描电镜

Fig.8 SEM of metallic copper (Cu) in slag

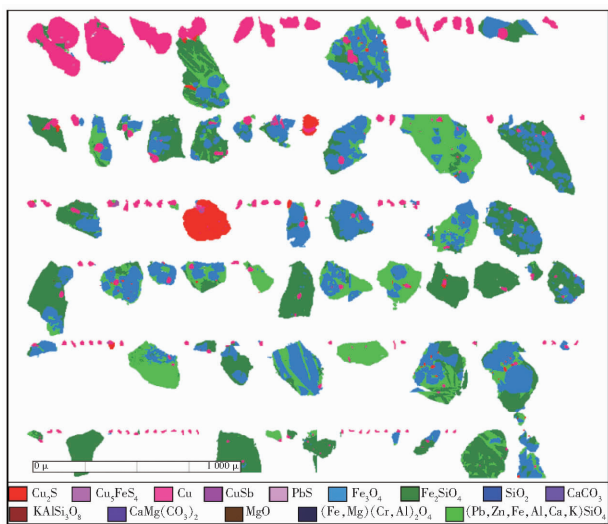


图9 渣中金属铜(Cu)MLA分析图

Fig.9 MLA of metallic copper (Cu) in slag

含铜物相被铁橄榄石(Fe_2SiO_4)、磁性铁(Fe_3O_4)及硅酸盐所包裹或与其呈连生状态使得其在高温沉降分离时将受到阻碍;在后期选矿贫化铜渣时被各相所包裹的含铜物相无法有效进行浮选分离。因此在火法还原贫化铜渣时可通过添加一定量的还原剂将渣中大部分 Fe_3O_4 还原,从而释放出被其包裹的含铜颗粒,增大铜回收率及资源利用率。

3 结论

本研究对铜在渣中的物相存在形式、粒度分布及其与各相间的赋存特征进行了分析研究,得到以

下主要结论。

1)铜在渣中主要以 Cu_2S 、 Cu_5FeS_4 、金属铜及 CuSb 合金形式存在,其含量分别为3.01%、0.28%、2.38%及0.04%。 Cu_2S 颗粒粒径主要分布在 $6.8 \sim 75 \mu\text{m}$ 之间,占比为69.74%,79.46%的 Cu_5FeS_4 颗粒分布在 $3.4 \sim 27 \mu\text{m}$ 。金属铜粒径大于 $38 \mu\text{m}$ 粒级的累计分布率为64.54%,粒径大于 $53 \mu\text{m}$ 粒级的累计分布率为58.4%。 CuSb 颗粒较小,93.32%的颗粒粒径在 $6.8 \sim 38 \mu\text{m}$ 。

2) Cu_2S 颗粒主要与 Fe_3O_4 、 Fe_2SiO_4 及 $(\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{K})\text{SiO}_4$ 呈连生或被其所包裹,少量 Cu_2S 颗粒包裹 CuSb 合金及 PbS 颗粒。 Cu_2S 颗粒自由表面积79.57%,与 Fe_3O_4 、 Fe_2SiO_4 及 $(\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{K})\text{SiO}_4$ 呈共生关系的 Cu_2S 颗粒占比分别为9.00%、5.66%及3.76%。

3) Cu_5FeS_4 除以单体形式存在外,主要还被 Fe_3O_4 、 Fe_2SiO_4 、 $(\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{K})\text{SiO}_4$ 相包裹或与其以连生关系存在。 Cu_5FeS_4 颗粒自由表面积占74.74%;约10.45%及9.26%的斑铜矿分别与 Fe_3O_4 、 Fe_2SiO_4 共生,少量与 Cu_2S 共生(2.34%)。

4)金属铜在渣中以单体形式、被 Fe_2SiO_4 、 Fe_3O_4 所包裹或与 $(\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{K})\text{SiO}_4$ 、 Cu_2S 连生,部分金属铜中包裹 PbS 颗粒。金属铜自由表面积50.40%;与 Fe_3O_4 、 Fe_2SiO_4 及 $(\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{K})\text{SiO}_4$ 共生的金属铜比例分别占12.87%、19.12%及11.92%;与 Cu_2S 、 Cu_5FeS_4 及 CuSb 共生的金属铜比

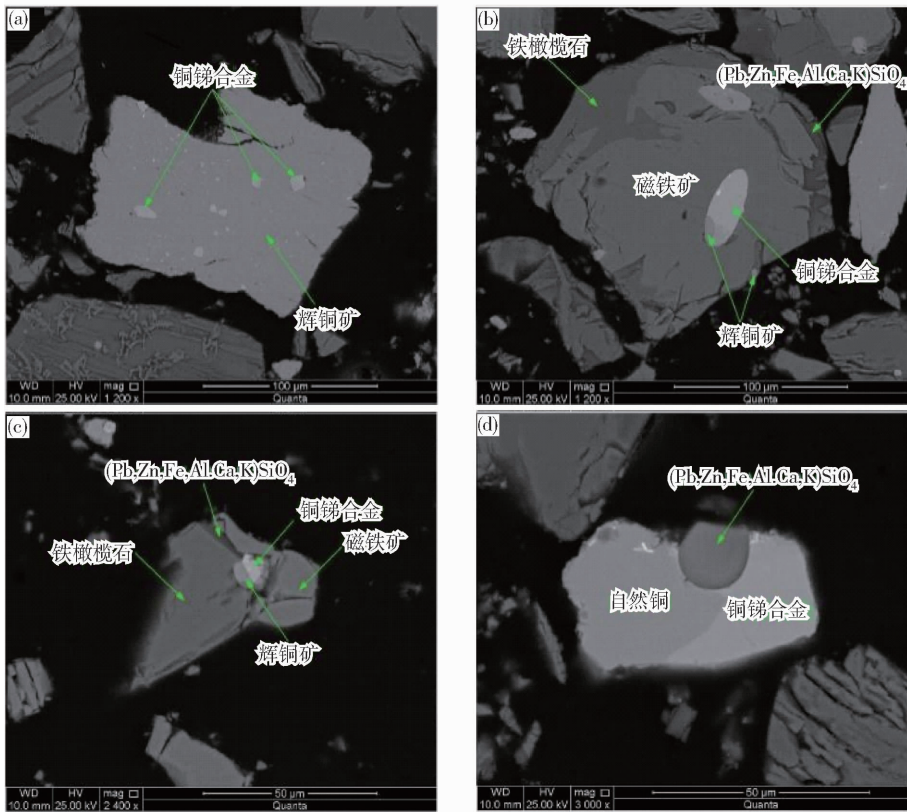


图 10 渣中铜锑合金 (CuSb) 扫描电镜
Fig. 10 SEM of CuSb alloy (CuSb) in slag

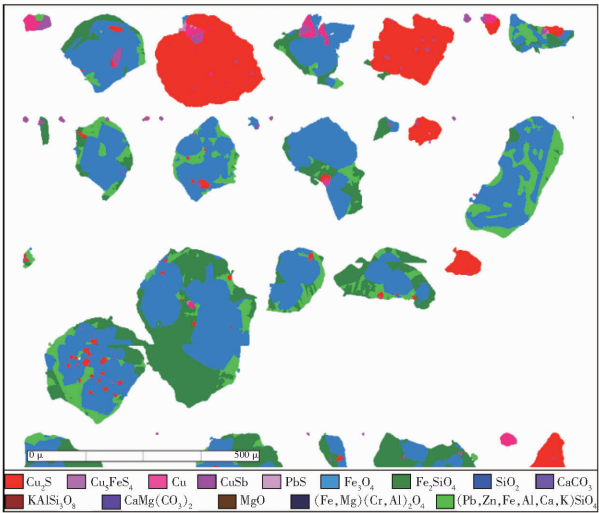


图 11 渣中铜锑合金 (CuSb) MLA 分析图
Fig. 11 MLA of CuSb alloy (CuSb) in slag

例分别为 3.68%、0.27% 及 0.90%。

5) CuSb 在渣中被 Cu₂S 包裹或与 Cu₂S 颗粒连生的同时被 Fe₃O₄ 所包裹,部分细小的 CuSb 合金颗粒与金属铜、(Pb,Zn,Fe,Al,Ca,K)SiO₄ 连生。CuSb

自由表面积比例仅为 28.14%,与渣中 Cu₂S、Fe₃O₄、金属铜、Fe₂SiO₄ 间的共生比例分别为 29.16%、14.41%、13.05% 及 7.65%;5.74% CuSb 与 (Pb,Zn,Fe,Al,Ca,K)SiO₄;0.55% CuSb 与 Cu₅FeS₄ 共生。

6) 综合分析,渣中 Fe(Ⅲ) 离子与熔渣复杂硅酸盐结构中[SiO₄]四面体内的 Si—O 键结合形成 Fe(Ⅲ)—O(BO)—Si 键增加熔渣结构复杂程度,增大渣黏度、降低含铜物相流动性,使得其被铁橄榄石(Fe₂SiO₄)、磁性铁(Fe₃O₄)及硅酸盐所完全包裹或部分包裹。

7) 由于渣中含铜物相主要被 Fe₃O₄ 及铁橄榄石等相所包裹,因此在对其进行贫化回收时可利用碳基材料还原渣中的 Fe₃O₄,释放出被包裹或连生的含铜物相,同时改善熔渣流动性,促进渣中单体含铜物相的聚集沉降,从而提高铜回收率。

[参考文献]

[1] 王威,李以科,封宁. 全球铜矿资源格局分析[J]. 资源与产业, 2013, 15(5): 27–32.
WANG Wei, LI Yike, FENG Ning. Global cooper resource

- pattern[J]. Resources & Industries, 2013, 15(5): 27–32.
- [2] LEI Zhenlu, GONG Xianzheng, LIU Yu, et al. Assessing water footprint of copper production by pyrometallurgy [J]. Materials Science Forum, 2021, 1035: 1071–1077.
- [3] ALEXANDER C, JOHTO H, LINDGREN M, et al. Comparison of environmental performance of modern copper smelting technologies [J]. Cleaner Environmental Systems, 2021, 3: 100052.
- [4] SUN Weidong, LIANG Huaying, LING Mingxing, et al. The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 103: 263–275.
- [5] GORAI B, JANA R. K., Premchand. Characteristics and utilisation of copper slag—a review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2003, 39(4): 299–313.
- [6] SHI Yu, WEI Yonggang, ZHOU Shiwei, et al. Effect of B_2O_3 content on the viscosity of copper slag[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 822: 153478.
- [7] ZHANG Sihai, Zhu Nengwu, Mao Fulin, et al. A novel strategy for harmlessness and reduction of copper smelting slags by alkali disaggregation of fayalite (Fe_2SiO_4) coupling with acid leaching [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123791.
- [8] ŁABAJ J, BLACHA L, JODKOWSKI M, et al. The use of waste, fine-grained carbonaceous material in the process of copper slag reduction [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 288: 125640.
- [9] ZHOU Shiwei, WEI Yonggang, Li Bo, et al. Cleaner recycling of iron from waste copper slag by using walnut shell char as green reductant[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 217: 423–431.
- [10] ZHOU Shiwei, WEI Yonggang, ZHANG Shuoyao, et al. Reduction of copper smelting slag using waste cooking oil [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 236: 117668.
- [11] ZUO Zongliang, LUO Siyi, LIU Sihong. Thermokinetics of mass-loss behavior on direct reduction of copper slag by waste plastic char[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126671.
- [12] 李江涛, 周叶刚. 铜熔池熔炼渣沉分离变化过程的分析 [J]. 绿色矿冶, 2023, 39(4): 10–17.
- LI Jiangtao, ZHOU Yegang. Analysis of sedimentation separation process of slag and sulfonium in copper molten pool smelting[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2023, 39(4): 10–17.
- [13] ZHOU Shiwei, WEI Yonggang, LI Bo, et al. Effect of iron phase evolution on copper separation from slag via coal-based reduction [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(6): 3086–3096.
- [14] GORAI B, JANA R. K., Premchand. Characteristics and utilisation of copper slag—a review, Resources[J]. Conservation and Recycling, 2003, 39(4): 299–313.
- [15] GRADINAROV I, RUSEV D, GEORGIEV D, et al. Oxidation of copper slag under nonisothermal nonditions [J]. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2022, 57(2): 361–366.
- [16] 喻澳, 龚杰, 查石林, 等. 铜熔炼渣中组元 Fe_3O_4 对铜的阻滞行为及机制[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2023, 54(2): 477–484.
- YU Ao, GONG Jie, ZHA Shilin, et al. Blocking behaviors and mechanism of component Fe_3O_4 on copper in copper smelting slag [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2023, 54(2): 477–484.
- [17] YOU J L, JIANG G C, HOU H Y, et al. Quantum chemistry study on superstructure and Raman spectra of binary sodium silicates[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2005, 36(3): 237–249.
- [18] SEKI K, OETERS F. Viscosity measurements on liquid slags in the system $CaO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ [J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1984, 24(6): 445–454.
- [19] TAN Pengfu. Modeling and control of copper loss in smelting slag [J]. JOM, 2011, 63(12): 51–57.
- [20] 张家靓, 杨旭, 张建坤, 等. 铜渣组分含量对渣钎高温沉降分离效果的影响[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(28): 1712–1720.
- ZHANG Jialiang, YANG Xu, ZHANG Jiankun, et al. Influence of slag contents on sedimentation separation of slag and matte at high temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(28): 1712–1720.

Occurrence characteristics of copper-containing phase in copper slag

YU Xiaolyu¹, YANG Yingbao^{1,2}, YAN Tao¹, LUO Jing¹, ZHOU Shiwei², LI Bo², WEI Yonggang²

(1. Yimen Copper Co., Ltd., Yuxi 651100, China;

2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: It is of great significance to explore the characteristics of the copper-containing phases in the slag to improve the utilization rate of subsequent resource recovery treatment such as high-temperature reduction, flotation and wet leaching. In this study, MLA, SEM-EDS and particle size analysis were used to reveal the existence of each copper phase in the slag and its relationship with each phase. The results show that the copper-containing phases in slag include Cu_2S , Cu_5FeS_4 , Cu and $CuSb$, with contents of 3.01%, 0.28%, 2.38% and 0.04%, respectively. The main distribution intervals of the particle sizes of Cu_2S and Cu_5FeS_4 are 6.8 ~ 75 μm (69.74%)

and 3.4 ~ 27 μm (79.46%), respectively. The proportion of metallic copper particles with particle size larger than 53 μm was 58.4%. The particle size of CuSb particles was smaller, with 93.32% of the particles in the range of 6.8 ~ 38 μm . Cu_2S and Cu_5FeS_4 were mainly in a consecutive or encapsulated state with Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 , and (Pb,Zn,Fe,Al,Ca,K) SiO_4 in the slag, and the proportions of their free surface areas were respectively 79.57%, 74.74%. The natural Cu was consecutive with or encapsulated by Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 , Cu_2S , and partially encapsulated a small amount of PbS, with a free surface area ratio of 50.40%. CuSb was low in the slag phase and was mainly encapsulated by Cu_2S , Cu, Fe_3O_4 , and Fe_2SiO_4 , with a free surface area ratio of only 28.14%. The results provide a reference basis for the development of efficient separation and recovery process of different copper-containing phases in slag.

Key words: copper slag; copper phase; occurrence characteristics; symbiosis; parcel

实现铝合金材料跨越发展 中国有研成功研发高性能“高镁轻强铝”

日前,从国务院国资委新闻中心组织的“走进新国企·科技创新主力军”调研活动中获悉,由中国有研科技集团有限公司(以下简称“中国有研”)成功研发的新一代铝合金材料——“高镁轻强铝”,利用我国镁资源优势,实现铝合金材料低密度与高强高韧的完美结合。

铝合金作为用量仅次于钢铁的第二大金属材料,以其低密度、易加工、可回收及原料资源丰富等优势,被广泛应用于各类轻质结构件制造。我国铝加工材和铝铸件产量巨大,在世界总产量中占比超过 50%。其中,7xxx 系和 2xxx 系铝合金更是航空航天飞行器的关键轻质结构材料。然而,随着航空航天飞行器对减重和性能要求的不断提高,传统铝合金材料的发展逐渐陷入瓶颈难题,开发密度更低、综合性能更优、性价比更佳的新型高强高韧铝合金材料迫在眉睫。

在此背景下,“十四五”以来,中国有研科技委副主任、有色金属结构材料全国重点实验室主任熊柏青率领团队基于近 30 年的研究实践,结合先进材料计算技术,充分利用我国镁资源优势,大幅提高镁元素在铝合金中的添加量,成功原创开发出“高镁轻强铝”。与现有的 7xxx 系、2xxx 系铝合金相比,“高镁轻强铝”密度下降 5% ~ 10%,使用原料成本下降 15%,并能够在同一种合金成分条件下,通过热处理工艺调整获得宽大区间的综合性能匹配,替代当前广泛使用的多个主干铝合金,实现“一材多用”,为航空航天飞行器带来显著的减重效果。目前,中国有研正积极与航空、航天、高铁、新能源汽车、机器人及民用消费电子产品等制造企业对接,加速推进该材料工业化产品的综合考核验证,力争在“十五五”期间实现量产应用。

“高镁轻强铝”是我国具有原创技术属性的高强高韧铝合金,目前已完成国际国内专利布局。其成功研发,不仅使我国摆脱了长期跟踪研仿西方高强高韧铝合金技术和产品的传统发展路径,而且在高强高韧铝合金领域设立了我国自己的技术壁垒和知识产权壁垒,实现了从“望其项背”到“同台竞技”,直至“超越领先”的飞跃。

(资料来源:中国有色金属报)