

引文格式:李俊,鞠艳梅,孙沐. 铜渣-废塑料复合球团等温还原动力学研究[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(6): 162-168.

LI Jun, JU Yanmei, SUN Mu. Isothermal reduction kinetics of copper slag? waste plastic composite pellets[J]. China Non-ferrous Metallurgy, 2025, 54(6): 162-168.

铜渣-废塑料复合球团等温还原动力学研究

李俊¹, 鞠艳梅¹, 孙沐²

(1. 广西工业职业技术学院, 广西 南宁 530001; 2. 东北大学, 辽宁 沈阳 110057)

[摘要] 针对铜渣中铁主要以铁橄榄石形式与 SiO_2 共生、传统方法难以低成本回收的问题, 本文以裂解废塑料炭为还原剂, 在 $1\,000 \sim 1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下通过热失重法详细考察了铜渣-废塑料复合球团的等温还原过程, 并进行了反应动力学分析, 得到以下主要结论。复合球团的还原过程符合三维气体扩散控制 (Ginstling-Brushtein 模型), 线性拟合得到表观活化能为 $82.67\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 在 $1\,000 \sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 区间金属化率随温度快速上升, $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 30 min 即达 78.3% ; 温度继续升高液相生成导致孔隙堵塞, 金属化率略降; 该裂解炭同时提供固相碳和 CO 、 H_2 活性气体, 与常规焦炭体系相比, 本体系可在低 $50 \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下获得接近的金属化率, 说明裂解废塑料炭通过“双重还原剂”效应降低了能垒, 缩短了保温时间, 并抑制了高温烧结包覆现象。研究表明, 利用裂解废塑料炭还原铜渣不仅可提高铁的回收效率、削减燃料消耗与碳排放, 还实现了两类固废的协同资源化。所获动力学参数为后续工业炉型优化、连续供料与磁选联用工艺设计提供数据参考, 推进该低碳回收技术的产业化应用。

[关键词] 铜渣; 铁橄榄石; 碳热还原; 裂解废塑料炭; 表观活化能; 金属化率; 动力学分析

[中图分类号] TF811; X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2025)06-0162-07

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.06.016

铜渣是铜冶炼过程中产生的一种富含金属氧化物、硅酸盐及金属硫化物的冶金渣^[1]。因原料品位、工艺及操作水平不同, 每生产 1 t 铜大约产生 $2.2 \sim 3\text{ t}$ 的铜渣^[2]。从数量上讲, 铜渣是仅次于赤泥的有色冶炼渣。据估计, 每年我国排放到环境中的铜渣量高达 $1\,900 \sim 2\,670\text{ 万 t}$ ^[3], 然而只有少部分铜渣被用作建筑材料^[4]、铺路材料^[5]及除锈剂^[6]等, 截至2024年底其累计堆存量已超 2 亿 t 。

铜渣中含量最多的元素是 Fe 、 O 、 Si , 其中铁含量通常为 $35\% \sim 45\%$ ^[7], 而我国铁矿石的平均品位仅为 30% 。我国是钢铁大国, 铁矿石对外依存度在 80% 以上, 因此对铜渣中赋存的铁资源进行回收十

分必要。国内外学者对铜渣回收铁开展了大量工作, 并取得了卓越成果, 如: 直接磁选法、还原焙烧-磁选法、氧化焙烧-磁选法, 高温熔融还原法及湿法浸出等^[6], 然而铜渣中铁的实际利用率却不足 1% , 主要原因是铜渣中的铁赋存于结构较为稳定的铁橄榄石相中, 传统选矿方法回收效率低下, 虽然还原法铁回收率高, 但存在能耗高及还原剂消耗大等缺点, 生产成本较高。尽管还原法存在一些不足, 但随着铁矿石价格的不断走高, 近年来从铜渣中还原回收铁的研究受到各国学者的重视, 当前对铜渣还原温度、还原时间、 C/O 比及磁选等工艺进行了充分研究, 并在实验室条件下获得了铁含量 $\geq 90\%$ 的金属铁产品^[8-10], 但关于铜渣中铁还原过程动力学研究较少, 特别是铜渣废塑料复合球团的还原动力学鲜有报道。

在炼钢过程中混合各种废塑料, 已进行了较为广泛的研究。Dankwah 等^[11]研究了在电弧炉 (EAF) 炼钢中废塑料的反应, 发现当焦炭与塑料混合时, 金属的碳化程度和硫的去除明显改善。Farza-

[收稿日期] 2025-04-20 **[修订日期]** 2025-06-01

[录用日期] 2025-06-03 **[出版日期]** 2025-12-01

[第一作者] 李俊 (1980—), 男, 硕士, 讲师, 研究方向为有色金属资源综合利用。

[通信作者] 鞠艳梅 (1979—), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为有色金属资源综合利用。

[基金项目] 2020 年度广西高校中青年教师科研基础能力提升项目 (2020KY39009)

na 等^[12]研究了使用试剂级材料、石墨和废塑料合成铁硅的反应机制,温度范围为 1 350 ~ 1 550 ℃。Mansuri 等^[14]在电弧炉 (EAF) 中使用了橡胶轮胎和废塑料作为发泡剂,并进一步使用废旧 CD (光盘)、碳纤维增强聚合物 (CFRP) 和酚醛塑料做还原剂,研究发现当使用聚合物混合物时会增加炉渣体积^[13]。此外,有研究人员探索了废塑料在直接还原铁矿中的应用^[15],通过将废塑料制备含碳颗粒并在直接还原工艺中进行处理,试验结果表明废塑料可以作为还原剂辅助添加剂,用于生产金属铁。

在过去的几十年里,塑料在工业中的应用不断增长,导致塑料固体废物不断堆积,由于其降解难,对环境造成严重污染。因此,开展铜渣废塑料复合球团还原动力学研究,不仅有助于掌握还原机理,而

且对于指导工业设计及生产具有重要意义。

铜渣的组成和结构特点决定了还原过程的复杂性。本文以废塑料为还原剂,开展铜渣生物质复合球团等温还原试验,记录还原过程质量变化,并对其进行动力学分析,探索增强铜渣还原过程的措施,为铜渣中铁的回收提供理论依据和实践指导。

1 试验

1.1 试验原料

铜渣样品来源于中铝某铜业公司,磨细后取 80 目 (0.198 mm) 筛下料作为试验料。铜渣的化学成分见表 1,物相构成如图 1 所示。铜渣的物相组成以铁橄榄石 (Fe_2SiO_4)、磁铁矿 (Fe_3O_4)、黄铜矿 (CuFeS_2) 为主;废塑料炭由某环保公司提供 (已裂解处理),其化学组成见表 2。

表 1 铜渣主要化学成分 (质量比)

Table 1 Main chemical composition of copper slag (mass percent) %

成分	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	ZnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	PbO	CuO	As_2O_3	TiO_2
含量	53.14	33.41	3.37	2.62	2.23	1.30	1.00	0.70	0.60	0.40	0.303	0.279	0.22

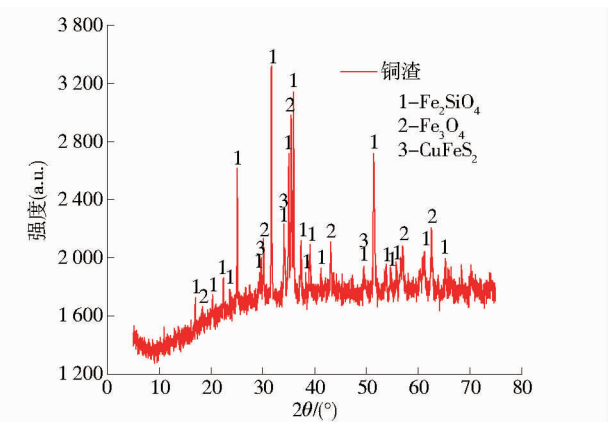


图 1 铜渣 X 射线衍射图谱

的水进行混合以达到均匀状态。随后,此混合物在模具中被压制成 $\Phi 21\text{ mm} \times \Phi 19\text{ mm} \times 13\text{ mm}$ 的含碳椭球团,整个压制过程的压力维持在 20 MPa,且持续了 3 min 的保压时间。为了除去球团中的游离水,将其放入温度控制在 105 ℃ 的烘箱中进行了 2 h 的干燥处理。

在立管炉中对铜渣进行了等温直接还原试验。试验装置如图 2 中所示。试验所用高温加热器采用的是 MoSi_2 加热棒技术。反应器管的内径是 50 mm,

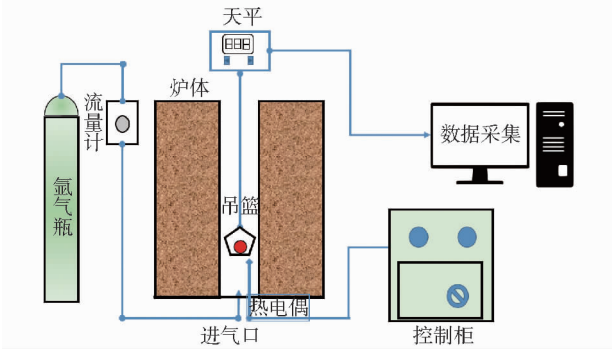


图 2 等温还原试验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of the isothermal reduction experimental apparatus

Fig.1 X-ray diffraction pattern of copper slag

表 2 废塑料主要化学组成 (质量比)

Table 2 Main chemical composition of waste plastics (mass percent) %

成分	固定碳	挥发分	灰分	水分
含量	78.21	15.2	4.78	0.29

1.2 试验装置及方法

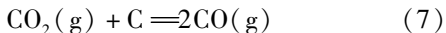
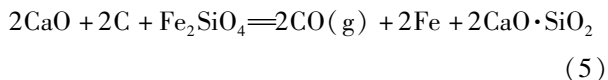
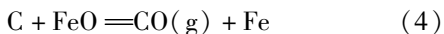
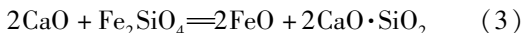
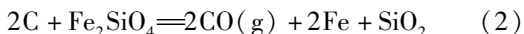
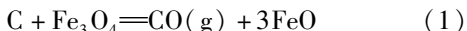
对废塑料和铜渣进行了特定配比的称量,碳氧物质的量比设定为 1.2 : 1,并在此基础上添加适量

而使用的电子天平的精度达到了 ± 0.001 g。在每一轮的等温还原试验中,将大约 30 g 的复合待还原球团样品置入钼制篮中。试验过程中,以 0.5 L/min 的流速向炉管底部通入氩气。当炉内温度稳定达到目标值(分别为 1 000 ℃、1 050 ℃、1 100 ℃、1 150 ℃、1 200 ℃、1 250 ℃)后,将装有球团的钼篮迅速挂在电子天平之下。电脑每 30 s 读取并记录一次天平示数,当天平示数维持在某一数值超过 120 s 时,认为还原过程结束,停止加热并在氩气气氛下随炉冷却球团。

2 结果与讨论

2.1 铜渣还原过程分析及还原分数推导

铜渣还原的目的是将铜渣中的铁橄榄石、磁铁矿等富铁相转化成金属铁。球团受热后内部及表面均会发生一系列反应,整个还原过程呈现出多组分交互式反应。在球团加热的初始阶段,最先发生的反应为固-固反应,即铜渣中富铁相与碳颗粒发生直接还原反应;随着固-固反应的推进,反应生成的还原性气体 CO 在扩散(逃逸)过程中与球团内部含铁物相接触发生还原反应。此外,气体产物 CO 也会与碳颗粒发生气-固反应,即 Boudouard 反应。铜渣生物质复合球团还原过程中可能涉及的化学反应见式(1)~(7)^[16-18]。



从上述化学方程式可知,在高温下,铜渣的还原失重主要是由铁橄榄石及铁氧化物还原生成 CO 逃逸出系统引起的,因此可以根据球团质量的变化计算出还原分数 f ,计算方式见式(8)。

$$f = \frac{\Delta W_t}{\Delta W_{\max}} = \frac{(W_0 - W_t)}{W_0 + W_c + W_v} \times 100\% \quad (8)$$

式中: f 是还原分数,%; ΔW_t 为 t 时刻球团重量, g; $\Delta W_{\max}$ 为铜渣复合球团的理论最大失重, g; W_0 为球团的初始重量, g; W_t 为 t 时刻球团重量, g; W_o 为含铁化合物中总氧原子重量, g; W_c 和 W_v 分别为废塑料

中的固定碳质量及挥发分质量, g。

2.2 铜渣还原反应模型确定

根据不同温度下球团的失重数据,采用式(8)计算还原分数 f 与还原温度和时间之间的关系,结果如图 3 所示。

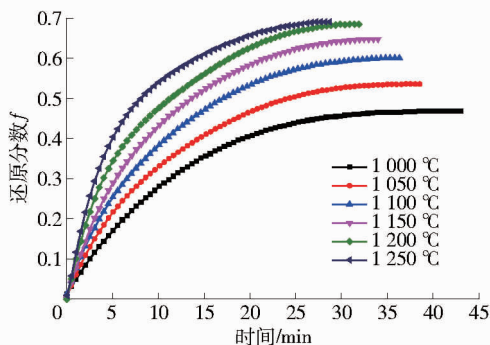


图 3 不同温度下还原分数与时间的变化关系

Fig. 3 The relation between reduction fraction and time at different temperature

图 3 表明,铜渣生物质复合球团的还原分数 f 与温度和时间均呈正相关。在 1 000 ℃ (42.5 min)、1 050 ℃ (38.5 min)、1 100 ℃ (36.5 min)、1 150 ℃、1 200 ℃、1 250 ℃ 下,达到试验终点需要的时间分别为 42.5 min、38.5 min、36.5 min、34 min、32 min、29 min,所对应的还原分数 f 分别为 0.469、0.536、0.601、0.648、0.685 和 0.691。从图 3 还可以看出,铜渣-废塑料复合球团在 1 200 ℃ 条件下还原 30 min 后,还原分数可达到 0.685 以上,这为废塑料热还原铜渣回收铁工艺的研究提供了基础数据。

3 反应动力学分析

3.1 还原过程限速环节分析

为了解释铁矿物的还原机理和动力学等,学者采用热失重等方法对固体碳还原铁矿物的过程开展了研究,并提出了多种反应速率控制的理论模型,如表 3 所示。

为了找出铜渣生物质复合球团还原反应的限制性环节,分别采用上述动力学模型对试验数据 f 进行处理。反应末期及平衡后的数据 f 对动力学模型拟合无意义,因此,本试验选取 0 ~ 0.95 $f_{\max}$ 之间数据进行拟合($f_{\max}$ 为反应平衡时还原分数)。图 4 分别展示了模型(I ~ IV)与时间 t 之间的关系,从拟和曲线看模型 I 的拟合较好,为确定不同模型的拟合度数值,使用 Origin 8.5 软件进行对不同模型拟合

表 3 还原反应动力学机理函数^[19-22]

Table 3 Kinetic mechanism functions of the reduction reaction^[119-22]

动力学模型	模型编号	反应机理	函数, g(f)
三维气体扩散模型	I	三维, Ginstling-Brushtein 方程	$kt = 1 - 2/3f - (1 - f)^{2/3}$
	II	三维, G. Valensi-R. E. Carter 方程	$kt = (1 + f)^{2/3} - (1 - f)^{2/3}$
界面反应	III	三维, 收缩球体	$kt = 1 - (1 - f)^{1/3}$
碳气化反应	IV	Boudouard reaction	$kt = -\ln(1 - f)$

情况进行处理,得到拟合结果见表 4。

根据表 4 的拟合结果,可知不同模型的拟合系数及对应温度下反应速率常数 k 。通过比较不同模型的拟合系数,可知模型 I 拟合度最好,其拟合度在 0.99 以上,因此认为气相扩散为铜渣生物质复合球团还原过程中的限制性环节,其动力学方程可由 Ginstling-Brushtein 方程表示。

表 4 不同动力学模型下的线性拟合结果

Table 4 Linear fitting results of different kinetic models

温度/℃	模型 I		模型 II		模型 III		模型 IV	
	速率	R ²	速率	R ²	速率	R ²	速率	R ²
1 000	1.09E-03	0.995 7	2.79E-02	0.971 0	7.99E-03	0.978 7	2.62E-02	0.983 8
1 050	1.51E-03	0.997 8	3.27E-02	0.965 9	9.69E-03	0.976 9	3.20E-02	0.982 6
1 100	2.09E-03	0.997 8	3.88E-02	0.997 0	1.12E-02	0.977 4	3.95E-02	0.984 0
1 150	2.64E-03	0.998 2	4.39E-02	0.964 5	1.36E-02	0.975 9	4.64E-02	0.983 4
1 200	3.19E-03	0.999 4	4.91E-02	0.961 3	1.55E-02	0.969 9	5.33E-02	0.979 2
1 250	3.96E-03	0.994 8	5.88E-02	0.952 5	1.87E-02	0.958 5	6.47E-02	0.968 6

3.2 还原过程表观活化能计算

表观活化能是指化学反应中反应物分子转化为活性分子所需的最小能量,其能反映化学反应发生的困难程度。根据表 4 中不同温度下的速率常数 k ,利用 Arrhenius 公式(9)计算还原反应的表观活化能。

$$k = A \exp \left(- \frac{Ea}{RT} \right) \tag{9}$$

式中: A 为指前因子, s^{-1} ; Ea 为表观活化能, J/mol ; R 为理想气体常数, $8.314 J/(mol \cdot K)$; T 为热力学温度, K 。

由式(9)变形得式(10)。由式(10)可知, $\ln k$ 与 T^{-1} 之间呈线性关系。

$$\ln k = - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T} + \ln A \tag{10}$$

将模型 I 不同温度下速率常数 k 数据带入式(10),可做出 $\ln k$ 与 $1/T$ 的线性回归曲线,如图 5 所示,通过其所拟合直线的截距和斜率可计算出指前因子 A 为 $2.782 s^{-1}$,表观活化能 Ea 为 $82.67 kJ/mol$,低于传统赤铁矿、磁铁矿等单一氧化铁的碳热还原工艺(如高炉还原、直接还原 DRI)活化能 $90 \sim$

$120 kJ \cdot mol^{-1}$,说明同温度下,裂解废塑料炭可释放更多 CO 、 H_2 活性气体,加速铁橄榄石分解与 Fe 生成。基于图 5 直线拟合的截距和斜率数据,可得到铜渣生物质复合球团还原动力学方程,见式(11)。

$$1 - 2/3f - (1 - f)^{2/3} = 2.782 \exp \left[- \frac{82\,670}{RT} \right] t \tag{11}$$

3.3 温度对铜渣球团金属化率影响

对不同温度($1\,000 \sim 1\,250\,^{\circ}C$)试验后的球团中 $M. Fe$ 、 $T. Fe$ 含量进行分析,计算出球团的金属化率,结果如图 6 所示。从图中可以看出,在 $1\,000 \sim 1\,200\,^{\circ}C$ 范围内,铜渣球团的金属化率随温度的升高快速增加,这是因为是铁橄榄石及铁氧化物的还原反应是吸热过程,温度的升高有利于促进还原反应的进行,此外温度的升高也有助于促进碳的气化反应和金属铁的聚集长大。复合球团的最大金属化率在 $1\,200\,^{\circ}C$ 时达到最大 78.3% ,温度超过 $1\,200\,^{\circ}C$ 后继续升温,金属化率略有下降,合理的解释是在高温下有液相生成,堵塞了球团内部空隙,恶化反应条件。此外,可能部分含铁物相或碳颗粒被液相包裹,

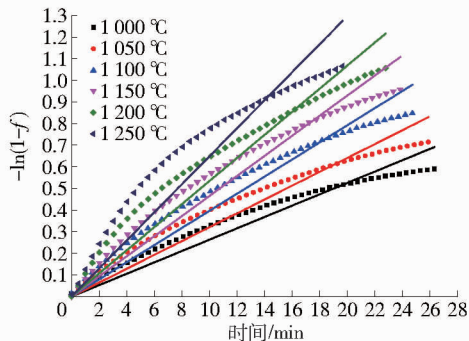
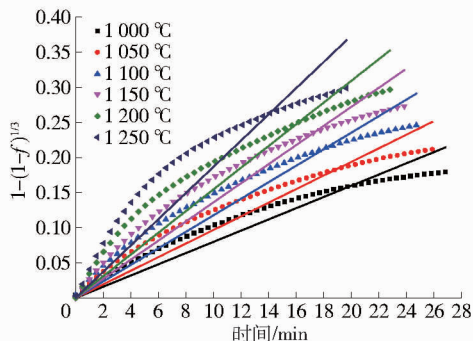
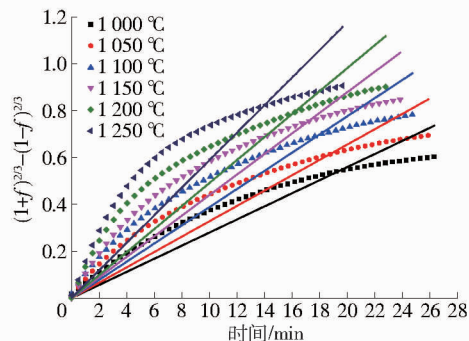
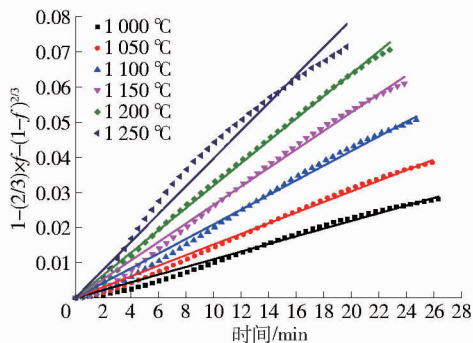


图4 不同还原动力学模型线性拟合
(模型 I ~ 模型 IV)

Fig.4 Linear fitting of different reduction kinetic models (model I ~ model IV)

阻隔了气、固相之间的接触,导致金属化率难以提高,这一现象在还原后的金属化球团的电镜照片中得到证实(图7,亮色区域主要成分为金属铁)。

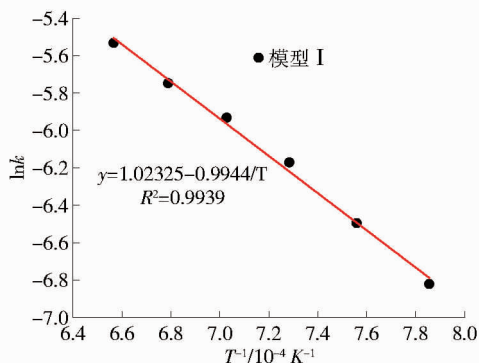


图5 $\ln k$ 与 T^{-1} 的关系

Fig.5 Relationship between $\ln k$ and T^{-1}

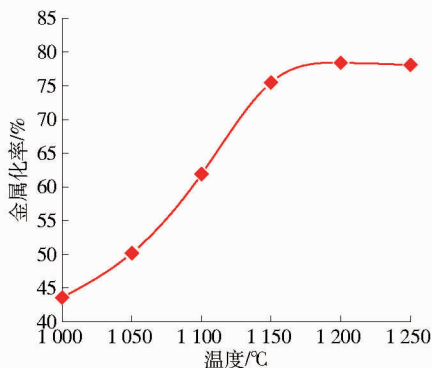


图6 温度对球团金属化率的影响

Fig.6 Influence of temperature on the metallization rate of pellets

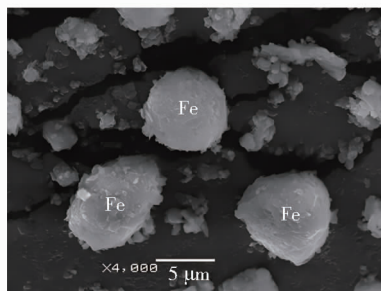


图7 金属化球团的 SEM 图

Fig.7 SEM images of the metallized pellets

对还原后的球团进行物相分析,结果如图8所示。由图8可知,1 000 ~ 1 100 °C 温度还原后的球团中含有大量的铁橄榄石相,说明低温条件下铁橄榄石还原不充分。1 200 °C 还原后的物相主要为金属铁、石英及少量的铁氧化物,这与球团的金属化率分析相符合。因此,铜渣生物质复合球团较为适宜的还原温度为 1 200 °C。

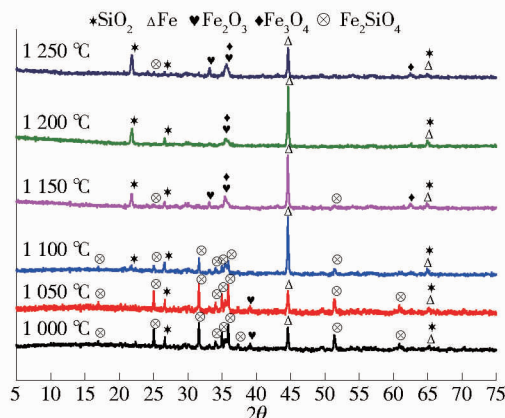


图 8 铜渣还原后物相

Fig. 8 Phases after reduction of copper slag

3.4 裂解废塑料炭热还原铜渣的优势分析

传统碳热还原工艺主要面向赤铁矿、磁铁矿等单一氧化铁体系,高炉、DRI 等流程的表观活化能普遍在 $90 \sim 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,能耗及焦比已被反复优化;而铜渣中的铁多嵌入铁橄榄石 (Fe_2SiO_4) 骨架,与 SiO_2 形成类玻璃结构,热稳定性高,导致常规工艺难以在低成本条件下高效回收。裂解废塑料炭具有高比表面积、灰硫低、易气化等特点,裂解过程中生成的 CO 、 H_2 等活性气体可在低于传统工艺约 $50 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间内加速 Fe_2SiO_4 分解与 Fe 生成。本文实测该体系的表观活化能为 $82.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,较文献中焦炭体系的下限仍有下降,表明裂解炭可有效降低反应能垒并提升还原速率。温度降低与保温时间缩短不仅减少燃料消耗、抑制高温熔融相包覆,还为后续磁选或重选带来更有利的物相条件;同时,废塑料得到资源化利用,可减轻固废处置压力并削减碳排放。综合动力学、能耗及环境效益,裂解废塑料炭热还原铜渣在提铁与减排协同方面展现出现实潜力,为铜渣资源化提供了值得进一步验证的技术路径。

4 结论

针对铜渣中铁主要以铁橄榄石形式与 SiO_2 共生、传统方法难以低成本回收的问题,本研究以裂解废塑料炭为还原剂,通过热失重法详细考察了铜渣-废塑料复合球团的等温还原过程,并进行反应动力学分析,得到以下主要结论。

1) 气相扩散是制约复合球团的还原过程的主要环节,符合三维气体扩散控制 (Ginstling-Brush-

tein) 模型,线性拟合得到表观活化能为 $82.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,较赤铁矿/磁铁矿常见碳热体系明显降低,反映出裂解废塑料炭在促进气相扩散与降低能垒方面的有效性。

2) 在 $1000 \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间内,铜渣生物质复合球团的金属化率随温度升高而递增, $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 30 min 即达 78.3% ,球团主要物相为金属铁、石英及少量铁氧化物。温度超过 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,则因液相生成而使孔隙受堵及碳/含铁物相被包覆,导致金属化率略有下降。

3) 该裂解炭同时提供固相碳和 CO 、 H_2 活性气体,与常规焦炭体系相比,本体系可在低 $50 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下获得接近的金属化率。低温、快速的还原特性不仅削减了燃料消耗和碳排放,还降低了高温烧结或熔融相包覆铁颗粒的风险,为高稳定度铁橄榄石的经济回收提供了新的技术路径。

[参考文献]

- [1] HUANOSTA-GUTIÉRREZ T, DANTAS R F, RAMÍREZ-ZAMORA RM, et al. Evaluation of copper slag to catalyze advanced oxidation processes for the removal of phenol in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 213: 325–330.
- [2] CHEN M S, HAN Z R, WANG L Z. Recovery of Valuable Metals from Copper Slag by Hydrometallurgy [J]. Advanced Materials Research, 2012, 402: 35–40.
- [3] LEMOUGNA P N, YLINIEMI J, ADESANYA E, et al. Reuse of copper slag in high-strength building ceramics containing spodumene tailings as fluxing agent [J]. Minerals Engineering, 2020, 155: 106448.
- [4] PHIRI T C, SINGH P, NIKOLOSKI AN. The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: A review-Part II [J]. Minerals Engineering, 2021, 172(2–3): 107150.
- [5] 李帅,康泽双,刘万超. Cu 渣处理技术现状及展望 [J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(03): 289–293.
LI Shuai, KANG Zeshuang, LIU Wanchao. Current Status and Prospects of Cu Slag Processing Technology [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(03): 289–293.
- [6] MESHRAM P, PRAKASH U, BHAGAT L, et al. Processing of Waste Copper Converter Slag Using Organic Acids for Extraction of Copper, Nickel, and Cobalt [J]. Minerals, 2020, 10(3): 290.
- [7] MIN C, DMITRY S, PEKKA T, et al. Recovery of Metals from Copper Smelting Slag Using Coke and Biochar [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2024, 10(1): 360–374.
- [8] LONG H, MENG Q, CHUN T, et al. Preparation of metallic iron powder from copper slag by carbothermic reduction and magnetic separation [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2016, 55(3): 338–344.
- [9] YALONG L, QINGFENG L, BOWEN S, et al. Value-added utilization of silicon and iron in copper smelting slag [J].

- Separation Science and Technology, 2022, 57 (16): 2662 – 2674.
- [10] ZHANWEI H, XIAOJUN H, KUO-CHIH C. Synergetic modification of industrial basic oxygen furnace slag and copper slag for efficient iron recovery [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 165 487 – 495.
- [11] DANKWAH J R, KOSHY P, SAHA-CHAUDHURY N M, et al. Reduction of FeO in EAF Steelmaking Slag by Metallurgical Coke and Waste Plastics Blends[J]. Isij International, 2011, 51(3): 498 – 507.
- [12] HOU S, WEI Y, LI B, 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.
- [13] MANSURI I, KHANNA R, SAHAJWALLA V. Recycling Carbonaceous Industrial/Commercial Waste as a Carbon Resource in Iron and Steelmaking[J]. steel research international, 2017, 88(6).
- [14] ZHOU S, WEI Y, LI B, 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.
- [15] SETHI A S, MAHOBIA G S, SINHA O P. Reduction behavior of iron ore pellets with addition of plastics along with conventional reducing agents [J]. JOURNAL OF METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE, 2015, 57(3).
- [16] BAOJING Z, TINGAN Z, ZHIHE D. A Thermodynamic and Experimental Assessment of the Recovery of Copper, Iron, Zinc, and Lead from Copper Slag [J]. Minerals, 2022, 12(5): 496 – 496.
- [17] WANG J P, ERDENE BOLD U. A Study on Reduction of Copper Smelting Slag by Carbon for Recycling into Metal Values and Cement Raw Material[J]. Sustainability, 2020, 12(4): 1421.
- [18] QU G, WEI Y, LI B, et al. Distribution of copper and iron components with hydrogen reduction of copper slag [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 824 153910 – 153910.
- [19] GINSTLING A M, BROUNSHTEIN B I. Concerning the diffusion kinetics of reactions in spherical particles[J]. J. Appl. Chem. USSR, 1950, 23(12): 1327 – 1338.
- [20] PRAKASH S, RAY H S. Prediction of reduction kinetics of iron ore under fluctuating temperature conditions [J]. ISIJ International, 1990, 30(3): 183 – 191.
- [21] 蔡海燕. 生物质水蒸气催化气化制备合成气研究[D]. 华中科技大学, 2013.
- CAI Haiyan. Study on Syngas Production via Catalytic Gasification of Biomass Using Steam [D]. Huazhong University of Science and Technology, 2013.
- [22] RAO Y K. The kinetics of reduction of hematite by carbon[J]. Metallurgical Transactions, 1971, 2(5): 1439 – 1447.

Isothermal reduction kinetics of copper slag-waste plastic composite pellets

LI Jun¹, JU Yanmei¹, SUN Mu²

(1. Guangxi Vocational & Technical Institute of Industry, Nanning 530001, China;

2. Northeastern University, Shenyang 110057, China)

Abstract: To tackle the difficulty of cost-effective iron recovery from copper slag, where iron predominantly occurs as iron olivine intimately bound with SiO₂, pyrolyzed waste-plastic char was adopted as the reductant. The char was blended with copper slag to form composite pellets, which were subjected to isothermal thermogravimetric tests at 1 000 ~ 1 250 °C. During reduction the char supplies both solid carbon and in-situ-generated CO and H₂; the real-time mass loss of the pellets was recorded and converted to the reduction fraction. The results show that: the reduction course follows a three-dimensional gas-diffusion mechanism (Ginstling-Brushtein model), yielding an apparent activation energy of 82.67 kJ mol⁻¹; the metallization rate rises sharply with temperature between 1 000 and 1 200 °C, reaching 78.3% after holding at 1 200 °C for 30 min; further heating produces liquid phases that block porosity and slightly decrease the metallization degree; compared with conventional coke reduction, an equivalent metallization rate can be achieved at temperatures 50 ~ 100 °C lower, indicating that the “dual-reductant” effect of the plastic char lowers the energy barrier, shortens holding time and mitigates high-temperature sintering/encapsulation. Overall, carbothermic reduction of copper slag with pyrolyzed waste-plastic char enhances iron recovery, cuts fuel consumption and CO₂ emissions, and enables the co-valorization of two solid wastes. The kinetic parameters obtained provide a data basis for industrial furnace optimization, continuous feeding and subsequent magnetic-separation process design. Future work will evaluate char quality variability and pilot-scale feasibility to advance the industrial application of this low-carbon recovery route.

Key words: copper slag; iron olivine; carbothermic reduction; pyrolyzed waste-plastic char; apparent activation energy; metallization rate; kinetic analysis