

综合利用与环保

铜渣中有价金属元素回收技术的研究现状及展望

张淑会, 王宝勇, 兰臣臣, 刘小杰, 吕 庆

(华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

[摘要] 铜渣作为铜冶炼过程的副产物,是一种重要的二次矿产资源。铜渣中含有 Fe、Cu 及少量的 Zn、Co、Ni 等多种有价金属元素。分析了铜渣中主要有价元素的赋存状态和形貌,并综述了主要元素回收技术的研究现状。分析表明,铜渣中 Fe 元素的回收主要通过氧化焙烧富集 Fe_3O_4 或还原焙烧富集金属铁 2 种形式进行前期处理,再结合磁选或熔分等工艺进行;选矿法和电炉贫化法是回收铜熔炼渣中 Cu 元素的主要途径;采用回转窑或转底炉工艺可以使实现铜渣中 Fe 和 Zn 的协同回收。湿法浸出工艺可以分步或协同回收铜渣中的 Fe、Cu 和 Zn 元素,但该工艺流程长、存在一定的环境污染。文末对铜渣中有价元素的回收利用的潜在技术或方法进行了展望,指出利用熔融铜渣余热,开发新型高温改质剂与新型还原剂(生物质含碳还原剂、二次金属硅质热还原剂等)是铜渣中有价元素回收技术研究的新方向,可以实现铜渣再利用的节能降耗以及其它二次资源的协同再利用。

[关键词] 铜渣; 有价金属; 氧化焙烧; 还原焙烧; 资源利用; 还原剂

[中图分类号] X758; TF811 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2020)03-0084-10
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/TF.2022.03.014

铜是我国重要的工业和战略资源。据报道,2017 年和 2018 年我国精炼铜产量分别为 888.9 万 t 和 902.9 万 t,到 2019 年精炼铜产量增至 978.4 万 t,同比增长 8.4%,2020 年后铜产量会继续保持增长^[1]。生产实践表明,每产出 1 t 精铜会产生 2~3 t 铜渣,我国每年产出铜渣 1 500 万 t 以上^[2]。

近年来,随着我国炼铜工业的持续发展,我国铜矿资源已日趋枯竭,目前正在开采的铜矿品位仅为 0.2%~0.3%。现代炼铜工艺侧重于提高生产效率,渣中的残余铜含量不断增加,铜渣中平均铜含量在 0.5% 以上,已高于我国开采铜矿品位^[3-4]。铜渣中铁含量也在 40% 左右,远大于我国铁矿石 29.1% 的平均品

位^[5]。铜渣作为二次矿产资源,具有非常可观的利用价值。但在目前的资源和生产技术条件下,铜渣的综合回收难度大、成本高,导致我国绝大多数铜渣还处于堆存状态,这不仅占据宝贵的土地资源,还造成二次污染,影响生态环境。如何提取回收铜渣中有价金属元素实现其二次综合利用,并减少环境污染,是当前铜冶炼工业亟待解决的问题。

基于上述背景,本文分析了铜渣中有价金属元素的主要赋存形态,重点综述了现阶段铜渣中铁、铜、锌 3 种元素常用的火法回收技术以及湿法浸出技术在协同回收 3 种金属元素中的研究现状;并围绕铜渣还原过程中应用的新型还原剂进行了初步分析,对今后铜渣有价金属回收技术中的热点问题进行了展望。

1 铜渣中主要有价金属元素及赋存形态

铜渣主要来源于铜造钼熔炼和铜钼吹炼过程,

[收稿日期] 2022-01-28

[作者简介] 张淑会(1976—),女,河北定州人,博士,教授,从事冶金资源综合利用研究。

[基金项目] 河北省钢铁联合研究基金资助项目(E2019209424)。

[引用格式] 张淑会,王宝勇,兰臣臣,等.铜渣中有价金属元素回收技术的研究现状及展望[J].中国有色冶金,2022,51(3):84-93.

在冶炼其他有色金属时也会产生铜渣,比如锌、镉等有色金属冶炼过程^[6]。目前国内炼铜以火法为主,冶炼过程会产生大量铜渣,铜渣中典型有价金属元

素以 Cu、Fe 为主,同时其组成也与入炉的原料条件、冶炼工艺有关。不同冶炼工艺铜渣的组成如表 1 所示^[7]。

表 1 不同铜冶炼工艺的铜渣组成

Tab. 1 Compositions of copper slag for different copper smelting processes

冶炼方法	SiO ₂	FeO	Fe ₃ O ₄	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	Cu
密闭鼓风炉	31~39	33~42	3~10	6~19	0.8~7.0	4~12	0.2~0.45	0.35~2.4
转炉法	16~28	48~65	12~29	1~2	0~2	5~10	1.5~7.0	1.1~2.9
诺兰达法	22~25	42~52	19~29	0.5~1	1~1.5	0.5	5.2~7.9	3.4
瓦纽科夫法	22~25	48~52	8.0	1.1~2.4	1.2~1.6	1.2~4.5	0.55~0.65	2.53
三菱法	30~35	51~58	—	5~8	—	2~6	0.55~0.65	2.14
艾萨法	31~34	40~58	7.5	2.3	2.0	0.2	1~1.2	0.6
Inco 闪速炉熔炼	33	48~52	10.8	1.73	1.61	4.72	1.1	0.9
闪速炉熔炼	28~38	38~54	12~15	5~15	1~3	2~12	0.46~0.79	0.17~0.33 (渣缓冷磨选后)
特尼恩特转炉	26.5	48~55	20	9.3	7	0.8	0.8	0.46

由表 1 可知:不同冶炼工艺产生的铜渣铜含量多在 0.5% 以上,铁元素含量多在 40% 以上。铜渣内除铜、铁外还含有其他多种有价金属元素,

其含量主要受人炉铜矿种类的影响。以某有色金属厂铜渣为例,其含有的非铜、铁有价金属元素如表 2 所示^[8]。

表 2 铜渣中非铜铁有价金属含量

Tab. 2 Valuable metal content except Cu and Fe in copper slag

成分	Zn	Pb	Co	Ni	Mn	Mg	Mo	Al	Ag	Sb
含量	2.00	1.00	0.1	0.003	0.1	9.3	0.03~0.1	0.1	0.003	0.1

上述分析可见,铜渣有价金属成分比较复杂,要对其中的有价金属元素进行回收利用,需要对铜渣中主要元素的赋存形态进行分析以确定适宜的回收方式。目前,铜渣性质及元素赋存形态分析主要协同 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜与能量色散 X 射线分析仪(SEM-EDS)、热重和差热分析(TG-DTA)等现代材料测试方法进行。图 1 列出了 2 种铜渣的 XRD 图谱^[9-10],图 2 列出了 2 种铜渣 SEM 图像^[7,9]。

结合表 1、图 1 和图 2 可知,铜渣成分主要以氧化物和硅酸盐的形式存在,含有的矿物组成主要包括铁橄榄石(2FeO·SiO₂)和磁铁矿(Fe₃O₄)以及铜硫或单纯的辉铜矿(Cu₂S)和脉石等^[11]。除此之外,铜渣中少量 Zn 以硫化物的形式存在,与铁共同形成含铁的硫化锌矿物^[12]。

2 铜渣中有价金属的回收技术现状

2.1 铁元素的火法回收技术

铜渣中的铁元素大多以铁橄榄石和磁铁矿的形式存在。一般采用传统的浮选或磁选工艺分离铜渣

中的铁和其他元素,以达到回收铁氧化物的目的。其中,浮选法需要对铜渣进行细磨,存在成本高、污染大等问题;而磁选法只能对含有磁性的物质进行磁选,同时为了提高磁选率需要对铜渣进行细磨处理^[13]。但铁橄榄石中铁元素与硅元素紧密结合相互嵌套且不具有磁性,这也给磁选法富集铜渣中的磁性铁氧化物带来一定的困难。因此,对于铜渣中铁元素,目前回收技术的研究重点是高温条件下将铁橄榄石氧化成 Fe₃O₄,然后经冷却、破碎、筛分,再进行磁选;或者对铜渣预处理,利用还原剂还原其中的铁氧化物,再通过磁选等方法将铁元素与其他元素分离。

2.1.1 氧化焙烧富集 Fe₃O₄

为了提高铜渣中铁氧化物的富集和回收效果,研究人员主要围绕改变铜渣中硅酸亚铁的赋存形态,利用改性氧化焙烧或弱氧化焙烧将其中的 FeO 转变成 Fe₃O₄ 进行研究。其中,改性氧化焙烧是利用 CaO 与铁橄榄石中的 SiO₂ 发生反应,将 FeO 游离出来,再在氧化性气氛下将其氧化成 Fe₃O₄ 进行富集磁选。曹洪杨等^[14]曾利用高温改性氧化法研究

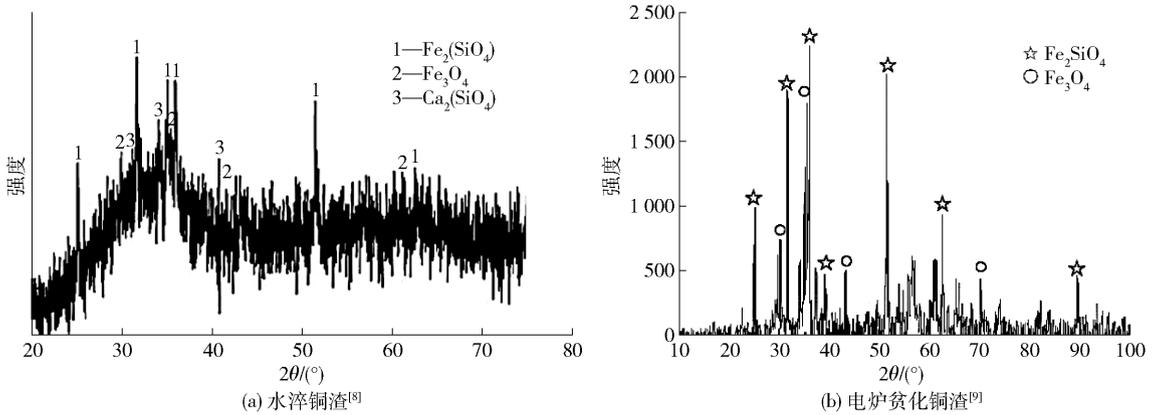


图1 铜渣的XRD图谱
Fig.1 XRD spectrum of copper slag

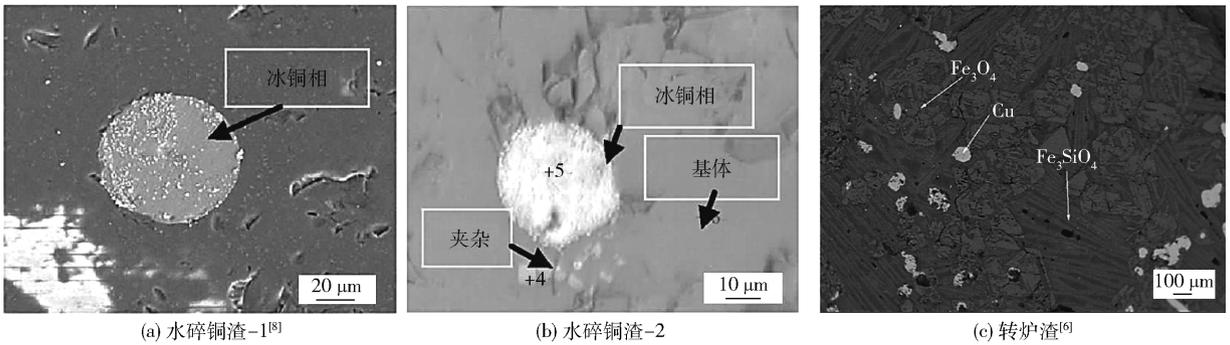


图2 铜渣的SEM形貌
Fig.2 SEM morphology of copper slag

了不同工艺条件下熔融铜渣中 Fe_3O_4 的富集和长大。该研究指出,通过控制气氛、熔融时间和焙烧温度对铜渣进行氧化焙烧,获得的铁精矿品位可达 54%;若将其细磨后再磁选,可以获得铁品位为 62% 以上的铁精矿。谭晓恒等^[15]研究了熔融态铜渣中 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 向 Fe_3O_4 的转变过程,指出添加 25% 的 CaO 、焙烧温度 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 、恒温 2 h、 CO 和 CO_2 体积比为 10: 190 时,铜渣中 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 基本完成了向 Fe_3O_4 的转化, Fe_3O_4 的富集程度较好,有利于铁元素氧化并分离回收。

氧化焙烧富集 Fe_3O_4 可以获得较高品位的铁精矿,但是该技术能耗较大且熔融的铜渣容易与反应器发生粘连,导致回收率降低。因此研究人员又提出低温氧化富集 Fe_3O_4 磁选工艺技术。例如,廖曾丽等^[16]在氧气流量 $0.1\ \text{L}/\text{min}$ 、 $800\ ^\circ\text{C}$ 条件下对铜渣进行低温焙烧,实现了其中的铁橄榄石相消失以及 Fe_3O_4 的最大化富集。杨涛等^[17]的研究表明在低温下控制一定的氧分压, CaO 也对铁橄榄石中 FeO

向 Fe_3O_4 的转化起促进作用。

2.1.2 还原焙烧富集金属铁

该方法以金属铁形式回收铜渣中的铁元素,其原理是采用不同的还原剂将铜渣中的铁氧化物还原成金属铁的形式,再进行磁选或熔融分离。铜渣提取金属铁常用的还原剂包括气基还原剂(如 CO 、 H_2 、天然气)和固体还原剂(如煤粉、焦炭)。

1) 利用气基还原剂对铜渣进行还原,具有反应动力学条件好、金属铁还原率较高、还原过程污染小等优点。其中, CO 是常用的气体还原剂之一,国内外学者围绕 CO 还原铜渣进行了大量研究。姜平国等^[18]开展了铜渣在 $\text{CO}\text{-}\text{CO}_2$ 混合气体中焙烧的研究,结果表明,当控制适宜的 $\text{CO}\text{-}\text{CO}_2$ 分压,反应温度 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 4 h 时铁回收率可达 90.8%。Gyurov 等^[19]将空气与 CO 混合还原铜渣,确定了还原反应过程的动力学参数、活化能和指前因子的值,并分析了还原后铜渣中产物和元素分布特征。Mitrašinić 等^[20]的研究表明,温度在 $1\ 300\sim$

1 400 ℃时,随着 CO 和 CO₂ 混合气体浓度的下降铜渣中铁回收率升高。

与 CO 相比,天然气具有较高的热值,同时其裂解可以产生 CO 和 H₂,属于优质高效的还原剂。牛丽萍等^[10]利用天然气热解法,研究了不同条件对熔融状态下铜渣中金属 Fe 和 Cu 回收率的影响。该作者还提出了利用天然气热解回收铜渣中的铁和铜,并制备含铜抗菌不锈钢的生产工艺。不过,我国天然气资源短缺,限制了该工艺的扩大化应用。

H₂被认为是 21 世纪公认清洁能源,各国在冶金领域均提出了氢气冶炼战略,随着技术发展,氢能源在二次资源利用方面亦受到关注^[21]。刘慧利等^[22]研究了氢气还原铜渣过程中的物相转变,结果表明在还原温度 950 ℃、还原时间 6 h 条件下,金属铁回收率可达 92.5%。但氢气还原铜渣时间较长,同时目前氢气的制取成本过高,并存在储存和运输安全问题,因此将其用于铜渣中有价元素的回收利用,还有待于进一步研究。

2) 固体还原剂主要成分是碳,其与铜渣发生直接还原反应,将铁氧化物还原成金属铁,同时产生 CO₂。目前,对利用固体还原剂回收铜渣中金属铁的研究多集中在还原温度、还原剂用量和添加改制剂对金属铁回收率影响等方面。Li 等^[23]研究了焙烧温度、还原剂用量对铜渣还原过程的影响,确定了铜渣回收金属铁适宜的工艺条件,最终还原铜渣的铁回收率可达到 91.82%。Siwei Li 等^[24]则研究了添加 Na₂CO₃ 和 CaO 对直接还原铜渣的影响,通过添加改制剂使铜渣中铁和铜的回收率分别提高至 94.3% 和 86.5%。王苗^[25]等对采用固体碳作还原剂,模拟链篦机-回转窑工艺进行了铜渣提铁的试验研究。结果表明当碱度为 1.2、配碳量为 1.5 倍理论碳当量、1450 ℃下熔炼 50 min 时,获得的产品铁的还原率和品位分别达 79.7% 和 90.6%。

2.2 铜元素的火法回收技术

铜熔炼渣中铜元素含量多在 1% ~ 5%^[26],其回收技术主要包括渣选矿法和电炉贫化法等^[27]。其中,渣选矿法处理铜熔炼渣的铜回收率较高,但电耗和运行费用亦较高。渣选工艺条件与炉渣成分和结构相关。边瑞民^[28]等曾根据氧气底吹炉铜熔炼渣的赋存形态和结构制订了合理的选矿工艺路线,研究认为控制三重破碎粒度、浮选药剂加入量是提高铜回收率的限制性环节。另一方面,铜熔炼渣缓

慢冷却后再进行选矿亦可提高铜的回收率。这是因为水碎渣中铜晶粒容易镶嵌在其他矿物中,通过常规磨矿技术很难对其进行分离。而铜熔炼渣缓冷速度越慢,铜晶粒结晶越大,有利于单体解离^[29]。渣选法结合铜熔炼渣缓冷技术,可将渣尾矿中铜元素含量降低至 0.3% 以下。

铜熔炼渣电炉贫化技术原理主要是铜渣在电炉中升温后,粘度降低,渣中的铜液会沉降,从而使铜和渣分离。目前电炉贫化多采用低硅渣系技术,指标相对稳定。国内包头华鼎铜业公司应用电炉贫化工艺,在 Fe 和 SiO₂ 比为 1.1 ~ 1.3、1 240 ℃条件下使电炉贫化渣中铜含量降低到 0.6% 以下^[30]。熊伟^[31]对传统的电炉贫化工艺进行了改进,改进后的电炉能显著降低铜渣中磁铁矿含量,提高硫-渣分离率及铜元素回收率。有学者还对真空贫化、高温氯化挥发贫化技术等进行了研究,其目的是降低铜渣中 Fe₃O₄ 含量、提高铜熔炼渣中铜元素的回收率及改善炉渣性质和铜硫的动力学条件。

2.3 锌元素的火法回收技术

铜渣中的锌主要以氧化物和硫化物形式存在,在与其他元素(Fe、Cu 等)一起还原过程中通常以气态形式挥发形成含锌粉尘。因此,铜渣中锌的回收与铁厂处理含锌粉尘的工艺和方法类似。目前国内对于含锌粉尘的处理多以火法为主,主要包括回转窑工艺和转底炉工艺。火法处理含锌粉尘的工作原理利用锌的低沸点(907 ℃),含锌氧化物在高温下被还原成单质锌并被气化成锌蒸气。锌蒸气在随烟气排出过程中被氧化成氧化锌,与其他烟尘一起收集。

回转窑工艺处理含锌粉尘的主要流程如图 3 所示^[32]。

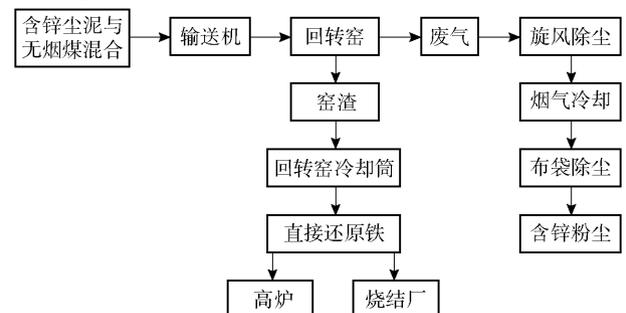


图 3 回转窑工艺处理含锌粉尘流程

Fig. 3 Rotary kiln process for zinc-containing dust treatment

聂溪莹等^[33]通过模拟回转窑工艺研究回收铜渣中铁、铅、锌元素,得到成品中金属 Fe 含量为 78.8%,铅、锌脱除率分别为 94.5% 和 93.11%。与处理其余含锌粉尘类似,最终通过收集烟气回收铅、锌等元素。

转底炉工艺是将铁矿粉、含锌粉尘与还原剂、粘结剂混合制球或压块,再经干燥装入炉,在转底炉内高温还原,锌以及其余挥发性元素等进入烟气,经集尘器收集得到含锌 40% ~ 70% 的粗氧化锌产品。该工艺流程较为简单,但能耗较高,且会带入杂质,需进一步处理才能达到纯度较高的产品。具体工艺流程如图 4 所示^[34]。

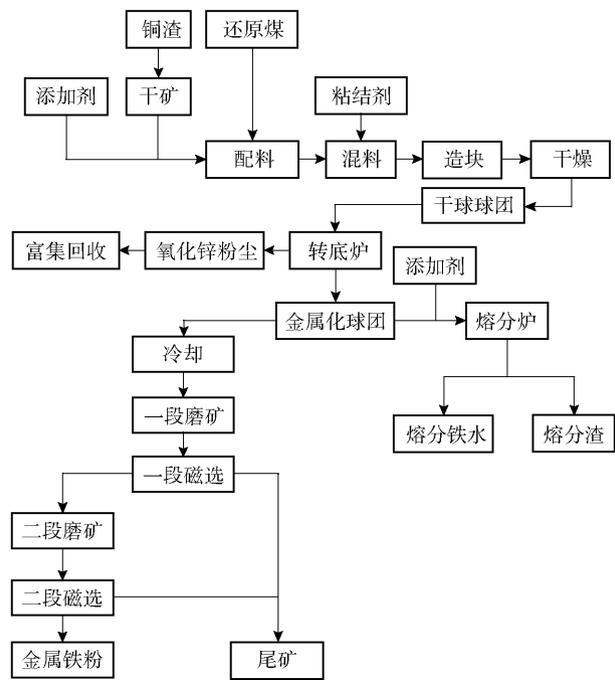


图 4 转底炉还原铜渣工艺流程

Fig. 4 Process flow of reducing copper slag in rotary hearth furnace

刘占华等^[35]利用转底炉工艺直接还原铜渣,协同回收铁和锌元素。铜渣经过还原磨选得到含铁量 90% 的铁精粉。转炉烟道中设置除尘收集装置,最终锌的脱除率高于 98%,回收率大于 52%。

2.4 铁、锌、铜元素协同回收的湿法浸出技术

在一定条件下,利用有机溶剂萃取、杂质分离等方法可以分步或协同回收铜渣中的一种或多种有价金属元素。目前,对于铜渣的湿法回收处理,主要围绕回收铜渣中的铁、铜和锌进行研究。H. S. Altundogan 等^[36]研究了重铬酸钾-硫酸浸滤剂

氧化浸出法从铜转炉渣中提取铜、钴、锌和铁的特性。结果表明,通过增加重铬酸盐的浓度可以提高铜的提取率,但 Co、Zn 和 Fe 的提取率有所降低。

为了提高浸出法回收铜渣中有价元素的效果,可以对铜渣进行前期处理,处理方法包括氧化焙烧、还原焙烧等^[37-39]。例如,Banzaan 等^[38]研究了用氧化-浸出-萃取法处理铜渣的效果,用双氧水和硫酸在常压条件下氧化焙烧-浸出炉渣,然后用萃取剂分步回收有价金元素,得到铜、钴和锌回收率分别为 80%、90% 和 90%。Cüneyt Arslan 等^[39]对铜渣进行硫酸焙烧-热水浸出处理,研究了焙烧时间、酸/渣比、焙烧温度等对金属溶解程度的影响,结果表明在 150 °C、酸/渣比 3:1、焙烧时间 2 h 条件下,铜、锌和铁的提取率分别为 88%、93% 和 83%。此外,Base 等^[40]的研究表明,经超声波处理的铜渣,酸浸后铜、锌和钴的回收率明显提高。

湿法处理回收铜渣中有价元素,可以实现多种元素的梯级回收,但湿法工艺容易造成环境污染,限制了该工艺在大规模处理铜渣中的应用。为了进一步发挥湿法浸出工艺在处理铜渣中的优势,近年来研究人员还对微生物浸出技术进行了研究。该技术可通过在铜渣中加入细菌或真菌使得有价金属浸出,从而高效地回收溶液中有价金属,具有成本低、污染小等优点,是今后发展绿色利用固废的重要方向。但目前该技术仍存在许多问题,如回收利用金属时间过长、浸出效率低等^[41]。

2.5 其他有价金属元素回收技术

铜渣中有价元素除 Fe、Cu、Zn 外,还包含 Co、Mo、Ni 以及少量贵金属等。铜渣用于建筑材料时,Co、Mo、Ni 属于有害元素^[42]。因此,回收 Co、Mo、Ni 元素不仅可以实现铜渣中有价元素的最大化利用,还可以实现绿色无污染的固废处理目标。

Co 元素在铜渣中主要以氧化钴和硫化物的物相形式存在^[43]。目前,对铜渣中钴的提取主要有采用湿法浸出后萃取和利用碳在高温下直接还原。刘红斌等^[44]利用硫酸浸出赞比亚铜转炉渣,在回收铜和铁的同时,得到 Co 的回收率可达 98%。叶子青等^[45]利用煤粉为还原剂直接从铜渣中回收得到 Fe 91.70% 和 Mo 0.86% 的铁钼合金,Fe 和 Mo 回收率分别为 89.03% 和 98.44%。Guo 等^[46]通过共还原铜渣和湿磁选工艺同时提纯镍,生产含 2.5% Ni、

1.1% Cu 和 87.9% Fe 的粗制 Fe-Ni-Cu 合金,从而代替一部分电弧炉生产耐候钢。

此外,文献[47]介绍了一种综合回收富钴铜硫浸出渣中有价金属的方法,采用硫酸浸出得到富钴铜硫渣,其中的 Co、Ni、Cu 多以硫化物形式存在,联合水洗-浮选工艺选出 Co、Ni、Cu 的硫化物并对其进行综合回收。

铜渣在提取其他有价金属后,可再次回收贵金属以达到铜渣最大利用率。金银和铜渣中其他金属间的电极电位存在差异,亓传铎等^[48]利用这一特点,通过加入氧化剂改变体系电位达到回收金、银的目的。其具体工艺路线为控制电位氯化技术分离出杂质铜→废液置换铜→含金银渣进一步除杂分离出金→含银渣铸阳极板电解回收银。

2.6 新型还原剂在铜渣有价元素回收中的应用

铜渣回收铜的主要方法是还原贫化,固体还原剂的贫化效果较差;天然气等气体还原剂贫化效果较好,但工艺过程存在一定的危险;普通石油产品当作还原剂不仅原料成本较高,还会给行业减排带来困难。

基于此,在回收铜渣中有价元素过程中,如何选择一次优质还原剂或开发新型二次还原剂逐渐引起关注。Zhou 等^[49]利用核桃壳作还原剂,将其热解产生的生物碳用于还原铜渣,得到的精矿铁品位达

73.2%,铁的回收率达 95.56%。郑贺等^[50]曾研究了橡胶籽油对铜渣的贫化作用。橡胶籽油主要以 C 和 H 元素为主,属于成本低、可再生能源,具有可循环利用的特点。该研究指出,在适宜的温度和时间下喷吹橡胶籽油,其裂解产出的还原剂(碳单质、H₂ 和 CO)可以实现铜渣的有效贫化,铜回收率可达到 80% 以上。

地沟油作为一种厨余垃圾,主要用于包括生产生物柴油、制备选矿药剂以及生产乙醇和沼气,其在高温下可以裂解成 C、H₂、CO 等,可作为一种新型生物质还原剂。戴广平等^[51]研究了喷吹地沟油对熔融铜渣的还原贫化过程,试验研究表明,在反应温度 1 300 °C、N₂ 流量 3 L/min、地沟油喷吹量 2.055 mL/min、喷吹时间 4 min、沉降时间 50 min 条件下,铜渣中铜的回收率接近 90%。

废弃阴极炭块是一种工业废弃物,多采取堆积方法处理。毛凯旋^[52]曾利用铝电解废弃阴极炭块贫化转炉铜渣,实现了铜渣中有价元素的综合利用以及废弃阴极炭块的无害化处理。该研究表明,废弃阴极炭块含有的 NaF、CaF₂ 成分能有效降低转炉铜渣黏度,贫化效果远高于添加同等煤基还原剂,最终转炉铜渣的铜含量可降至 0.45%。

上述几种新型还原剂的特点和应用效果对比如表 3 所示。

表 3 新型还原剂还原铜渣的对比

Tab. 3 Comparison of reducing copper slag with new reducing agent

还原剂名称	橡胶籽油	地沟油	废弃阴极炭块
还原剂类别	一次优质	二次新型	二次新型
主要成分	C、H ₂ 、CO	C、H ₂ 、CO	C
物品来源	工业产品	厨余垃圾	工业废弃物
主要用途	食用、食品添加剂	生产生物柴油,制备选矿药剂以及生产乙醇和沼气	水泥原料、浮选回收电解质、炼钢助熔剂
对比传统还原剂效果	效果略低,还原率 80% 左右	效果略低,还原率 80% 左右	贫化效果好,高于同等煤基还原剂

由表 3 可知,无论是一次优质还原剂还是二次新型还原剂均可达到较好的铜渣贫化效果。此外,笔者曾利用硅铁作还原剂进行了还原铜渣的初步研究。相应反应的吉布斯自由能随温度的变化如图 5 所示。

由图 5 可知,硅和铜渣中 Fe₂SiO₃、FeO、ZnO、CuO 4 种物质的开始反应温度均很低,温度在 700 °C 时所有反应的标准吉布斯自由能均小于零。这表明利用金属硅还原铜渣在理论上具有可行性。同

时,初步还原试验也表明利用硅铁可以实现熔融铜渣中铁、铜、锌元素的还原。

此外,随着太阳能电池的发展,多晶硅切割废料的回收利用逐渐引起关注。理论计算表明,在太阳能电池加工过程中,会有接近 50% 的晶体硅损失^[53]。多晶硅切割料中主要含有金属硅和碳化硅,这恰好可作为铜渣的还原剂,其中的碳化硅亦可参与还原反应,相关化学反应方程的标准吉布斯自由

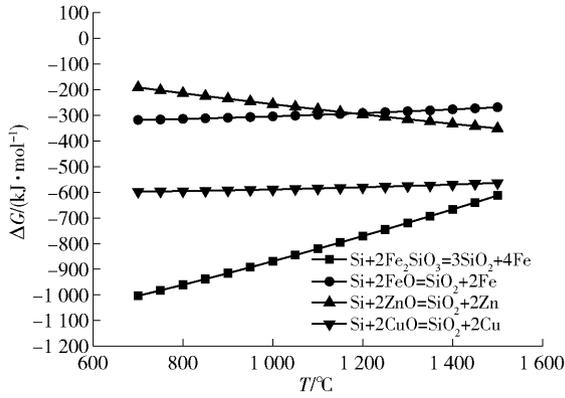


图5 Si还原铜渣反应过程吉布斯自由能随温度的变化

Fig. 5 Gibbs free energy in the process of copper slag reduction by silicon with different temperature

能如图6所示。

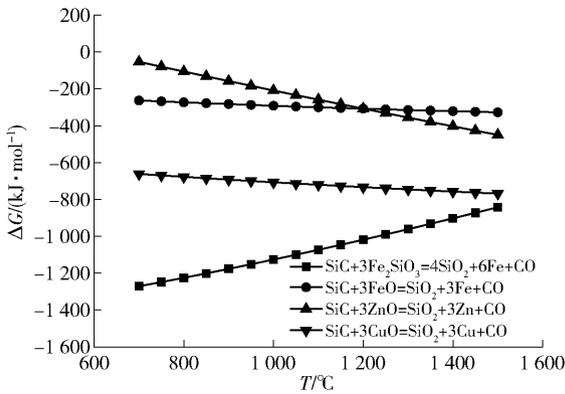


图6 SiC还原铜渣反应过程吉布斯自由能随温度的变化

Fig. 6 Gibbs free energy in the process of copper slag reduction by SiC with different temperature

由图6可知,碳化硅和单质硅一样,还原铜渣在700℃下反应,ΔG同样小于零,因此碳化硅还原铜渣在理论上具有可行性。综合上述分析,笔者认为硅铁或多晶硅切割废料等二次含硅金属有望作为铜渣中有价金属的还原剂加以开发利用。

3 结语与展望

1) 铜渣中铁和铜元素多以铁橄榄石和铜铈形式存在。回收铜渣中铁元素的工艺原理:①将铁橄榄石中的铁元素转变成 Fe_3O_4 或金属Fe,通常采用氧化焙烧和还原焙烧工艺实现;②将对焙烧后的产品进行磁选获得铁精矿或熔分获得金属铁。选矿法

和电炉贫化法是回收铜熔炼渣中Cu元素的主要途径,同时还可回收金属铁和其他部分元素。

2) 铜渣中的Zn多以氧化物和硫化物形式存在,利用其还原过程中形成气态锌的特点,采用回转窑或转底炉工艺可以对其进行回收。湿法浸出工艺可以用于铜渣中铁、铜、锌等多种元素的回收,但目前应用并不广泛。

3) 利用熔融铜渣的余热进行高温改质,开发新型改质剂以及二次含碳还原剂,尤其是生物质含碳还原剂、硅质金属热还原剂,可以实现铜渣再利用过程中的节能降耗,是铜渣中有价金属回收利用的研究方向。

[参考文献]

- [1] 余良晖,苏铁娜,冯丹丹. 2019年中国矿业市场形势分析与2020年展望[J]. 中国国土资源经济, 2020, 33(3): 52-58. YU Lianghui, SU Yina, FENG Dandan. Overview of China's mining market in 2019 and outlook in 2020 [J]. Natural Resource Economics of China, 2020, 33(3): 52-58.
- [2] 姚春玲,刘振楠,滕瑜,等. 铜渣资源综合利用现状及展望[J]. 矿冶, 2019, 28(2): 77-81. YAO Chunling, LIU Zhennan, TENG Yu, et al. Comprehensive utilization development and prospect of copper slag [J]. Mining and Metallurgy, 2019, 28(2): 77-81.
- [3] ZHU D, XU J, GUO Z, et al. Synergetic utilization of copper slag and ferruginous manganese ore via co-reduction followed by magnetic separation process [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 250(20): 1-10.
- [4] 陈名洁. 国内铜炉渣选矿现状及工艺流程设计探讨[J]. 有色冶金节能, 2013, 29(2): 46-49, 54. CHEN Mingjie. Discussion on current situation of domestic copper slag beneficiation and its process flow design [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2013, 29(2): 46-49, 54.
- [5] 孙雪玮. 铜熔渣分步贫化过程中铜、铁贫化特性的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019: 11. SUN Xuewei. Study on the depletion characteristics of copper and iron in the process of stepwise depletion of copper slag [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019: 11.
- [6] 赵凯,程相利,齐渊洪,等. 水淬铜渣的矿物学特征及其铁硅分离[J]. 过程工程学报, 2012, 12(1): 38-43. ZHAO Kai, CHENG Xiangli, QI Yuanhong, et al. Characteristics of water quenched copper-containing slag and separation of iron and silicon from it [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, 12(1): 38-43.
- [7] 郑贺. CO喷吹还原铜转炉渣及其动力学研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019: 3. ZHENG He. Study on the reduction of copper converter slag by CO injection and its kinetics [D]. Kunming: Kunming University of

- Science and Technology, 2019; 3.
- [8] 冉银华,张志明,郭强,等. 某铜冶炼炉渣回收铜的选矿工艺试验[J]. 矿业研究与开发, 2019, 39(3): 63-66.
RAN Yinhua, ZHANG Zhiming, GUO Qiang, et al. Mineral processing technology test of copper recovery from copper smelting slag [J]. Mining Research and Development, 2019, 39(3): 63-66.
- [9] 赵凯,宫晓然,李杰,等. 急冷铜渣矿物学及其综合利用[J]. 中国矿业, 2015, 24(9): 102-106.
ZHAO Kai, GONG Xiaoran, LI Jie, et al. Mineralogical characteristics and comprehensive utilization of rapid cooling copper slag [J]. China Mining Magazine, 2015, 24(9): 102-106.
- [10] 牛丽萍,刘捷元,宋锦波,等. 熔融铜渣天然气还原过程的研究[J]. 材料与冶金学报, 2016, 15(3): 200-204,208.
NIU Liping, LIU Jieyuan, SONG Jinbo, et al. Study on reduction process of melting copper slag with natural gas [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2016, 15(3): 200-204,208.
- [11] 黄自力,何甜辉,秦庆伟,等. 炼铜反射炉水淬渣的矿物学研究及可选性分析[J]. 矿业研究与开发, 2010(6): 35-37.
HUANG Zili, HE Tianhui, QIN Qingwei, et al. Mineralogical study and beneficiability analysis of a water-quenched slag from copper smelting reverberatory furnace [J]. Mining Research and Development, 2010(6): 35-37.
- [12] 曹志成. 铜渣转底炉直接还原回收铁锌工艺及机理研究[D]. 北京:北京科技大学, 2019: 7.
CAO Zhicheng. Study on process and mechanism of direct reduction and recovery of iron and zinc from copper slag rotary hearth furnace [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019: 7.
- [13] 任芝军. 固体废物处理处置与资源化技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2010: 86.
REN Zhijun. Solid waste treatment and resource utilization technology [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2010: 86.
- [14] 曹洪杨,付念新,张力,等. 铜冶炼熔渣中铁组分的迁移与析出行为[J]. 过程工程学报, 2009(2): 284-288.
CAO Hongyang, FU Nianxin, ZHANG Li, et al. Migration and precipitation behavior of iron components in copper smelting slag [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009(2): 284-288.
- [15] 谭晓恒,郭少毓,喻相标,等. 焙烧铜渣中磁铁矿的物性转变研究[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(5): 83-89.
TAN Xiaoheng, GUO Shaoyu, YU Xiangbiao, et al. Study on the physical property transformation of magnetite in roasted copper slag [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2020, 11(5): 83-89.
- [16] 廖曾丽,唐谱,张波,等. 铜渣在中低温度下氧化改性的实验研究[J]. 中国有色冶金, 2012(2): 74-78.
LIAO Zengli, TAN Pu, ZHANG Bo, et al. Experimental research on oxidation modification of copper slag at low and medium temperature [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012(2): 74-78.
- [17] 杨涛,胡建杭,王华,等. 铜电炉冶炼贫化渣焙烧富集 Fe_3O_4 [J]. 过程工程学报, 2011(4): 613-619.
YANG Tao, HU Jianhang, WANG Hua, et al. Enrichment of Fe_3O_4 by roasting of depleted slag in copper electric furnace smelting [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011(4): 613-619.
- [18] 姜平国,闫永播,刘金生,等. 铜渣在 CO_2 -CO 混合气体中焙烧实验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(1): 28-33.
JIANG Pingguo, YAN Yongbo, LIU Jinsheng, et al. A study on the roasting of copper slag in CO_2 -CO mixed gas [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2018, 9(1): 28-33.
- [19] GYUROV S, RABADJIVA D, KOVACHEVA D, et al. Kinetics of copper slag oxidation under nonisothermal conditions [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 116(2): 945-953.
- [20] Aleksandar Mitrašinović. Effect of temperature and graphite immersion method on carbothermic reduction of fayalite slag [J]. JOM, 2017, 69(9): 1682-1687.
- [21] 郭学益,陈远林,田庆华,等. 氢冶金理论与方法研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1891-1906.
GUO Xueyi, CHEN Yuanlin, TIAN Qinghua, et al. Research progress of hydrogen metallurgy theory and method [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1891-1906.
- [22] 刘慧利,胡建杭,王华,等. 铜渣氢气还原过程中的物相转变[J]. 过程工程学报, 2012, 12(2): 265-270.
LIU Huili, HU Jianhang, WANG Hua, et al. Phase transformation of copper slag during hydrogen reduction [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, 12(2): 265-270.
- [23] LIK 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): 1035-1041.
- [24] LI S W, PAN J, ZHU D Q, et al. A novel process to upgrade the copper slag by direct reduction-magnetic separation with the addition of Na_2CO_3 and CaO [J]. Powder Technology, 2019(347): 159-169.
- [25] 王苗,杨双平,庞锦琨. 火法铜渣改质还原提铁试验研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(1): 98-101.
WANG Miao, YANG Shuangping, PANG Jinkun. Experimental study on iron reduction from modified pyrometallurgical copper slag [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(1): 98-101.
- [26] 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): 27-33.
GUO Yaguang, LI Dongbo, LIANG Shuaibiao, et al. Basic research on comprehensive recovery of copper, lead and zinc from copper smelting slag [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(2): 27-33.

- [27] 赵高峰,杜新玲,常艳兵. 铜底吹熔炼渣选矿回收铜的生产实践 [J]. 中国有色冶金,2018(2):14-16.
ZHAO Gaofeng, DU Xinling, CHANG Yanbing. Production practice of copper bottom-blowing smelting slag beneficiation and recovery of copper [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018(2): 14-16.
- [28] 边瑞民,黄有英,杜武钊,等. 氧气底吹铜熔炼渣的分析研究与选矿实践 [J]. 资源再生,2011(8):58-61.
BIAN Ruimin, HUANG Youying, DU Wuzhao, et al. Analytical Research and Beneficiation Practice of Oxygen Bottom Blowing Copper Smelting Slag [J]. Resource Recycling, 2011(8): 58-61.
- [29] 张海鑫. 浅谈铜冶炼渣缓冷工艺 [J]. 中国有色冶金,2013, 42(3):32-33,37.
ZHANG Haixin. Talking about the slow cooling process of copper smelting slag [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2013, 42(3): 32-33,37.
- [30] 边瑞民,袁俊智,陈俊华. 铜熔炼渣贫化方法及技术经济分析 [J]. 有色金属(冶炼部分),2012(3):14-17.
BIAN Ruimin, YUAN Junzhi, CHEN Junhua. Copper smelting slag dilution method and technical and economic analysis [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012(3): 14-17.
- [31] 熊伟. 沉降电炉侧吹贫化新工艺研究 [D]. 昆明:昆明理工大学, 2013: 1.
XIONG Wei. Research on the new technology of side-blowing dilution in the settlement electric furnace [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013: 1.
- [32] 王天才. 回转窑处理钢铁含锌粉尘关键技术探析 [J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(7): 181-184.
WANG Tiancai. Discussion on the key technology of rotary kiln treatment of iron and steel dust containing zinc [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2019, 37(7): 181-184.
- [33] 聂溪莹,肖绎. 模拟回转窑工艺研究铜渣中 Fe、Pb、Zn 的提取 [J]. 工业加热, 2015, 44(2): 71-74.
NIE Xiying, Xiao Yi. Study on the extraction of Fe, Pb and Zn from copper slag by simulating rotary kiln technology [J]. Industrial Heating, 2015, 44(2): 71-74.
- [34] 吴瑞琴,王梅菊. 关于钢铁厂含锌污泥综合利用的探讨 [J]. 新疆钢铁, 2021(1): 6-8.
WU Ruiqin, Wang Meiju. Discussion on comprehensive utilization of zinc-bearing dust and sludge in iron and steel plants [J]. Xinjiang Iron and Steel, 2021(1): 6-8.
- [35] 刘占华,王欣,曹志成,等. 转底炉处理铜渣回收铁、锌技术研究 [A]. 中国硅酸盐学会工艺岩石学分会. 第六届尾矿与冶金渣综合利用技术研讨会暨衢州市项目招商对接会论文集 [C]. 中国硅酸盐学会工艺岩石学分会:中国硅酸盐学会, 2015: 6.
LIU Zhanhua, WANG Xin, CAO Zhicheng, et al. Research on the technology of recovering iron and zinc from copper slag treated by rotary hearth furnace [A]. The Process Petrology Branch of the Chinese Ceramic Society. The 6th Conference on Comprehensive Utilization of Tailings and Metallurgical Slag and the Proceedings of the Quzhou Project Investment Matchmaking Conference [C]. The Process Petrology Branch of the Chinese Ceramic Society; China Silicate Society, 2015: 6.
- [36] ALTUNDOGAN H S, BOYRAZLI M, TUMEN F. A study on the sulphuric acid leaching of copper converter slag in the presence of dichromate [J]. Minerals Engineering, 2004, 3(17): 465-467.
- [37] SONMEZ IB, ŞAHBUDAK K, KARTAL L, et al. Optimization of sulfuric acid leaching of roasted chalcopyrite concentrate with Box-Wilson experimental design [J]. Applied Sciences, 2020(2): 1557.
- [38] BANZA A, GOCH E, KONGOLO K. Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction [J]. Hydrometallurgy, 2002, 67(1): 63-69.
- [39] ARSLAN CÜNEYT, ARSLAN F. Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags [J]. Hydrometallurgy, 2002, 1-3(67): 1-7.
- [40] BESE A V. Effect of ultrasound on the dissolution of copper converter slag by acid leaching [J]. Ultrason Sonochem, 2007, 14(6): 790-796.
- [41] 朱心明,陈茂生,宁平,等. 铜渣的湿法处理现状 [J]. 材料导报, 2013, 27(S2): 280-284.
ZHU Xinming, CHEN Maosheng, NING Ping, et al. Current status of wet treatment of copper slag [J]. Materials Reports, 2013, 27(S2): 280-284.
- [42] IKEAGWUANI C C, NWONU D C. emerging trends in expansive soil stabilisation: a review [J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2019, 11(2): 423-440.
- [43] FLOYD J M, MACKEY P J. Developments in pyrometallurgical treatment of slag: A Review of current technology and Physical chemistry [J]. Extractive Metallurgy, 1981, 345-371.
- [44] 刘红斌,蒋伟,蒋训雄,等. 铜转炉渣湿法回收钴 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(2): 19-22.
LIU Hongbin, JIANG Wei, JIANG Xunxiong, et al. Cobalt Recovery from Copper Converter Slag by Wet Method [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2012(2): 19-22.
- [45] 叶子青,黄自力,石家力,等. 碳热还原法从铜渣中回收铁铝合金 [J]. 金属矿山, 2020(11): 106-112.
YE Ziqing, HUANG Zili, SHI Jiali, et al. Recovery of ferromolybdenum alloy from the copper slag by carbothermic reduction method [J]. Metal Mine, 2020(11): 106-112.
- [46] GUO Z Q, PAN J, ZHU D Q, et al. Co-reduction of copper smelting slag and nickel laterite to prepare Fe-Ni-Cu alloy for weathering steel [J]. JOM, 2018, 70(2): 150-154.
- [47] 金川集团股份有限公司. 一种综合回收富钴冰铜浸出渣中有价金属的方法 [J]. 中国有色冶金, 2017, 46(2): 81.
Jinchuan Group Co., Ltd. Method for comprehensively recovering valuable metals in cobalt-rich matte leaching slag [J]. Chi-

- na Nonferrous Metallurgy, 2017, 46(2): 81.
- [48] 元传铎, 牌洪坤, 杨守斌, 等. 从冶炼铜渣中进一步提取金银的湿法工艺研究 [J]. 黄金科学技术, 2012, 20(5): 88 - 91.
- Ji Chuanduo, PAI Hongkun, YANG Shoubin, et al. Study on the wet process for further extracting gold and silver from smelting copper slag [J]. Gold Science and Technology, 2012, 20(5): 88 - 91.
- [49] ZHOU S W, WEI Y G, 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.
- [50] 郑贺, 李博, 周浩, 等. 橡胶籽油还原作用下铜渣的贫化 [J]. 过程工程学报, 2019, 19(3): 589 - 596.
- ZHEN He, LI Bo, ZHOU Hao, et al. Depletion of copper slag under the reduction of rubber seed oil [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(3): 589 - 596.
- [51] 戴广平, 石瑀, 周世伟, 等. 铜熔渣喷吹地沟油还原贫化 [J]. 过程工程学报, 2019, 19(4): 759 - 766.
- DAI Guangping, SHI Yu, ZHOU Shiwei, et al. Copper slag spraying trench oil reduction and depletion [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(4): 759 - 766.
- [52] 毛凯旋, 李磊. 铝电解废阴极炭还原贫化转炉铜渣工艺 [J]. 有色金属工程, 2020, 10(10): 65 - 72.
- MAO Kaixuan, LI Lei. Aluminum electrolysis waste cathode carbon reduction and depletion converter copper slag process [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(10): 65 - 72.
- [53] 邢鹏飞, 郭菁, 刘燕, 等. 单晶硅和多晶硅切割废料浆的回收 [J]. 材料与冶金学报, 2010, 9(2): 148 - 153.
- XING Pengfei, GUO Jing, LIU Yan, et al. Recycling of waste slurry of monocrystalline silicon and polycrystalline silicon cutting [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2010, 9(2): 148 - 153.

Research status and prospect of recycling technologies of valuable metallic elements from copper slag

ZHANG Shu-hui, WANG Bao-yong, LAN Chen-chen, LIU Xiao-jie, LYU Qing

(College of Metallurgy and Engineering, North China University of Science and Engineering and Technology, Tangshan, 063210, China)

Abstract: As a by-product from copper smelting, copper slag is a kind of important secondary mineral resources. The copper slag contains Fe, Cu and a small amount of Zn, Co, Ni and other valuable metallic elements. Analysis is made for the occurrence and forms of the major valuable elements in the copper slag, and the current research status of the recycling technologies for major elements is reviewed. The analysis shows that the Fe element in copper slag is recycled mainly by the preliminary processing of the two forms of oxidizing-roasting enrichment of Fe_3O_4 or reducing-roasting enrichment of iron metal, and by magnetic separation or smelting-separation and other technologies; the mineral processing method and electric furnace cleaning method are the major routes to recycle Cu element in copper smelting slag; the use of rotary kiln or rotary hearth furnace process can realize the collaborative recycling of Fe and Zn in the copper slag. By using the hydrometallurgical leaching process, the Fe, Cu and Zn elements in the copper slag can be recovered in steps or collaboratively, but this technology has long process flow and a certain environmental pollution. A prospect about the potential technologies or methods for recycling valuable elements in copper slag is made and it is pointed out that utilizing the waste heat of molten copper slag to develop new high-temperature modifiers and new reducing agents (biomass carbon-containing reducing agent, secondary metal siliceous thermal reducing agent, etc.) presents a new direction for the study on the recycling technology of valuable elements in copper slag, which can realize energy-saving and consumption reduction in copper slag recycling as well as the collaborative recycling of other secondary resources.

Key words: copper slag; valuable metal; oxidizing-roasting; reducing-roasting; resource utilization; reducing agent