

引文格式:甘文. 生物质还原贫化铜熔渣试验研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(6): 88-96.

GAN Wen. Experimental study on dilution of copper slag by biomass reduction[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(6): 88-96.

生物质还原贫化铜熔渣试验研究

甘文^{1,2}

(1. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 厦门 364202;

2. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361101)

[摘要] 铜渣火法贫化技术的实质是在高温铜渣中加入硫铁矿或碳质还原剂,使渣中的磁性铁还原成FeO,铜则以铜铈的形式聚集,最终实现铜从渣相中分离。生物质作为一种可再生资源,是碳质还原剂的优选物料,本研究以铁硅橄榄石型熔渣为原料,通过单因素条件实验,对比了生物质和煤粉分别还原铜渣的效果,并考察了生物质配比、氧化钙配比、二氧化硅配比、还原温度、还原时间等不同冶炼条件对渣中铜回收率的影响。结果表明,在还原温度1310℃、保温时间120min、生物质配比1%、氧化钙配比0.5%、二氧化硅配比0.5%、硫铁矿配比1%的较优试验条件下,渣上层铜含量从1.49%降低至0.42%,达到了煤粉直接还原贫化铜渣的效果。从环境效益角度分析,生物质较煤粉更适合作为铜渣贫化的碳质还原剂。

[关键词] 铜熔渣; 还原贫化; 碳质还原剂; 铜回收; 生物质; 煤粉; 添加剂

[中图分类号] TF811

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2024)06-0088-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.010

随着铜火法冶炼技术的不断强化和创新,因其具有产量大、效率高、自动化程度高等优点被广泛运用,全世界80%铜由火法冶炼生产。但是生产高品位铜铈的同时渣相中会生成大量四氧化三铁,导致渣氧势升高,黏度急剧增加,使得生成的金属铜无法沉降聚集^[1]。

目前,铜渣贫化技术主要分为浮选法和火法贫化法等^[2]。浮选法是一直比较高效的选矿方法,通过细磨将渣中夹带的硫化铜和金属铜从脉石中解离,利用矿石中不同矿物的物理、化学性质的不同,辅以浮选药剂,将解离后的矿物尽可能互相分离,使有用矿物富集。浮选法具有有价金属回收率高、富集比大、尾渣弃渣铜含量低等特点,但投资成本大,占地面积广,而且因为氧化铜矿和铜渣的矿物组成、结构构造较复杂,且氧化铜矿嵌布粒度细、易泥化等特性,该技术对氧化铜和金属铜含量高的铜渣可选

性低。

火法贫化法主要采用还原或硫化等手段来实现铜渣中铜、铁、钴等有价金属的回收,其实质是在高温铜渣中加入硫铁矿或碳质还原剂,使渣中的磁性铁还原成FeO,铜则以铜铈的形式聚集,最终实现铜从渣相中分离。该方法因自动化程度高、原料适应性强的优点被广大企业接纳^[3-5]。

万新宇等^[6]采用煤粉还原熔炼方法研究了温度、时间、氟化钙添加量、煤粉添加量对铜渣中铜和铁回收率的影响,较优条件下,铜的回收率达到了90%。然而,在当前“双碳”目标背景下,煤炭作为一种不可再生的能源日益枯竭,冶炼企业急需构建碳减排技术新路径。

生物质作为一种可再生资源,储量丰富。目前,生物质主要运用方式为热化学方式和生物化学方式^[7],通过热量、催化剂或微生物等将生物质转化为燃料、化工产品或电能。罗思义等^[8]采用生物质作为还原剂直接还原铁矿石,探究了添加剂、还原温度、还原时间对铁矿石中铁回收率的影响;结果表

[收稿日期] 2024-06-12

[第一作者] 甘文(1993—),男,汉族,宜春丰城人,硕士,工程师,主要从事铜火法冶金、二次资源利用方面的研究。

明,在试验温度 1 100 ℃、保温时间 60 min 的条件下,铁回收率为 94.7%。Huang 等^[9]探究了生物质热解对赤铁矿还原效果的影响,结果表明,当矿石和生物质配比为 1:0.6 时,在热解生成的 H₂、CO、CH₄ 和焦炭作用下,铁回收率为 83.47%。目前,生物质主要应用于钢铁冶金的高炉喷吹、铁矿球团还原和电炉渣发泡剂制备等方面,铜冶金方面涉及比较狭窄。

基于此,本研究针对侧吹熔炼渣中铜的行为特征及赋存状态,提出采用生物质为还原剂,氧化钙、二氧化硅等为添加剂,开展铜渣还原贫化研究,探究

生物质还原贫化铜渣的可行性,并与煤粉还原铜渣工艺进行对比,得到较佳工艺参数。

1 试验介绍

1.1 原料

1.1.1 铜渣

原料来自于某冶炼厂富氧双侧吹熔池熔炼工艺所产生的溜槽渣,试验选用的渣样为半自磨皮带样,不含顽石。渣相铁硅比 $m(\text{Fe})/m(\text{SiO}_2)$ 为 1.26,钙硅比 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 为 0.147;渣样成分分析结果见表 1。

表 1 铜渣主要化学成分分析(质量比)

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

成分	Cu	TFe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	C	Fe ₃ O ₄	S
含量	1.80	39.96	4.66	31.66	7.44	0.01	27.36	0.38

由表 1 可知,渣含铜量约为 1.8%,为了探究铜熔渣中铜的赋存状态及各物相的存在形式,进行 XRD 分析,结果见图 1。

从图 1 中可得,铜熔渣中的主要物相为磁性铁、铁橄榄石,为进一步表征渣中主要物相,对其进行工艺矿物学分析,矿相组成结果见表 2、表 3,微观形貌及粒度分析见图 2。

由表 2、表 3 可知,渣中铜主要以金属铜和高品位铜铈(大部分铜品位大于 70%)形式存在,占比分别为 43.43% 和 49.14%。渣相主要由 Ca-Fe-Al 硅酸盐相、铁橄榄石相和磁铁矿组成,占比分别为 27.27%、32.06% 和 26.61%。另结合图 2 可知,渣

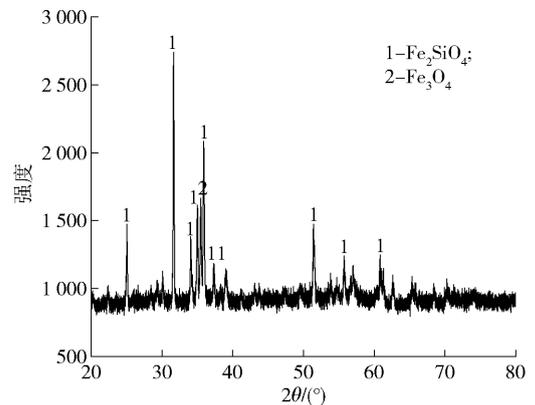


图 1 铜熔渣 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD diffraction pattern of copper slag

表 2 渣中矿相组成

Table 2 Mineral phase composition in slag

矿物名称	含量/%	矿物名称	含量/%
铜铈 1(含 Cu < 50%)	0.01	黄铁矿	0.27
铜铈 2(50% ≤ Cu < 60%)	0.01	方铅矿	0.01
铜铈 3(60% ≤ Cu < 70%)	0.05	磁铁矿	26.61
铜铈 4(70% ≤ Cu < 75%)	0.13	石英	0.47
辉铜矿	0.93	铁橄榄石	32.06
金属铜	0.83	玻璃相	11.27
氧化铜	0.02	Ca-Fe-Al 硅酸盐相	27.27
磁黄铁矿	0.06	合计	100.00

中铜粒度一般为 10 ~ 300 μm , 多夹杂于磁性铁相。

1.1.2 生物质

试验采用的还原剂为生物质秸秆, 为探究其主要成分, 进行了化学和工业分析, 结果见表 4。

秸秆主要以 C、H、O、N 四种元素为主, 含量分别为 45.2%、5.4%、28%、4%; 固定碳含量 19.67%、灰分 1.87%、挥发分 70.78%、水分 7.68%。

表 3 渣中铜的分配结果

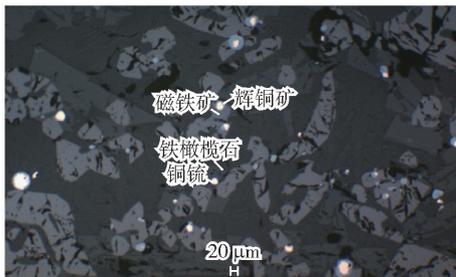
Table 3 Distribution results of copper in slag

含铜相	氧化铜	金属铜	铜铈	铁橄榄石	Ca-Fe-Al 硅酸盐相	合计
Cu 含量/%	0.02	0.76	0.86	0.06	0.05	1.75
占比/%	1.14	43.43	49.14	3.43	2.86	100.00

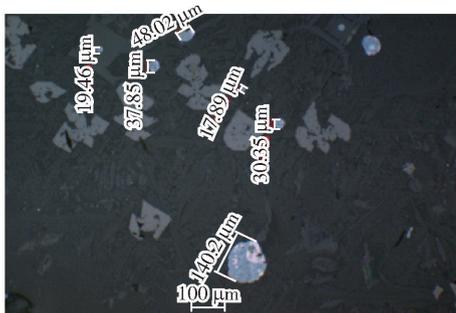
表 4 生物质化学、工业分析

Table 4 Chemical and industrial analysis of biomass

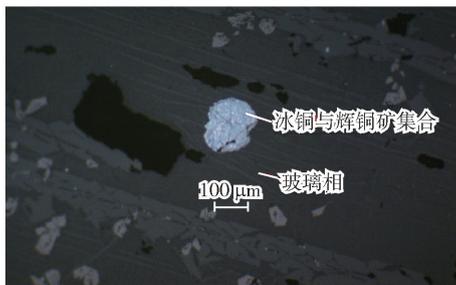
分析方式 及成分	工业分析/%				元素分析/%				
	固定碳	灰分	水分	挥发分	C	H	O	N	S
含量	19.67	1.87	7.68	70.78	45.2	5.4	28	4	0.01



(a) 铜铈嵌布特征



(b) 不同粒径铜铈



(c) 铜铈嵌布形貌

图 2 铜渣扫描电镜图谱

Fig. 2 Scanning electron microscopy of copper slag

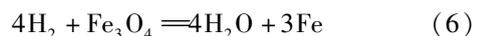
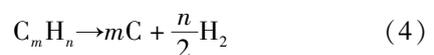
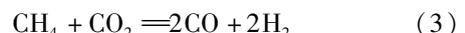
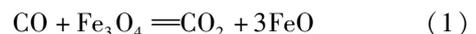
1.2 试验方法

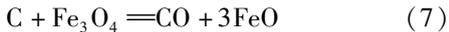
将铜渣破碎磨细至 60 目 (0.245 mm) 以下, 混合均匀。分别以生物质和煤粉 (固定 C 含量 65%) 为还原剂, FeS_2 、CaO、 SiO_2 为添加剂, 探究生物质还原贫化铜渣的可行性, 并对煤粉还原铜渣工艺, 得到最佳工艺参数。

首先将铜渣分别与不同比例的还原剂、添加剂混合, 随后将混匀后的样品转入刚玉坩埚中, 再将刚玉坩埚移至管式炉的恒温区。待试验结束后, 将试验坩埚取出冷却至室温, 取上层渣样进行破碎细磨, 送检分析并进行物性分析。

1.3 试验原理

铜冶炼过程中由于大量的铁硫化物被氧化为四氧化三铁和二氧化硫, 生成的四氧化三铁导致渣熔点升高, 黏度增大, 有价金属被夹杂包裹, 无法聚集沉降。因此分别以生物质秸秆和煤粉为还原剂, 将渣中磁性铁还原成低熔点的 FeO , 使渣黏度降低, 流动性增强, 从而铜颗粒更易沉降聚集至底层。式 (1) - (7) 为生物质裂解和还原剂还原渣的主要化学反应^[10]。





2 结果与讨论

2.1 生物质秸秆和煤粉对铜渣贫化的影响

在 1310 ℃、保温时间 120 min、无添加剂的试验条件下,探究生物质秸秆和煤粉配入量对铜渣贫化效果的影响,结果见图 3 和图 4。

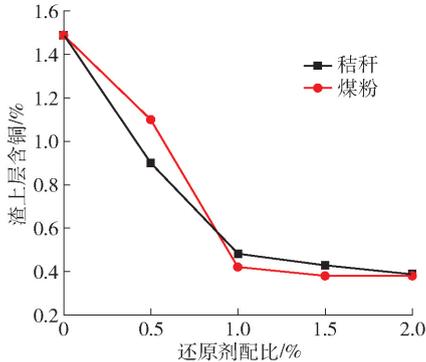


图 3 秸秆配入量对渣上层含铜量的影响

Fig. 3 Influence of biomass straw dosage on copper content in slag upper layer

由图 3 可知,渣上层铜含量随还原剂配入量增大而降低,当生物质或煤粉量由 0% 增至 1%,渣上层含铜量分别由 1.49% 降至 0.48% 和 0.42%,继续增大还原剂配入量,渣上层铜含量无明显下降趋势。图 4 为在 1310 ℃、保温 120 min 下,秸秆和煤粉分别还原贫化铜渣试验样品,从图中可以看出上层渣结构较致密,颜色黝黑,下层出现银色物质,即铜铈。

这主要是因为随着还原剂配入量增大,生物质裂解产生的还原性物质 C、H₂、CO、CH₄ 和煤粉中 C 对渣中磁性铁具有还原作用,促进磁性铁转换为 FeO,渣中 Fe₃O₄ 含量逐渐降低。Fe₃O₄ 对铜渣贫化

效果的影响可归于以下两方面:其一,高熔点的磁性铁在熔炼过程中以固态的形式存在,由斯托克斯提出的流体公式 ($D = kT/6\pi\eta r$) 可知,磁性铁的增加导致铜渣黏度呈直线上升,铜渣黏度增加使得机械夹带铜损失增大;其二,渣中 Fe₃O₄ 的析出表明铜熔渣氧势高,导致铜熔渣中化学溶解铜的损失增大。因此,通过贫化降低铜熔渣 Fe₃O₄ 含量将有利于降低渣含铜量,提高贫化铜直收率^[11-12]。

从环境效益角度来说,生物质作为可再生资源,其燃烧产生的 CO₂ 可被生物质再次吸收,达到碳平衡。而煤粉燃烧不但产生 CO₂,且额外产生 SO₂ 等气体。随着国家碳排政策的发布,企业碳排超额需征收碳税或将面临停产,因此,生物质较煤粉更适用于铜渣还原贫化。

对生物质还原铜熔渣的上层渣样和铜铈相进行元素分析和物相分析,结果见表 5 和图 5、图 6。

表 5 渣相及铈相主要化学成分

成分	Cu	TFe	S	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
渣相	0.42	31.61	0.05	34.12	7.82	11.50	15.38
铈相	60.02	4.17	6.45	-	-	-	-

注:“-”表示未检测。

由表 5 可知,渣中磁性铁 (Fe₃O₄) 含量由 27.36% 降低至 15.38%,铈相中铜含量 60.02%。对上层渣和铈相进行 XRD 分析(图 5~6),渣中主要物相为 Fe₂SiO₄、Fe₃O₄、CaFe(Si₂O₆) 和钙镁铁硅酸盐,铈相中铜则主要以 Cu₂S 的形式存在,部分 FeS 与 Cu₂S 相互反应,从而生成了少量的 Cu₅FeS₄。

为进一步分析上层铜渣的微观形貌,对其进行 SEM-EDS 分析,结果见图 7 和表 6。

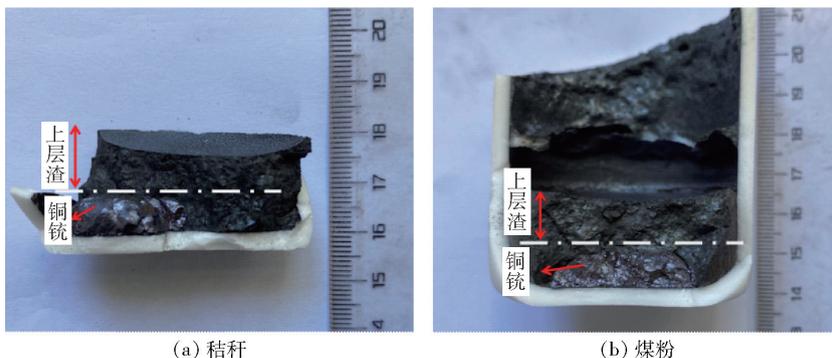


图 4 1% 还原剂配比下铜渣样品

Fig. 4 Copper slag sample straw pulverized coal under 1% reducing agent ratio

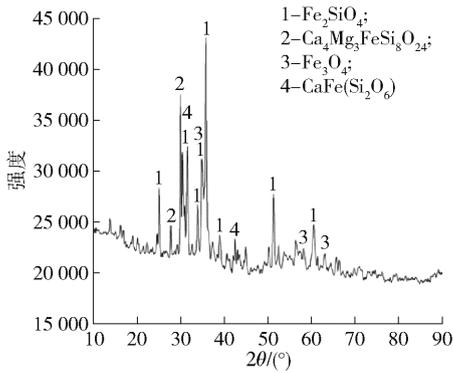


图5 上层渣样 XRD 分析图谱

Fig.5 XRD analysis of the upper slag sample

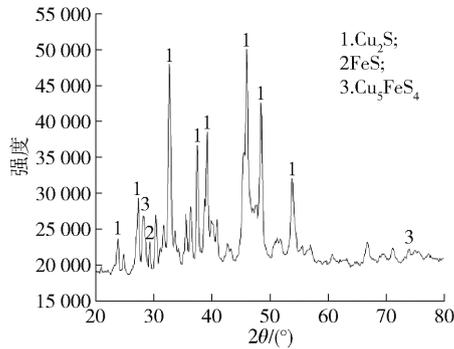


图6 钼相 XRD 分析图谱

Fig.6 XRD analysis of matte phase

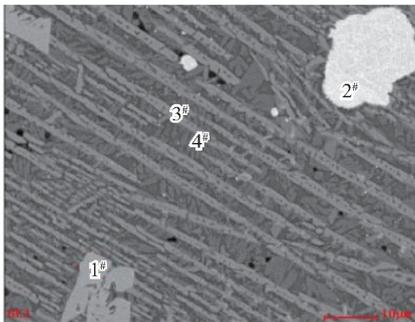


图7 上层渣 SEM 分析

Fig.7 SEM analysis of upper slag

由图7可知,渣中主要存在4种不同深浅颜色的物质,结合表6能谱分析,铜渣中的主要物相仍以铜硫、磁性铁、钙铁硅酸盐和铁橄榄石为主,其中,磁性铁相显著降低,无磁性铁相夹带铜硫现象,与理论分析一致。

2.2 贫化温度的影响

为探究能否通过提高贫化温度的方式降低渣含

表6 点1#~4#能谱分析

Table 6 Point 1#~4# spectral analysis

微点区	O	Mg	Fe	Cu	Al	Si	S	Ca
1#	15.84	—	75.66	—	5.5	0.81	—	—
2#	—	—	3.97	76.11	—	—	19.93	—
3#	17.67	4.17	54.57	—	1.14	20.53	—	—
4#	22.34	1.38	21.75	—	9.17	26.17	—	18.34

铜量,改善铜渣贫化效果,在保温时间 120 min、无添加剂和还原剂的试验条件下,探究温度对铜渣贫化效果的影响,结果见图8。

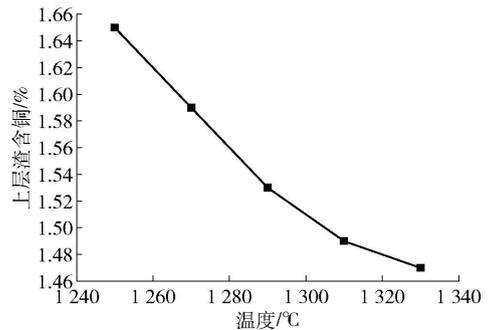


图8 温度对渣上层含铜量的影响

Fig.8 Influence of temperature on copper content in slag upper layer

由图8可知,随着温度升高,渣含铜逐渐降低,当温度由1250℃提升至1310℃,渣含铜由1.65%降低至1.49%,继续提升贫化温度至1330℃,上层渣含铜量降低至1.47%。

这归因于两方面原因,其一,随着温度升高,Fe-Si-Ca渣的硅酸盐网络结构由复杂的网状、链状结构简化为单体、二聚体,渣系黏度降低,提高了渣金分离效果;其二,随着温度增大,Fe-Si-Ca渣对渣中磁性铁的饱和能力逐渐提高,渣系液相线温度降低,流动性增强^[13]。

2.3 恒温时间的影响

在试验温度1310℃,无添加剂和还原剂的试验条件下,探究了恒温时间对渣含铜的影响,结果见图9。

由图9可知,在1310℃的条件下,渣含铜随保温时间增大而逐渐降低,当保温时间由30min延长至120min,渣含铜从1.61%降低至1.49%。继续增大保温时间至150min,上层渣含铜量下降至1.47%,下降趋势有所减缓。结合斯托克斯方程可知,这是由于随着沉降时间增大,渣中夹杂铜滴的沉降速率显著提高,促进了渣中夹杂铜的聚集长大,提

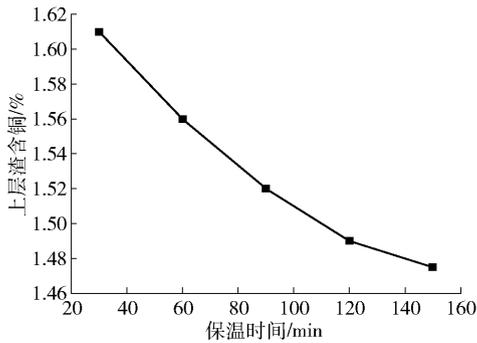


图9 保温对渣上层含铜量的影响

Fig. 9 Influence of heat preservation on copper content in slag upper layer

高了渣金分离效果。但因渣系未发生根本改变,渣系黏稠、 Fe_3O_4 包裹等因素导致的铜损失仍无法降低。

2.4 添加剂的影响

2.4.1 CaO

在贫化温度 $1310\text{ }^\circ\text{C}$ 、保温时间 120 min 、无还原剂的试验条件下,探究不同 CaO 添加量对渣中铜含量的影响。结果见图 10。

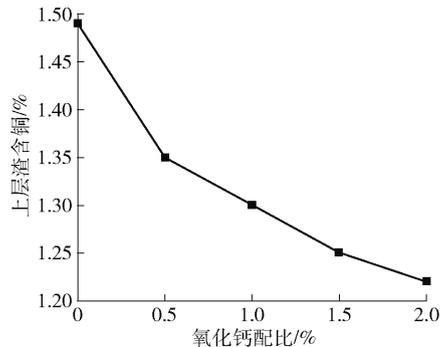


图10 CaO 配入量对渣上层含铜量的影响

Fig. 10 Influence of CaO dosage on copper content in slag upper layer

由图 10 可知,随着氧化钙添加量增大,渣中铜逐渐降低。当 CaO 添加量从 0% 增加至 2% 时,渣含铜从 1.49% 降至 1.22% ,这是由于 CaO 会对铜渣具有以下几方面影响。

1) CaO 对渣中复杂的硅酸盐网络结构起到修饰作用,随着 CaO 含量增大,铜渣中硅酸盐结构解离并简化,阳离子、硅酸根离子、氧离子处于混合状态,渣黏度降低,铜液滴沉降阻力减小,渣上层含铜量降低,从而铜直收率提高。

2) 由离子酸碱理论分析可知, Ca^{2+} 离子半径与

Cu^+ 离子半径相近,熔体中 Ca^{2+} 会取代部分 Cu^+ ,使渣中铜含量降低,致使粗铜直收率升高。

3) 由离子理论可知,熔渣由金属阳离子和复杂的络合阴离子组成,离子间的静电引力会直接影响熔渣表面张力。随着渣中 CaO 含量增大,熔渣的硅酸盐结构简化,阴离子团对阳离子的静电引力升高,使渣相表面张力增大,渣-铜界面张力增强,进一步促进了铜在渣中聚集沉降^[14]。

2.4.2 SiO_2

在贫化温度 $1310\text{ }^\circ\text{C}$ 、保温时间 120 min 、无还原剂的试验条件下,探究 SiO_2 添加量对渣中铜含量的影响,结果见图 11。

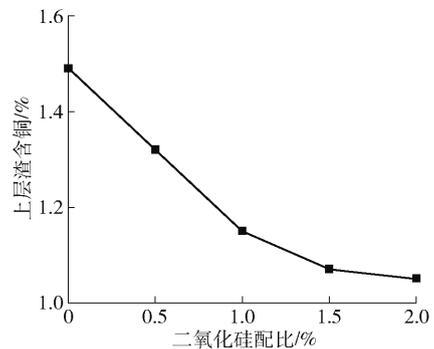


图11 SiO_2 配入量对渣上层含铜量的影响

Fig. 11 Influence of SiO_2 dosage and copper content in slag upper layer

由图 11 可知,随着渣中 SiO_2 含量增大,渣中铜逐渐降低。当 SiO_2 添加量从 0% 增加至 2% 时,渣含铜量从 1.49% 降低至 1.05% 。这是由于随着 SiO_2 增大, SiO_2 与渣中 Fe_3O_4 发生造渣反应,生成低熔点铁橄榄石,渣系流动性增强,提高了贫化效果。

2.4.3 硫铁矿

在贫化温度 $1310\text{ }^\circ\text{C}$ 、保温时间 120 min 、无还原剂的试验条件下,探究硫铁矿添加量对渣中铜含量的影响,结果见图 12。

由图 12 可知,随着黄铁矿添加量增大,渣中铜含量逐渐降低。当黄铁矿从 0% 添加至 2% 时,渣含铜量从 1.49% 降低至 0.98% 。这可归因于以下两个方面:其一,高温条件下,硫铁矿热解产生的 FeS 能与渣中夹杂铜硫结合,促进渣中微小铜滴聚集沉降,起到对微小铜滴的捕集作用,强化渣金分离效果;其二,硫铁矿热解产生的 FeS 能与渣中 Fe_3O_4 发生造渣反应,降低渣中磁性铁含量,生成低熔点铁硅

酸盐,降低渣系黏度,提升熔渣流动性^[15-16]。不同硫铁矿添加量下的铜渣偏光显微镜图谱详见图 13。

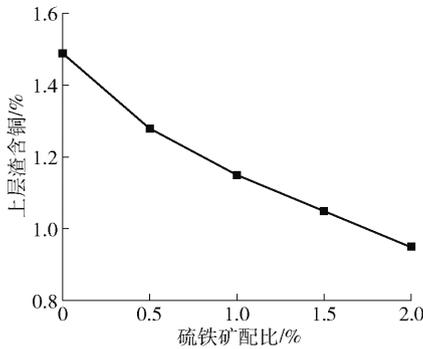
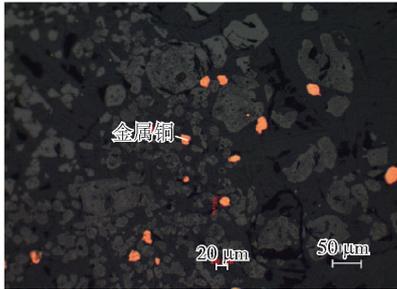
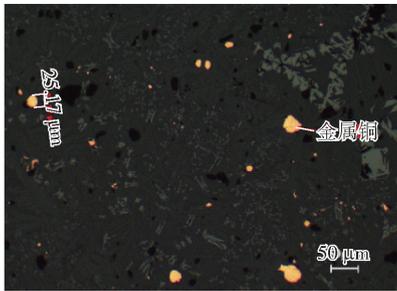


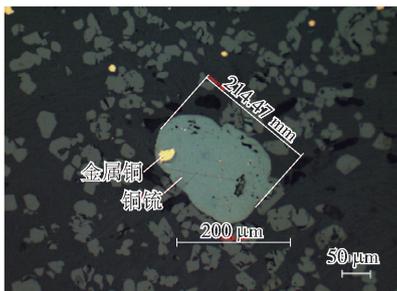
图 12 硫铁矿配入量对渣上层含铜量的影响
Fig. 12 Influence of pyrite dosage on copper content in upper slag



(a) 0%



(b) 1%



(c) 2%

图 13 不同硫铁矿配入量下的铜渣扫描电镜
Fig. 13 Scanning electron microscopy copper slag with different pyrite dosage

由图 13 分析可知,原渣中金属铜颗粒尺寸基本 < 20 μm,未见大颗粒铜硫相,随着硫铁矿配入量增大,大粒级铜颗粒逐渐增多,部分铜滴被铜硫包裹,粒径最大可增至 200 μm。

2.5 复合添加剂的影响

由单因素条件试验可知,适量配入生物质秸秆、低铜品位硫铁矿、氧化钙和 SiO₂ 均有利于渣铜分离,其中生物质具有最优贫化效果。因此,开展复合改性试验,探究不同类型添加剂之间是否具有协同效应,以期获得最优贫化效果。

在贫化温度 1310 ℃、保温时间 120 min、生物质配比 1% 条件下,适量添加其他添加剂配比进行贫化试验,所得的渣上层含铜量见表 7。

表 7 不同添加剂配比下渣上层含铜量 (质量百分比)

Table 7 Copper content in the upper layer of slag with different additive ratios (mass percent) %

添加剂配比	渣上层含铜量/%
0%	1.49
1% 生物质	0.48
1% 生物质 + 1% CaO	0.46
1% 生物质 + 2% CaO	0.45
1% 生物质 + 1% SiO ₂	0.46
1% 生物质 + 2% SiO ₂	0.45
1% 生物质 + 1% FeS ₂	0.44
1% 生物质 + 2% FeS ₂	0.43
1% 生物质 + 1% FeS ₂ + 1% CaO	0.44
1% 生物质 + 1% FeS ₂ + 1% SiO ₂	0.43
1% 生物质 + 1% FeS ₂ + 0.5% CaO + 0.5% SiO ₂	0.42

由表 7 结果可知,CaO、SiO₂ 和 FeS₂ 均可以提高生物质对铜渣的贫化效果,当添加剂 CaO、SiO₂ 和 FeS₂ 配入量为 1% 时,渣含铜分别可由 1.49% 降至 0.46%、0.46% 和 0.44%,继续增大添加剂配比,渣含铜无明显变化趋势。当添加剂配比为 1% 生物质 + 1% FeS₂ + 0.5% CaO + 0.5% SiO₂ 时,渣含铜降低至 0.42%,效果最佳。

3 结论

针对铜熔渣中铜回收问题,本研究采用生物质代替煤粉来进行还原贫化,在与煤粉还原工艺对比

的基础上还进行了添加剂对贫化效果的影响试验,得到以下主要结论。

1) 在贫化温度 1 310 ℃, 恒温时间 120 min 的试验条件结果下, 生物质秸秆或煤粉添加量从 0% 增加至 1% 时, 渣上层含铜量分别从 1.49% 降低至 0.48% 和 0.42%。从环境效益角度分析, 秸秆更适合铜渣还原贫化。

2) 在贫化温度 1 310 ℃ 和保温时间 120 min 试验条件下, CaO、SiO₂ 和黄铁矿均对降低上层渣含铜有促进作用, 当生物质配入量为 1% 时, 配入适量的 CaO、SiO₂ 和黄铁矿与生物质可产生协同还原铜渣作用, 提高铜渣贫化效果。

3) 贫化剂配比为“1% 生物质 + 1% FeS₂ + 0.5% CaO + 0.5% SiO₂”时, 贫化效果最佳, 上层渣含铜量可由 1.49% 降至 0.42%, 达到煤粉还原贫化铜熔渣的效果。

[参考文献]

[1] 孙雪玮, 王杨, 胡建航. 利用熔融分步还原法优化铜渣贫化效果及渣型结构[J]. 材料导报, 2019, 33(z2): 505-511.
SUN Xuewei, WANG Yang, HU Jianhang. The dilution effect and slag shape structure of copper slag optimized by melting step reduction[J]. Method Materials Reports, 2019, 33(z2): 505-511.

[2] 邱廷省, 周丽萍, 李国栋. 铜冶炼渣直接还原焙烧-磁选回收铜、铁试验研究[J]. 金属矿山, 2020(9): 202-207.
QIU Tingsheng, ZHOU Liping, LI Guodong. Experimental of copper and iron recovery from copper smelting slag by direct reduction roasting and magnetic separation[J]. Metal Mine, 2020(9): 202-207.

[3] 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, 57(3): 44-47.
ZHANG Linnan, ZHANG Li, WANG Mingyu, et al. Research on selective reducing impoverishment process of copper slag[J]. Nonferrous Metals, 2005, 57(3): 44-47.

[4] 牟兴兵, 杨雪, 杨大锦, 等. 还原熔炼铜渣回收铜钴的试验研究[J]. 云南冶金, 2017, 46(3): 31-34.
MOU Xingbin, YANG Xue, YANG Dajin, et al. The experimental study on copper cobalt recovery by reduction of copper smelting slag[J]. Yunnan Metallurgy, 2017, 46(3): 31-34.

[5] 李伟伟, 韩宏磊, 卢新委, 等. 富氧侧吹炉-贫化炉协同贫化处理铅铜混合物料[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(5): 46-50.
LI Weiwei, HAN Honglei, LU Xinwei, et al. Dilution treatment of Pb-Cu mixed materials by oxygen enriched side blowing furnace-dilution furnace coprocessing[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2022, 38(5): 46-50.

[6] 万新宇, 齐渊洪, 高建军, 等. 水淬铜渣还原熔分回收粒铁和

铜[J]. 钢铁研究学报, 2016, 28(10): 22-29.
WAN Xinyu, QI Yuanhong, GAO Jianjun, et al. Reduction and melting of copper slag for nuggets and copper recovery[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2016, 28(10): 22-29.

[7] 左宗良. 生物质热解及生物质还原铜渣的实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
ZUO Zongliang. Experiment research on the biomass pyrolysis and the reduction of copper slag by biomass[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.

[8] 罗思义, 周扬民, 仪垂杰, 等. 生物质合成气直接还原铁矿-生物质复合球团炼铁[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(7): 856-861.
LUO Siyi, ZHOU Yangmin, YI Chuijie, et al. Reduction behavior and reaction kinetics of iron ore-biomass composite pellets[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2013, 35(7): 856-861.

[9] HUANG Dongbo, ZONG Yanbing, WEI Rufeifei, et al. Direct reduction of high-phosphorus oolitic hematite ore based on biomass pyrolysis[J]. Journal of Iron and Steel Research(International), 2016, 23(9): 874-883.

[10] 刘思虹. 铜渣含碳球团直接还原的实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.
LIU Sihong. Experimental research on direct reduction of carbon-bearing pellets within copper slag[D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.

[11] 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.
ZHANG Shuhui, WANG Baoyong, LAN Chenchen, et al. Research status and prospect of recycling technologies of valuable metallic elements from copper slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(3): 84-93.

[12] 戴广平, 石瑛, 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. Reduction and dilution of melting copper slag by blowing waste cooking oil[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(4): 759-766.

[13] 魏志芳, 赵凯, 张巧荣, 等. 铜渣碳热还原改性对 Cu、S 在铁中溶解行为影响[J]. 矿产综合利用, 2021(2): 44-48.
WEI Zhifang, ZHAO Kai, ZHANG Qiaorong, et al. Effect of carbon thermal reduction modification on the dissolution behavior of Cu and S in iron[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2): 44-48.

[14] 徐翔, 刘大方, 李博. 添加剂 CaO、Al₂O₃ 和 Cu₂O 对铜渣黏度的影响[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(2): 14-19.
XU Xiang, LIU Da Fang, LI Bo. Effect of additives CaO, Al₂O₃ and Cu₂O on the viscosity of copper slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(2): 14-19.

[15] 韦其晋, 袁朝新. 侧吹熔炼铜渣的直流电贫化研究[J]. 有

色金属(冶炼部分), 2012(11): 19-22, 36.

WEI Qijin, YUAN Chaixin. Study on Dilution of copper side blowing smelting slag with direct current[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012(11): 19-22, 36.

[16] 姚志超, 马保中, 张文娟, 等. 从含铜金黄铁矿中综合回收

金属铜与金的工艺[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(6): 81-86.

YAO Zhichao, MA Baozhong, ZHANG Wenjuan. Comprehensive recovery of copper and gold from chalcopyrite[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2019, 10(6): 81-86.

Experimental study on dilution of copper slag by biomass reduction

GAN Wen^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-Grade Refractory Gold Ores, Xiamen 361101, China;

2. Xiamen Zijin Mining and Technology Co., Ltd., Xiamen 361101, China)

Abstract: The essence of copper slag pyrometallurgical dilution technology is to add pyrite or carbonaceous reducing agent to high-temperature copper slag, so that the magnetic iron in the slag is reduced to FeO, and copper is gathered in the form of copper matte, and finally copper is separated from the slag phase. As a renewable resource, biomass is the preferred material for carbonaceous reductants. In this study, the iron silicon olivine slag was used as raw material, and the effects of biomass and pulverized coal on the reduction of copper slag were compared by single factor condition experiment. The effects of different smelting conditions such as biomass ratio, calcium oxide ratio, silica ratio, reduction temperature and reduction time on the recovery rate of copper in slag were investigated. The results show that under the optimal experimental conditions of reduction temperature of 1310 °C, holding time of 120 min, biomass ratio of 1%, calcium oxide ratio of 0.5%, silica ratio of 0.5%, and pyrite ratio of 1%, the copper content in the upper layer of the slag is reduced from 1.49% to 0.42%, which achieves the effect of direct reduction of copper slag by pulverized coal. From the perspective of environmental benefits, biomass is more suitable as a carbonaceous reducing agent for copper slag dilution than pulverized coal.

Key words: copper slag; deductive dilution; carbonaceous reducing agent; copper recovery; biomass; pulverized coal; additive

减产、收储、建机制 | 加强行业自律, 促进健康发展

12月10日, 2024镁期货上市培育及市场研讨会在山西省运城市召开。会议期间, 国内主要镁冶炼企业负责人举行了座谈会, 针对当前原镁市场供应及需求情况进行了深入分析, 并提出了应对措施。

会议指出, 下游对镁的需求正在稳步增长, 且发展潜力巨大, 镁已迎来规模化应用的关键阶段, 但近年来价格波动过大, 不利于重建市场信心, 可能使行业错失发展的战略机遇期。

会议达成共识, 稳定是镁产业上下游的共同诉求, 是行业健康发展的基石。行业企业要统一步调, 加强自律, 使价格保持在合理区间内。为此, 短期来看要减少市场供应, 长期来看需要建立规范化的市场机制。

会议一致同意采取3点举措, 一是镁冶炼企业共同减产, 使供应量与需求量合理匹配; 二是榆林镁业集团继续收储, 缓解生产商资金压力; 三是探索与铝等挂钩的指导价格机制, 并尽快建立原镁报价和交易平台, 规范市场行为。

以上举措旨在使镁价尽快恢复到合理价位并长期保持相对稳定, 使产业链上下游各环节均可获得合理利润, 打消市场疑虑, 稳定市场预期, 扩大产业规模, 助推行业高质量发展。

(资料来源: 中国有色金属报)