

引文格式:王科,刘红召,王威,等. 铜渣中铁资源综合回收及利用研究现状[J]. 中国有色冶金,2025,54(2):25-35.

WANG Ke, LIU Hongzhao, WANG Wei, et al. Research status of comprehensive recovery and utilization of iron resources in copper slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(2):25-35.

## 铜渣中铁资源综合回收及利用研究现状

王科<sup>1,2,3</sup>, 刘红召<sup>1,2,3</sup>, 王威<sup>1,2,3</sup>, 柳林<sup>1,2,3</sup>, 张永康<sup>1,2,3</sup>, 王洪亮<sup>1,2,3</sup>

1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;
2. 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 河南 郑州 450006;
3. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006)

[摘要] 我国铜渣的产生量及堆存量正在不断增长,难以被大规模消纳处理;铜渣中含有铜、铁、铅、锌等,大多企业采用缓冷-磨浮工艺实现了铜的回收,而选铜尾渣中的铁(含量大于40%)等资源处于弃置状态。很多学者对铜渣的资源化利用进行了研究,方法主要有选矿富集、湿法浸出、火法处理、直接利用工艺及联合工艺。铜渣中铁元素主要以铁橄榄石和磁铁矿物相赋存,磁选得到的磁选精矿中铅锌含量较高,难以直接用于高炉生产;直接资源化利用是大规模利用铜渣的有效途径,但铜渣成分存在波动,部分研究对铜渣用于建材、水泥、矿体回填材料处理时砷等有害元素的环境释放问题仍存在争议。铜渣中铁回收的关键是破坏分解铁橄榄石结构,碱浸-酸分解、还原/氧化处理可实现铁橄榄石物相的有效分解转变,再经熔分或磁选等处理后可得到铁产品,但处理时应考虑到砷等有害元素对提铁过程及产品的影响。多种工艺结合是实现铜渣中有价组分综合回收及尾渣资源化的有效途径,后续还应持续加强有关铜渣高效回收利用技术理论、装备研发及战略发展路径方面的研究,积极拓宽铜渣综合利用渠道,扩大综合利用规模,提高矿产资源利用效率。

[关键词] 铜渣;选铜尾渣;铁回收;回收工艺;尾渣资源化

[中图分类号] TF803;X756 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)02-0025-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.003

铜是一种性能优良的金属,广泛应用于国防、军工、航天等领域<sup>[1-2]</sup>。目前,全球约80%的精炼铜由火法冶炼工艺生产,在冶炼过程中会产出以铜熔炼渣为主的含铜废渣(铜渣)。据统计,每生产1t精炼铜,就会产出2.2t左右的熔炼渣,目前我国每年铜渣产生量在2000万吨左右,累计堆存量高达3亿t,且随着我国铜冶炼工业的不断发展,铜渣的产

生量及堆存量正在不断增长,由于难以被大规模消纳处理,铜渣堆存不仅占用了大量土地,还对周围环境造成了一定污染<sup>[3-4]</sup>。

铜渣中主要有价金属为铜和铁,铜主要以铜硫(Cu<sub>2</sub>S)形式无规律分布于铁橄榄石和无定形玻璃体之间,大多企业采用缓冷-磨浮工艺实现了铜的回收<sup>[5]</sup>;而浮选后“选铜尾渣”中仍富含多种有价组分,如铁、铅、锌等,其中铁含量大于40%,远高于我国铁矿山原矿可选品位(TFe > 27%),具备较高的综合回收利用价值<sup>[6]</sup>。同时,铜渣中的少量有害组分砷等也对其综合利用产生一定影响,如砷在处理过程中的流动分配状况会影响回收产品的质量,以及对后续尾渣消纳处理产生一定环境风险<sup>[7-8]</sup>。

为促进我国有色工业的可持续发展,提高有色金属二次资源的循环利用率,减轻固体废弃物对环境造成的影响,相关科研院所就铜渣资源化综合利

[收稿日期] 2024-10-18

[第一作者] 王科(1998—),男,硕士,工程师,主要从事矿产资源综合利用研究工作。

[通信作者] 刘红召(1980—),男,博士,正高级工程师,主要从事矿产资源综合利用研究工作。

[基金项目] 深地国家科技重大专项(2024ZD1004006);中国地质调查局地质调查项目(DD20243355);河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(242102320151)。

用技术研发开展了大量研究工作。目前,针对铜渣中铁组分资源化回收方法主要分为选矿富集、湿法浸出、火法处理和直接利用工艺。

## 1 铜渣来源及表征分析

铜火法冶炼过程主要包括造钼熔炼-铜钼吹炼-火法精炼-电解精炼,其中吹炼和精炼产生的渣中铜含量较高,会直接返回冶炼工序回收处理,而造钼熔炼工序产生的铜渣中铜含量相对较低且成分更为复杂,通常会经过二次处理以实现对其中有价组分

的回收利用。铜渣中有价元素有铜、铁、锌、铅、镍、金、银等,不同冶炼工艺、操作条件及原料下产出的铜渣会有一定差异(表1),铜渣主要物相组成为铁橄榄石( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ )、磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、钙铁辉石等(图1),属于 $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 系矿物。目前大型氧气底吹炉产出的铜渣中铜含量在3.5%左右,企业通常会采用浮选的处理工艺对铜等有价金属进行初步回收,得到铜精矿以及选铜尾渣,尾渣中的铜含量可降低至0.3%以下,但如铁、锌、铅等有价金属未得到充分利用,造成了资源上的浪费<sup>[9-10]</sup>。

表1 不同熔炼方法的熔炼渣化学成分

Table 1 Chemical composition of smelting slag by different smelting methods

铜冶炼方法	Fe	Cu	Pb	Zn	$\text{SiO}_2$	S	As	CaO	参考文献
奥托昆普闪速熔炼	39.44	1.30	0.24	2.46	30.18	0.41	—	3.97	[11]
	37.68	1.66	—	2.45	33.21	0.21	0.29	3.11	[12]
奥斯麦特熔炼	42.14	0.76	—	1.86	31.98	1.62	—	4.47	[13]
	38.56	1.03	0.36	2.85	30.78	1.05	0.096	3.81	[14]
诺兰达法	42.14	4.75	0.09	0.57	23.38	1.71	0.035	5.25	[15]
富氧底吹熔炼	43.15	3.73	—	—	24.05	1.13	—	2.71	[16]
	38.50	3.50	0.50	2.10	>10	—	0.13	1.72	[17]
铜熔炼选铜尾渣	42.73	0.26	0.25	3.90	31.37	0.1	0.04	1.20	[18]
	40.44	0.27	0.54	2.27	28.41	0.12	—	1.96	[19]
	41.23	0.55	0.45	2.80	25.13	0.41	0.096	2.46	[20]

注:“—”表示未报道。

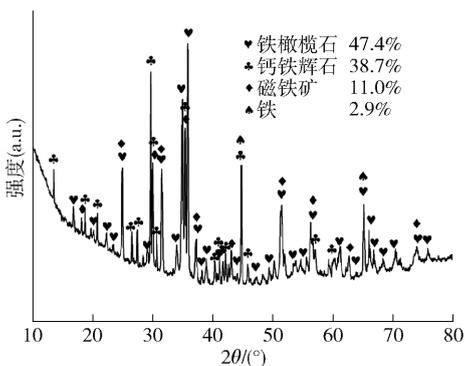


图1 铜渣 XRD 图谱<sup>[5]</sup>

Fig. 1 XRD pattern of copper slag

## 2 铜渣中铁的回收及利用工艺

### 2.1 选矿法回收铜渣中铁

铜渣中磁铁矿颗粒平均粒径较小且主要被铁橄榄石物相所包裹。选矿法处理铜渣主要是通过磨矿

处理,使得铜渣中有价金属物相与脉石分离开来,再经浮选、磁选及重选等多种方法回收得到有价组分<sup>[21]</sup>。浮选法可以有效回收铜渣中铜,经浮选后的尾渣含铜可降至0.3%以下<sup>[22]</sup>。王海亮等<sup>[23]</sup>对闪速熔炼铜渣中的铜、铁进行了回收,通过对比研究磨矿-浮铜-弱磁选和磨矿-浮铜-弱磁选-重选流程,在一粗三精二扫浮选工艺条件下,获得了铜品位为12.34%、回收率24.79%的合格铜精矿,并对浮选后的尾矿进行提铁试验,其中在增加重选流程条件下,获得了铁品位53.47%的铁精矿,铁回收率20.79%。刘春等<sup>[18]</sup>对选铜尾渣浮选/磁选提铁进行了研究,发现单一浮选无法显著提高铁精矿品位,仅能得到 $\text{TFe} = 44.79\%$ 的粗铁精矿,而经磁选-再磨-磁选(添加分散剂)处理,可得到Fe含量51.56%的铁精矿,产率22.08%,铁回收率27.14%,但再磨再选增加了选铁成本,且得到的铁精矿无法直接作为炼铁原料使用。

铜渣直接磁选时需要经过细磨,耗能大且效果不佳。叶雪均等<sup>[24]</sup>采用多道磨矿-磁选工艺对铁品位42.58%的铜渣进行处理,最终获得铁品位52.21%的铁精矿,铁回收率33.90%。如图2所示,罗利群等<sup>[25]</sup>对铜渣磁选过程中铁、锌元素的分布行为进行了研究,锌在铜渣中主要分布于铁橄榄石中,经磨矿-磁选工艺处理后,得到铁品位51.82%,Zn品位0.95%的磁选精矿,该精矿中Fe、Zn的分布率分别为48.20%、16.57%。

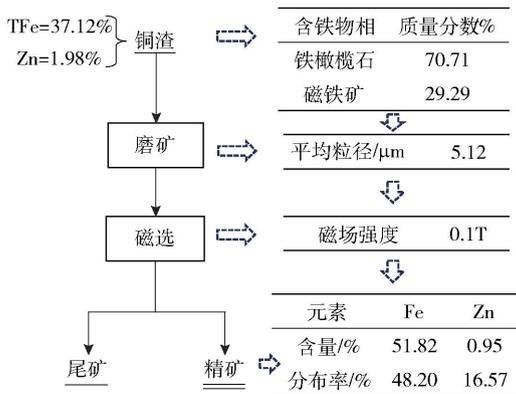


图2 铜渣磁选过程铁、锌分布示意流程<sup>[25]</sup>

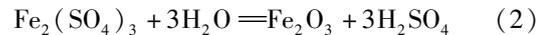
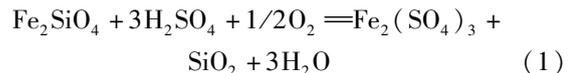
Fig.2 Flow chart of iron and zinc distribution in copper slag magnetic separation process

对铜渣进行单一的磨矿-磁选处理无法获得高单体解离度的磁铁矿精矿,磁选精矿中仍有较多铁橄榄石及脉石成分夹杂,而锌等金属则多赋存于铁橄榄石相中,导致得到的磁选精矿中锌含量通常较高。而高炉炼铁对入炉铁精矿中锌的含量有着严格要求,通常不能超过0.1%,否则会影响高炉生产连续性<sup>[26, 27]</sup>。因此铜渣经磁选分离得到的高含锌磁选精矿无法直接作高炉炼铁原料使用,应考虑磁选工艺与其他处理方法相结合的方式,从而得到合格的含铁产品,实现铜冶炼渣的中铁组分的资源化利用。

## 2.2 湿法浸出回收铜渣中铁

湿法分离技术主要通过化学试剂和生物溶液将冶炼渣中有价元素(铜、锌、钴、镍等)浸出释放到溶液中,而后通过洗涤分离、化学沉淀、萃取分离及电解沉积等方法实现对有价金属的进一步回收<sup>[28, 29]</sup>。史公初<sup>[30]</sup>提出了一种铜冶炼渣氧压硫酸选择性浸出工艺,通过硫酸氧压选择性浸出提取渣中的铜,铁元素则被保留在浸出渣中,进入到浸出液中的铜可

通过离子交换或溶剂萃取方法进行回收;在氧压酸浸过程中,铜渣中的主要含铁物相( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )中的铁元素会溶解氧化并以 $\text{Fe}^{3+}$ 离子形态进入到溶液中(式(1)),并进一步发生水解反应(式(2))生成赤铁矿相进入浸出渣中<sup>[31]</sup>;在温度204.1℃、硫酸浓度0.46 mol/L、液固比6.9 mL/g的试验条件下,铜的浸出率达到98.08%,铁浸出率仅为0.39%。Zhang等<sup>[5, 32]</sup>对铜渣中砷、铅等重金属元素分布与铜渣物相组成对应关系开展了进一步研究,发现89.7%的砷、85.0%的铅与铁橄榄石相紧密结合,在130℃条件下碱解4h可有效破坏铁橄榄石结构,大部分的铁橄榄石物相转变为磁铁矿矿物,铁元素可通过磁选等方法有效分离,相应的砷、铅、铜等重金属元素的浸出效果也得到明显提升,有利于后续对重金属元素的进一步处理。



硫酸酸浸处理铜渣会消耗大量的硫酸,而相关研究发现 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 金属离子可作为催化剂脱除冶炼烟气中的 $\text{SO}_2$ <sup>[33]</sup>。范未军<sup>[34]</sup>采用选铜尾渣制成的矿浆对冶炼烟气中的 $\text{SO}_2$ 进行吸收,其工艺路线如图3所示;在氧气及液相中 $\text{Fe}^{3+}$ 的催化氧化下,烟气中 $\text{SO}_2$ 被吸收净化,产生的硫酸则进一步溶解铜渣中的含铁物相,进入到脱硫液中的铁元素及硫酸根可被制备为黄钠铁矾产品;产生的脱硫渣属于一般固废,可按原尾渣处理路径进行处置,该工艺实现了对铜渣的资源化、减量化。但整体上湿法回收技术仍存在工艺流程复杂,回收过程产生大量工业废液及设备腐蚀等问题,尚无大规模工业化应用,未来研究应重点考虑简化浸出工艺流程、开发新浸出体系、废水高效循环利用等。

## 2.3 直接资源化利用工艺

铜冶炼渣的主要组成为 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系矿物,具备良好的物理、化学性能,可直接用于混凝土、水泥、路基等原料以及微晶玻璃、催化剂等功能材料的制备<sup>[35, 36]</sup>。铜渣用于代替混凝土生产过程用砂石骨料时,可提高混凝土的抗压、抗弯、耐久等性能,Lori等<sup>[37]</sup>研究了铜渣替代白云石骨料做透水混凝土时的力学及透水特性,与对照组相比,掺杂铜渣粗骨料混凝土的抗压强度、抗弯强度及抗拉强度均有15%以上的提高,且随着铜渣掺量的增加,混凝土的

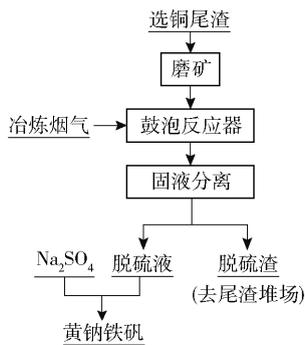


图3 选铜尾渣矿浆冶炼烟气脱硫及资源化技术路线图<sup>[34]</sup>

Fig. 3 Technical roadmap for copper slag tailings ore smelting flue gas desulfurization and resource utilization

孔隙率和渗透性也随之提高。Sheikh 等<sup>[38]</sup>研究了细铜渣骨料对混凝土强度及微观结构的影响,在铜渣掺配量为 40% 时的混凝土抗压强度最佳,相较于对照组提高了 23.58%,当掺配量提高至 60% 时,生产成本可降低 26.8%,铜渣掺配做混凝土骨料既减少了铜渣堆存量,同时也产出了清洁、廉价的混凝土,实现了对铜渣的无害化、资源化利用。

铜渣中的铁含量较高,在水泥熟料生产过程可作为调铁材料添加以改善水泥性能,Alp 等<sup>[39]</sup>采用铜浮选尾渣作为铁源用于硅酸盐水泥熟料的生产,试验结果表明使用该铜渣作为铁源生产水泥制备样品的机械性能与目前采用铁矿石生产的样品相似,同时对砂浆样品进行浸出毒性检测,结果显示不存在重金属环境释放风险。Zhao<sup>[40]</sup>开展了铜渣与无熟料粘结剂复合替代传统水泥用于矿山膏体充填粘结剂的研究,并考察了活性 MgO 对水泥膏体复合填充体的凝结时间、抗压强度及重金属浸出行为的影响。但该方法未实现对铜渣中有价金属组分的最大化回收利用,同时水泥厂等对该类物料的消纳量有限,无法实现大规模处理,且铜渣中含有的微量有害元素势必会影响产品实用性、安全性<sup>[41]</sup>。

铜渣中含有铁、镍、钴等金属元素,经细磨活化处理后是一种优良的催化剂载体<sup>[42]</sup>。Liu 等<sup>[43]</sup>研究了 Fe 添加剂及其添加量对 Ni6/坡缕石催化裂解生物质焦油的影响,结果表明 Fe 元素有提高催化剂反应活性的作用。袁晓涛等<sup>[44]</sup>开展了载镍铜渣催化剂催化气化松木屑的试验研究,铜渣载镍之后其

活性明显提高,在载镍量为 2% 时获得了最高的合成气产量及碳转化率;不同的焙烧温度对催化剂催化性能有着较大影响,当焙烧温度提升至 600 °C 时,铜渣载镍催化剂会生长出更稳定的镍铁和镍镁尖晶石结构,有利于提高催化剂的抗积碳性能;当焙烧温度进一步提高时,会造成载镍颗粒的迁移长大,进而导致催化剂积碳影响其催化性能。后续,铜渣综合利用研究重点应放在产品性能提升上,以获得高附加值产品;另外,还要进一步拓宽铜渣综合利用渠道。

## 2.4 火法处理回收铜渣中铁

火法处理是目前主流的铜冶炼渣回收利用技术,按照工艺流程可分为熔融分离、还原/氧化焙烧-磁选分离、氯化挥发-还原焙烧等。同时,随着技术的不断创新,为实现铜渣中铁元素与硅等杂质元素的深度分离,联合不同工艺方法可弥补单一技术存在的不足,从而达到良好的分离处理效果,如氧化/还原焙烧-碱浸处理、碱性熔炼-水浸处理等。

### 2.4.1 熔融分离

熔融分离回收铜渣中有价金属是在 1 500 °C 高温条件下,将铜渣中铁等有价金属还原为金属态,并通过添加氟化钙、氧化钙等添加剂来降低还原温度、提高金属回收率<sup>[45]</sup>。李磊等<sup>[46]</sup>对铜渣熔融还原炼铁过程反应热力学进行了研究,发现添加一定量氧化钙可降低铁橄榄石的理论还原温度,提高铁的直接还原率。铜熔炼选铜尾渣中一般仍有 0.3% 左右的铜,牛丽萍等<sup>[47]</sup>提出一种通过天然气热解直接还原铜渣制备含铜不锈钢的工艺,铜渣通过熔分得到含铜铁水,经净化除杂直接制备含铜抗菌不锈钢,提高了产品的附加值。曹志成等<sup>[48]</sup>开展了转底炉直接还原-燃气熔分中试试验,获得了铁品位 94.93% 的铁水,铁回收率 97.52%,但该铁水硫含量较高,后续应用还需脱硫工序处理,且此工艺方法的能源消耗较大。

铜渣中的有害组分会对熔分铁水的质量造成影响,当铁水中砷含量过高时会影响后续生产钢材的性能,同时以铁水或海绵铁做产品销售时按砷含量折价,直接影响企业效益。万新宇等<sup>[49]</sup>对铜渣转底炉直接还原-熔分工艺中砷的迁移特征进行了研究,结果表明在直接还原过程中通过延长还原时间可以提高砷脱除率,在保证球团金属化率的条件下,砷脱除率可达 26%;熔分过程通过脱砷剂的添加

及工艺参数优化,铁相中砷含量可降至0.082%。王宏阳<sup>[50]</sup>对选铜尾渣-铜渣联合熔融重整及铁分离工艺过程中有害元素的转化行为进行了研究,砷在还原提铁过程中主要聚集于铁水中,影响铁水质量,少部分因热力学限制残留在熔渣中;为降低有害元素砷对提铁过程造成的影响,其采用“有害元素预先脱除-还原熔炼”的方法先对铜渣中铜组分进行回收(图4),通过气体喷吹预处理,砷等元素挥发富集进入烟尘中,而提铜尾渣中砷等有害元素含量大幅降低,有利于后续尾渣提铁处理。

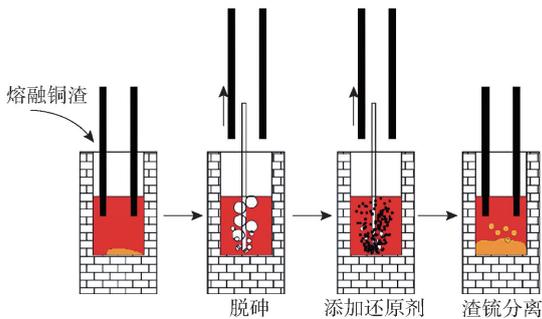


图4 气体喷吹预脱除熔融铜渣中砷的方法<sup>[50]</sup>

Fig. 4 A method for pre-removal of arsenic from molten copper slag by gas injection

#### 2.4.2 还原/氧化焙烧-磁选分离

还原焙烧-磁选分离是指通过破碎、筛分、混料、还原等工序,将铜渣中的含铁金属氧化物还原为金属态,而后通过磁选的方式,实现对渣中铁的回收利用<sup>[51]</sup>。杨慧芬等<sup>[52]</sup>以煤粉为还原剂,并添加10% CaO(与铜渣质量比)作为熔剂,在还原温度1250℃、焙烧时间50 min条件下对铜渣进行还原焙烧,还原得到的金属铁颗粒粒径大于30 μm,且与渣相间呈现物理镶嵌,再经磁选分离可得到铁品位92.05%、铅含量0.021%、锌含量0.005%的还原铁粉,回收率81.01%。铜渣中铅、锌主要赋存于玻璃体和铁橄榄石相中,前述研究已表明通过浮选、磁选工艺无法实现铅锌的有效分离,而碳热还原在实现铜渣中含铁组分高效转化的同时可实现铅锌的定向脱除。闫永播<sup>[53]</sup>研究了铜渣在CO<sub>2</sub>-CO气氛下磁化提铁与脱砷效果,通过控制CO/CO<sub>2</sub>气氛比例,实现铜渣中砷酸盐的可控还原,在1100℃保温50 min条件下,渣中砷含量降至0.05%,符合高炉炼铁用料要求。张晓雪等<sup>[54]</sup>对铜渣碳热还原过程铅、锌脱除规律进行了深入研究,铅因其主要赋存于玻璃体

相中,焙烧温度与时间对铅的脱除起主要作用,而锌主要赋存于铁橄榄石中,其脱除率与铁还原度呈线性正相关。

氧化焙烧是通过控制焙烧过程铜渣中氧分压来实现氧化亚铁向四氧化三铁的定向转变。张林楠等<sup>[55,56]</sup>对CaO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>三元体系氧化过程中铁元素价态及物相转变规律进行了探索,研究发现在温度>1150℃、氧平衡分压lg(pO<sub>2</sub>/p<sub>0</sub>)>-7.89时,铁组分主要以磁铁矿形式存在;当体系中氧化钙含量提高时,可进一步提高铁在磁铁矿相中的富集程度;控制合适的氧化焙烧后熔渣冷却速率,可促进磁铁矿晶粒的生长(图5),有利于后续磁铁矿的磁选分离。杨涛等<sup>[57]</sup>重点研究了在有氧气氛下添加氧化钙对高温焙烧效果的影响,结果表明,氧化钙的使用可减弱FeO与SiO<sub>2</sub>的结合力,从而促进铜渣中铁橄榄石的分解,有利于Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相的生成。采用还原/氧化焙烧-磁选分离处理铜渣时,可实现铜渣中铁组分的选择性分离富集,得到合格的炼铁/炼钢原料,但碳热还原过程会添加较多的CaO,增加了磁选过程尾矿的产生,而目前缺乏有关磁选尾渣大规模处置的报道研究。

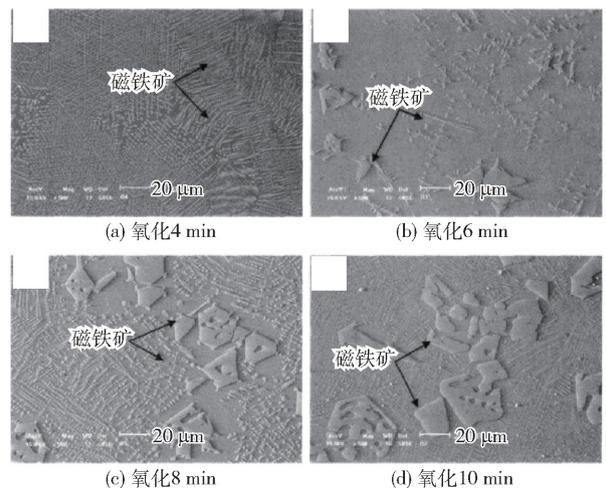


图5 铜渣高温氧化过程中淬冷样SEM形貌<sup>[56]</sup>

Fig. 5 SEM images of the quenched specimen during copper slag oxidized by pure oxygen at 1573 K

#### 2.4.3 氯化挥发-还原焙烧

氯化焙烧/熔炼作为一种成熟的冶金工艺,可以从复杂矿石中提取分离有价金属组分,被广泛应用于处理提取固体废物中有价金属的提取<sup>[58,59]</sup>。李磊等<sup>[60]</sup>对氯化焙烧处理铜渣进行了研究,采用

CaCl<sub>2</sub>作为氯化剂并添加 FeSO<sub>4</sub>对铜渣中的铜进行回收,在 1 100 ℃下焙烧 30 min 处理后渣含铜降低至 0.11%。张倍恺等<sup>[20,61]</sup>开展了针对氯化焙烧回收铜熔炼渣中铅、锌组分的研究,考察了焙烧时间、焙烧温度、氯化钙添加量、空气流量对铅、锌回收效果的影响,在最佳试验条件下,铅、锌回收率可达到 98.31%、99.83%,但铜渣中砷挥发率只有 40% 左右,仍有部分砷保留在焙烧后渣中,对后续还原提铁仍会产生一定影响。王亲猛等<sup>[62]</sup>提出了一种氯化-还原焙烧处理铜熔炼渣回收铁、铅、锌的方法(图 6),通过向铜冶炼选铜尾渣中添加氯化钙并进行两段升温氯化焙烧处理,利用氯化锌和氯化铅的饱和蒸气压差异,分别在 800~850 ℃和 1 000~1 050 ℃得到氯化锌和氯化铅,再向氯化残渣中添加还原剂进行还原焙烧,残渣中残余的锌元素以氧化锌的形态进入到烟气中得到回收,而铁元素则转化为四氧化三铁可通过磁选分离得到铁精矿,该方法通过分段回收得到了锌、铅、铁的产品,最后的磁选尾渣可被用于生产水泥的材料,实现了对铜渣的资源化处理。氯化焙烧可有效实现铜渣中铅锌等有价金属的资源化回收,有利于后续还原-磁选得到合格的铁精矿产品,但氯化过程会产生大量氯气,对设备的耐腐蚀性、气密性要求较高,同时还需兼顾考虑大规模氯化过程的成本问题。

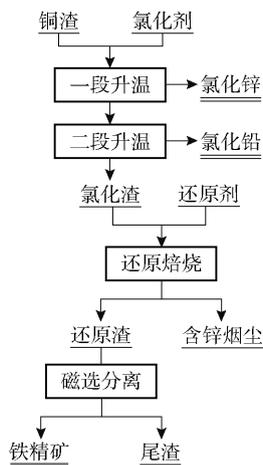


图 6 铜冶炼渣氯化-还原焙烧分离回收有价金属工艺<sup>[59]</sup>

Fig. 6 Flowsheet for chlorination-reduction roasting separation and recovery of valuable metals from copper smelting slag

## 2.5 联合工艺

铜渣的磁铁矿物相可通过常规的磨矿-磁选工艺分离开来,为实现对铁橄榄石相中铁的回收利用,则需要通过氧化/还原焙烧、酸浸/碱浸等对铁橄榄石进行有效分解,再经磁选、浸出等工序实现铁硅的分离。

氧化焙烧-碱浸是通过控制焙烧气氛,将铁橄榄石分解为氧化铁和二氧化硅,焙烧产物再经碱性浸出实现铁、硅的高效分离。王洪阳等<sup>[63]</sup>开展了针对铜渣中铁橄榄石的氧化分解-碱浸溶硅试验,铁橄榄石在氧化焙烧过程中分解为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在氧化气氛下进一步氧化为 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 并最终转变为 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 在温度为 800 ℃的氧化焙烧条件下可实现铁橄榄石的完全分解,并在碱浸温度为 110 ℃、浸出时间 180 min、NaOH 浓度 160 g/L 和液固比 5:1 的浸出条件下,获得了 Fe 含量 60.34% 的铁精矿; 但此方法得到的铁精矿中锌、铅、铝元素含量较高,难以直接作为炼铁原料使用。

还原焙烧-碱浸是通过控制还原焙烧气氛,将铁橄榄石还原为金属铁和氧化硅,再经碱浸溶硅得到金属铁<sup>[64]</sup>。如图 7 所示,铜渣经碳热还原后,焙烧渣中铅、锌含量分别降至 0.13%、0.03%,其主要物相已转变为金属铁、石英固溶体和方石英固溶体; 在碱浸溶出过程中石英/方石英固溶体与 NaOH 反应进入溶液相,而金属铁则进入渣相中,溶硅残渣中铁含量已达到 87.32%,铅、锌含量分别为 0.06%、0.04%,是良好的提铁原料,可再经磁选分离进一步得到高铁含量的还原铁粉<sup>[65]</sup>。

在熔融碱性介质条件下,NaOH 强碱可破坏分解铁橄榄石物相中 FeO 和 SiO<sub>2</sub> 之间的化学键,并与 SiO<sub>2</sub> 形成硅酸盐,且进一步提高 FeO 活度从而促使反应温度降低。李中臣等<sup>[66]</sup>通过碱性熔炼-水浸工艺处理铜渣,在熔炼温度 550 ℃、熔炼时间 1.5 h、碱渣质量比 1.5:1 的条件下,硅和铁分离效果良好; 在浸出时间 20 min、浸出温度 40 ℃、液固比 15:1 条件下进行水浸处理,可得到铁品位 62.15% 的铁精矿,满足 GB/T25953—2010 中二级铁精矿标准。多种工艺联合处理铜渣可最大程度实现对铜渣中有价组分的综合回收利用,但碳热还原-碱浸溶硅等方法在实际应用过程中还需进一步考虑对含碱溶液循环利用、二氧化硅的高值化利用等问题。

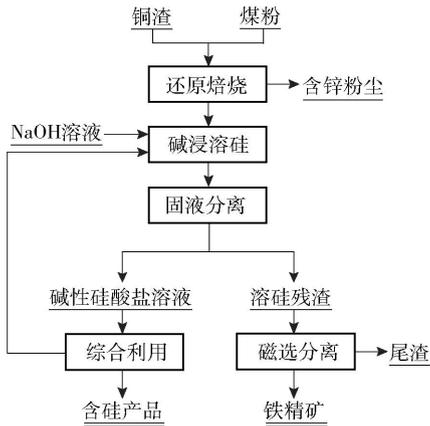


图7 铜渣中铁、硅综合回收利用工艺<sup>[65]</sup>

Fig. 7 Flowsheet of comprehensive recovery of silicon and iron from copper slag

### 3 结论与展望

铜渣中富含多种有价值组分,是一种具有较高回收利用价值的冶金二次资源。但因技术方法和利用途径的限制,大量铜渣仍处于堆存状态,其中有价值组分未能充分回收利用。铜渣中铁含量通常在40%左右,远高于我国铁矿山原矿可选品位( $TFe > 27%$ ),具备较高的回收利用价值。

1) 铜渣中铁元素主要以铁橄榄石和磁铁矿物相赋存,磁选分离工艺流程简单,但得到的磁选精矿中铅锌含量较高,难以直接用于高炉生产;直接资源化利用是大规模利用铜渣的有效途径,但需考虑运输成本,且铜渣的成分存在波动,部分研究对铜渣做建材、水泥、矿体回填材料处理时砷等有害元素的环境释放问题仍存在争议,后续研究应着重考虑重金属元素的安全稳定固化。

2) 针对铜渣中铁的回收,关键是破坏分解铁橄榄石结构,从而实现铁元素与其他元素的定向分离富集。碱浸-酸分解、还原/氧化处理可实现铁橄榄石物相有效分解转变,再经熔分或磁选等处理后可得到铁产品,但处理时应考虑到砷等有害元素对提铁过程及产品的影响。

3) 多种工艺结合是实现铜渣中价值组分综合回收的有效途径,如首先通过气体喷吹处理预先脱除砷等有害元素,再经还原熔炼/造钼-还原熔炼等方法回收铜渣中的铜组分,提铜尾渣经改性-磁选/熔融分离等方法有效回收铁,最终尾渣中有害元素

已大大降低,可用于生产建材、路基材料等,从而整体上实现对铜渣的资源化、无害化综合处理。

4) 近年来,我国持续发布了有关铜渣等固体废物综合利用的指导文件,在有关政策的驱动引领下,铜渣等固废的综合利用水平得到进一步提高,为持续推动我国铜冶炼行业的可持续发展,应持续加强有关铜渣高效回收利用技术理论、装备研发及战略发展路径方面的研究,积极拓宽铜渣综合利用渠道,扩大综合利用规模,提高矿产资源利用效率。

#### [参考文献]

- [1] 朱祖泽, 贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.  
ZHU Zuze, HE Jiaqi. Modern Copper Metallurgy [M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [2] 杨卉芑, 王威, 柳林, 等. 全球铜矿开发利用技术发展趋势[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(5): 134-139.  
YANG Huipeng, WANG Wei, LIU Lin, et al. Development trend of global copper mine exploitation and utilization technology [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(5): 134-139.
- [3] 陈曦, 代文彬, 陈学刚, 等. 有色冶金渣的资源化利用研究现状[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(5): 9-15.  
CHEN Xi, DAI Wenbin, CHEN Xuegang, et al. Research status of resource utilization of nonferrous metallurgical slag [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2022, 38(5): 9-15.
- [4] TIAN H Y, GUO Z Q, PAN J, et al. Comprehensive review on metallurgical recycling and cleaning of copper slag [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 168: 105366.
- [5] 史公初, 廖亚龙, 苏博文, 等. 铜冶炼渣的矿物学特征及氧压酸浸[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(3): 765-774.  
SHI Gongchu, LIAO Yalong, SU Bowen, et al. Mineralogical characteristics and oxygen pressure acid leaching process of copper smelting slag [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(3): 765-774.
- [6] 岳建峰, 刘智勇, 罗羊, 等. 铜冶炼炉渣缓冷工艺技术应用实践[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(5): 55-60.  
YUE Jianfeng, LIU Zhiyong, LUO Yang, et al. Application practice of slow cooling technology for copper smelting slag [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2021, 12(5): 55-60.
- [7] GORAI B, JANA R K, PREMCHAND. Characteristics and utilisation of copper slag-A review (Review) [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2003, 39(4): 299-313.
- [8] ZHOU W T, LIU X, LYN X J, et al. Extraction and separation of copper and iron from copper smelting slag: a review [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 368: 133095.
- [9] ZHANG S H, ZHU N W, SHEN W Q, et al. Relationship between mineralogical phase and bound heavy metals in copper

- smelting slags [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 178:106098.
- [10] KLAFFENBACH E, MONTENEGRO V, GUO M X, et al. Sustainable and comprehensive utilization of copper slag: a review and critical analysis [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2023, 9(2):468-496.
- [11] 逢伟波. 祥光铜业闪速熔炼炉渣选矿生产实践与改进[J]. 有色冶金设计与研究, 2014, 35(6):35-37.  
PANG Weibo. Production practice and improvement on flash smelting furnace slag flotation for Xiangguang copper [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2014, 35(6):35-37.
- [12] 任帅鹏, 金自钦, 谢菱芳, 等. 云南某闪速熔炼铜炉渣工艺矿物学研究及选矿影响因素分析[J]. 云南冶金, 2023, 52(S1):229-234.  
REN Shuaipeg, JIN Ziqin, XIE Lingfang, et al. Process mineralogy study and mineral processing influence factors of one flash melting copper slag in Yunnan [J]. Yunnan Metallurgy, 2023, 52(S1):229-234.
- [13] 韩伟, 秦庆伟. 澳斯麦特熔炼渣回收铜实验研究[J]. 铜业工程, 2012(3):8-10, 14.  
HAN Wei, QIN Qingwei. Experimental study on copper recovery from ausmelt slag [J]. Copper Engineering, 2012(3):8-10, 14.
- [14] 张亨峰, 廖广东, 苏晓亮, 等. 湖北某澳斯麦特熔炼渣选铜工艺研究与生产实践[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(5):30-35.  
ZHANG Hengfeng, LIAO Guangdong, SU Xiaoliang, et al. Technical study and production practice of copper recovery by flotation from ausmelt smelting slag in Hubei province [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(5):30-35.
- [15] 孔胜武. 利用选矿工艺贫化诺兰达炉渣[J]. 有色冶炼, 1999(5):13-15.  
KONG Shengwu. Noranda reactor slag cleaning with mineral processing [J]. Non-ferrous Smelting, 1999(5):13-15.
- [16] 梁高喜, 张文岐, 任飞飞, 等. 大型富氧底吹炉熔炼渣含铜的研究及控制[J]. 黄金, 2024, 45(1):52-55.  
LIANG Gaoxi, ZHANG Wenqi, REN Feifei, et al. Studies and control of copper content in the smelting slag of large-scale oxygen-enriched bottom-blowing furnace [J]. Gold, 2024, 45(1):52-55.
- [17] 曲胜利, 李天刚, 董准勤. 影响熔炼炉渣磨浮工艺回收铜的因素分析[J]. 矿冶, 2012, 21(1):50-52.  
QU Shengli, LI Tiangang, DONG Zhunqin. The influential factor analysis on copper recovery of smelting slag grinding flotation process [J]. Mining and Metallurgy, 2012, 21(1):50-52.
- [18] 刘春, 黄丽娟. 铜冶炼炉渣浮选尾矿中选铁的试验研究[J]. 福建冶金, 2016, 45(2):1-6.  
LIU Chun, HUANG Lijuan. Experiment and research on recovery of iron from copper smelting slag flotation tailings [J]. Fujian Metallurgy, 2016, 45(2):1-6.
- [19] 刘金生, 姜平国, 肖义钰, 等. 从铜渣中回收铁的研究现状及其新方法的提出[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(2):19-24.  
LIU Jinsheng, JIANG Pingguo, XIAO Yiyu, et al. Research status and new method of recovering iron from copper slag [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2019, 10(2):19-24.
- [20] ZHANG B K, GUO X Y, WANG Q M, et al. Thermodynamic analysis and process optimization of zinc and lead recovery from copper smelting slag with chlorination roasting [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(12):3905-3917.
- [21] 徐家林, 朱东方, 郑德亮. 磁悬浮精选机应用于铜尾矿铁品提质研究[J]. 有色设备, 2023, 37(5):71-78, 84.  
XU Jialin, ZHU Dongfang, ZHENG Deliang. Research on the application of automatic magnetic flotation separator in improving the quality for copper tailing [J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2023, 37(5):71-78, 84.
- [22] 刘宏图, 曹亦俊, 范桂侠. 铜冶炼渣综合利用进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3):34-42.  
LIU Hongtu, CAO Yijun, FAN Guixia. Progress in comprehensive recovery and utilization of copper smelting slag [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(3):34-42.
- [23] 王海亮, 高春庆. 某铜冶炼渣回收铜铁试验研究[J]. 现代矿业, 2022, 38(5):126-130.  
WANG Hailiang, GAO Chunqing. Experimental study on recovery of copper and iron from a copper smelting slag [J]. Modern Mining, 2022, 38(5):126-130.
- [24] 叶雪均, 秦华伟, 杨俊彦, 等. 从某混合铜渣中回收铜铁的试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2013, 33(3):46-49.  
YE Xuejun, QIN Huawei, YANG Junyan, et al. Experimental study on recovering copper and iron from a mixed copper slag [J]. Mining Research and Development, 2013, 33(3):46-49.
- [25] 罗立群, 张晓雪, 王洪阳. 铜渣磁选过程中元素分布行为研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(8):2843-2850.  
LUO Liqun, ZHANG Xiaoxue, WANG Hongyang. Distribution of elements in copper slag during magnetic separation [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2022, 53(8):2843-2850.
- [26] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 高炉炼铁工程设计规范: GB 50427—2015 [S]. 北京: 中国计划出版社, 2016.  
Ministry of Housing and Urban Rural Development of the People's Republic of China. Design code for blast furnace ironmaking engineering: GB 50427—2015 [S]. Beijing: China Planning Press, 2016.
- [27] 全国有色金属标准化技术委员会. 有色金属选矿回收铁精矿: GB/T 25953—2010 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.

- National Nonferrous Metal Standardization Technical Committee. Nonferrous metals mineral processing and iron concentrate recovering: GB/T 25953—2010[S]. Beijing: Standards press of China, 2011.
- [28] MIGANEI L, GOCK E, ACHIMOVICOVA M M A T, et al. New residue-free processing of copper slag from smelter[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 164:534–542.
- [29] 郭亚光, 李东波, 陈学刚, 等. 铜渣中铁、锌、铅回收研究现状及展望[J]. *矿冶*, 2021, 30(5):103–108.
- GUO Yadong, LI Dongbo, CHEN Xuegang, et al. Research status and prospect of iron, zinc and lead recovery from copper slag[J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(5):103–108.
- [30] 史公初. 铜冶炼渣氧压硫酸浸出铜、分离铁的研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2020.
- SHI Gongchu. Research on oxygen pressure sulfuric acid leaching of copper and separation of iron from copper smelting slag[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [31] 张明, 高利坤, 饶兵, 等. 铜冶炼渣湿法浸出资源化高效回收研究现状[J]. *矿冶*, 2022, 31(5):88–97.
- ZHANG Ming, GAO Likun, RAO Bing, et al. Research status of resource efficient recovery of copper smelting slag from hydrometallurgy leaching[J]. *Mining and Metallurgy*, 2022, 31(5): 88–97.
- [32] ZHANG S H, ZHU N W, MAO F L, et al. A novel strategy for harmless and reduction of copper smelting slags by alkali disaggregation of fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) coupling with acid leaching[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402:123791.
- [33] JIANG J H, YAN H, LI Y H, et al.  $\text{SO}_2$  removal with ferric sulfate solution[J]. *Environmental technology*, 2008, 29(4): 445–449.
- [34] 范未军. 铜渣尾矿脱除冶炼烟气中  $\text{SO}_2$  及脱硫液制备黄钠铁矾研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2019.
- FAN Weijun. Study on removal of  $\text{SO}_2$  from smelting flue gas by copper slag tailings and preparation of yellow sodium iron strontium[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [35] 唐刚, 杨亚东, 刘梦茹, 等. 铜渣资源化利用现状及展望[J]. *化工矿物与加工*, 2021, 50(12):37–41, 48.
- TANG Gang, YANG Yadong, LIU Mengru, et al. Status and prospect of resource utilization of copper slag[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2021, 50(12): 37–41, 48.
- [36] XU L, LIU Y, CHEN M, et al. Production of green, low-cost and high-performance anorthite-based ceramics from reduced copper slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 375:130982.
- [37] LORI A R, HASSANI A, SEDGHI R. Investigating the mechanical and hydraulic characteristics of pervious concrete containing copper slag as coarse aggregate[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 197:130–142.
- [38] SHEIKH E, MOUSAVI S R, AFSHOON I. Producing green roller compacted concrete (RCC) using fine copper slag aggregates[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 368: 133005.
- [39] ALP İ, DEVECI H, SUNGUN H. Utilization of flotation wastes of copper slag as raw material in cement production[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2–3):390–395.
- [40] ZHAO D F. Reactive  $\text{MgO}$ -modified slag-based binders for cemented paste backfill and potential heavy-metal leaching behavior[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 298: 123894.
- [41] 史公初, 廖亚龙, 张宇, 等. 铜冶炼渣制备建筑材料及功能材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(13):13044–13049, 13057.
- SHI Gongchu, LIAO Yalong, ZHANG Yu, et al. Research Progress on Preparation of Building Materials and Functional Materials with Copper Metallurgical Slag[J]. *Materials Review*, 2020, 34(13): 13044–13049, 13057.
- [42] 王林松, 高志勇, 杨越, 等. 铜渣综合利用研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(10):5237–5250.
- WANG Linsong, GAO Zhiyong, YANG Yue, et al. Research progress on comprehensive recovery and utilization of copper slag[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(10): 5237–5250.
- [43] LIU H B, CHEN T H, CHANG D Y, et al. Effect of preparation method of polygorskite-supported Fe and Ni catalysts on catalytic cracking of biomass tar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 188:108–112.
- [44] 袁晓涛, 胡建杭, 张凤霞, 等. 铜渣载镍催化剂催化气松木屑的实验研究[J]. *化工进展*, 2018, 37(10):3919–3927.
- YUAN Xiaotao, HU Jianhang, ZHANG Fengxia, et al. Experimental study on the catalytic gasification of pine sawdust over nickel catalyst supported by copper slag[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(10):3919–3927.
- [45] 李磊, 胡建杭, 王华. 铜渣熔融还原炼铁过程研究[J]. *过程工程学报*, 2011, 11(1):65–71.
- LI Lei, HU Jianhang, WANG Hua. Study on smelting reduction Ironmaking of copper slag[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, 11(1): 65–71.
- [46] 李磊, 胡建杭, 王华. 铜渣熔融还原炼铁过程反应热力学分析[J]. *材料导报*, 2011, 25(14):114–117.
- LI Lei, HU Jianhang, WANG Hua. Thermodynamic analysis of iron smelting reduction from copper residue[J]. *Materials Review*, 2011, 25(14): 114–117.
- [47] 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.

- [48] 曹志成, 孙体昌, 薛逊, 等. 铜渣转底炉直接还原磁选与熔分工艺比较[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(10):2565-2571.  
CAO Zhicheng, SUN Tichang, XUE Xun, et al. Comparisons between magnetic separation and gas smelting separation process to treat copper slag by rotary hearth furnace direct reduction[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2017, 48(10): 2565-2571.
- [49] 万新宇, 王锋, 高建军, 等. 铜渣还原-熔分过程中砷的行为特征[J]. 矿冶工程, 2021, 41(4): 96-99.  
WAN Xinyu, WANG Feng, GAO Jianjun, et al. Behavioral characteristics of arsenic in process of copper slag reduction and smelting[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(4):96-99.
- [50] 王宏阳. 铜渣铜-铁多级提取新工艺与过程有害元素的分配转化机理研究[D]. 北京:北京科技大学, 2022.  
WANG Hongyang. Research on the new technology of copper and iron extraction from copper slag and the migration mechanism of hazardous elements in the process [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2022.
- [51] 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{CaO}$  [J]. Powder Technology, 2019, 347:159-169.
- [52] 胡慧芬, 景丽丽, 党春阁. 铜渣中铁组分的直接还原与磁选回收[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5):1165-1170.  
YANG Huifen, JING Lili, DANG Cunge. Iron recovery from copper-slag with lignite-based direct reduction followed by magnetic separation [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5):1165-1170.
- [53] 闫永播. 铜渣在  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$  氛围中磁化提铁与脱砷基础研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2018.  
YAN Yongbo. Basic research on iron recovery using magnetization method and arsenic removing from copper slag in  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$  atmosphere [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.
- [54] 张晓雪, 罗立群, 王洪阳. 铜渣碳热还原过程中铅锌脱除规律研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(2): 379-386.  
ZHANG Xiaoxue, LUO Liqun, WANG Hongyang. Removal of Pb and Zn from copper slag during carbothermic reduction[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2022, 53(2): 379-386.
- [55] 张林楠, 张力, 王明玉, 等. 高铁  $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$  三元体系氧化过程相变热力学分析[J]. 物理化学学报, 2008(9):1540-1546.  
ZHANG Linnan, ZHANG Li, WANG Mingyu, et al. Thermodynamics of phase transformations in oxidation process of  $\text{CaO-FeO-SiO}_2$  system with high iron content[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, (9):1540-1546.
- [56] 张林楠, 张力, 王明玉, 等. 高铁  $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$  体系的氧化机理[J]. 材料研究学报, 2006(1):79-82.  
ZHANG Linnan, ZHANG Li, WANG Mingyu, et al. The oxidation mechanism of high-speed iron  $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$  system [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2006(1):79-82.
- [57] 杨涛, 胡建杭, 王华, 等. 铜电炉冶炼贫化渣焙烧富集  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [J]. 过程工程学报, 2011(4):613-619.  
YANG Tao, HU Jianhang, WANG Hua, et al. Concentration of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in roasted slag from copper impoverishment smelting[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011(4):613-619.
- [58] QIN H, GUO X Y, TIAN Q H, et al. Pyrite enhanced chlorination roasting and its efficacy in gold and silver recovery from gold tailing [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 250:117168.
- [59] LI H, MA A, SRINIVASAKANNAN C, et al. Investigation on the recovery of gold and silver from cyanide tailings using chlorination roasting process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 763:241-249.
- [60] 李磊, 王飞, 蔚俊强, 等. 铜渣氯化焙烧脱铜机理和动力学研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2016, 53(4):875-882.  
LI Lei, WANG Fei, YU Junqiang, et al. Mechanism and kinetics study of the copper removal from copper slags [J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 2016, 53(4): 875-882.
- [61] GUO X Y, ZHANG B K, WANG Q M, et al. Recovery of zinc and lead from copper smelting slags by chlorination roasting[J]. JOM, 2021, 73(6):1861-1870.
- [62] 王亲猛, 李中臣, 郭学益, 等. 一种铜冶炼渣氯化焙烧分离回收有价金属的方法:CN202011580185. X[P]. 2022-01-11.  
WANG Qinmeng, LI Zhongchen, GUO Xueyi, et al. A method for separating and recovering valuable metals from copper smelting slag by chlorination roasting:CN202011580185. X[P]. 2022-01-11.
- [63] 王洪阳, 包焕均, 张文韬, 等. 铁橄榄石的氧化分解及碱浸溶硅[J]. 金属矿山, 2020(10):167-173.  
WANG Hongyang, BAO Huanjun, ZHANG Wentao, et al. Oxidation roasting of fayalite together with alkali leaching of silica [J]. Metal Mine, 2020(10): 167-173.
- [64] 王洪阳, 张晓雪, 张文韬, 等. 铜渣碳热还原过程中二氧化硅固溶体的形成机理[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(6): 1591-1600.  
WANG Hongyang, ZHANG Xiaoxue, ZHANG Wentao, et al. Formation mechanism of silica solid solution during carbothermal reduction of copper slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(6): 1591-1600.
- [65] WANG H Y, SONG S X. Separation of silicon and iron in copper slag by carbothermic reduction-alkaline leaching process [J].

Journal of Central South University, 2020, 27(8): 2249–2258.

- [66] 李中臣, 王亲猛, 田庆华, 等. 铜熔炼渣制备铁精矿研究 [J]. 有色金属科学与工程, 2022, 13(4): 1–9.
- LI Zhongchen, WANG Qinmeng, TIAN Qinghua, et al. Study

on the preparation of iron concentrate from copper smelting slag [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2022, 13(4): 1–9.

## Research status of comprehensive recovery and utilization of iron resources in copper slag

WANG Ke<sup>1,2,3</sup>, LIU Hongzhao<sup>1,2,3</sup>, WANG Wei<sup>1,2,3</sup>, LIU Lin<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Yongkang<sup>1,2,3</sup>, WANG Hongliang<sup>1,2,3</sup>

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;

2. Key Laboratory for Polymetallic Ores Evaluation and Utilization, Ministry of Natural Resources, Zhengzhou 450006, China;

3. Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resource in Henan Province, Zhengzhou 450006, China)

**Abstract:** The production and stockpiles of copper slag in China continue to increase, posing significant challenges for large-scale treatment. Copper slag contains valuable elements including copper, iron, lead, and zinc. Most enterprises employ a slow cooling-grinding and flotation process to recover copper, while iron (with content exceeding 40%) and other resources in the resulting tailings remain largely abandoned. Numerous scholars have investigated the resource utilization of copper slag, with existing methods primarily encompassing beneficiation enrichment, hydrometallurgical leaching, pyrometallurgical treatment, direct utilization processes, and combined processes. Iron in copper slag primarily exists in the form of fayalite and magnetite. The magnetic concentrate obtained through magnetic separation often contains elevated levels of lead and zinc, making it unsuitable for direct application in blast furnace production. Although direct resource utilization represents an effective approach for large-scale copper slag utilization, the fluctuating composition of copper slag complicates this strategy. Controversies persist regarding the environmental release of arsenic and other hazardous elements during applications such as building materials, cement production, and mine backfill applications. The critical challenge for iron recovery lies in decomposing the fayalite. Methods such as alkali leaching-acid decomposition and reduction/oxidation treatments can effectively decompose and transform the fayalite phase, enabling subsequent iron recovery through smelting or magnetic separation processes. Nevertheless, treatment processes must account for the impacts of harmful elements like arsenic on both iron extraction efficiency and product quality. The integration of multiple processes emerges as an effective strategy to achieve comprehensive recovery of valuable components in copper slag while enabling tailings recycling. The combination of multiple processes serves as an effective approach for achieving comprehensive recovery of valuable components from copper slag and realizing resource utilization of tailings. Subsequent efforts should persistently strengthen research on theoretical frameworks for efficient copper slag recovery technologies, equipment research, and strategic development pathways. It is imperative to actively broaden application channels for comprehensive copper slag utilization, expand the scale of integrated utilization, and enhance the utilization efficiency of mineral resources.

**Key words:** copper slag; tailings after copper selection; iron recovery; treatment process; tailings resource utilization