

Applied Basic Research On The Effective Recovery
Of Valuable Metals From Copper Slags

铜渣中有价金属 回收的应用基础研究

■王 华 李 磊◎著■



科学出版社

铜渣中有价金属回收的应用基础研究

Applied Basic Research On The Effective Recovery
Of Valuable Metals From Copper Slags

王 华 李 磊 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

铜渣储量较大,且其中含有铜、铁资源,将其进行资源再生利用提取其中有价金属对缓解铜渣长时间堆存所带来的环境压力和提高二次资源利用率有较为积极的作用。本书以铜渣中铁资源的回收为研究主线,以实验探究为主要手段,结合反应热力学分析、动力学分析及机理分析对采用氧化氯化-熔融还原两步法实现铜渣中铁资源和铜资源的有效回收做了一些应用基础性的研究。内容包括铜渣的直接熔融还原、熔融氧化法脱除铜渣中硫、氧化氯化焙烧法脱除冷态铜渣中铜和硫及熔融氧化氯化法脱除热态铜渣中铜和硫四个方面。

图书在版编目(CIP)数据

铜渣中有价金属回收的应用基础研究 = Applied Basic Research On The Effective Recovery Of Valuable Metals From Copper Slags/王华,李磊著.

—北京:科学出版社,2013

ISBN 978-7-03-036025-0

I. ①铜… II. ①王…②李… III. ①铜渣-有价金属-废物综合利用-研究 IV. ①X758

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 270967 号

责任编辑:张 析 丛洪杰 / 责任校对:张怡君

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:东方人华

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

装 订 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 1 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2013 年 1 月第一次印刷 印张:8 1/2

字数:202 000

定价:60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

冶金工业是我国国民经济的重要基础产业,是实现工业化的支撑产业,但自有矿石的严重短缺和高度的对外依存度严重束缚了我国冶金工业的发展。实现我国冶金工业乃至整个工业长期健康的可持续发展,必须加大对二次资源如冶金渣、金属废弃物等的开发利用力度,以减弱我国矿石资源的对外依存度,从而在国际冶金工业竞争中掌握主动权。

铜渣储量较大,且其中含有一定铜、铁资源,将其进行资源再生利用对缓解铜渣长时间堆存所带来的环境压力和提高二次资源利用率有较为积极的作用。但目前铜渣综合利用各研究方向都存在一些不可克服的缺点,如利用火法贫化技术对渣中铜进行回收,其主要是通过改善渣中铈的沉降条件来实现的,贫化力度较小;利用高温焙烧(硫酸化或氯化焙烧)-湿法浸出或直接湿法氧压浸出工艺回收渣中铜、钴、镍等有色金属,虽其回收率相对较高,但浸出液中 Fe^{2+} 污染成为一个不可避免和难以解决的问题,为后续电积工艺的处理带来困难;采用高温氧化-常温破碎磁选工艺对渣中铁资源进行回收,由于高温氧化反应后期磁铁矿相大量析出,渣黏度及熔点升高,阻碍了反应继续进行和磁铁矿相聚集长大,导致铁收率较低;采用阶段磨矿阶段选别工艺回收铜渣中铁,由于渣含铁物相中磁性氧化铁含量较少,仅 20%~30%,主要含铁物相铁硅酸盐在磁选过程中进入尾矿,渣中铁回收率较低(回收率不足 60%)。

本书以铜渣中铁资源的回收为研究主线,采用实验探究,并结合反应热力学分析、动力学分析及机理分析对如何实现铜渣中铁资源和铜资源的有效回收做了一些应用基础性研究。研究内容主要涉及铜渣的直接熔融还原、熔融氧化法脱除铜渣中硫、氧化氯化焙烧法脱除冷态铜渣中铜和硫及熔融氧化氯化法脱除热态铜渣中铜和硫四个方面。

本书是本课题组近几年主持的国家自然科学基金项目“熔融铜渣定向催化气化城市生活垃圾制合成气的研究”(No. 50906035)和“铜渣氯化-熔融还原法回收铜、铁的应用基础研究”(No. 51204082)的研究成果之一。在编写过程中,本课题组得到了昆明理工大学冶金节能减排教育部工程研究中心全

体同仁的支持和帮助,对他们的辛劳在此表示诚挚的谢意! 在本书出版之际,向为本书和相关项目给予支持及帮助的人们致以由衷的感谢!

由于作者水平有限,书中难免有不妥之处,敬请读者批评指正!

著 者

2012年9月于春城

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 铜渣的赋存状态及含量	3
1.2.1 铜渣的结构特征	3
1.2.2 炉渣基本化学组成及性质	4
1.3 国内外铜渣综合利用研究动态	5
1.3.1 渣中铜的回收	5
1.3.2 铜渣作建筑材料	14
1.3.3 铜渣中铁的回收	17
1.4 氧化氯化-熔融还原两步法处理铜渣新技术	19
1.4.1 铜渣直接熔融还原研究	20
1.4.2 熔融氧化法脱除铜渣含硫研究	20
1.4.3 氧化氯化焙烧法脱除冷态铜渣中铜和硫研究	20
1.4.4 熔融氧化氯化法脱除热态铜渣中铜、硫研究	21
1.5 氧化氯化-熔融还原两步法回收铜渣中铜、铁研究的意义	21
第 2 章 实验试剂与设备	22
2.1 引言	22
2.2 化学试剂及实验原料	22
2.3 实验设备	25
2.4 表征方法	26
第 3 章 铜渣的直接熔融还原	27
3.1 引言	27
3.2 铜渣还原热力学分析	27
3.2.1 非熔融状态时的铜渣还原	28
3.2.2 熔融状态时的铜渣还原	29
3.3 实验装置及方法	33
3.4 铜渣直接熔融还原过程特征研究	34

3.4.1	碱度对铜渣直接熔融还原过程的影响	34
3.4.2	保温温度对铜渣直接熔融还原过程的影响	42
3.4.3	保温时间对铜渣直接熔融还原过程的影响	47
3.4.4	CaF ₂ 添加量对铜渣直接熔融还原过程的影响	51
3.5	小结	53
3.6	存在问题	54
第4章	熔融氧化法脱除铜渣中硫	55
4.1	引言	55
4.2	实验装置及方法	55
4.2.1	实验装置	55
4.2.2	实验方法	56
4.3	熔融铜渣氧化脱硫过程研究	56
4.3.1	保温温度对熔渣氧化脱硫过程的影响	56
4.3.2	保温时间对熔渣氧化脱硫过程的影响	60
4.3.3	添加剂对渣脱硫效果的影响	62
4.4	小结	66
4.5	存在问题	67
第5章	氧化氯化焙烧法脱除冷态铜渣中铜和硫	68
5.1	引言	68
5.2	氯化焙烧研究现状	69
5.2.1	Cl ₂ 氯化研究现状	69
5.2.2	固体氯化剂氯化研究现状	71
5.3	铜渣氯化焙烧热力学分析	73
5.4	实验装置及方法	76
5.4.1	实验装置	76
5.4.2	实验方法	77
5.5	CaCl ₂ 氯化焙烧铜渣含铜物相机理分析	77
5.6	铜渣氧化氯化焙烧过程研究	78
5.6.1	CaCl ₂ 添加量对铜渣氯化焙烧效果的影响	78
5.6.2	保温温度与保温时间对铜渣氯化焙烧效果的影响	84
5.6.3	氧气流量对铜渣氯化焙烧效果的影响	87
5.6.4	固体氯化剂种类对铜渣氯化焙烧效果的影响	91
5.7	氯化烟气组分分析	95

5.8 结论	96
第6章 熔融氧化氯化法脱除热态铜渣中铜和硫	98
6.1 引言	98
6.2 实验装置及方法	98
6.2.1 实验装置	98
6.2.2 实验方法	98
6.3 数据处理方法	99
6.4 铜熔融渣氧化氯化过程研究	100
6.4.1 保温温度对铜渣熔融氧化氯化效果的影响	100
6.4.2 保温时间对铜渣熔融氧化氯化效果的影响	106
6.4.3 氧气流量对铜渣熔融氧化氯化效果的影响	108
6.4.4 CaCl_2 添加量对铜渣熔融氧化氯化效果的影响	110
6.5 结论	113
第7章 总结与展望	114
7.1 总结	114
7.1.1 铜渣的直接熔融还原	114
7.1.2 熔融氧化法脱除铜渣中硫	115
7.1.3 氧化氯化焙烧法脱除冷态铜渣中铜和硫	115
7.1.4 熔融氧化氯化法脱除热态铜渣中铜和硫	116
7.2 研究展望	117
参考文献	119

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

当前的中国工业正处于由建设型重工业化阶段向高加工度化阶段逐步推进的时期,基本上完成了以原材料工业为中心的初步重工业化建设,但是行业内部发展水平相对不平衡,一些工业的发展仍严重依赖于原材料特别是金属材料的供应。冶金工业是我国国民经济的重要基础产业,是实现工业化的支撑产业,是技术、资金、资源、能源密集型产业,且其发展需要综合平衡各种外部条件。

我国钢铁工业在世界钢铁产业中占有举足轻重的地位,十多年来钢铁生产总量在全球各国钢铁产业中一直占据首位。但我国铁矿石资源进口依存度常年维持在 60%以上,其中 2009 年达 69%,2010 年为 63%。但对铁矿石却没有定价权,自 2004 年以来国际铁矿石价格增长迅速,直接导致炼铁成本剧增,钢铁产业利润空间减小,严重影响了中国钢铁产业的发展。与之类似,中国有色冶金工业的发展也面临同样问题。铜、铅、锌等有色金属产量居世界前列,但同时我国又是世界上最大的有色金属矿石进口国,自有矿石的严重短缺和高度的对外依存度严重束缚了我国有色金属冶金工业的发展。应对以上问题,实现我国冶金工业乃至整个工业长期健康的可持续发展必须做好两个层面的工作:第一,加强境内外矿产资源的勘探力度,加大对二次资源(如冶金渣、金属废弃物等)的开发利用,减轻我国矿石资源的对外依存度,从而在国际冶金工业竞争中掌握主动;第二,加大对冶金新产品的开发力度,提高自主创新能力,从冶金大国转变为冶金强国。

我国的铜矿资源从矿床规模,铜品位,矿床物质组成和开采条件来看具有以下特点^[1]:

(1) 矿床规模小,我国大型铜矿床仅占 2.7%,中型矿床占 8.9%,而铜金属储量小于 10 万 t 的小型矿床则占 88.4%;

(2) 共伴生矿多,品位低。我国共伴生铜矿所占比例 72.9%,单一矿仅占 27%,铜矿储量的平均品位仅为 0.87%;

(3) 适合采用浸出-萃取-电积工艺的斑岩型铜矿少,降低生产成本的空间受到限制。

因此我国铜矿资源具有共伴生矿多、品位低的特点,在数量巨大的铜渣体系中,存在着大量可以回收利用的二次资源。另外,中国 2007 年精铜产量为 350 万 t,仅次于智利,居世界第二;2008 年中国铜产量升至 368 万 t,2009 年、2010 年精铜产量则分别达 425.19 万 t、462 万 t。有关文献表明生产 1t 铜约产生 2.2t 的铜渣^[2],不难计算出近 4 年我国铜渣产量共约 3531.418 万 t,且大都做堆存处理。铜渣的大量堆积,一方面占用大量土地,且一部分填埋方式原始,不符合现行的渣场弃渣的堆存条件及建设要求,具有崩塌、滑坡等潜在危险;另一方面铜渣中含有多种重金属离子及其他有害元素,如 Cu、Ag、Cd、Pb 和 As 等,其在环境中大量堆积,将对堆放环境(如土壤及水体)产生较大危害。因此,加强铜渣的资源无害化处理意义重大且势在必行。

铜渣是炉料和燃料中各种氧化物互相熔融而成的共熔体,主要氧化物是 SiO_2 和 FeO ,其次是 CaO 、 Al_2O_3 和 MgO 等,另外,渣中 Cu、Co、Ni、Fe^[2-4] 等有价金属含量丰富,具备较高回收价值。表 1.1 为各炼铜方法熔炼炉渣基本组分。由表 1.1^[5] 知,不同铜冶炼方法中渣中铜含量维持在 0.42%~4.6%,接近或高于有冶炼利用价值的原铜矿品位,回收价值较高。另外,渣中铁含量分

表 1.1 不同炼铜方法的熔炼炉渣的基本组分

冶炼方法	渣组成/%							
	Cu	Fe	Fe_3O_4	SiO_2	S	Al_2O_3	CaO	MgO
密闭鼓风炉法熔炼	0.42	29.0	—	38	—	7.5	11	0.74
奥托昆普闪速熔炼法	1.5	44.4	11.8	26.6	1.6	—	—	—
奥托昆普闪速熔炼法 (电炉贫化后)	0.78	44.06	—	29.7	1.4	7.8	0.6	—
因科闪速熔炼法	0.9	44.0	10.8	33	1.1	4.72	1.73	1.61
诺兰达熔炼法	2.6	40	15	25.1	1.7	5.0	1.5	1.5
瓦纽科夫熔炼法	0.5	40	5	34	—	4.2	2.6	1.4
白银熔炼法	0.45	35	3.15	35	0.7	3.3	8	1.4
特尼恩特转炉熔炼法	4.6	43	20	26.5	0.8	—	—	—
奥斯麦特熔炼法	0.65	34	7.5	31	2.8	7.5	5.0	—
三菱熔炼法	0.6	38.2	—	32.2	0.6	2.9	5.9	—

注:表中数据表示质量分数。

布在 35% 左右,远大于冶炼铁矿 29.1% (质量分数) 的平均品位,若能实现其有效回收对缓解中国钢铁工业持续发展所面临的日益严重的铁矿石资源压力有较为重要的意义。

1.2 铜渣的赋存状态及含量

1.2.1 铜渣的结构特征

铜渣的成渣过程可描述如下:冶炼炉(如艾萨炉、闪速炉及转炉等)内高温环境下未被还原的 Ca、Mg、Al 等氧化物,经初渣、中间渣到成分稳定的终渣以高温熔融状态从出渣口排出,并在外界冷水作用下快速冷却而形成的水淬渣,其表面疏松多孔,质地轻脆。

铜矿石进行火法冶炼前,其基本物相组成为 Fe-Cu-S-O,其中 SiO₂ 含量较少。高温冶炼时,其在外加 Si 作用下,开始发生大规模的硅酸盐化反应:



研究表明,冶炼完成后铜渣主要物相组成为 2FeO · SiO₂、Fe₃O₄ 和 Ca(Fe,Mg)(SiO₃)₂^[6],另渣中含铜物相主要为 Cu₂S、金属 Cu 和 Cu₂O^[7-9]。定量确定铜渣中各物相含量,此前研究者对铜渣进行扫描电镜能谱分析,如表 1.2、表 1.3 所示。

表 1.2 诺兰达炉渣主要矿物组成及含量(质量分数,%)^[10]

矿物	铜铈	磁铁矿	金属铜	赤铁矿	金属铁	铁橄榄石	硅酸盐	长石
含量	5.2	26.8	0.9	2.5	0.5	47.3	11.7	2.5

表 1.3 闪速炉渣主要矿物组成及含量(质量分数,%)^[11]

矿物	铜铈	磁铁矿	金属铜	赤铁矿	金属铁	铁橄榄石	硅酸盐	长石
含量	4.1	5.5	0.16	0.5	0.5	78.8	6.9	6.5

由以上两表知,不同的铜冶炼方法所得到铜渣基本物相组成不同。诺兰达炼铜法属强氧化熔炼工艺,其渣含铜较闪速炉偏高。其中赤铁矿含量 2.5%(Fe₂O₃)高于闪速炉 0.5%,其原因可能是诺兰达炉冶炼周期内渣在炉内停留时间长于闪速炉法,进而导致以下反应的发生:



但总体上,渣中含铜物相主要为铜硫和金属铜,含铁物相主要为铁橄榄石和磁铁矿。

1.2.2 炉渣基本化学组成及性质

由表 1.1 及以上分析知,铜渣主要由各种形式的氧化物组成,熔渣的化学性质取决于其中各氧化物的综合作用。冶金中,按照各氧化物对 O^{2-} 的行为^[10],将其分为三类:可离解生成 O^{2-} 为碱性氧化物,如 CaO 、 BaO 、 MgO 等:



可结合 O^{2-} 转变为络合阴离子的为酸性氧化物,如 SiO_2 、 P_2O_5 等:



酸性环境中电离出 O^{2-} 碱性环境中结合 O^{2-} 的氧化物为两性氧化物,如 Al_2O_3 等:



研究中,常采用炉渣中主要碱性氧化物的质量分数与主要酸性氧化物质量分数之比来定义炉渣的碱度。组成铜渣的氧化物可分为 3 类:

(1) 酸性氧化物: SiO_2 、 P_2O_5 、 Fe_2O_3 等;

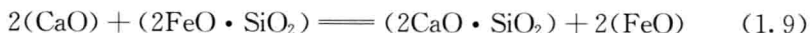
(2) 碱性氧化物: CaO 、 MgO 、 FeO 等;

(3) 两性氧化物: Al_2O_3 、 Cr_2O_3 等。

根据以上氧化物中阳离子静电势的大小,可将氧化物碱性强弱排序如下^[12]:



熔炼过程中,碱性较强的氧化物可将弱碱性氧化物从其复合氧化物中置换出来,如:



冶金中,为了整体表现熔渣中各氧化物相互作用的效果,特提出碱度一词。所谓碱度是指熔渣中碱性氧化物与酸性氧化物的浓度比值,用符号 R 表示。不同的炉渣其碱度可以有不同的表示方法,铜渣为 FeO - SiO_2 - CaO 渣系^[13,14],其碱度可以表示为^[15]

$$R = \frac{\omega(CaO)\% + 1.4\omega(MgO)\%}{\omega(SiO_2)\%} \quad (1.10)$$

火法冶金过程中,炉渣碱度直接反映渣中碱性氧化物和酸性氧化物的相对含量情况,其直接影响熔池黏度、表面张力、导电性等熔渣的基本物理化学

性质,进而很大程度上决定了生产过程中的冶炼效果。例如,当渣含 MgO 低于 10% 时,其对渣性质无太大影响;含量超过 14% 时,炉渣的熔点迅速上升,黏度增大。此组分下,由于形成难熔的 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (熔点 1890°C),恶化了炉渣性质,造成炉渣中铜的夹带损失增大。渣中 MgO 含量高于 22% 时,熔渣电导率增大,反而有利于电炉沉降过程中渣钨两相的有效分离。渣含 CaO 为 3%~8% 时,对炉渣性质不发生重大影响,当 CaO 含量增大到 18% 左右时,炉渣的电导率增大 1~2 倍,渣的密度和黏度降低,熔点升高,且硫化物在渣中的溶解度降低,有利于降低渣中铜钨的含量。渣含 Al_2O_3 为 5%~8% 时,如同 CaO 一样,少量的 Al_2O_3 对炉渣性质影响不大,但随 Al_2O_3 的继续增加,炉渣黏度和金属损失都增大,不利于冶炼过程的进行^[16]。

从以上分析不难看出,熔渣对冶炼过程的影响主要是通过渣中各氧化物的直接或间接作用实现的。

1.3 国内外铜渣综合利用研究动态

炼铜工业的持续发展,使其对铜矿的消耗日趋增加,受世界铜矿储量限制,优质铜矿将被开采殆尽,铜矿的开采品位已降至 0.2% 左右,但铜渣中铜品位却在 0.5% 以上,实现其中铜的有效回收无疑意义重大。另外,产出高品位钨的强氧化熔炼工艺,也必然使炉渣贫化不可或缺。同时,结合之前所述,铜渣中含铁约 40%,其回收价值也相当巨大,且意义非凡,实现其有效回收可较大程度上缓解我国钢铁工业持续发展所面临的瓶颈问题。另外,铜渣为 $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$ 渣系,且其中含有一定量的 Al_2O_3 ,以上四组分在铜渣中的主要物相存在形式为 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$,结合硅酸盐水泥熟料的基本物相组成^[17],不难推断铜渣可作为生产水泥等建筑原料的有效材料^[18,19]。

1.3.1 渣中铜的回收

冶炼过程中,铜主要是以机械夹带和溶解两种方式损失于炉渣中的。不同的冶炼流程,两种方式的铜损失比例是不相同的。据统计,一般渣中有 25%~75% 的铜是以铜钨或铜的硫化物形式夹带于渣中而损失的,其基本来自转炉渣返回熔炼炉时其表面漂浮的大量铜硫化物微滴、熔炼过程中未沉积到铜钨层并在表面张力作用下分散于熔渣中的细小的硫化物微滴、由于溶解度下降而造成的从渣中析出的非常细的铜或铜硫化物、 SO_2 气泡上浮所带来

的铜铈损失四种方式。铜在渣中的溶解损失主要分为铜氧化物的溶解和铜硫化物的溶解两部分, Sehnalek 等认为以上两种方式可分别用以下两式表示^[5]:



影响渣含铜的因素较多,技术层面上讲主要有炉渣渣型、体系氧势和熔体温度等。

(1) 渣型对渣含铜的影响。渣型(炉渣组成)决定了炉渣性质,从而很大程度上决定了铜在渣中的损失程度。铜渣的基本渣系为 $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$,三者含量的取值空间都从不同程度上决定了渣中铜的损失。例如, CaO 含量为 11% 时, SiO_2 含量增高,渣中铜硫化物的溶解度降低,且可降低渣中 Fe_3O_4 含量使其渣系黏度降低,有利于渣铈分离,从而降低渣含铜。有关研究表明,渣中 SiO_2 含量为 42%~45% 时,渣中铜损失处于最小值,其原因主要是 SiO_2 含量升高,大大增加了渣-铈之间的界面张力从而改善了铈微滴的聚合条件,使渣中铜的夹带损失大大降低。但渣中 FeO 含量由 26% 升至 52% 时,铜渣对铜硫化物的溶解度增大,且渣铈结构趋于相似导致微细铈微滴难以聚合,从而导致渣含铈及铜损失增加。另外,随着渣中 CaO 及 Al_2O_3 含量增加, Cu_2S 、 Cu 等在渣中的溶解度下降,有利于降低渣含铜^[5]。

(2) 熔池氧势对渣含铜的影响。受铈品位不同熔池氧势对渣含铜的影响可分为两个层面。对低品位铈而言,其中铁含量相对较高,铜进入渣中的量达一定值,一般为 0.4%~0.89%,渣含铈便与铈中含氧量无关。其主要原因是:对于低品位铈而言其铁含量相对偏高,氧势升高铁氧化入渣量增大,但铜却很少氧化,铜的溶解损失减少。与之相反,高品位铈中铁离子相对偏少,体系氧势升高,铈中铜氧化溶解损失增加。另外,氧化过程中生成 Fe_3O_4 ,造成熔渣黏度增大使渣铈分离困难^[20],最终导致渣含铜急剧升高。

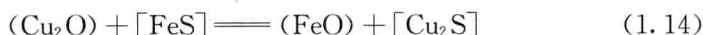
熔池温度对渣含铜的影响主要是通过其对渣铈分离的动力学条件的改善或恶化而实现的。

炉渣贫化方法的选择原则上取决于渣中铜的损失形态以及所要求的最终弃渣含铜水平。目前对铜渣中铜的回收方法主要分为火法贫化、湿法提取和缓冷选矿三种。

1. 渣中铜的火法贫化回收

火法贫化的核心思想在于降低渣中 Fe_3O_4 的含量,通过降低其含量,降低

渣的黏度、表面张力、密度等,从而改善硫滴在渣中的沉降条件,降低渣含铜。因此炉渣的熔炼贫化就是降低氧势、提高硫势、还原 Fe_3O_4 的过程。其中涉及的反应可能有



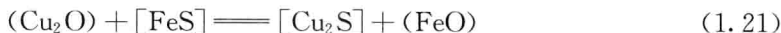
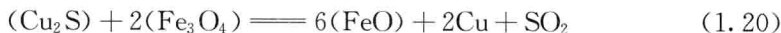
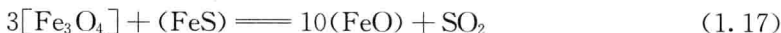
冶炼过程中,若仅采用以上方法实现渣中铜的贫化回收,将会进一步降低熔池中铜品位,使后续处理工艺复杂。因此,为了保持贫化过程中的熔池铜品位,一般是使用碳质还原剂进行渣中 Fe_3O_4 的还原:



由式(1.13)、式(1.14)和式(1.15)知,降低生成物中 (FeO) 的活度有利于促进渣中 Fe_3O_4 组分的还原,研究中发现渣中添加一定量 SiO_2 ,可大大加快 Fe_3O_4 的还原速度和提高其还原限度,其原因可能是 SiO_2 加入熔池后与产生的 (FeO) 结合形成 $x\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$,使 (FeO) 活度降低。反应式如下:



张邦琪和史宜峰通过对贫化电炉中艾萨炉渣和转炉渣混合贫化的研究发现^[21],仅依靠 FeS 、 SiO_2 或者固体还原剂碳来降低渣中 Fe_3O_4 含量是不够的,其原因是 FeS 或固体还原剂对渣中 Fe_3O_4 的还原属固-固反应,动力学条件的缺陷导致渣中 Fe_3O_4 还原率较低,还原剂切换为气体,反应动力学条件大幅度改善,铜渣贫化效果得到明显提升。孙铭良和黄克雄也在研究中发现^[20],炉渣贫化过程中通入还原气体有利于降低渣含铜。且惰性气体的喷吹搅拌作用,也可使渣中铜品位得到一定程度的降低,其原理是通过惰性气体搅拌,渣中细小铜颗粒接触机会增多,有利于其聚合长大并沉积至铜硫相。另真空环境下,铜渣的贫化程度可得到大幅度提升,其原因是真空环境不但促进了以下反应的发生:

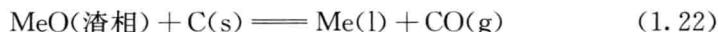


使 $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ 还原为 (FeO) ,降低熔渣黏度促进铜硫沉淀。同时其可大幅度促进反应所生成 SO_2 气泡的上浮,且其在上浮过程中可对熔渣形成强烈搅拌,从而促进细小铜硫颗粒的聚集长大和沉降,降低渣含铜。

以火法贫化基本原理为基础,近些年形成的比较成熟的铜渣火法贫化方

法有反射炉贫化法、电炉贫化法、真空贫化法。但上述方法都各自存在缺点。对反射炉贫化法而言,虽其炉膛大、处理量高且可回收大块回炉料,但转炉返渣量体积增大时,其中 Fe_3O_4 含量也逐渐增大,不利于降低渣含铜,且 Fe_3O_4 的持续堆积,形成炉结进而不利于炉膛寿命的延长;电炉贫化法虽不会在渣贫化过程中出现 Fe_3O_4 持续堆积现象,并可真正实现渣中多金属(如 Co、Zn 等)综合回收^[22],但电耗及碳质电极材料消耗较大,不利于工业上大规模推广应用;如上所述,真空贫化法具有可迅速降低渣中 Fe_3O_4 含量、促进形成的 SO_2 气泡上浮从而促进铜钨微滴的聚集长大等优点^[23],但由于成本较高、操作复杂,其在工业上并没有得到推广应用。

不同于以上贫化方法,很多研究者提出将渣中含铜物相直接还原为金属铜的方法来实现其回收^[24,25],过程中并可同步实现渣中其他有价金属的综合回收,所涉及的反应可表示如下^[26]:



利用此工艺对渣中铜进行回收,其过程总体上可分为两个步骤:第一,渣中铜的选择性还原,保证铜最大限度还原回收的前提下减少渣中铁的还原析出;第二,还原所得金属相从渣中的聚合析出长大,过程中需控制铜在熔渣中的溶解能力以确保其析出量。Kim 和 Sohn^[27]研究发现,环境中氧气分压为 $10^{-12} \sim 10^{-6} \text{ Pa}$,熔渣中添加一定量 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 ,铜在其中的溶解度逐步降低,且渣中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子比即渣中 Fe_3O_4 相对含量也可得到明显的降低,两者均有利于渣中铜的还原析出。为了控制处理过程中渣中铁的还原,Banda 等进行了 TiO_2 、 CaF_2 、 CaO 三种添加剂对渣中 Co、Cu、Fe 三种金属的还原特性影响的研究^[26]。研究发现,渣的平衡氧分压和还原剂的添加量对渣中金属的还原程度起决定作用,且任何添加剂对其还原程度的提高作用都不明显。然而,以上三种添加剂的加入却对渣中金属的选择性还原作用较为明显,相对于 CaO 和 CaF_2 , TiO_2 对 Co 的选择性还原效果更为明显,且可有效控制过程中 Fe 的还原。其原因主要是 TiO_2 加入熔池后可取代渣中硅酸盐的 SiO_2 组分:



所形成的 $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ 比 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 更稳定,使渣中 (FeO) 活度得到明显降低,从而较好地控制了 Fe 的还原, TiO_2 添加量从 8% 增至 12% 时,渣中铁的还原率从 70% 可降至 30% 左右。反应中添加一定量 CaO ,其对渣中金属的选

择性还原相对较弱,其可同步促进渣中 Cu、Fe 等金属的还原:



CaO 相对 FeO 和 $\text{CuO}_{0.5}$ 对 SiO_2 的结合能力更强,其加入熔池后两者从原来络合物中被释放出来,活度得到明显提升,还原率相应增加。

Maweja 等在研究中发现^[28],铜渣直接熔融还原过程中 C/Fe 比、保温温度、混料方式等因素对渣中铁的还原有较为重要的影响,熔融状态下加入还原剂相对起始反应时加入对限制铁的还原更为有效,其原因是渣中铁的还原在渣达熔融状态之前便可发生。通过此方式进行渣中铜的回收,虽回收率高达 50% 左右,但还原所得金属中铁含量也达 30% 左右,导致回收产品不可直接利用。

2. 渣中铜的湿法提取

铜渣采用湿法处理进行其中有价金属的提取,可较好地克服铜渣火法贫化工艺存在高能耗、废气污染等缺点,且处理范围较广,对较低品位的铜渣也有较好的处理效果。铜渣中有价金属的湿法提取按照浸出介质可分为两类:硫酸化浸出和氯化浸出。

1) 硫酸化浸出

铜渣硫酸化浸出一般分为三个步骤,硫酸化焙烧、硫酸盐分解和硫酸浸出。

硫酸化焙烧^[29]

