

铜渣碳热还原改性对 Cu、S 在铁中溶解行为影响

魏志芳¹, 赵凯¹, 张巧荣¹, 师学峰¹, 纪海健², 宫晓然³, 邢宏伟¹

(1. 华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063000; 2. 泰钢集团, 山东 莱芜 271100; 3. 承德应用技术职业学院, 河北 承德 067000)

摘要: 水淬铜渣中的铁以硅酸盐的形式赋存, 为实现 Fe、Si 及其他有价元素的分离, 提出采用含碳球团法对水淬铜渣进行碳热还原改性。通过研究还原温度、配碳量、还原时间对铜渣的物相转变、铁硅分离、铜硫在铁中溶解行为的影响, 优化得出较佳工艺参数。结果表明: 随着温度升高, 铜渣中的铁橄榄石逐渐被还原, 还原物相为金属 Fe 和 SiO₂; 同时铁橄榄石还原分解产生的 Fe 会不断迁移聚集成较大晶粒并与 Si 逐渐分离。但配碳量过高、反应时间过长均不利于金属铁晶粒长大; 在还原改性过程中 Cu、S 元素会部分溶解进入金属 Fe 中, 其中 Cu 与 Fe 可以无限互溶, S 在 Fe 中溶解度几乎为 0; 较佳工艺参数为反应温度 1200℃, 碳氧比 1.4, 反应时间 30 min。

关键词: 铜渣; 物相; 铁; 硅; 铜; 硫

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.02.009

分类号: TD989;TF09 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 02-0044-05

我国每年炼铜产出的铜渣中富含铁、铜等有价金属元素, 其中铁含量基本稳定在 40%。铜渣中的铁成分以铁橄榄石和磁铁矿等矿物形态存在^[1-3], 同时铜等其他元素也嵌布其中, 具有较高的综合利用价值^[4-6]。因此在开发利用铜渣中的铁、铜成为一种回收利用的有价金属方面做了大量的研究^[7-10], 但由于铜渣中铁橄榄石相和其他物相互相嵌布无法通过选矿法^[11-13]实现有价元素的有效分离, 从而导致铁、铜无法有效回收, 为此提出了采用非高炉炼铁工艺中的含碳球团-转底炉法^[14-15]对水淬铜渣先行预还原改性处理, 其关键一步是通过直接还原过程实现铁橄榄石中的铁和硅及其他有害元素分离^[16], 从而提高铜渣中可利用元素回收率, 提高综合利用过程的附加值。

本文综合采用 XRD、矿相分析、化学分析等手段对水淬铜渣碳热还原过程中铁橄榄石的相转变、铁与硅解离情况、Cu、S 在 Fe 中溶解行为与还原温度、配碳量和还原时间进行了详细研究, 优化得出较佳的工艺参数。

1 实验原料

铜渣为炼铜企业经过水淬方式处理的水淬炉渣, 主要化学组成见表 1。

煤粉为无烟煤粉, 固定碳含量较高, 粘结剂选用膨润土。

表 1 铜渣化学成分 /%

Table 1 Copper slag chemical composition

TFe	MFe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Zn	Cu
36.10	0.23	42.74	38.01	3.92	1.80	3.41	1.62	0.68

收稿日期: 2019-12-29; 改回日期: 2020-02-28

基金项目: 国家重点研发计划资助项目, 全氧冶炼合理炉型设计及高能量密度熔炼工艺研究 (2017YFB0603802)

作者简介: 魏志芳 (1995-), 男, 硕士, 研究方向为炼铁工艺与理论, 冶金资源综合利用。

通讯作者: 赵凯 (1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为炼铁工艺与理论, 冶金资源综合利用。

2 研究方法及设备

基于含碳球团-转底炉工艺，将铜渣与一定比例的煤粉、粘结剂混匀并将其压制成型制备含碳团块，然后进行等温还原实验，结束后取出盖煤粉冷却，最后对其进行化学分析、物相鉴定与矿相结构分析。采用单因素控制变量法，确定实验中工艺参数对铜渣中物相变化、铁硅分离、Cu、S 在 Fe 中溶解行为的影响规律。

实验设备：XL-1 高温电阻炉，X' Pert Pro MPD X 射线分析仪，SU-70 场发射扫描电子显微镜，EDX2000H 能谱分析仪。

3 实验分析

3.1 碳热还原过程物相变化

水淬铜渣的 XRD 分析曲线见图 1，衍射峰呈馒头形状，说明铜渣矿物基本呈非结晶态，结合化学成分分析表明是硅酸盐形成的玻璃体；结晶态矿物主要是少量的铁橄榄石，其他矿物衍射峰不明显。

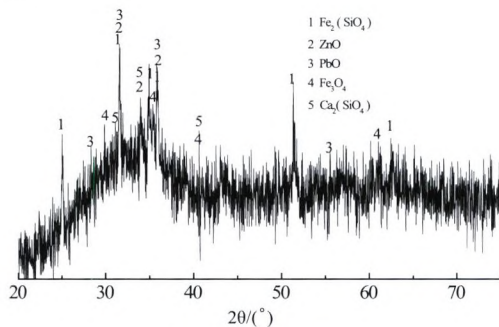
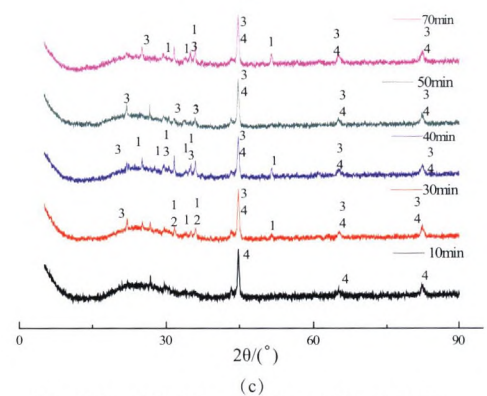
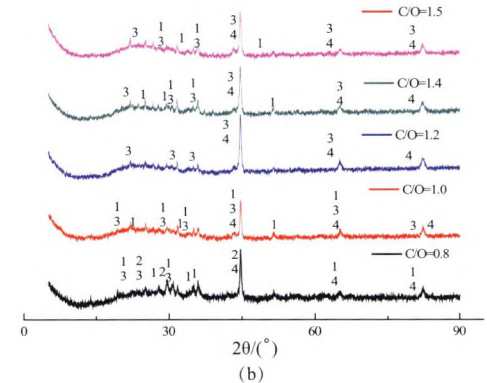
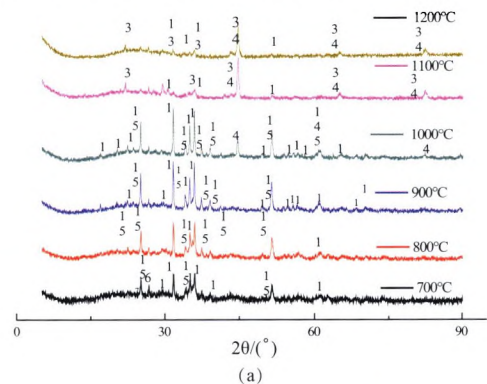


图 1 铜渣衍射

Fig.1 Diffraction pattern of copper slag

还原温度对还原产物物相组成影响见图 2(a)，随着反应温度的提高，还原产物衍射曲线上的馒头峰逐渐消失，表明炉渣发生了非晶态到晶态的转变。温度较低时，炉渣组成主要以 Fe_2SiO_4 、 CuSO_4 为主，随着温度升高，渣中的 Fe_2SiO_4 与煤粉中的固定碳发生反应生成了 SiO_2 、Fe，温度超过 1100°C 以后，还原产物的组成基本不变，主要有 SiO_2 和 Fe；配碳量对还原产物物相组成影响见

图 2(b)，不同配碳量对物相组成变化相对较小，衍射峰最强的物质仍然是 Fe 和 SiO_2 ；还原时间对还原产物物相组成影响见图 2(c)，随着还原时间的延长，逐渐有铁铜元素组成的化合物产生，但衍射峰最强的物相仍是 Fe 和 SiO_2 。当反应温度为 1200°C 、碳氧比为 1.4、反应时间为 30 min 时 SiO_2 和 Fe 的 X 射线衍射强度最强。



1- Fe_2SiO_4 、2- FeSiO_3 、3- SiO_2 、4-Fe、5- CuSO_4 、

图 2 铜渣还原产物衍射

Fig.2 Diffraction pattern of copper slag areduction products

3.2 碳热还原过程铁硅分离及铜硫溶解行为

还原温度是铜渣碳热还原过程的主要工艺参

数之一, 为确定铜渣在不同温度下铁硅的分离及 Cu、S 在 Fe 中的溶解, 对配碳量为 1.4、还原时间为 30 min 时不同温度的还原产物进行微观结构及面扫描分析。

铜渣中 Fe_2SiO_4 发生了还原反应, 还原出来的金属 Fe 发生一定程度迁移聚集, 随着温度升高, 还原出的金属 Fe 逐渐增多, 金属铁晶粒的尺寸逐渐增大, Si 元素则主要聚集在灰色部分并与 O 结合成 SiO_2 构成炉渣基体; 当温度达到 1200℃, 晶粒的尺寸较大且镶嵌在炉渣基体中, 初步实现金属铁的富集并与硅实现了最大程度分离; 由图可知, 亮白色部分主要是 Fe, Cu 和 S 发生了较明显的聚集, 浅灰色部分主要是由 Fe、S、Cu 等元素组成的共溶体。因此最适宜的还原温度为 1200℃。

配碳量是铜渣碳热还原过程的主要工艺参数之一, 为确定铜渣在不同配碳量下铁硅分离及 Cu、S 在 Fe 中的溶解, 对反应温度为 1200℃、还原时间为 30min 时不同配碳量的还原产物进行分析。

当配碳量在 1.2 时, 还原反应不完全, Fe 的聚集情况不好; Cu、S 发生一定程度的聚集。配碳量在 1.4 时, 铁晶粒聚集成较大颗粒, Fe 元素呈大片状镶嵌在炉渣基体中, Si 元素的聚集情况与 Fe 元素相反, 构成炉渣基体; Cu 的聚集与 Fe 相似, 分析认为 Cu 溶解于 Fe 中。当配碳量在 1.5 时, 金属 Fe 聚集情况趋于恶化, 过多配碳使 Cu、S 元素渗入到铁中, 形成其他物质, 对金属铁等元素的回收起到一定阻碍作用。因此最适宜的配碳量应控制在 1.4。

还原时间是铜渣碳热还原过程的主要工艺参数之一, 为确定铜渣在不同还原时间下铁硅分离及 Cu、S 在 Fe 中的溶解, 对反应温度为 1200℃、配碳量为 1.4 时不同还原时间的还原产物进行分析。

随着还原时间的延长, 金属 Fe 逐渐迁移聚集并和 Si 元素分离; Cu、S 发生一定程度的聚集。当还原时间达到 30 min 时, Fe 元素聚集情况较好并与 Si 元素实现了明显的分离; Cu 和 S 的聚集较

明显且与 Fe 聚集相似, 分析认为 Cu 和 S 溶解于 Fe 中。还原时间过长, Fe 的聚集情况较差, 成弥散分布。因此最适宜的还原时间为 30 min。

3.3 碳热还原过程 Cu、S 在 Fe 中的溶解行为

还原温度对铜渣碳热还原过程 Cu、S 在 Fe 中溶解行为造成影响, 不同温度条件下还原形成的金属铁中的溶解元素见表 2。

表 2 温度对金属铁中元素组成的影响
Table2 Effect of temperature on elemental composition in metallic iron

还原温度 /℃	元素 /%					
	C	O	Si	S	Fe	Cu
1000	1.22	17.6	8.96	0.28	25.66	1.5
1100	8.44	30.55	7.36	0	44.96	0.57
1200	-	0.91	0.11	0	97.8	1.01

随着温度的升高, 金属 Fe 逐渐被还原析出。当温度在 1000℃时, 析出金属 Fe 中溶解有部分 Cu; 分析认为部分 CuSO_4 未分解完; 当温度达到 1200℃时, 还原析出大量金属 Fe, Si 和 O 元素极少, 分析认为 Si 和 O 元素被还原并与 Fe 分离, Cu 元素在 Fe 中溶解度增加, 其质量分数达到 1.01%; S 在 Fe 中溶解度为 0。

配碳量 (C/O) 对铜渣碳热还原过程 Cu、S 在 Fe 中溶解行为造成影响, 不同 C/O 条件下还原形成的金属铁中的溶解元素见表 3。

表 3 碳氧比 (C/O) 对金属铁中元素组成的影响 /%
Table3 Effect of carbon/oxygen ratio (C/O) on elemental composition in metallic iron

碳氧比 (C/O)	O	Si	S	Fe	Cu
1.2	0.91	0.11	0	97.8	1.01
1.4	0.84	0.09	0	97.43	1.41
1.5	4.73	0.7	3.79	89.96	0.23

随着碳氧比的增加, Fe 的聚集情况越来越好, Cu 会溶解到 Fe 中, 当 C/O=1.4 时, Cu 在 Fe 中的溶解达到最大; S 在铁晶粒中溶解为 0。当 C/O=1.5 时, 会发生过量反应, Cu 和 S 会同时溶解到 Fe 中形成共溶体。

还原时间对铜渣碳热还原过程 Cu、S 在 Fe 中溶解行为造成影响, 由于还原时间在 10 min 和 50 min 时铁的聚集情况较差, 30 min 铁的聚集情况达到较佳。中还原时间为 30 min 时的还原产物

微观结构进行能谱分析，还原形成的金属铁中的溶解元素见表4。

表4 还原时间对金属铁中元素组成的影响 /%

Table 4 Effect of reduction time on elemental composition in metallic iron

C	O	Si	S	Fe	Cu
-	0.91	0.11	0	97.8	1.01

随着反应时间的延长，金属 Fe 逐渐被还原析出，当还原时间达到 30 min 时，析出大量金属 Fe，Cu 溶解在 Fe 中，质量分数达到 1.01%，S 不溶解于金属 Fe。

4 Cu、S 在金属 Fe 中的溶解过程理论分析

通过 Fe-Cu-S 三元系相图（图3）分析可知，Cu 会溶解到 Fe 中，随着温度的升高，Cu 在 Fe 中的溶解度逐渐提高；S 在固体金属 Fe 中溶解度几乎为 0；Fe、Cu、S 在舌形区域部分互溶，其临界温度为 1300℃ 左右。

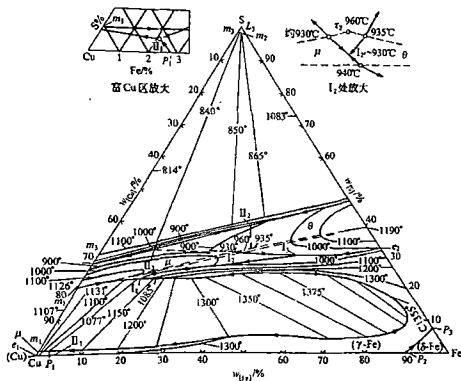


图3 Fe-Cu-S 系

Fig.3 Fe- Cu - S system phase diagram

本文铜渣碳热还原过程中会发生 Cu、S 在 Fe 中的溶解，Fe 元素含量可高达 97% 左右，Cu 元素在 1% 左右，S 元素一般在 0，所以 Fe-Cu-S 三元组成的点落在右下角富铁区。根据表 1 可知，在任意温度下，Cu 元素会首先溶解到 Fe 中并与 S 及其他元素共同形成共溶体。根据表 2 可知，S 元素与 Cu 元素共同溶解到 Fe 中。Cu、S 在 Fe 中溶解降低了金属 Fe 的熔化温度，为金属 Fe 的聚集和收集创造了有利的先决条件。

5 结 论

(1) 温度、时间、配碳量是影响铜渣碳热还原过程的主要因素，还原产物的衍射分析表明，提高反应温度，水淬铜渣在配碳还原作用下，逐渐由非晶态转变成晶态，渣中的铁橄榄石等物相逐渐被还原，还原产物中的主要物相为 Fe 和 SiO_2 。

(2) 还原产物的微观形貌与元素分布分析表明，随着温度升高，铜渣中铁橄榄石分解还原产生的金属 Fe 在反应过程中会迁移聚集较大晶粒并和 Si 实现分离；配碳量过高和反应时间过长时均不利于金属铁晶粒的长大和 Fe、Si 元素的分离。

(3) 金属 Fe 的聚集和析出会发生 Cu、S 在其中的溶解行为，Cu 与 Fe 无限互溶，S 与 Cu 能够共同溶解在 Fe 中，S 在析出的铁晶粒中溶解度几乎为 0。

(4) 优化的工艺参数为：反应温度 1200℃，碳氧比 1.4，反应时间 30 min。

参考文献：

- [1] Meenakshi Sudarvizhi, S, Ilangoan, R. Performance of Copper slag and ferrous slag as partial replacement of sand in Concrete [J]. International Journal of Civil & Structural Engineering, 2011,1(4):918-927.
- [2] 汪波, 盛广宏, 王诗生. FeO-SiO₂ 系废渣的火山灰活性研究 [J]. 硅酸盐通报, 2014,33(4):764-768.
- [3] 胡建杭, 王华, 赵鲁梅, 等. 贫化铜渣的特性分析 [J]. 安全与环境学报, 2011,11(2):90-93.
- [4] 姚春玲, 刘振楠. 铜渣资源综合利用现状及展望 [J]. 矿冶, 2019,28(2):77-81.
- [5] 姜平国, 吴朋飞, 胡晓军. 铜渣综合利用研究现状及其新技术的提出 [J]. 中国矿业, 2016,25(2):76-79.
- JIANG P G, WU P F, HU X J. Copper slag comprehensive

utilization development and new technology is put forward [J]. China Mining Magazine, 2016,25(2):76-79.

[6] 吴龙, 郝以党. 贫化铜渣熔融还原提铁实验研究 [J]. 中国有色冶金, 2015,44(4):13-17..

WU L, HAO Y D. Experimental study on smelting reduction and iron extraction of dilution copper slag [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015,44(4):13-17.

[7] 刘纲, 朱荣. 当前我国铜渣资源利用现状研究 [J]. 矿冶, 2008,17(3):60-63.

LIU G, ZHU R. Study of China's current copper slag on the use of resources [J]. Mining and Metallurgy, 2008,17 (3):60-63.

[8] 杨惠芬, 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 H F, JING L L, DANG C G. 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.

[9] Rashid K. Nadirov, Leila I. Syzdykova, Aisulu K. Zhussupova, Muratbek T. Usserbaev. Recovery of value metals from coppers melter slag by ammonium chloride treatment [J]. International Journal of et al, 2013, 124(14): 145-149.

[10] 曹洪杨, 张力, 付念新. 国内外铜渣的贫化 [J]. 材料与冶金学报, 2009,8 (1): 33-39.

CAO H Y, ZHANG L, FU N X. Review of copper slag impoverishment [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2009,8 (1): 33-39.

[11] 王珩. 从炼铜厂炉渣中回收铜铁的研究 [J]. 广东有色金属学报, 2003,13 (2):83-88.

WANG H. Study on copper and iron concentrating from coverter

slag of copper smelting [J]. Nonferrous Mines, 2003, 13 (2): 83-88.

[12] 袁守谦, 董洁, 王超, 等. 综合处理铜选矿尾渣和镍熔渣的工艺研究 [J]. 稀有金属, 2014, 38 (1):109-113.

YUAN S Q, DONG J, WANG C, et al. Comprehensive Treating Copper Tailing and Nickel Residue [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38 (1):109-113.

[13] 吴龙, 郝以党. 铜渣资源化利用现状及高效化利用探讨 [J]. 中国有色冶金, 2015,44 (2):61-64.

WU L, HAO Y D. The investigation of utilization status of copper slag resources and efficient utilization [J]. China Nonferrous Metallurgy. 2015,44 (2):61-64.

[14] 伦志刚, 胡途, 吕学伟. 多层含碳球团转底炉内直接还原行为 [J]. 钢铁, 2013,48 (1): 15-19.

LUN Z G, HU T, LV X W. Direct reduction behavior of multi-layer pellets with carbon-containing in rotary hearth furnace [J]. Iron and Steel, 2013,48 (1): 15-19.

[15] 秦洁. 含碳球团转底炉直接还原的关键技术 [J]. 钢铁研究, 2012,40(5): 55-59.

QIN J. Study on key technologies of rotary hearth furnace for direct reduction process to deal with carbon containing pellet [J]. Research on Iron and Steel, 2012,40 (5): 55-59.

[16] 孙培梅, 魏岱金, 李洪桂, 等. 铜渣氯浸渣中有价元素分离富集工艺 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2005, 36(1): 38-43.

SUN P M, WEI D J, LI H G, et al. Separation and enrichment of valuable elements from copper residue leached by chlorine [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2005, 36 (1): 38-43.

Effect of Carbon Thermal Reduction Modification on the Dissolution Behavior of Cu and S in iron

Wei Zhifang¹, Zhao Kai¹, Zhang Qiaorong¹, Shi Xuefeng¹, Ji Haijian², Gong Xiaoran³, Xing Hongwei¹

(1. North China University of Science and Technology, College of Metallurgy and Energy, Tangshan, Hebei, China; 2. Taishan Steel, Laiwu, Shandong, China; 3. Chengde College of Applied Technology, Chengde, Hebei, China)

Abstract: In order to realize the separation of Fe, Si and other valuable elements, the carbon pellet method was proposed to modify the iron in the water quenched copper slag in the form of silicate. By studying the effects of reduction temperature, carbon content and reduction time on phase transition, separation of iron and silicon, and dissolution of copper and sulfur in iron, the optimum process parameters were obtained. The results show that: with the increase of temperature, the iron olivine in copper slag is gradually reduced, and the reducing phase is metal Fe and SiO₂. At the same time, Fe produced by reduction and decomposition of iron olivine will be continuously migrated and aggregated into larger grains and gradually separated from Si. However, high carbon content and long reaction time are not conducive to the growth of iron grains. In the process of reduction modification, Cu and S elements will be partially dissolved into metal Fe, in which Cu and Fe can be infinitely intersoluble, and S solubility in Fe is almost 0. The optimum process parameters were reaction temperature 1200℃, carbon oxygen ratio 1.4, reaction time 30 min

Keywords: Copper slag; Phase; Fe; Si; Cu; S