

## 某冶炼铜渣综合回收铜铁的实验研究

李晓波<sup>1,2</sup>, 许浩<sup>1,2</sup>, 李国栋<sup>1,3</sup>, 徐宝金<sup>1,4</sup>, 徐莎莎<sup>4</sup>

(1. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 江西省矿业工程重点实验室, 江西 赣州 341000; 3. 西北矿冶研究院, 甘肃 白银 730900; 4. 马鞍山钢铁集团罗河矿业有限责任公司, 安徽 合肥 231562)

**摘要:** 这是一篇冶金工程领域的论文。某铜冶炼渣浮选尾渣中铁品位为 37.42%，铜品位为 1.86%，根据其矿石性质特点，采用烟煤作为还原剂，应用直接还原焙烧-磁选工艺回收铜尾渣中铜铁，实验结果表明：将铜冶炼渣、烟煤和生石灰（作为助还原剂）按 100:25:20 的质量比混合，在焙烧温度定 1200 °C，时间为 80 min，磨矿细度为-0.045 mm 80%，磁场强度为 0.139 T 条件下可获得铁品位为 90.98%，铁回收率为 90.13%，铜品位为 5.82%、铜回收率为 87.38% 的含铜铁精矿，实现了冶炼渣铜中铜铁的综合回收。

**关键词:** 冶金工程；铜冶炼渣；还原焙烧；磁选；综合回收

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.04.018

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 04-0123-05

**引用格式:** 李晓波, 许浩, 李国栋, 等. 某冶炼铜渣综合回收铜铁的实验研究[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(4): 123-127+133.

LI Xiaobo, XU Hao, LI Guodong, et al. Experimental research on recovery copper and iron from copper smelting slags by direct reduction roasting-magnetic separation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(4): 123-127+133.

我国生产的铜基本为火法冶炼，此工艺会以 1:2 的比例分别产出精炼铜和铜冶炼渣。截止到 2021 年，精炼铜年产量达 1 048.7 万 t，而铜渣堆积已有 2 亿 t 以上。一般的，产出的铜冶炼渣含铜 0.5%~8.0%；含铁 36%~45%，而我国铜、铁矿可开采品位为 0.2% 和 29.1%，由此可见铜冶炼渣具备良好的回收价值<sup>[1-2]</sup>。但由于回收技术并不完善，铜冶炼渣大量露天堆积，造成资源浪费以及对生态环境的不利影响，增加炼厂了环保负担<sup>[3]</sup>。以铜冶炼渣为二次资源综合回收渣中的铜、铁等有价金属，既能减少对环境的破坏，又能使企业做到国家要求的绿色发展<sup>[4-5]</sup>。

目前，回收铜冶炼渣中的铜元素技术支撑在于冶金和选矿两大领域，其中在冶金方面通常采用火法贫化法，通过贫化炉渣促进铜渣的分离；在选矿方面通常采用浮选法，通过添加药剂改变

铜渣表面的疏水性，优先选别出铜精矿，但火法和浮选回收渣中的铜时回收率较低，尾矿品位都在 0.3% 左右。铜冶炼渣中铁由于赋存形式和嵌布粒度的关系，直接磁选后铁精矿品位较低，无法作为合格的产品销售，主要以还原焙烧-磁选方面的研究为主<sup>[6-7]</sup>。从先前的报道可知，铜冶炼渣有价金属矿物的回收只是单一回收铜或只是回收铁，而兼顾多种金属的优势性能从而具有高性能的铜铁合金，其综合回收利用工艺在领域内缺乏关注<sup>[8-9]</sup>。因其良好的导电性和导热性、具备良好的抗疲劳耐腐蚀性，目前广泛应用于电子电工，交通航空，国防等领域，所以铜铁合金以其独特的物化特性展现了优异的应用前景<sup>[10]</sup>。本文以某铜冶炼渣为研究对象，采用生石灰和无烟煤还原焙烧-磁选工艺回收渣的铜铁，实现了铜尾渣中铜铁的综合回收。

收稿日期: 2022-09-23

基金项目: 江西省教育厅科学技术研究项目 (GJJ190440); 校创新创业训练计划项目 (DC2018-004)

作者简介: 李晓波 (1979-), 男, 副教授, 在读博士, 研究方向为有色金属冶金。

# 1 实验

## 1.1 矿石性质

本实验铜渣（铜冶炼渣）取自某铜冶炼厂熔炼炉水淬渣堆场，该渣的物质组成较为复杂，其主要组分有金属氧化物和硅酸盐，结晶相以铁橄榄石（ $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ）为主，其次有磁铁矿、石英、自然铜、锰钙辉石等。通过显微镜下发现该研究对象铜渣中磁铁矿颗粒连续性好，其颗粒呈半自形-他形状，颗粒集合体呈致密块状。铁橄榄石呈半自形-他形状，其中有石英集合体呈粒状与其相连。含铜矿物主要存在为金属铜和硫化铜，多以微细粒形式分布在玻璃相和铁橄榄石中，与磁铁矿多简单接触，因此少量被包裹在磁铁矿中。该铜冶炼渣 XRD 分析见图 1，主要元素分析见表 1，主要矿物的物相分析见表 2、3。

从表 1 可知，铜渣中有价金属组分主要有全铁，铜铅锌、金银等贵金属。根据原则工艺（直接还原焙烧-磁选工艺）主要回收铜铁，故其他有

价金属后续采取其他工艺考查。铜渣中碱性氧化物（氧化钙及氧化镁）含量低于酸性氧化物（二氧化硅及氧化铝）含量，总体铜渣呈酸性，导致粘度偏大、凝固时间偏长。表 2、3 的物相分析结果表明，该铜渣中的铜主要是原生铜矿物、次生铜矿物（占有率 91.40%），而铁则主要是磁性铁和硅酸铁（占有率 96.82%）。

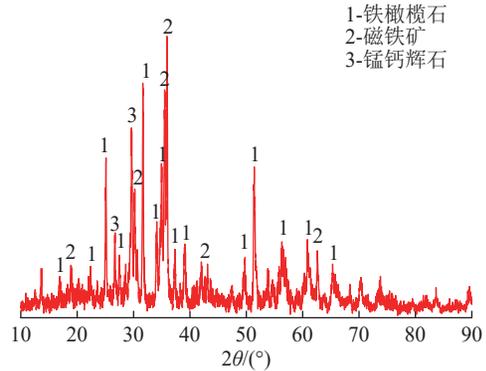


图 1 铜冶炼渣的 XRD 及分析结果  
Fig.1 X-ray diffraction and analysis results of copper smelting slags

表 1 铜尾渣主要元素分析结果/%

Table 1 Main-element analysis results of copper tailing slags

Cu	Pb	Zn	S	TFe	As	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MnO	MgO	$\text{SiO}_2$	P	CaO	Au*	Ag*
1.86	0.60	2.12	0.66	37.42	0.02	3.47	0.58	2.55	34.35	0.03	3.94	0.33	15.70

\*单位为g/t

表 2 铜尾渣铜物相分析结果

Table 2 Analysis results of copper phase of copper tailing slags

相别名称	原生铜	次生铜	氧化铜	金属铜	全铜
含量/%	1.28	0.42	0.06	0.10	1.86
占有率/%	68.82	22.58	3.23	5.37	100.00

表 3 铜尾渣铁物相分析结果

Table 3 Analysis results of iron phase of copper tailing slags

相别名称	磁性铁中铁	赤、褐铁矿中铁	硅酸铁中铁	菱铁矿中铁	硫化铁中铁	全铁
含量/%	12.41	0.38	23.82	0.12	0.69	37.42
占有率/%	33.16	1.02	63.66	0.32	1.84	100.00

## 1.2 试样方法

称取适量的铜渣，按一定比例加入-2 mm 的烟煤和生石灰充分混合均匀后放置于 100 mL 刚玉坩埚中，使用 SX2-12-16 型箱式电阻炉设置成试验所需温度还原焙烧。然后取出焙烧产品后做水淬处理，待完全冷却后，在卧式球磨机中加以一定量的水磨矿，磨至产品细度合适后，再采用  $\Phi 50$  mm 磁选管磁选，得到铜铁精矿和尾矿。

# 2 结果与分析

## 2.1 生石灰的用量实验

固定条件：焙烧温度  $1200^\circ\text{C}$ ，时间 60 min，还原剂烟煤用量为实验入料量的 20%，磨矿细度 -0.045 mm 85%，磁场强度 0.139 T，生石灰用量实验结果见图 2。

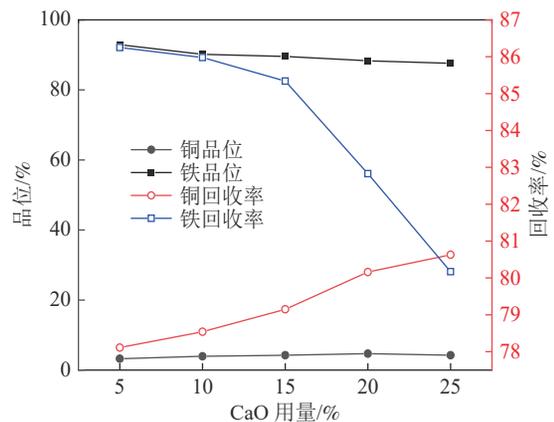


图 2 CaO 用量实验结果  
Fig.2 Test results of CaO dosage

由图2可知，随着生石灰用量的增加，铁品位略微下降，铁回收率在生石灰用量15%前下降并不显著，但是超过15%后回收率显著降低；而铜的回收率逐渐提高，品位没有显著变化，在小范围内呈现先升高后降低的趋势，在生石灰用量为20%时到达较大值，再加大用量品位开始下降，可能是由于生石灰用量增加到一定量后，较易还原的铁、铜化合物已大部分被还原，一旦超出用量阈值就会增大物相黏性，虽然回收率得以提高，但是分离提纯会变得更加困难，最终铜精矿品位难以进一步提升。由于市场铜矿价格远高于铁矿，虽然生石灰用量15%时铁回收率偏高，但是此条件下铜回收率偏低，综合考虑在铜渣直接还原焙烧时，生石灰的用量在20%较佳。

### 2.2 烟煤用量实验

固定条件：焙烧温度1200℃，时间60min，生石灰用量为实验入料量的20%，磨矿细度-0.045mm 85%，磁场强度0.139T，烟煤用量实验结果见图3。

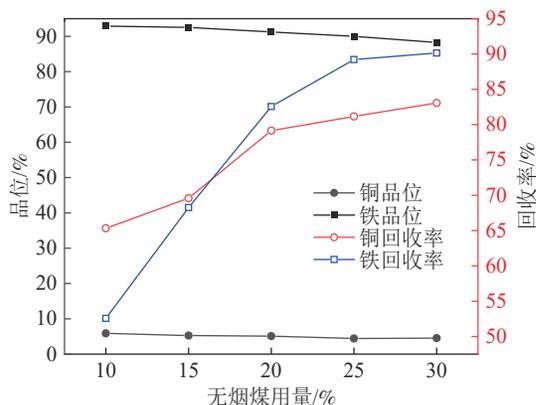


图3 烟煤用量实验结果

Fig.3 Test results of bituminous coal dosage

从图3可以看出，以烟煤作为还原剂对的铜渣中铜铁的还原反应提升明显，增大烟煤用量后，炉内一氧化碳的浓度提高，促进了氧化物的还原，使得铜铁回收率都显著提高。在无烟煤用量达到25%时，铜铁的回收率开始变稳定；在不断提高烟煤的用量的同时，铜铁的品位没有显著变化，都在略微降低。因此考虑到减少无烟煤使用，减少工业药剂成本同时能保证得到合格产品，选定无烟煤的占比为25%较佳。此时精矿中铜的品位为4.43%，回收率为81.15%；铁的品位为90.01%，回收率为89.14%。

### 2.3 焙烧温度实验

温度是影响还原焙烧效果的重要影响因素，

温度越高焙烧体系中分子动能越大可以促进产品的还原，但是过高的温度会导致含有磁性的铁矿物进行转化，降低焙烧效果；反之当焙烧温度过低时，还原气氛不足，无法保证还原效果。因此需要通过温度的条件实验来确定适合铜渣还原焙烧的较佳温度。固定实验条件：焙烧时间60min，生石灰用量为实验入料量的20%，烟煤用量为实验入料量的25%，磨矿细度-0.045mm 85%，磁场强度0.139T。焙烧温度实验结果见图4。

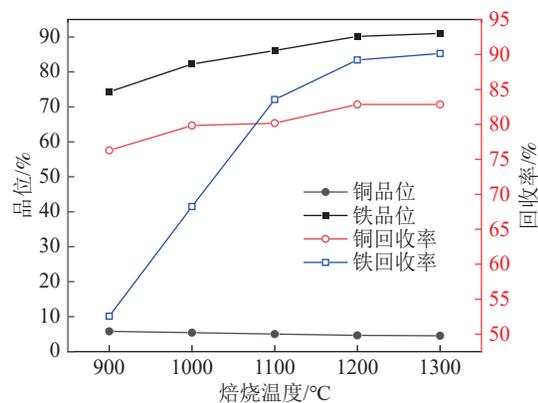


图4 焙烧温度实验结果

Fig.4 Test results of calcination temperature

由图4可知，随着焙烧温度的升高，铁的品位和回收率都呈现明显的增加趋势，在1200℃后变化趋于缓和，铜的回收率也呈现上升趋势，但品位略有降低，分析是由于铜的熔点为1083℃，铁的熔点为1535℃，在1200℃的条件下铜铁融合状态较佳，还原气氛充足反应进行良好，但是继续提高焙烧温度可能会导致铁的物相发生转化，将导致铁的磁性变化影响后续的磁选分离，且提高到1300℃对指标提升不大，考虑生产成本，选择1200℃为较佳的焙烧温度。

### 2.4 焙烧时间实验

焙烧时间的对焙烧还原效率的影响与温度相似，时间过长导致过反应及耗费机械成本，时间过短会导致反应不彻底，产品回收率指标差。因此需要考查焙烧时间来保证焙烧过程中入料能充分反应，固定实验条件：焙烧温度1200℃，生石灰用量为实验入料量的20%，烟煤用量为实验入料量的25%，磨矿细度-0.045mm 85%，磁场强度0.139T。实验结果见图5。

由图5可知，随着焙烧时间的增加，铁精矿品位和回收率都呈现先升高后降低的趋势，说明焙烧时间的延长使反应逐渐充分，而达到80min

时，反应气氛达到饱和，铁品位和回收率都达到最高值，分别为 90.87%，90.10%，再延长会导致熔融的脉石矿物通过活跃分子间运动夹杂在精矿当中，冷却后难以通过磨矿解离；反观铜的品位变化不明显，回收率呈现出持续增涨的趋势，80 min 后变化趋于缓和，品位和回收率高达 5.88% 和 87.40%。因此确定焙烧时间为 80 min 较佳。

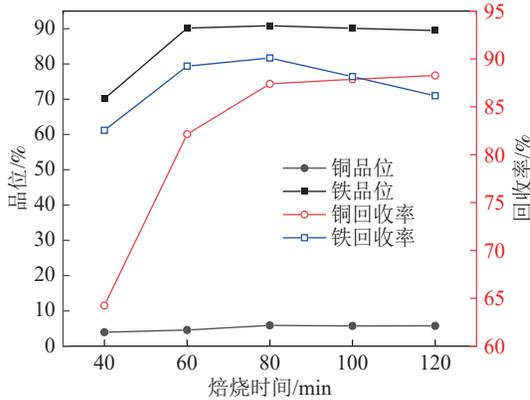


图 5 焙烧时间实验结果  
Fig.5 Test results of calcination time

### 2.5 磨矿细度实验

固定实验条件：焙烧温度 1 200 ℃，焙烧时间 80 min，生石灰用量为实验入料量的 20%，烟煤用量为实验入料量的 25%，磁场强度 0.139 T。磨矿细度实验结果见图 6。

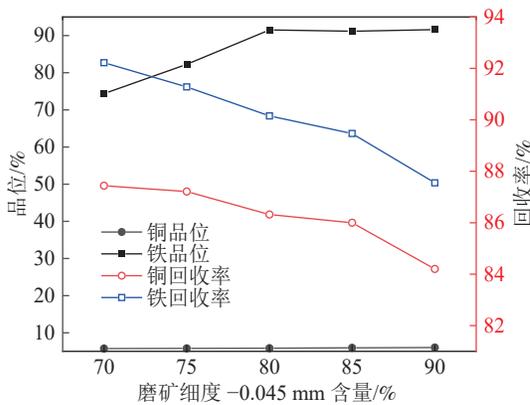


图 6 磨矿细度实验结果  
Fig.6 Test results of grinding fineness

图 6 的实验结果可知，随着磨矿细度的增加，铁品位逐渐提高，细度为 80% 时达到较高值，继续提高细度品位没有显著差异，而铜品位在细度不断增加下，持续提高但不显著。同时铜铁回收率变化趋势一致，都在逐步降低。根据优先保证铜铁品位，尽可能回收铜铁的原则，综合考虑，较佳磨矿细度确定为 -0.045 mm 80%。

### 2.6 磁场强度实验

磁场强度是磁性矿物磁选过程中决定能否富集和分离脉石矿物的重要影响因素。固定实验条件：焙烧温度 1 200 ℃，焙烧时间 80 min，生石灰用量为实验入料量的 20%，烟煤用量为实验入料量的 25%，磨矿细度 -0.045 mm 80%。磁场强度实验结果见图 7。

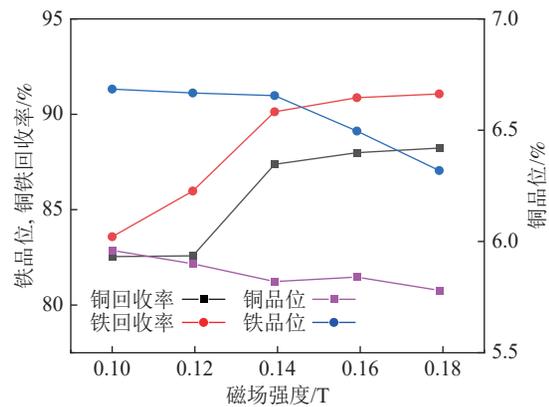


图 7 磁场强度实验结果  
Fig.7 Test results of magnetic field intensity

从图 7 的实验可知，随着磁场强度的增加，铜铁的品位都略有降低，而回收率都呈现出持续升高的趋势，这是由于磁场强度越大吸附的精矿产品就越多，越容易夹带脉石矿物。其中，在磁场强度达到 0.139 T 后铜铁回收率趋于稳定，铁品位持续下降，综合考虑，较佳磁场强度为 0.139 T。考查最终精矿产品，得出其铁品位及回收率分别是 90.98%、90.13%，铜品位及回收率分别是 5.82%、87.38%，其多元素分析见表 4。

表 4 最终精矿产品多元素分析结果/%

Table 4 Multi-element analysis results of the final concentrate products

TFe	Cu	Pb	Zn	MnO	S	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As	P
90.98	5.82	0.03	0.02	0.08	0.02	0.52	0.23	0.07	0.07	0.02	0.08

## 3 结 论

(1) 某酸性铜渣中全铁品位为 37.42%，铜品

位 1.86%，有害元素 S、P、As 的含量都较低。该渣的物质组成较为复杂，其主要组分有金属氧化

物和硅酸盐，结晶相以铁橄榄石（ $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ）为主，其次有磁铁矿、石英、自然铜、锰钙辉石等。该铜渣中的铜主要是原生铜矿物、次生铜矿物（占有率91.40%），而铁则主要是磁性铁和硅酸铁（占有率96.82%）。

（2）采用生石灰和无烟煤还原焙烧-磁选工艺回收铜渣中的铜铁，实验结果表明在焙烧温度为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间为80 min、烟煤用量为25%、CaO用量为20%、磨矿细度为 $-0.045\text{ mm }80\%$ 、磁选场强为0.139 T的条件下可得到含铁90.98%，铁回收率为90.13%，铜品位5.82%、回收率87.38%的铜铁精矿，实现了铜冶炼渣中铜铁的综合回收，为我国高效回收冶炼渣中的有价金属提供了方向。

### 参考文献：

[1] 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 Z F, ZHAO K, ZHANG Q R, 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.

[2] 袁喜振, 尹明水, 单志强. 赞比亚某冶炼铜渣的综合利用[J]. *矿产综合利用*, 2021(2):49-51.  
YUAN X Z, YIN M S, SHAN Z Q. Comprehensive utilization of copper slag from a smelting plant in Zambia[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(2):49-51.

[3] 朱茂兰, 王俊娥, 陈杭, 等. 铜渣熔融还原回收铁试验研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(1):16-18.  
ZHU M L, WANG J E, CHEN H, et al. Experimental study on iron recovery from copper slag by smelting reduction[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2019(1):16-18.

[4] 刘洋, 张春霞. 钢铁渣的综合利用现状及发展趋势[J]. *矿产综合利用*, 2019(2):21-25.  
LIU Y, ZHANG C X. Comprehensive utilization situation and development trend of iron and steel slag in China and abroad[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*,

2019(2):21-25.

[5] 李国栋, 林海, 董颖博, 等. 湿法冶金法从铅银渣中异步回收锌、铅银的试验研究[J]. *稀有金属*, 2017, 41(10):1143-1150.  
LI G D, LIN H, DONG Y B, et al. Hydrometallurgy asynchronous recovery of zinc, lead and silver from Pb-Ag residue[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2017, 41(10):1143-1150.

[6] 李国栋, 林海, 孙运礼, 等. 酸性焙烧-浮选联合工艺从铅银渣中回收铅银的影响因素和机制[J]. *稀有金属*, 2017, 41(9):1042-1049.  
LI G D, LIN H, SUN Y L, et al. recovery of lead and silver from Pb-Ag residue by acid roasting-flotation combined process[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2017, 41(9):1042-1049.

[7] 李晓波, 徐晓衣, 李国栋. 内蒙某难处理铁矿石选矿试验[J]. *金属矿山*, 2016(1):60-63  
LI X B, XU X Y, LI G D. Experiment on beneficiation of a refractory iron ore in Inner Mongolia[J]. *Metal Mine*, 2016(1):60-63.

[8] 李涛, 刘晨, 余世杰. 铜渣中铁铜回收的实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):145-150.  
LI T, LIU C, SHE S J. Research on recovery of iron and copper in copper slag[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):145-150.

[9] 邱廷省, 周丽萍, 李国栋. 铜冶炼渣直接还原焙烧—磁选回收铜、铁实验研究[J]. *金属矿山*, 2020(9):202-207.  
QIU T S, ZHOU L P, LI G D. Experimental study on copper and iron recovery by direct reduction roasting-magnetic separation of copper smelting slag[J]. *Metal Mining*, 2020(9):202-207.

[10] 田树国, 崔立凤, 王军荣, 等. 国外某铜铅锌多金属矿工艺矿物学特性及影响浮选的因素[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):78-82.  
TIAN S G, CUI L F, WANG J R, et al. Process mineralogy and factors affecting mineral processing for a foreign copper-lead-zinc polymetallic ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):78-82.

(下转第 133 页)

**Abstract:** This is an article in the field of analytical testing. As a green and environmentally friendly fire gold test method for efficient separation and enrichment of trace precious metals in ore, bismuth gold test effectively avoids the problem of toxic pollution of lead test gold. In this article,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  with low toxicity is used as the fire test gold trap of Au element, and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  is reduced to Bi by the reducing agent flour in the test ingredient during the high-temperature melting process, and  $\text{Au}_2\text{Bi}$  alloy is formed with Au in the samples, and the Ag protective ash blowing method is used to make Au and Ag form about 1mg of Ag zygote. The Ag zygoteum is heated and dissolved by acid solution method to completely enter the solution of Au. In this test, the Au element content in the national standard material GBW 07205 was used as a reference, and the effective pixels of the CCD detector of the continuous light source flame atomic absorption spectrometer were optimized, and 7 were selected as the effective pixels of the CCD detector based on their sensitivity and stability. In the mass concentration range of 0~20  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , the corresponding absorbance was fitted by the quadratic equation least squares method, the fitting coefficient of the calibration curve was 0.999 8, the characteristic concentration was 0.069 97  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , and the detection limit of the method was 0.012 7  $\text{g}/\text{mL}$ . According to the selected experimental method and optimized instrument parameters, Au in the national standard material was determined, and the measured value was in good agreement with the standard value, and the relative standard deviation (RSD, n=6) was 2.23%~4.54%. The established method was applied to the test of Au in actual ore samples, and the recovery rate of spiked was 92.6%~106%. The relative standard deviation (n=6) was 2.53%~4.70%, which met the requirements of the National Geological and Mineral Resources Industry Standard DZ/T 0130-2006.

**Keywords:** Analytical testing; Bismuth fire assay; Ag protection ash blowing method; Au; Continuum source flame atomic absorption spectrometry

//////////  
(上接第 127 页)

## Experimental Research on Recovery Copper and Iron from Copper Smelting Slags by Direct Reduction Roasting-magnetic Separation

LI Xiaobo<sup>1,2</sup>, XU Hao<sup>1,2</sup>, LI Guodong<sup>1,3</sup>, XU Baojin<sup>1,4</sup>, XU Shasha<sup>4</sup>

(1.School of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2.Jiangxi Key Laboratory of Mining Engineering, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 3.Northwest Institute of Mining and Metallurgy, Baiyin 730900, Gansu, China; 4.Ma'an Shan Iron and Steel Group Luohua Mining Limited Liability Company, Hefei 231562, Anhui, China))

**Abstract:** This is an article in the field of metallurgical engineering. To recover copper and iron from a copper smelting slag flotation tailing with iron grade of 37.42% and copper grade of 1.86%, according to the characteristics of its ore properties, the bituminous coal was used as a reductant, the process of direct reduction roasting - magnetic separation was applied. The experimental results show that copper smelting slag, bitumite and quicklime (as a co-reducing agent) are mixed in the mass ratio of 100:25:20, and at the conditions of roasting temperature of 1 200 °C, time of 80 min, the roasted ores grinding fineness of -0.045 mm 80%, and magnetic strength of 0.139 T, the copper-bearing iron ore concentrate can be obtained with an iron grade of 90.98%, iron recovery of 90.13%, copper grade of 5.82% and copper recovery of 87.38%, thus realizing the comprehensive recovery of copper and iron from copper smelting slags.

**Keywords:** Metallurgical engineering; Copper smelting slags; Restore the roasting process; Magnetic separation; Comprehensive recovery