

涡流贫化法回收铜渣中的金、银、铜

王 坤, 刘 燕, 姜保成, 张延安

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用熔融铜渣为原料, 经过涡流贫化过程, 回收铜渣中的金、银、铜, 贫化渣进一步升温还原得到含铜铁水, 最终可制备成耐磨铸铁。结果表明, 通过涡流贫化, 铜渣中的 Fe_3O_4 被还原为 FeO , 然后 FeO 与 SiO_2 结合, 生成 Fe_2SiO_4 。经过涡流贫化后, 金、银、铜的回收率分别达到了 99.44%、93.97% 和 93.14%。贫化渣中 Fe_3O_4 和铜的含量分别为 1.53% 和 0.61% (质量分数)。贫化渣涡流还原后得到的含铜铁水制备的耐磨铸铁成分满足高铬耐磨铸铁国标要求。

关键词: 铜渣; 涡流贫化; Fe_3O_4 还原

中图分类号: TF19

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3417-05

铜具有良好的延展性和导电性, 在建筑、电力等行业具有广泛的应用^[1]。由于具有抗菌功效, 铜还可以被用来制备含铜抗菌不锈钢^[2-4]。全世界有 80% 以上的铜采用火法冶炼生产, 我国 97% 以上的铜由火法冶炼生产^[5,6]。铜渣是铜火法冶炼过程中产生的副产物^[7]。每生产 1 t 铜, 会产生 2.2~3.0 t 的铜渣^[8-10]。随着铜冶炼技术的不断发展, 冶炼强度和铜品位不断提高, 铜渣中的铜含量也不断提高, 富氧底吹转炉铜渣中的铜含量可达 3%~4%^[11]。

导致铜渣中铜含量高的一个主要原因是在富氧底吹过程中, 较高的氧分压导致铜渣中高熔点的磁铁矿含量升高, 降低铜渣的黏度和流动性从而影响铜钎液滴的沉降^[12,13]。除了应用广泛的浮选方法之外, 还可以通过还原铜渣中的磁铁矿来降低铜渣黏度, 从而回收铜渣中的铜^[14-16]。常用的磁铁矿的还原剂为碳基还原剂、天然气和硫化剂等^[17-19]。铜渣中的铜主要以 Cu_2S 和 Cu_2O 形式存在^[20]。硫化剂不仅可以把 Fe_3O_4 还原为 FeO , 还可以与铜渣中的 Cu_2O 发生造钎反应, 生成 Cu_2S 沉降至铜钎层。 FeO 与 SiO_2 在高温下容易结合, 形成低熔点的铁橄榄石相 (Fe_2SiO_4), 从而降低铜渣的黏度, 改善铜渣流动性, 促进铜钎液滴的沉降, 有利于铜渣的贫化。

基于此, 东北大学特殊冶金创新团队提出了涡流贫化法回收铜渣中的金、银、铜的新工艺。以熔融铜渣为原料, 采用 FeS 作为硫化剂, 经过涡流贫化过程, 回收铜渣中的金、银、铜。使用 FactSage 热力学软件对铜渣贫化过程进行热力学计算, 对比了直接沉降、

涡流贫化和非涡流贫化的结果, 分析了贫化渣和铜钎的物相, 并对贫化过程中各元素分布进行了研究。该方法以熔融铜渣为原料, 与药剂浮选法相比, 充分利用了熔融铜渣的热量, 有效回收铜渣中金、银、铜等贵金属的同时, 又可以获取铜含量适宜的贫化渣, 有利于后续贫化渣深度还原制备耐磨铸铁的研究。

1 实 验

本实验所用的铜渣, 来自于山东某铜冶炼企业的吹炼渣。先将铜渣烘干、破碎、研磨至粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$ 后混合均匀备用。铜渣的化学成分 (质量分数) 为: FeO 38.50%、 Fe_3O_4 13.36%、 SiO_2 13.68%、 Al_2O_3 4.80%、 CaO 2.21%、 Cu 12.5%、 Zn 3.88%、 Pb 0.94%、 S 7.66%。此外, 铜渣中金和银的含量分别为 14.1 和 129.6 g/t, 经过贫化过程, 金和银会随铜进入铜钎, 然后在铜钎吹炼过程进入粗铜, 最终在粗铜电解精炼过程中通过电解阳极泥进行回收。

铜渣原料的 XRD 物相分析结果如图 1a 所示。由图可知, 铜渣的主要物相有磁铁矿、铁橄榄石、斑铜矿、闪锌矿等。磁铁矿熔点较高, 其含量影响渣的黏度和流动性, 进而影响渣中夹杂的铜钎含量。磁铁矿含量越高, 渣中铜含量越高。图 1b 为铜渣原料的 SEM-EDS 面扫描结果。通过扫描电镜结果可知铜渣主要存在 2 种相区。表面粗糙的浅灰色区域为铜钎区, 主要为铜铁的硫化物。

铜钎在铜渣冷却过程中会汇聚长大, 形成铜钎的聚集区, 同时铜钎中夹杂少量的铅、锌和铈等元素。

收稿日期: 2020-09-21

基金项目: 国家自然科学基金 (U1760120, U1710257, U1702253, U1903129); 国家重点研发计划子课题 (2017YFC0210404)

作者简介: 王 坤, 男, 1989 年生, 博士, 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: 1354605370@qq.com

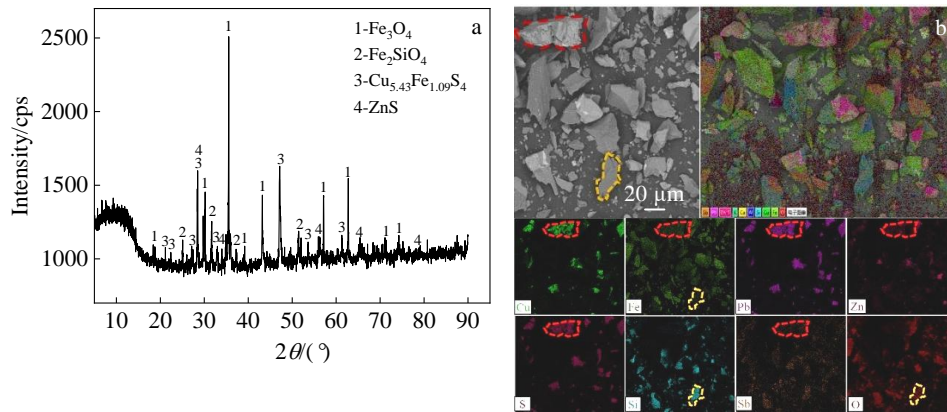


图 1 铜渣原料的 XRD 图谱和 SEM 照片及 EDS 元素面扫描

Fig.1 XRD pattern (a), SEM images and EDS element mapping (b) of copper slag

表面光滑的灰色区域为磁铁矿和铁橄榄石相区。贫化过程的主要目的是降低渣的黏度，提高渣的流动性，使直径较大的铜铈液滴汇聚沉降，通过渣流分离来回收铜渣中的金、银、铜。小部分铜铈直径较小，难以沉降，留存在渣中可作为耐磨铸铁中铜的来源。

采用分析纯试剂硫化亚铁 (FeS) 作为贫化剂，采用分析纯试剂氧化钙 (CaO)、氟化钙 (CaF₂) 和二氧化硅 (SiO₂) 调节铜渣的渣型，从而降低渣的熔点和黏度，提高贫化效果。

为了研究涡流贫化的效果，本研究进行了 3 组实验。每组实验均称取 1500 g 铜渣。第 1 组试验直接将 1200 °C 的熔融铜渣升温至 1300 °C 后直接沉降。第 2 组试验是将铜渣加热至 1300 °C 后，在 160 r/min 的搅拌转速下，快速加入 4% 的氧化钙，0.6% 的氟化钙和 3% 的 FeS 后，然后降低搅拌转速至 63 r/min，进行涡流贫化。按照铜渣中 Fe₃O₄ 含量计算，还原 Fe₃O₄ 需要 FeS 的添加量为 1.7%。因此，为了保证贫化效果，添加过量的 FeS 至 3%。第 3 组试验是在 1300 °C 的熔融铜渣中加入与第 2 组同样配比的氧化钙、氟化钙和 FeS 后，不添加搅拌，进行非涡流贫化。3 组试验均用 SiO₂ 调节铁硅比(Fe/SiO₂)至 1.4，贫化 45 min 后，将熔体浇铸进高纯石墨坩锅中，冷却后进行渣铈分离，分别称取铜铈和贫化渣质量，取样分析贫化渣中的 Fe₃O₄ 和金、银、铜的含量，根据如下公式计算金、银、铜的回收率：

$$\eta_{Au} = (M_{slag} \alpha_{Au} - m_{slag} \beta_{Au}) / (M_{slag} \alpha_{Au}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_{Ag} = (M_{slag} \alpha_{Ag} - m_{slag} \beta_{Ag}) / (M_{slag} \alpha_{Ag}) \times 100\% \quad (2)$$

$$\eta_{Cu} = (M_{slag} \alpha_{Cu} - m_{slag} \beta_{Cu}) / (M_{slag} \alpha_{Cu}) \times 100\% \quad (3)$$

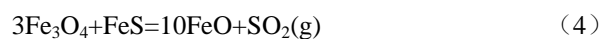
其中， η_{Au} 为金回收率(%), M_{slag} 为铜渣原料质量(g), m_{slag}

为贫化渣的质量(g), α_{Au} 为铜渣原料中的金含量(%), β_{Au} 为贫化渣中金含量(%); η_{Ag} 为银回收率(%), α_{Ag} 为铜渣原料中的银含量(%), β_{Ag} 为贫化渣中银含量(%); η_{Cu} 为铜回收率(%), α_{Cu} 为铜渣原料中的铜含量(%), β_{Cu} 为贫化渣中铜含量(%)。

2 结果与讨论

2.1 贫化过程热力学计算

在涡流贫化过程中，主要是添加硫化剂将磁铁矿相还原，生成的 FeO 与 SiO₂ 结合，生成低熔点的 Fe₂SiO₄，降低渣的黏度，从而促进铜铈液滴的沉降，其主要方程式如下所示：



通过 FactSage 热力学计算软件可计算出上述反应在不同温度下标准吉布斯自由能，结果如图 2 所示。

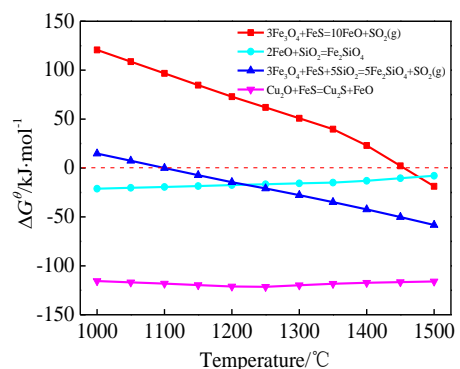


图 2 贫化过程主反应的吉布斯自由能

Fig.2 Gibbs free energy of main reactions in dilution process

可以看出，反应（4）的起始反应温度为 1455 °C，为确保反应（4）的进行，反应系统温度必须高于 1455 °C，导致较高的能量消耗。高温下，SiO₂ 能与 FeO 结合生成低熔点的铁橄榄石（Fe₂SiO₄）（反应（5））。在 SiO₂ 存在条件下，可以使磁铁矿的起始还原温度（反应（6））降到 1100 °C，与反应（4）相比，磁铁矿的还原温度大大降低，有利于熔融铜渣的涡流贫化。铜渣中少量的 Cu₂O 也能与加入的 FeS 反应生成 Cu₂S，随大铜碲液滴沉降至熔体底部，可一起回收。

2.2 贫化实验

表 1 为不同贫化方式下的贫化结果。直接沉降条件下，铜含量由原来的 12.5% 降到了 3.68%。铜渣中的 Fe₃O₄ 由于石墨坩埚的还原，含量从 13.36% 降到了 7.67%。加入硫化剂 FeS 后，FeS 能有效还原 Fe₃O₄，铜含量能降低至 1.45%，贫化渣中的 Fe₃O₄ 含量降低至 2.64%。在涡流搅拌的条件下，贫化效果有了明显的改善。贫化渣中的铜含量能降到 0.61%，Fe₃O₄ 含量降低至 1.53%。这是由于不加搅拌的情况下，硫化剂、添加剂与铜渣相比，密度略小，所以加入的硫化剂和添加剂有很多漂浮在渣面处，导致硫化剂部分烧损，影响贫化效果。涡流搅拌条件下，加料时采用快速搅拌，可以保证在很短时间内，硫化剂和添加剂能快速和熔融铜渣混合均匀，加快了贫化过程的反应进程，提高了硫化剂的利用率，达到了很

好的贫化效果。通过涡流贫化，贫化渣中的金和银的含量大幅降低，经过计算，涡流贫化过程中，金、银、铜的回收率分别达到了 99.44%，93.97% 和 93.14%。

图 3 为贫化渣和铜碲的 XRD 图谱。经过涡流贫化过程，贫化渣的主要物相为 Fe₂SiO₄。说明铜渣中的 Fe₃O₄ 被还原为 FeO，随后 FeO 又与 SiO₂ 反应生成 Fe₂SiO₄，达到了很好的贫化目的。贫化过程中添加 4% 的氧化钙和 0.6% 的氟化钙，在渣中含量较低，因此在贫化渣的 XRD 中未检测到钙的化合物。贫化后回收的铜碲的主要物相为 FeS、Cu₅FeS₄ 和 Cu₂S，可以返回铜碲吹炼工序回收金、银、铜。

2.3 涡流贫化过程元素走向分析

图 4 为涡流贫化过程中各元素在铜碲、贫化渣和烟气中的走向分析结果。绝大部分的铜都进入了铜碲中，少部分的留在了贫化渣中，可以作为耐磨铸铁的铜来源。在贫化过程中，只有很少的铁进入铜碲中，其余均进入贫化渣中，贫化渣还原得到含铜铁水，用来制备耐磨铸铁。大部分的锌、铅和砷经过贫化过程，进入烟气中，可以通过烟气回收得到副产品。99.44% 的金和 93.97% 的银进入铜碲中，最终从粗铜电解精炼的阳极泥中回收。该结果很好地证明了通过涡流贫化熔融铜渣回收金、银、铜的方法是可行的。

贫化后铜渣经过涡流还原制备的含铜铁水的主要

表 1 不同条件下的贫化效果

Table 1 Dilution results under different conditions

Dilution method	Fe ₃ O ₄ content in diluted slag, ω/%	Cu content in diluted slag, ω/%	Ag content in diluted slag/g t ⁻¹	Au content in diluted slag/g t ⁻¹
Direct settlement	7.67	3.68	43.7	4.6
Dilution with vortex	1.53	0.61	9.3	0.1
Dilution without vortex	2.64	1.45	23.9	2.7

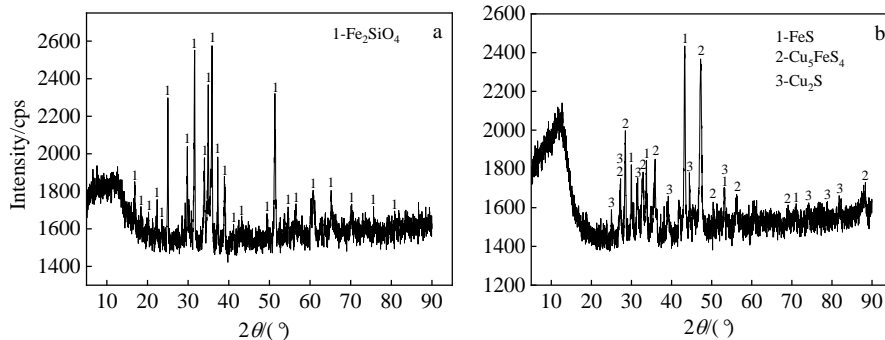


图 3 贫化渣和铜碲的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of diluted copper slag (a) and copper matte (b)

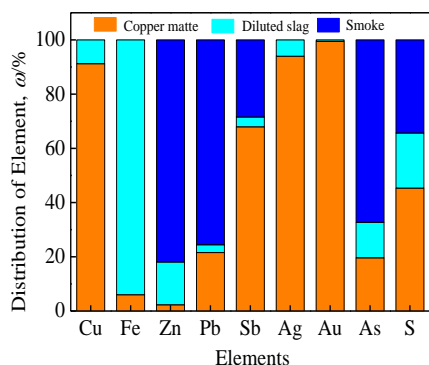


图 4 涡流贫化过程元素走向分析

Fig.4 Analysis of element trend in vortex dilution process

成分(质量分数)为: Fe 89.50%, C 3.70%, Cu 1.65%, Si 0.47%, Mn 0.23%, Cr 0.11%, As 0.038%, P 0.079%, S 0.015%, Zn<0.01%, Pb<0.01%, Sb<0.01%。还原得到的含铜铁水中 Zn、Pb、Sb 含量很少, P、S 含量也较低, 适合作为制备耐磨铸铁的原料。

含铜铁水加入铬铁、锰铁、钼铁和镍铁后进行调质处理, 浇铸成耐磨铸球, 并对其进行热处理(淬火、回火)后得到耐磨铸球产品。最终制备的耐磨铸铁的主要成分(质量分数)为: Fe 81.08%, C 3.29%, Si 0.52%, Mn 0.83%, P 0.08%, S 0.02%, Cr 11.32%, Ni 0.96%, Mo 0.63%, Cu 1.17%。产品的化学成分符合 ISO21988/JN/HBW555Cr13 型号的高铬耐磨铸铁国标的要求。

3 结 论

1) 通过涡流贫化可以回收铜渣中的金、银、铜, 同时铜渣中的锌、铅等金属会进入烟气, 可以回收作为副产品。SiO₂ 的加入会大大地降低 Fe₃O₄ 的还原温度, 还原得到的 FeO 会与 SiO₂ 结合生成低熔点的 Fe₂SiO₄, 有助于降低铜渣的黏度, 促进铜液滴的沉降。

2) 通过涡流贫化, 金、银、铜的回收率分别达到了 99.44%、93.97% 和 93.14%。贫化后, 贫化渣的 Fe₃O₄ 和铜含量分别为 1.53% 和 0.61%。贫化渣可以进一步还原得到含铜铁水, 最终制备耐磨铸铁。

参考文献 References

[1] Zhou Shiwei, Wei Yonggang, Li Bo *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2018, 49: 3086

- [2] Wang Cuicui(王翠翠), Li Xinyu(李新宇), Tong Chenguang(童晨光) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 3163
- [3] Wang Suai(王帅), Yang Ke(杨柯), Ren Ling(任玲) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(10): 2496
- [4] Wang Yan(王岩), Xu Jinyong(徐晋勇), Gao Cheng(高成) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1254
- [5] Zhu Zuze(朱祖泽), He, Jiaqi(贺家齐). *Modern Copper Metallurgy*(现代铜冶金学)[M]. Beijing: Science Press, 2003: 2
- [6] Schlesinger M E, King M J, Sole K C *et al. Extractive Metallurgy of Copper (Fifth Edition)*[M]. Oxford: University of Oxford, 2011
- [7] Li Z, Ma G J, Liu M K *et al. Metals*[J], 2018, 8(9): 714
- [8] Gorai B, Jana R K, Premchand. *Resources Conservation & Recycling*[J], 2003, 39(4): 299
- [9] Coruh S, Ergun O N, Cheng T W. *Waste Management & Research*[J], 2006, 24(3): 234
- [10] Gyurov S, Rabadjieva D, Kovacheva D *et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*[J], 2014, 116(2): 945
- [11] Banda W, Morgan N, Eksteen J J. *Minerals Engineering*[J], 2002, 15: 899
- [12] Li Bo, Wei Yonggang, Wang Hua *et al. ISIJ International*[J], 2018, 58(6): 1168
- [13] Zhou Shiwei, Wei Yonggang, Li Bo *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2018, 49: 3086
- [14] Zhang Baojing, Niu Liping, Zhang Ting'an *et al. ISIJ International*[J], 2017, 57(5): 775
- [15] Miganei L, Gock E, Achimovicova M *et al. Journal of Cleaner Production*[J], 2017, 164(15): 534
- [16] Shi Yu, Wei Yonggang, Zhou Shiwei *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 822: 153 478
- [17] Zhang Baojing, Zhang Ting'an, Niu Liping *et al. JOM*[J], 2018, 70(1): 47
- [18] Zhang Haipei, Li Bo, Wei Yonggang *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2020, 51: 2663
- [19] Zhang Ting'an(张延安), Dou Zhihe(豆志河), Niu Liping(牛莉萍) *et al. Chinese Patent*(中国专利), CN105671326A [P], 2016
- [20] Sridhar R, Toguri J M, Simeonov S. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1997, 28: 191

Recovery of Au, Ag and Cu from Copper Slag by Vortex Dilution Method

Wang Kun, Liu Yan, Jiang Baocheng, Zhang Ting'an

(Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education,
Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The molten copper slag was used as raw material, the gold, silver and copper in copper slag were recovered by the vortex dilution process, and the depleted slag was further reduced to produce copper-containing molten iron, which could finally be prepared into wear-resistant cast iron or copper-containing antimicrobial stainless steel. The results show that Fe_3O_4 in copper slag is reduced to FeO by FeS and then FeO combines with SiO_2 to form Fe_2SiO_4 . After vortex dilution, the recovery rates of gold, silver and copper reach 99.44%, 93.97% and 93.14%, respectively. The content of Fe_3O_4 and Cu in diluted slag is 1.53% and 0.61%, respectively. The copper-containing molten iron is obtained from the diluted copper slag by vortex reduction and then used to produce the wear-resistant cast iron, the element composition of which can meet the requirements of national standard of high chromium wear-resistant cast iron.

Key words: copper slag; vortex dilution; Fe_3O_4 reduction

Corresponding author: Liu Yan, Ph. D., Professor, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, E-mail: liuyan@smm.neu.edu.cn