

## Dilution of Isa copper smelting slag by carbothermic reduction with waste cathode carbon

Guodong WU<sup>1</sup>, Lei LI<sup>2\*</sup>, Kongzhai LI<sup>1</sup>, Yong YU<sup>1</sup>

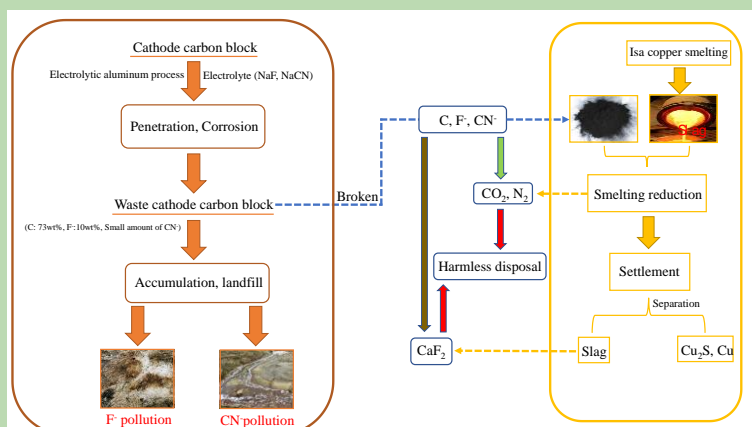
1. Engineering Research Center of Metallurgical Energy Conservation & Emission Reduction, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China

2. State Key Laboratory of Complex Non-ferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China

**Abstract:** Massive waste cathode carbon block are produced from the electrolytic aluminum process each year, which is mainly composed of carbon, sodium fluoride and other compounds. The fluoride and cyanide components in it cause serious environment pollution if it accumulated and exposed to air for a long time. It is regarded as a hazardous waste by various environmental bodies. An innovative method for resource processing of this waste cathode carbon block was proposed

in this work. Using this waste cathode carbon block as the reducing agent can realize the effective dilution and recovery of copper from the smelting slag of Isa copper through a reduction process. According to thermodynamic analysis, the influence of the amount of waste cathode carbon addition, reduction temperature, holding time and CaO addition on the recovery ratio of copper dilution in Isa copper smelting slag was studied. The results showed that the recovery ratio of copper dilution can reach 98.24% under the conditions of waste cathode carbon addition amount of 2.0%, reduction temperature of 1300°C and holding time of 60 min. At the same time, the F in the waste cathode carbon can be transferred and fixed in the diluted tailings in the form of  $\text{CaF}_2$ . The toxic leaching concentrations of  $\text{F}^-$  and  $\text{CN}^-$  in the tailings were far lower than the national permissible emission standard. The research has realized the high-efficiency recovery of copper from Isa copper smelting slag and the resource utilization of waste cathode carbon.

**Key words:** Isa copper smelting slag; waste cathode carbon; pyro-dilution; fluorine



收稿: 2020-10-10, 修回: 2020-12-01, 网络发表: 2021-02-22; Received: 2020-10-10, Revised: 2020-12-01, Published online: 2021-02-22

基金项目: 国家自然科学基金联合基金重点项目(编号: U1602272)

作者简介: 吴国东(1996-), 男, 四川省南充市人, 硕士研究生, 有色金属冶金专业, E-mail: 674562870@qq.com; 李磊, 通讯联系人, E-mail: tianxiamental1008@163.com.

**引用格式:** 吴国东, 李磊, 李孔斋, 等. 废阴极炭块还原法贫化艾萨铜熔炼渣. 过程工程学报, 2021, 21(10): 1187-1195.

Wu G D, Li L, Li K Z, et al. Dilution of Isa copper smelting slag by carbothermic reduction with waste cathode carbon (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(10): 1187-1195, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220327.

# 废阴极炭热还原法贫化艾萨铜熔炼渣

吴国东<sup>1</sup>, 李磊<sup>2\*</sup>, 李孔斋<sup>1</sup>, 于勇<sup>1</sup>

1. 昆明理工大学冶金节能减排教育部工程研究中心, 云南 昆明 650093

2. 昆明理工大学省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

**摘要:** 以电解铝工艺所产生废阴极炭块为还原剂, 可实现艾萨铜熔炼渣中铜的有效火法贫化回收。结合热力学分析, 研究了废阴极炭加入量、还原温度、保温时间和CaO添加量对艾萨铜渣中铜贫化回收的影响规律。结果表明, 废阴极炭添加量2.0%、还原温度1300℃和保温时间60 min条件下, 铜贫化回收率可达98.24%。废阴极炭中F可转移并以CaF<sub>2</sub>形式固定在贫化尾渣中, 尾渣中F和CN的毒性浸出浓度远低于国家允许排放标准, 实现了艾萨铜熔炼渣铜的高效贫化回收和废阴极炭的资源化利用。

**关键词:** 艾萨铜渣; 废阴极炭; 贫化; 氟

中图分类号: TF811

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)10-1187-09

## 1 前言

艾萨法铜熔炼过程产生大量炉渣, 其主要物相组成为铁硅酸盐、磁性氧化铁和硫化铜<sup>[1]</sup>。渣中硫化铜矿物多被磁性氧化铁包裹呈滴状结构, 或铜铁矿物形成斑状结构, 因此影响渣含铜的关键因素是炉渣中Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>含量<sup>[2]</sup>。艾萨熔炼是一种浸没式富氧顶吹熔池熔炼工艺, 富氧浓度提高时, 渣氧势升高, 渣中铁组分易被过氧化为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 导致炉渣熔点升高, 黏度和密度增加, 炉渣中悬浮的铜硫微滴聚合条件变坏, 从而恶化铜硫与炉渣澄清分离的动力学条件, 使铜在渣中机械夹带损失升高, 渣含铜升高, 对艾萨铜渣进行贫化处理必不可少。

铜渣贫化方法目前主要有浮选法与电炉贫化法<sup>[3]</sup>两种。结合炉渣结构和冷却工艺不同, 浮选法通过选择浮选药剂并设计浮选流程进行铜的富集回收。刘怡劭等<sup>[4]</sup>以硫化钠100 g/t、丁黄药400 g/t为浮选剂, 采用一次粗选—二次精选—二次扫选工艺流程进行铜渣中铜的浮选回收, 铜回收率可达90.17%。金锐等<sup>[5]</sup>则以KM-109 (162 g/t)和硫化钠(3.4 kg/t)为浮选药剂对铜渣中铜进行浮选回收, 铜回收率可达86%。浮选法工艺铜回收率较高, 但主要适用于含铜较低的炉渣, 对于含铜高或含粒度较粗金属铜的炉渣, 很难实现有效回收。电炉贫化法则是通过向铜渣中加还原剂(碳、煤油等)将渣中Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>还原为FeO, 使渣的黏度降低, 继而利用铜相与渣相的密度差使铜相富集、沉降和回收<sup>[6,7]</sup>。火法贫化过程中炉渣硅氧结构简单, 表面张力大、黏度低、渣流动性好, 炉渣与铜硫密度差大, 会使硫滴在渣相中的沉降速度加快, 铜硫和渣相分离条件变好, 并最终使铜渣中铜贫化回收效率提高。郑贺等<sup>[7]</sup>以橡胶籽油为还原剂在1350℃下

对铜渣贫化过程进行了研究, 发现熔渣黏度随渣中磁性铁含量减少而降低, 利于渣中铜回收。还原温度1300℃, 还原时间4 min时, 炉渣黏度达到最低(0.2 Pa·s), 对应铜回收率为86%。张林楠等<sup>[8]</sup>以碳粉为还原剂对铜渣进行火法贫化, 发现温度1250℃和碳粉加入量为1.7%时, 渣含铜可降低至0.41%。陈海清等<sup>[9]</sup>以碎煤为还原剂并添加黄铁矿对铜渣进行火法贫化, 温度1300℃、碎煤加入量17%和黄铁矿加入量为4.1%时, 渣含铜可降低至0.46%。火法贫化法相较于浮选工艺流程短且操作方便, 同时适应性强, 得到了更为广泛的应用。

我国是电解铝生产大国, 近五年电解铝总产能达1.7亿吨, 约占世界总产能的55%。铝电解过程中随着电解槽使用年限的延长, 内衬材料中氟吸附量逐渐增加, 且炭质阴极在使用一段时间后会破损, 产生大量的废阴极炭块<sup>[10]</sup>。其氟、氰化物等有害物质含量高, 且浸出性强, 大量堆存易造成重大环境污染。减少对环境危害, 须对其进行无害化处置。目前处理方式主要有高温焙烧法和浮选浸出法两种<sup>[11]</sup>。高温焙烧工艺以CaO和SiO<sub>2</sub>为添加剂, 控制焙烧温度为700℃时可将氟以CaF<sub>2</sub>的形式固定于焙烧渣中, 氰化物则完全分解形成CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>, 实现了废阴极炭块的无害化处置, 但固定碳成分未得到有效利用。浮选浸出工艺是采用浮选分离法回收废阴极炭中炭质材料和电解质, 方法首先将破碎后的废阴极进行颗粒细化, 并水浸后加入浮选药剂如烃油、有机酸类等进行浮选分离, 然后经粗选、细选和扫选可得到炭粉和矿浆。所得炭粉纯度较高, 炭回收率可达97.77%; 同时矿浆经蒸发可得电解质, 再经焙烧即可得高纯度电解质, 方法同步实现了废阴极炭中固定碳和电解质的综合回收。过程中会释放HCN, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>等

有毒易燃气体,安全及环境隐患大。

基于废阴极炭成分结构特征和铜渣火法贫化的热力学需求,本工作提出以废阴极炭块为还原剂对艾萨铜熔炼渣进行火法贫化的新思路,并研究了废阴极炭添加量、还原温度、保温时间、CaO 添加量等因素对铜渣贫化效果的影响规律。

2 实验

2.1 实验原料

实验所用艾萨铜渣取自云南某铜冶炼厂,表 1 显示其含铜 17.82wt%,铜贫化价值高。表 2 与图 1 显示渣中铜主要以 Cu<sub>2</sub>S、Cu 单质和 Cu<sub>2</sub>O 形式存在,铁主要以 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 两种形式存在。

表 1 艾萨铜渣化学成分分析

Table 1 Chemical composition of the Isa copper smelting slag

Component	Cu	TFe	SiO <sub>2</sub>	S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Zn	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Content/wt%	17.82	33.06	19.13	8.07	2.96	2.12	1.95	1.83	12.9

表 2 铜、铁在艾萨铜渣中的物相分布

Table 2 Phase composition of copper and iron in the Isa copper smelting slag

Composition	Cu	Cu <sub>2</sub> S	Cu <sub>2</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Content/wt%	2.15	18.83	0.68	12.9	43.19

所用废阴极炭块取自云南某电解铝厂,表 3 显示其中 C 含量为 73.24wt%,F 含量为 9.49wt%,Na 含量为 8.44wt%,图 2 显示三者分别以 C, NaF 和 CaF<sub>2</sub> 形式存在。表 4 为废阴极炭块中 F<sup>-</sup> 与 CN<sup>-</sup> 的毒性浸出测定结果,显示两者浸出浓度均远超国家允许排放浓度标准,需进行无害化处置。此外,本研究所用对比还原剂活性炭成分

表 4 废阴极炭块的毒性浸出测定

Table 4 Detection of leaching toxicity of the waste cathode carbon

Sample	Waste cathode carbon	National allowable emission concentration in China	Analytical approach
F <sup>-</sup> /(mg/L)	2910	<100	Ion chromatography
CN <sup>-</sup> /(mg/L)	15	<1.0	Ion chromatography

表 5 活性炭的主要化学组成

Table 5 Chemical composition of the activated carbon

Composition	C	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>
Content/wt%	84.25	7.12	3.29	1.20	0.25	0.27	0.07	0.10

2.2 实验步骤

实验设备主要为竖式坩埚电阻炉,加热元件为硅钼棒,高温区温度由 Pt–Rh 热电偶测量(精度±1 K),还原贫

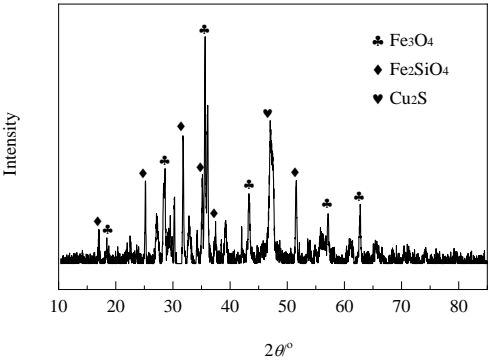


图 1 艾萨铜渣 XRD 谱图  
Fig.1 XRD pattern of the Isa copper smelting slag

如表 5 所示,其中 C 含量为 84.25wt%,高于废阴极炭中 C 含量。

表 3 废阴极炭块化学组成分析

Table 3 Chemical composition of the waste cathode carbon

Component	C	F	Na	SiO <sub>2</sub>	Al	Fe	S
Content/wt%	73.24	9.49	8.44	1.45	1.90	0.62	0.024

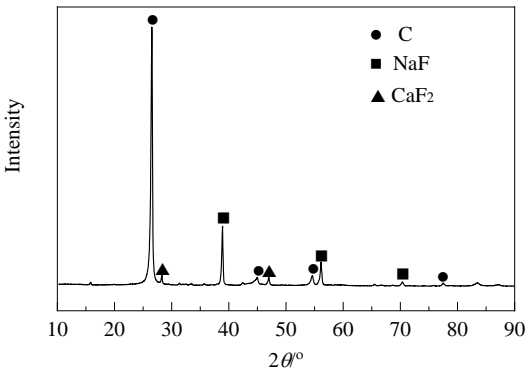


图 2 阴极炭 XRD 谱图  
Fig.2 XRD pattern of the waste cathode carbon

化反应在规格为 50 mm×100 mm 的刚玉坩埚中进行。具体实验步骤为:将一定量废阴极炭(添加量,废阴极炭量/艾萨铜渣量)与艾萨铜渣混合均匀并放入刚玉坩埚中后,室温下氮气气氛中将其置于电阻炉加热区;其后,开启电阻炉加热程序,以 15 K/min 的加热速度将物料加热至设定温度;保温一定时间后,关闭电阻炉保温程序,渣样随炉冷却至室温后,取样分析。过程中铜贫化回收率 W(%)计算方法如式(1)所示:

$$W = \left[ (m_0 w_{\text{Cu},0} - m_1 w_{\text{Cu},1}) / (m_0 w_{\text{Cu},0}) \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $m_0$  为原艾萨铜渣质量(g),  $m_1$  为实验后尾渣质量(g),  $w_{\text{Cu},0}$  为原艾萨铜渣中铜含量(wt%),  $w_{\text{Cu},1}$  为尾渣中铜含量(wt%)。

### 2.3 表征方法

采用化学分析法检测样品化学组成。采用 TTR-III X 射线衍射(XRD, 日本理学电机公司)分析法测定样品物相成分, 参数: Cu 靶 K $\alpha$  射线、管电压 35 kV、管电流 20 mA、扫描范围  $10^\circ \sim 90^\circ$ 、步长  $8^\circ/\text{min}$ 。采用 JXA82 JEOL 扫描电镜(SEM)结合 X 射线能谱仪(EDS)分析法探究渣样的微观结构。根据国标 GB5085.3-2007 方法测定样品中 F 和 CN<sup>-</sup> 的浸出毒性。采用 30% 氨水和 1% 硫酸羟胺溶液浸出法, 40% 氨水、5% 碳酸铵和 1.5% 硝酸银溶液浸出法和剩余量减算法依次测得艾萨铜渣中氧化亚铜、硫化铜和单质铜物相的含量。采用磁选法和 5% 硫酸、1% 氟氢胺溶液浸出法依次测得艾萨铜渣中磁性铁和硅酸铁含量。采用热力学软件 FactSage 7.2 对还原贫化过程进行热力学分析。

## 3 反应过程的热力学分析

### 3.1 反应过程分析

由图 1 可知, 艾萨铜渣中铜主要以  $\text{Cu}_2\text{S}$  形式存在, 熔炼过程铜主要以机械夹带形式造成损失<sup>[12]</sup>。促进火法贫化过程中  $\text{Cu}_2\text{S}$  物相的富集沉降, 需将渣中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  物相还原成  $\text{FeO}$ <sup>[13]</sup>, 降低熔渣黏度。以废阴极炭为还原剂, 基于热力学软件 FactSage 7.2 中 FT-oxide, FT-misc 和 FT-salt 数据库, 采用 FactSage 7.2 软件 Equilib 模块对艾萨铜渣还原贫化过程进行热力学分析。温度  $1300^\circ\text{C}$ , 艾萨铜渣 150 g, 废阴极炭添加量不同时铜渣中铜、铁及废阴极炭中氟的转变规律如图 3 和 4 所示。

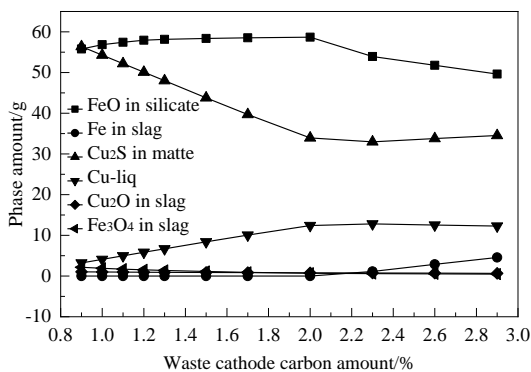


图 3 废阴极炭添加量对渣中铁、铜物相转变的影响  
Fig.3 Effects of waste cathode carbon amount on the phase transformation of iron and copper

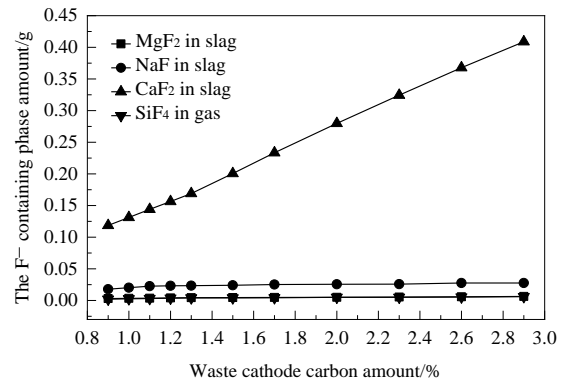


图 4 废阴极炭添加量对氟物相转变的影响  
Fig.4 Effects of waste cathode carbon amount on the phase transformation of fluorine

图 3 显示废阴极炭添加量增加时, 渣中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  逐渐被还原成  $\text{FeO}$ , 阴极炭添加量超过 2% 时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  被过度还原为单质  $\text{Fe}$ 。同时废阴极炭添加量增加时,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  可逐步还原为单质  $\text{Cu}$ , 并在废阴极炭添加量超过 2% 后, 单质  $\text{Cu}$  量和冰铜量( $\text{Cu}_2\text{S}$ )基本不变。图 4 显示废阴极炭添加量增加时,  $\text{CaF}_2$  在渣中的量逐渐增加,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SiF}_4(\text{g})$  和  $\text{NaF}$  生成量则相对较少, 即以废阴极炭为还原剂对艾萨铜渣进行火法贫化时, 废阴极炭中 F 组分主要以  $\text{CaF}_2$  形式转移至渣相中。

### 3.2 表面张力计算

熔渣相与冰铜相间的界面张力是影响铜渣火法贫化效果的关键性因素。两者间界面张力越大, 越有利于铜相的沉降分离<sup>[14]</sup>。又根据界面张力与表面张力关系式 Girifalco-Good's 方程[式(2)]<sup>[15]</sup>, 知界面张力与单相表面张力呈正相关关系。可推知熔渣表面张力越大, 越有利于铜相的沉降分离。

$$\sigma_{\text{ms}}^2 = \sigma_{\text{m}}^2 + \sigma_{\text{s}}^2 - 2\sigma_{\text{m}}\sigma_{\text{s}}\cos\alpha \quad (2)$$

式中,  $\sigma_{\text{ms}}$  为炉渣相与冰铜相界面张力,  $\sigma_{\text{m}}$  为冰铜相表面张力,  $\sigma_{\text{s}}$  为炉渣相表面张力,  $\alpha$  为渣相与冰铜相间的润湿角。研究铜渣还原贫化过程中熔渣表面张力的变化, 结合炉渣结构离子分子共存理论与 Bulter 方程, 建立了  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$  三元表面张力计算模型, 对炉渣的表面张力进行了计算。

#### 3.2.1 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 三元体系熔渣组元确定

结合二元  $\text{CaO-SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-FeO}$  和三元  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$  相图及熔渣结构离子与分子共存理论, 知  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$  渣系中简单离子主要有  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{O}^{2-}$ , 分子化合物主要有  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  和  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 。渣系中各组元作用浓度表达式及各成分之间形成复杂分子的反应式及对应标准吉布斯自由能(均以纯物质为标准态)如表 6 所示, 反应平衡常数  $K_i^\theta$  可



通过  $K_i^0 = \exp(-\Delta_f G_{mi}^0/RT)$  计算得出。表 6 中,  $N_1$  为  $\text{CaO}$  质量作用浓度,  $N_2$  为  $\text{SiO}_2$  质量作用浓度,  $N_3$  为  $\text{FeO}$  质量作用浓度,  $N_4$  为  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  质量作用浓度,  $N_5$  为  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  质量作用浓度,  $N_6$  为  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  质量作用浓度,  $N_7$  为  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  质量作用浓度,  $K_1$  为表 6 中生成  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  的化学反应平衡常数,  $K_2$  为表 6 中生成  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  的化学反应平衡常数,  $K_3$  为表 6 中生成  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  的化学反应平衡常数,  $K_4$  为表 6 中生成  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  的化学反应平衡常数。

表 6 1300℃时 CaO–SiO<sub>2</sub>–FeO 渣系结构组元质量作用浓度表达式

Table 6 Expressions of mass action concentrations of structural units in CaO–SiO<sub>2</sub>–FeO slag system at 1300℃

Structural unit	Reaction	$\Delta G^0/(\text{J/mol})$	Mass action concentration
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$-81416 - 10.498T$	$N_4 = K_1 N_1 N_2$
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$-160431 + 4.106T$	$N_5 = K_2 N_1^2 N_2$
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$3(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + \text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$-93366 - 23.02T$	$N_6 = K_3 N_1^3 N_2$
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	$2(\text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-}) + \text{SiO}_2 = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	$-28595.84 + 3.349T$	$N_7 = K_4 N_3^2 N_2$

3.2.2 表面张力模型建立

根据炉渣共存理论与 Butler 方程, 建立熔渣表面张力计算模型, 对  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$  熔渣结构组元和离子对作用浓度特征做如下假设:

(1) 将  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$  渣系中熔体表面作为表面相, 熔体内部作为体相。熔渣表面相中结构组元与体相一致, 均遵守炉渣结构离子分子共存理论, 且渣表面相和体相中复杂分子的形成遵循质量作用规律。

(2) 熔渣表面相和体相中组元质量作用浓度和熔渣表面张力符合 Butler 方程:

$$\sigma = \sigma_i^{\text{Pure}} + (RT)/A_i \ln(N_i^{\text{Surf}}/N_i^{\text{Bulk}}) \tag{3}$$

式中,  $\sigma$  为渣系的表面张力,  $\sigma_i^{\text{Pure}}$  为纯物质  $i$  的表面张力,  $N_i^{\text{Surf}}$  和  $N_i^{\text{Bulk}}$  分别为组元  $i$  在表面相和体相中的质量作用浓度,  $A_i$  为组元  $i$  摩尔表面面积, 可由式(4)计算。

$$A_i = L \times N_0^{1/3} \times V_i^{2/3} \tag{4}$$

式中,  $L$  为校正因子, 对于熔盐和离子氧化物通常设为 1.091,  $N_0$  为阿伏加德罗常数, 为  $6.02 \times 10^{23}$ ,  $V_i$  为组元  $i$  的摩尔体积。对于  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$  渣系熔渣表面张力可表述如下:

$$\sigma_{\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}} = \sigma_{\text{CaO}}^{\text{Pure}} + (RT)/A_{\text{CaO}} \ln(N_{\text{CaO}}^{\text{Surf}}/N_{\text{CaO}}^{\text{Bulk}}) \tag{5}$$

$$\sigma_{\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}} = \sigma_{\text{SiO}_2}^{\text{Pure}} + (RT)/A_{\text{SiO}_2} \ln(N_{\text{SiO}_2}^{\text{Surf}}/N_{\text{SiO}_2}^{\text{Bulk}}) \tag{6}$$

$$\sigma_{\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}} = \sigma_{\text{FeO}}^{\text{Pure}} + (RT)/A_{\text{FeO}} \ln(N_{\text{FeO}}^{\text{Surf}}/N_{\text{FeO}}^{\text{Bulk}}) \tag{7}$$

$\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$  渣系中, 渣中成分  $b_1 = \sum n_{\text{CaO}}$ ,  $b_2 = \sum n_{\text{FeO}}$  和  $a_1 = \sum n_{\text{SiO}_2}$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $a_1$  分别表示原始炉渣中  $\text{CaO}$ ,

$\text{FeO}$  和  $\text{SiO}_2$  的摩尔数, 均为已知量。  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$  中所有结构组元总平衡摩尔数表示为  $\sum n_i$ , 其值可由式(8)计算:

$$\sum n_i = 2n_1 + n_2 + 2n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7 \tag{8}$$

式中,  $n_1 \sim n_7$  分别表示  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  和  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  的平衡摩尔数。

根据熔渣结构离子与分子共存理论, 各结构组元作用浓度可定义为组元  $i$  的平衡摩尔分数与所有结构组元的总平衡摩尔数量的比值, 即  $N_i = n_i / \sum n_i$ 。对应于  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$  渣系,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{FeO}$  组分的质量平衡公式如式(9)~(12)所示:

$$b_1 = \sum n_i (0.5N_1 + N_4 + 2N_5 + 3N_6) \tag{9}$$

$$a_1 = \sum n_i (N_2 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7) \tag{10}$$

$$b_2 = \sum n_i (0.5N_3 + 2N_7) \tag{11}$$

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 = 1 \tag{12}$$

联合表 6 及式(9)~(12), 利用 Matlab 软件求解多元非线性方程, 可得各结构组元质量作用浓度  $N_i$ 。将所求得质量作用浓度作为体相质量作用浓度并联立式(5)~(7), 结合表 7 和 8<sup>[16]</sup>, 计算可得渣系表面张力。

表 7 纯组元表面张力与温度的关系

Table 7 Temperature dependence of the surface tension of the pure components

Component	Temperature (K) dependence of surface tension (mN/m)
CaO	$791 - 0.0935T$
SiO <sub>2</sub>	$243.2 + 0.031T$
FeO	$504 - 0.0984T$

表 8 纯组元摩尔体积

Table 8 Molar volumes of the pure components

Component	Temperature (K) dependence of molar volumes (m <sup>3</sup> /mol)
CaO	$20.7[1 + 1 \times 10^{-4}(T - 1773)] \times 10^{-6}$
SiO <sub>2</sub>	$27.516[1 + 1 \times 10^{-4}(T - 1773)] \times 10^{-6}$
FeO	$28.3[1 + 1 \times 10^{-4}(T - 1773)] \times 10^{-6}$

4 结果与讨论

以热力学计算为基础, 研究废阴极炭添加量、还原温度、保温时间、 $\text{CaO}$  添加量等因素对艾萨铜渣贫化回收铜效果的影响规律。

4.1 阴极炭添加量对艾萨铜熔炼渣贫化效果的影响

还原温度 1300℃ 和保温时间 60 min 条件下, 研究废阴极炭添加量对艾萨铜熔炼渣贫化效果的影响规律。同时, 突出废阴极炭作用下艾萨铜渣中铜的富集贫化特征, 引入活性炭作为还原剂进行对比研究。

图 5(a)显示,废阴极炭添加量由 0.9% 提高至 1.5% 时,熔渣中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  逐步减少,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  量逐步增多,废阴极炭添加量继续增至 2.0% 和 2.3% 时,熔渣中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  完全转变为  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,对应熔渣黏度逐步降低、表面张力逐步增大[图 5(b)],铜贫化回收率逐步增高。

对比表 3 和 5 中废阴极炭和活性炭中 C 含量,可推知等活性炭和废阴极炭添加量时,废阴极炭中 C 加入量低于活性炭。图 6 显示活性炭添加量由 0.9% 提高至 2.0%,铜回收率由 95.3% 增至 97.2%;废阴极炭添加量由 0.9% 提高至 2.0%,铜回收率由 95.4% 增加至 98.3%,C 加入量少于活性炭时,贫化效果优于活性炭。原因是以废阴极炭为还原剂时,其中含氟物相可与渣中 CaO 结合形成  $\text{CaF}_2$  (图 4),使熔渣黏度降低<sup>[17]</sup>,促进了渣中冰铜和单

质铜物相的富集沉降。图 7 显示,废阴极炭或活性炭添加量为 2.0% 时,渣样中均有金属 Cu 相出现。贫化过程中相对于添加活性炭,以废阴极炭为还原剂时冰铜富集层中赋存有大颗粒状铜[图 8(b)],原因是  $\text{CaF}_2$  对熔渣黏度的降低作用促进了单质铜微滴的聚集、沉降和长大。废阴极炭添加量增至 2.3% 时,反应后物料中亦有颗粒状铜出现(图 9),对应 SEM-EDS 结果显示,所形成金属铜颗粒中有 Fe 组分出现。结合图 3 进行热力学分析可知,其是由于废阴极炭添加量过多时  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  过度还原生成单质 Fe,并继而进入单质 Cu 相形成 Cu-Fe 合金。提高艾萨铜渣中铜的贫化回收率,废阴极炭添加量确定为 2.0%。

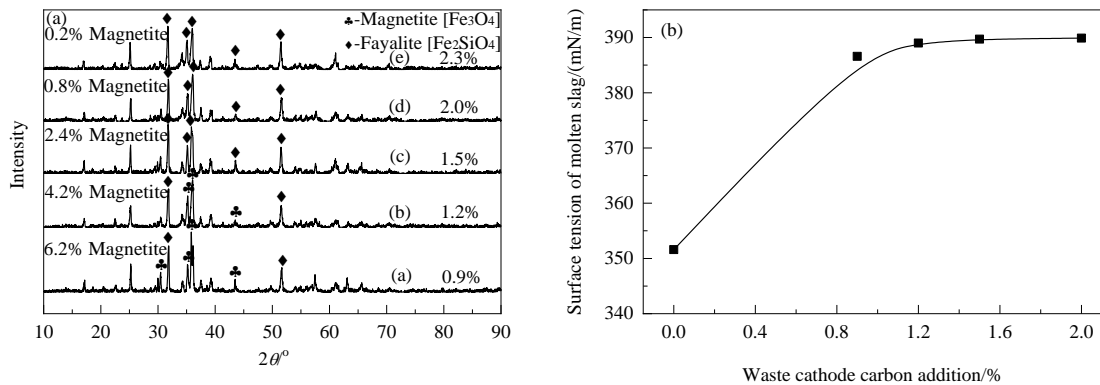


图 5 废阴极炭添加量不同渣相 XRD 谱(a)和废阴极炭添加量对熔渣表面张力的影响(b)

Fig.5 XRD patterns of the slag phase with different amounts of waste cathode carbon (a) and effects of amounts of waste cathode carbon on the surface tension of molten slag at 1300 °C (b)

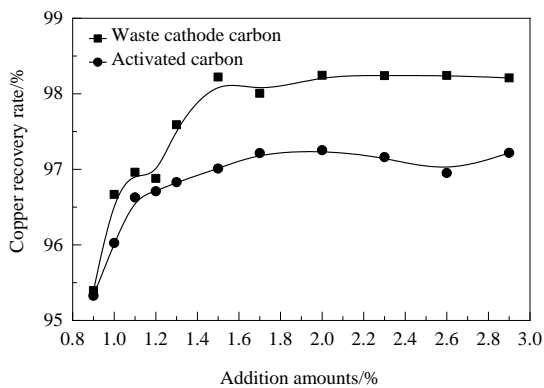


图 6 废阴极炭和活性炭添加量对艾萨铜渣中铜贫化回收率的影响

Fig.6 Effects of amounts of waste cathode carbon or activated carbon on the copper recovery ratio from Isa copper smelting slag

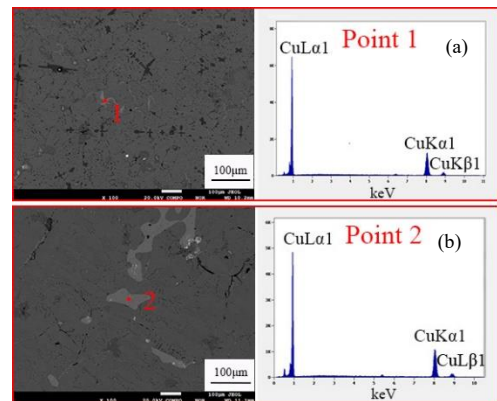


图 7 废阴极炭添加量 2.0% 时渣相的 SEM-EDS 结果(a)和活性炭添加量 2.0% 时渣相的 SEM-EDS 分析结果(b)

Fig.7 SEM-EDS results of the slag phase with 2.0% addition of waste cathode carbon (a) and the slag phase with 2.0% addition of activated carbon (b)

#### 4.2 还原温度和保温时间对艾萨铜熔炼渣贫化效果的影响

废阴极炭添加量 2.0% 时,研究还原温度和保温时间对艾萨铜熔炼渣贫化效果的影响规律。保温温度升

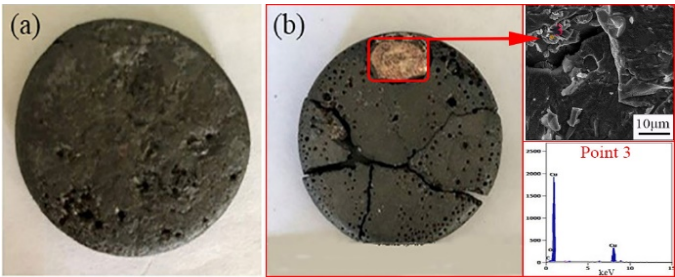


图8 活性炭添加量2.0%时冰铜富集层实物图(a)和废阴极炭添加量2.0%时冰铜富集层实物图和铜颗粒SEM-EDS分析结果(b)

Fig.8 Picture of the matte layer with 2.0% addition of activated carbon (a) and picture of the matte layer with 2.0% addition of waste cathode carbon and SEM-EDS result of the copper particle (b)

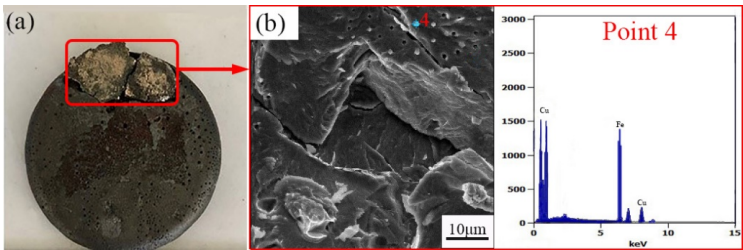


图9 废阴极炭添加量2.3%时冰铜富集层实物图和铜颗粒SEM-EDS分析结果

Fig.9 Picture of the matte layer with 2.3% addition of waste cathode carbon and SEM-EDS result of the copper particle

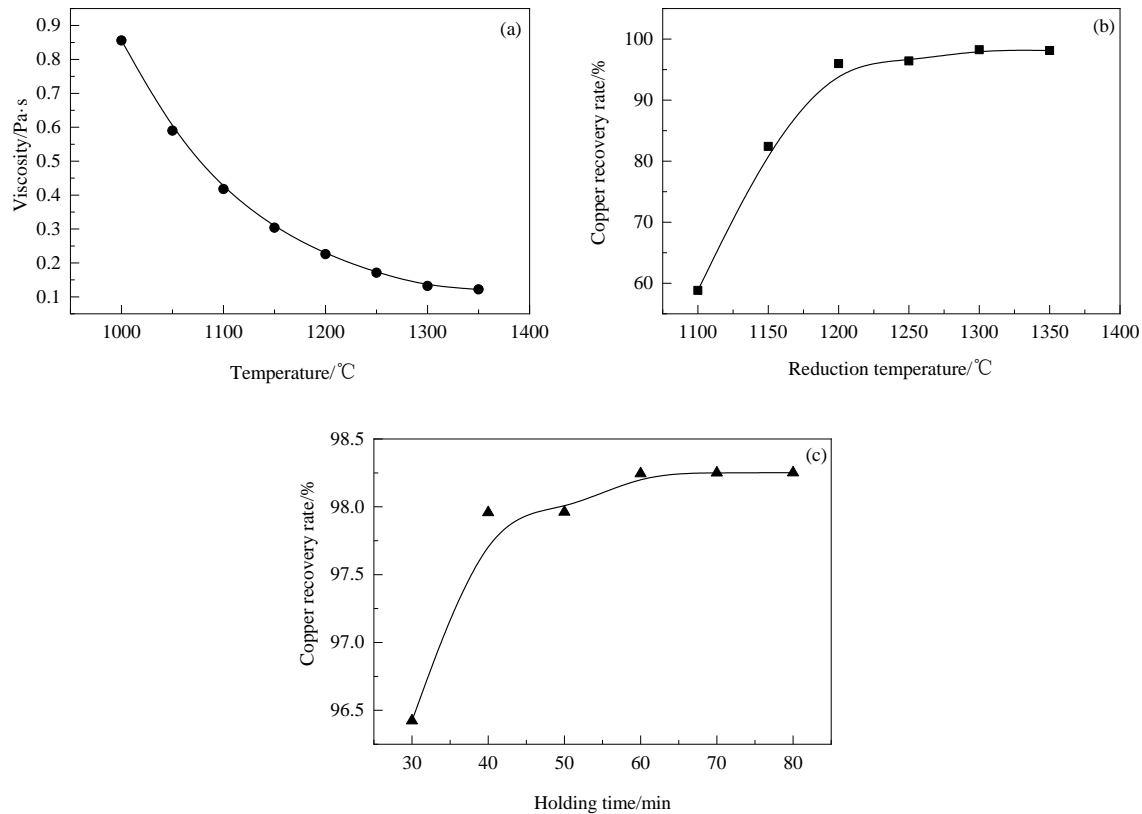


图10 熔渣理论黏度随温度的变化(a)，还原温度对艾萨铜渣中铜贫化回收率的影响(b)和保温时间对艾萨铜渣中铜贫化回收率的影响(c)

Fig.10 Viscosity of the molten slag at different temperatures obtained by Factsage 7.2 (a), effect of reduction temperature on the copper recovery ratio from Isa copper smelting slag (b) and effect of holding time on the copper recovery ratio from Isa copper smelting slag (c)

高,熔渣黏度逐渐降低[图 10(a)],促进了渣中冰铜和单质铜物相的富集沉降,提高了艾萨铜渣中铜的贫化回收率。图 10(a)中理论黏度由热力学软件 FactSage 7.2 中 Viscosity 模块结合硅酸盐熔体黏度计算模型和 NaF-CaF<sub>2</sub>黏度计算模型计算得出。图 10(b)显示保温温度由 1100℃ 增至 1300℃,铜回收率提高明显,继续增至 1350℃ 时,铜回收率升高幅度较小,还原温度确定为 1300℃。图 10(c)显示,废阴极炭添加量 2.0% 和还原温度 1300℃ 条件下,保温时间由 30 min 延长至 60 min 时,铜贫化回收率由 96.42% 增至 98.24%,继续延长保温时间,铜贫化回收率基本保持不变,保温时间确定为 60 min。

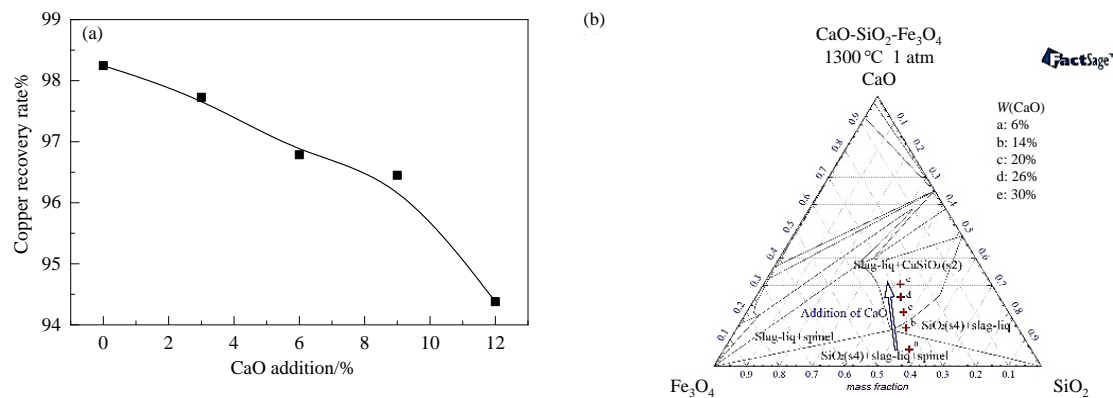


图 11 CaO 添加量对艾萨铜渣中铜贫化回收率的影响(a)和 CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 三元渣系相图(b)  
Fig.11 Effects of CaO amounts on the copper recovery ratio from Isa copper smelting slag (a) and phase diagram of CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ternary slag system (b)

综上,废阴极炭添加量 2.0%、还原温度 1300℃ 和保温时间 60 min 条件下,以废阴极炭为还原剂对艾萨铜渣进行贫化,铜贫化回收率可达 98.24%,且底渣毒性浸出检测结果(表 9)显示 F<sup>-</sup> 的浸出浓度为 3.85 mg/L, CN<sup>-</sup> 的浸出浓度为 0.08 mg/L,均远低于国家允许的排放标准,对底渣中 F 含量进行定量分析,其值为 0.26%,氟固定效

### 4.3 CaO 添加量对艾萨铜熔炼渣贫化效果的影响

铜渣火法贫化过程中,CaO 常用于流化剂,降低熔渣黏度以提高铜渣贫化效率。废阴极炭添加量 2.0%、还原温度 1300℃ 和保温时间 60 min 条件下,研究 CaO 添加量对艾萨铜熔炼渣贫化效果的影响规律。

图 11(a)显示 CaO 添加量增加时,铜回收率逐步降低。原因是随 CaO 添加量增加,熔渣成分点从初始相区逐步进入 CaSiO<sub>3</sub>+Slag-Liquid 相区[图 11(b)],CaSiO<sub>3</sub> 熔点很高(1540℃),造成渣黏度上升,不利于铜相与渣相的沉降分离,最终导致渣含铜升高,铜回收率降低。因此,此艾萨铜渣火法贫化过程中建议不添加 CaO。

率(底渣质量×底渣中 F 含量/废阴极炭量×废阴极炭中 F 含量)达 95.21%,研究实现了电解铝废阴极炭的无害化及资源化处置。底渣中 CN<sup>-</sup> 浸出浓度远低于原废阴极炭,原因是温度高于 700℃ 时,废阴极炭中 CN<sup>-</sup> 可基本完全分解为 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 进入空气中<sup>[18]</sup>,造成其含量大幅度降低。

表 9 尾渣的毒性浸出测定  
Table 9 Detection of leaching toxicity of the final slag

Sample	Final slag	National allowable emission concentration in China	Analytical approach
F <sup>-</sup> /(mg/L)	3.85	<100	Ion chromatography
CN <sup>-</sup> /(mg/L)	0.08	<1	Ion chromatography

## 5 结 论

(1) 相较于普通还原剂活性炭,废阴极炭为添加剂对艾萨铜渣进行还原贫化时,其中含氟物相可与渣中 CaO 结合形成 CaF<sub>2</sub>,使熔渣黏度降低,促进了渣中冰铜和单质铜物相的富集沉降,并促使单质铜物相聚集成颗

粒状铜,使贫化效果提升。

(2) 废阴极炭中 F 可转移并以 CaF<sub>2</sub> 形式固定在贫化尾渣中,且尾渣中 F<sup>-</sup> 和 CN<sup>-</sup> 的毒性浸出浓度远低于国家允许排放标准,实现了电解铝废阴极炭的无害化及资源化处置。



(3) 废阴极炭添加量 2.0%、还原温度 1300℃ 和保温时间 60 min 条件下,以废阴极炭为还原剂对艾萨铜渣进行贫化,铜贫化回收率可达 98.24%。

## 参考文献

- [1] 杨鹏,周容乐,李永祥,等.艾萨炉渣-电炉渣物相研究[J].云南冶金,2020,49(1):75-79.  
Yang P, Zhou R L, Li Y X, et al. Phase study on Isa smelt furnace slag-electric furnace slag [J]. Yunnan Metallurgy, 2020, 49(1): 75-79.
- [2] 李磊,王华,胡建杭,等.铜渣综合利用的研究进展[J].冶金能源,2009,28(1):44-48.  
Li L, Wang H, Hu J H, et al. Study development of the comprehensive utilization of copper slag [J]. Energy for Metallurgical Industry, 2009, 28(1): 44-48.
- [3] 郭秀键,倪晓明,马丁,等.铜渣处理与综合利用[J].有色冶金设计与研究,2017,38(2):23-26.  
Guo X J, Ni X M, Ma D, et al. Copper slag treatment and comprehensive utilization [J]. Nonferrous Metals Engineering and Research, 2017, 38(2): 23-26.
- [4] 刘怡勋,李春.炼铜炉渣浮选回收铜的试验研究[J].黄金,2012,33(7):46-47.  
Liu Y S, Li C. Experimental research on copper recovery by flotation of copper smelting slag [J]. Gold, 2012, 33(7): 46-47.
- [5] 金锐,王景双,龙秋容.复杂铜冶炼渣浮选试验研究[J].江西有色金属,2009,23(1):12-14.  
Jin R, Wang J S, Long Q R. Research on flotation test of complex copper smelting slag [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2009, 23(1): 12-14.
- [6] Zhou S W, Wei Y G, Shi Y, et al. Characterization and recovery of copper from converter copper slag via smelting separation [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49: 2458-2468.
- [7] 郑贺,李博,周浩,等.橡胶籽油还原作用下铜渣的贫化[J].过程工程学报,2019,19(3):150-157.  
Zheng H, Li B, Zhou H, et al. Dilution of copper slag under reduction of rubber seed oil [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(3): 150-157.
- [8] 张林楠,张力,王明玉,等.铜渣贫化的选择性还原过程[J].有色金属工程,2005,(3):44-47.  
Zhang L N, Zhang L, Wang M Y, et al. Selective reduction process of copper slag dilution [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2005, (3): 44-47.
- [9] 陈海清,李沛兴,刘水根,等.铜渣火法强化贫化工艺研究[J].湖南有色金属,2006,(3):16-18.  
Chen H Q, Li P X, Liu S G, et al. Study on copper slag pyrolysis intensified dilution process [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2006, (3): 16-18.
- [10] 马建立,商晓甫,马云鹏,等.电解铝工业危险废物处理技术的发展方向[J].化工环保,2016,36(1):11-16.  
Ma J L, Shang X F, Ma Y P, et al. Directions for development of hazardous waste treatment technologies in electrolytic aluminum industry [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2016, 36(1): 11-16.
- [11] 张周,陈雯,谢文东,等.铝电解废阴极炭块回收利用综述[J].有色金属科学与工程,2020,(1):28-33.  
Zhang Z, Chen W, Xie W D, et al. Review on the recovery and utilization of waste cathode carbon block in aluminum electrolysis [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2020, (1): 28-33.
- [12] 王玲,李广建,张文娟,等.富氧底吹粗铜熔炼渣中铜的赋存状态研究[J].有色金属(冶炼部分),2019,(9):97-102.  
Wang L, Li G J, Zhang W J, et al. Mineralogical study of copper loss in oxygen bottom blown smelting slag [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019, (9): 97-102.
- [13] 戴广平,石瑀,周世伟,等.铜熔渣喷吹地沟油还原贫化[J].过程工程学报,2019,19(4):759-766.  
Dai G P, Shi Y, Zhou S W, et al. Reduction and dilution of melting copper slag by blowing waste cooking oil [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(4): 759-766.
- [14] Sun H, Nakashima K, Mori K. Interfacial tension between molten iron and CaO-SiO<sub>2</sub> based fluxes [J]. ISIJ International, 1997, 37(4): 323-331.
- [15] Girifalco L A. A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. derivation and application to interfacial tension [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1957, 61: 904-909.
- [16] Wu C C, Cheng G G, Ma Q Q. Calculating models on the surface tension of CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> molten slags [J]. Research of Material Science, 2014, 3(1): 10-16.
- [17] 谢春帅,贵永亮,王亚文,等. TiO<sub>2</sub> 和 CaF<sub>2</sub> 对高炉渣基础玻璃微观结构和高温黏度的影响[J].陶瓷学报,2016,37(5):516-520.  
Xie C S, Gui Y L, Wang Y W, et al. Effect of TiO<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub> on the microstructure and high-temperature viscosity of parent glass from blast furnace slag [J]. Journal of Ceramics, 2016, 37(5): 516-520.
- [18] 李平.铝电解槽废阴极回收利用综述[J].工业,2016,(1):58-59.  
Li P. Review on the recycling of used waste cathode in aluminum electrolytic cell [J]. Industry, 2016, (1): 58-59.