

## 氧化铜精矿熔炼过程中铜、钴、铁的还原行为

张磊<sup>1,2</sup>, 蒋开喜<sup>1,3</sup>, 谢锋<sup>1</sup>, 路殿坤<sup>1</sup>

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100044;

3. 福州大学紫金地质与矿业学院, 福建福州 350108)

**摘要:** 针对刚果金含钴氧化铜精矿采用铁橄榄石渣型进行了焦炭还原熔炼, 考察了 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ ,  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ 和焦比等对铜、钴还原率的影响. 对铜、钴、铁和硅氧化物的还原顺序和还原条件进行了热力学分析, 借助金属氧化物还原热力学模型与焦炭气化动力学对铜、钴、铁氧化物的还原进程进行了量化分析. 研究表明, 氧化铜精矿中金属铜、钴、铁的还原分为前期的竞争性快速还原期和后期的铜、钴慢速还原期, 在慢速还原期已经还原的金属铁还会发生再氧化; 金属铁前期大量的竞争性还原和后期的再氧化会降低铜、钴、铁的还原率和焦炭的有效利用率. 揭示了粗铜表面铁合金层的形成机制.

**关键词:** 氧化铜精矿; 铜; 钴; FeO还原; 热力学模型; 铁橄榄石

中图分类号: TF 811

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2024)03-0337-09

## Reduction Behaviors of Copper, Cobalt and Iron in Smelting of Copper Oxide Concentrate

ZHANG Lei<sup>1,2</sup>, JIANG Kai-xi<sup>1,3</sup>, XIE Feng<sup>1</sup>, LU Dian-kun<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. 2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100044, China; 3. Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China. Corresponding author: LU Dian-kun, E-mail: ludk@smm.neu.edu.cn)

**Abstract:** For the cobalt-bearing copper oxide concentrate from Congo, experiment of coke reduction smelting with fayalite slag was conducted. The effects of CaO-to-SiO<sub>2</sub> mass ratio, FeO-to-SiO<sub>2</sub> mass ratio and coke rate on the reduction rates of copper and cobalt were investigated. The reduction sequence and conditions of copper, cobalt, iron and silicon oxides were analyzed by thermodynamics. The reduction process of copper, cobalt and iron oxides was quantitatively analyzed by means of metal oxide reduction thermodynamics and coke gasification kinetics. The results show that the reduction of copper, cobalt and iron in the copper oxide concentrate can be divided into the competitive fast reduction period in the early stage and the slow reduction period of copper and cobalt in the later stage. The reduced metal iron in the slow reduction period will undergo reoxidation. The large amount of competitive iron reduction in the early stage and its reoxidation in the later stage will reduce the reduction rate of copper, cobalt and iron and the effective utilization rate of coke. The formation mechanism of ferroalloy layer on the surface of crude copper is revealed.

**Key words:** copper oxide concentrate; copper; cobalt; reduction of FeO; thermodynamics model; fayalite

铜是应用领域最广的重金属, 钴是锂电池的主要原材料, 两种金属都是重要的战略资源. 但中国铜、钴资源极端匮乏, 充分利用海外的铜、钴

资源对中国的资源安全具有重要的战略意义. 非洲铜矿带是世界第二大最重要的铜来源, 同时提供了近75%的钴<sup>[1]</sup>. 近年来中国矿业公司逐渐成

收稿日期: 2022-11-07

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2019YFC1907304).

作者简介: 张磊(1980-), 男, 河北石家庄人, 东北大学博士研究生, 矿冶科技集团有限公司正高级工程师; 蒋开喜(1962-), 男, 江苏泰州人, 福州大学教授, 博士生导师; 谢锋(1970-), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学教授, 博士生导师.

为非洲铜、钴资源开采冶炼的主力军.因此,利用氧化铜钴矿资源生产金属铜和钴是一个十分重要的课题.

目前氧化铜矿的冶炼提取主要采用鼓风炉还原熔炼和硫酸浸出一萃取—电积两种工艺.还原熔炼工艺生产周期短、回收率高,当原料中  $w(\text{Cu}) > 15\%$  时,经济效益较好,因此适用于高品位氧化铜矿石或铜精矿;而硫酸浸出一萃取—电积工艺生产周期长、回收率较低,更适用于原料中  $w(\text{Cu}) < 3\%$  的较低品位的氧化铜矿<sup>[2]</sup>.这两种工艺具有一定的互补性,在非洲氧化铜矿的金属提取工业实践中均占有一席之地.

氧化铜矿还原炼铜从青铜器时期就已经盛行,并逐渐形成了以铁橄榄石为代表渣型的鼓风炉还原炼铜技术.随着冶炼技术装备的进步和对提高生产效率的追求,鼓风炉内的还原性气氛越来越强,进而导致铁的还原加剧,炉渣黏度也因为向偏酸性过渡而增加<sup>[3]</sup>.因此需要对该渣型在高还原气氛下铜、铁等金属氧化物的还原行为进行研究,以便为当代氧化铜矿还原熔炼提供基础依据.但是,近代铜冶炼几乎完全被硫化矿氧化造钼熔炼主导,氧化铜矿的还原熔炼研究近乎停止,很难为当代氧化铜矿还原熔炼生产提供合适的指导.经过实践摸索,中国矿业公司目前主要采用高钙渣和以氧化钙为主适度添加氧化铁这两种渣型.其中:高钙渣产出的粗铜品位较高,但是渣黏度较高,需要较高的作业温度;适度添加氧化铁降低了渣的黏度和作业温度,但是铁的还原程度需要控制.

事实上,氧化铜精矿本身就含有一定量的氧化铁,无论采取哪种渣型都会出现铁的还原问题.现场的生产实践表明,炉渣中的二氧化硅也会发生部分还原,并在粗铜表面形成富含铁、硅的合金<sup>[4]</sup>.除此之外,铁、硅等杂质的还原还会造成铜、钴回收率的波动和焦炭消耗的升高.

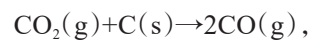
由此可见,控制杂质还原和减少焦炭消耗对氧化铜矿的还原熔炼具有重要意义.要实现这一目标就必须深入地了解还原熔炼过程中铜、钴和主要杂质铁的还原行为,以便为氧化铜精矿冶炼生产实践的调整提供理论基础.鉴于此,本文首先对氧化铜精矿中的主要金属铜、钴、铁、硅氧化物的还原能力进行热力学分析,并通过热力学模型探讨铜、钴、铁氧化物还原进程与焦炭需求的关系.随后,采用近似的铁橄榄石渣型对氧化铜精矿进行还原熔炼实验,研究铜、钴、铁氧化物的还原行为.

## 1 氧化铜精矿还原过程分析

非洲氧化铜精矿中的铜多以孔雀石 ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) 形式存在.孔雀石在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  左右开始分解,逐渐释放出  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,生成  $\text{CuO}$ ,在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  左右分解完全<sup>[5]</sup>.因此还原熔炼过程主要涉及到氧化铜、氧化钴和氧化铁的还原反应,同时在还原过程中还涉及到焦炭的气化和还原性气氛的维持.

### 1.1 焦炭的气化和还原性气氛的提供

焦炭的气化是通过布多尔反应(1)完成的.



$$\Delta G^\ominus(T) = 38\,700 - 40.5T = -2.303RT \lg\left(\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}\right). \quad (1)$$

式中:  $\Delta G^\ominus$  为反应的标准自由焓变化,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $T$  为温度,  $\text{K}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $p_{\text{CO}}$ 、 $p_{\text{CO}_2}$  分别为  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的分压,  $\text{Pa}$ .

热力学计算分析表明,当温度超过大约  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时,气相中  $\text{CO}$  的含量迅速增加,并在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  左右占据绝对主导地位<sup>[6]</sup>.但气相中实际的  $\text{CO}$  含量往往低于热力学平衡数值.焦炭粒子气化转化率符合收缩核模型(见式(2))<sup>[7]</sup>.

$$\frac{\ln(1-X)}{t} = -10k^{\text{app}} \frac{p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CO}_2}^*}{1 + \alpha p_{\text{CO}}}. \quad (2)$$

式中:  $X$  为碳转化率;  $t$  为时间,  $\text{s}$ ;  $k^{\text{app}}$  为表观反应常数,  $\text{MPa}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $p_{\text{CO}_2}^*$  为气相平衡的  $\text{CO}_2$  分压;  $p_{\text{CO}_2}$  和  $p_{\text{CO}}$  分别是气相中实际的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  分压;  $\alpha$  是  $\text{CO}$  吸附覆盖焦炭表面的面积分数.  $k^{\text{app}}$  和  $\alpha$  与温度之间存在如下关系<sup>[7]</sup>:

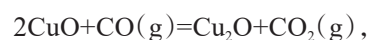
$$\lg k^{\text{app}} = -13\,200/T + 8.60, \quad (3)$$

$$\lg \alpha = 5\,940/T - 3.46. \quad (4)$$

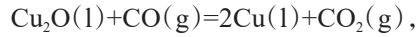
当温度分别为  $1\,000$ 、 $1\,200$  和  $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\alpha$  值分别为  $16.07$ 、 $2.97$  和  $1.23$ ,  $k^{\text{app}}$  分别为  $0.001\,7$ 、 $0.043\,5$  和  $0.513\,0\text{ MPa}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ .由此可见,  $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$  以下焦炭的  $k^{\text{app}}$  很小,意味着需要很长时间才能达到热力学平衡的  $\text{CO}$  分压.  $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$  的  $k^{\text{app}}$  较高,只有当焦炭不足时才会因为焦炭表面积减小而难以及时补充因金属还原而消耗的  $\text{CO}$ ,进而导致还原熔炼进入弱还原性气氛控制的慢速过程.

### 1.2 铜、钴、铁、硅氧化物还原的热力学分析

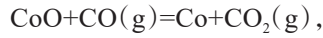
铜、钴、铁、硅氧化物还原的主要化学反应如下:



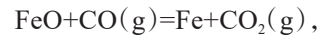
$$\Delta G^\ominus(T) = -2.303RT \lg\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}\right); \quad (5)$$



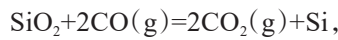
$$\Delta G^\ominus(T) = -2.303RT \lg\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}\right); \quad (6)$$



$$\Delta G^\ominus(T) = -2.303RT \lg\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}\right); \quad (7)$$



$$\Delta G^\ominus(T) = -2.303RT \lg\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}\right); \quad (8)$$



$$\Delta G^\ominus(T) = -4.606RT \lg\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}\right). \quad (9)$$

这些反应的自由焓变化都与  $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$  有关. 从式

(1) 可以导出焦炭气化产出 CO 的分压  $p_{\text{CO}}$  与  $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$

有关, 因此可以在  $\lg\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}\right) \sim 1/T$  关系图中分析各

种氧化物发生还原反应的热力学顺序(见图 1).

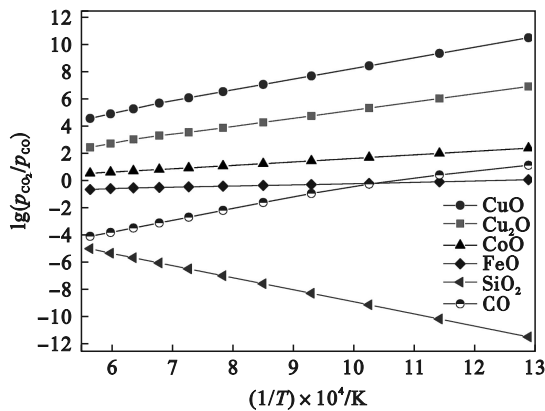


图 1 不同氧化物还原反应所需的  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  比值与温度的关系

Fig. 1 Relationships between  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  ratios required for different oxide reduction reactions and temperatures

图 1 表明, CuO 还原成  $\text{Cu}_2\text{O}$  以及  $\text{Cu}_2\text{O}$  继续还原成金属铜所允许的  $\lg(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$  值比布多尔反应维持的  $\lg(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$  值分别高出 6~8 个数量级, 因此氧化铜还原成金属铜的反应很容易发生. 1500 °C ( $10^4/T \approx 5.6$ ) 时 CoO 还原所允许的  $\lg(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$  值也比布多尔反应维持的  $\lg(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$  值高出 4 个数量级以上, 但是当温度降低到 500 °C ( $10^4/T \approx 13$ ) 时二者间的差距缩小到 1 个数量级. 这意味着氧化钴的还原竞争力弱于氧化铜. 温度高于 680 °C ( $10^4/T \approx 10.5$ ) 时, FeO 的还原在热力学上是可行

的, 此时 FeO 会与 CuO 和 CoO 发生竞争性还原. 在标准状态  $\text{SiO}_2$  的还原是不能发生的, 但是当单质硅溶解在铁合金中时会降低其活度, 当 Si 的活度降到 0.01 时,  $\text{SiO}_2$  也会有还原的机会, 见图 2.

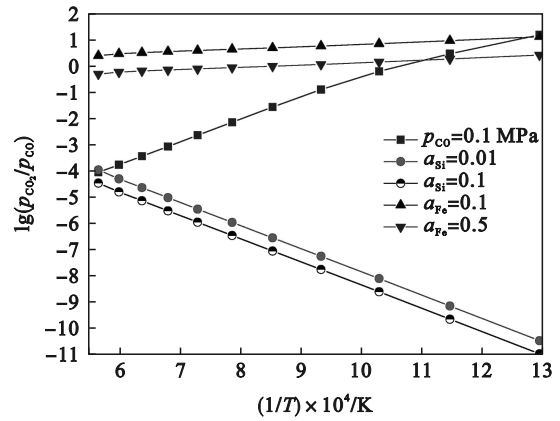


图 2 在较低铁、硅活度下 FeO 和  $\text{SiO}_2$  还原所需的  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  比值与温度的关系

Fig. 2 Relationships between  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  ratios required for the reduction of FeO and  $\text{SiO}_2$  and temperatures under low iron and silicon activities

### 1.3 金属氧化物的还原进程与还原剂需求的分析

将反应(10)作为铜、钴、铁氧化物还原的化学反应通式.



式中, M 为 Cu, Co, Fe.

在恒压体系中, 以  $a$  mol CO 还原 1 mol MO 为例, 反应物和产物的始态和终态与还原率  $\zeta$  的关系见表 1.

表 1 CO 还原 MO 的还原率  $\zeta$  与反应物和产物变化的关系  
Table 1 Relationship between the reduction ratio ( $\zeta$ ) of MO by CO and the change of reactants and products

阶段	反应物		产物	
	MO	CO	M	CO <sub>2</sub>
始态	1	a	0	0
终态	1- $\zeta$ ×1	a- $\zeta$ ×1	$\zeta$ ×1	$\zeta$ ×1

标准状态下达到热力学平衡态时 MO 达到其理论还原率  $\zeta^*$ , 它与 CO (当  $a > 1$  时) 剂量系数  $a$  存在如下的函数关系<sup>[8]</sup>.

$$\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{a - \zeta^*}{\zeta^*} = \frac{1}{K_p(T)}, \quad (11)$$

$$\zeta^* = x_{\text{CO}} = a \frac{K_p(T)}{1 + K_p(T)}. \quad (12)$$

式中:  $K_p(T)$  为式(10)的平衡常数;  $x_{\text{CO}}$  为平衡时 CO 在气相中的摩尔分数.

在  $\zeta^* = 1$  时, 可以求出各金属 100% 还原时所需的还原剂剂量系数  $a$ ; 与此类似, 对于理论还原

剂剂量系数  $a = 1$ , 可以求出理论还原剂剂量时的还原率  $\zeta^*$ , 见表 2.

表 2 标准状态下 MO 还原所需的 CO 剂量系数与温度之间的关系

Table 2 Relationship between CO coefficient required by MO and temperatures under standard state

温度 °C	Cu <sub>2</sub> O+CO(g)=2Cu+CO <sub>2</sub> (g)			CoO+CO(g)=Co+CO <sub>2</sub> (g)			FeO+CO(g)=Fe+CO <sub>2</sub> (g)		
	$K_p(T)$	$\zeta^*/a=1$	$a/\zeta^*=1$	$K_p(T)$	$\zeta^*/a=1$	$a/\zeta^*=1$	$K_p(T)$	$\zeta^*/a=1$	$a/\zeta^*=1$
1 273	$3.99 \times 10^6$	1.00	1.00	13.27	0.93	1.08	0.428	0.30	3.34
1 373	$1.41 \times 10^6$	1.00	1.00	9.58	0.91	1.10	0.383	0.28	3.61
1 473	$5.68 \times 10^5$	1.00	1.00	7.29	0.88	1.14	0.348	0.26	3.87
1 573	$2.15 \times 10^5$	1.00	1.00	5.75	0.85	1.17	0.319	0.24	4.13
1 673	$9.16 \times 10^4$	1.00	1.00	4.66	0.82	1.21	0.288	0.22	4.47
1 773	$4.28 \times 10^4$	1.00	1.00	3.89	0.80	1.26	0.244	0.20	5.10

由表 2 可知, 在理论还原剂剂量下, CO 就能把 Cu<sub>2</sub>O 的还原进行到底. CoO 的还原能力略低于 Cu<sub>2</sub>O, 在温度从 1 000 °C 提高到 1 500 °C 时, CO 剂量系数从 1.08 提高到 1.26 才能使 CoO 的还原率达到 100%. FeO 还原能力更弱, 当温度从 1 000 °C 提高到 1 500 °C 时, FeO 全部还原所需的 CO 剂量系数从 3.34 提高到 5.10.

对于熔融金属氧化物的还原, MO 的实际还原率  $\zeta$  用方程式 (13) 表示.

$$\zeta = x_{CO} = a \frac{K_p(T) \frac{a_{MO}}{a_M}}{1 + K_p(T) \frac{a_{MO}}{a_M}} = a \frac{K_p(T) a_{MO}}{a_M + K_p(T) a_{MO}} \quad (13)$$

式中,  $a_{MO}$  和  $a_M$  分别为 MO 和 M 的活度.

本实验以焦炭作还原剂, 因为都是以 CO<sub>2</sub> 为最终产物, 可以按照金属氧化物还原反应的化学计量关系将焦炭折算成 CO 剂量系数  $a$ .

## 2 实 验

### 2.1 原料来源及分析

实验所用的氧化铜精矿产自刚果(金)科卢韦齐矿区, XRD 分析表明铜精矿主要矿物相是石英、孔雀石、斜绿泥石、白云母等, 见图 3, 主要成分构成见表 3. 焦炭还原剂中  $w(\text{碳}) \geq 83\%$ ,  $w(\text{灰分}) \leq 5\%$ ,  $w(\text{全硫}) \leq 1.5\%$ ,  $w(\text{挥发分}) \leq 2.3\%$ . 渣型配制所用的氧化钙为分析纯, 氧化铁以草酸亚铁

分析纯形式加入.

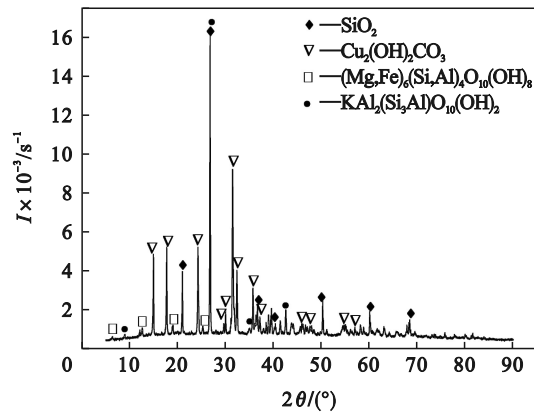


图 3 氧化铜精矿 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of copper XRD concentrate

表 3 氧化铜精矿主要成分(质量分数)

Table 3 Main components of copper oxide concentrate (mass fraction) %

Cu	Co	S	FeO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
20.92	0.23	0.82	1.94	2.91	5.99	4.65	39.08

### 2.2 实验方法及操作步骤

将含水率 8% 的氧化铜精矿与造渣剂和焦粉的混合料在 40 MPa 压强下制粒, 然后在 300 °C 下干燥 1 h. 干燥的物料置于刚玉坩埚内在马弗炉中于 1 400 °C 下还原熔炼 2 h. 断电后待炉子冷却取出坩埚, 分离出渣和粗铜. 粗铜和炉渣称重后取样进行元素化验, 以此为依据计算金属还原率  $\zeta$ .

$$\zeta = \frac{\text{铜精矿质量} \times \text{铜精矿中金属质量分数} - \text{渣质量} \times \text{渣中金属质量分数}}{\text{铜精矿质量} \times \text{铜精矿中金属质量分数}} \times 100\% \quad (14)$$

## 3 结果与讨论

### 3.1 $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ 为 0.71 时 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 对还原熔炼的影响

根据铁橄榄石渣型所需的铁量和前期焦比

探索实验结果, 在焦比 5% 的条件下, 将  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  设定为 0.71, 于 1 400 °C 下保温熔炼 2 h,  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$  对 Cu, Co, Fe 还原行为的影响结果见表 4.

表4  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ 为0.71时 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 对还原熔炼指标的影响  
Table 4 Effect of  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$  on the reduction smelting index with  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=0.71$

$m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	还原率/%			$\varepsilon_c$	$a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}$	产率/%	
	Cu	Co	Fe			金属	炉渣
0.2	99.39	98.38	54.54	1.28	1.39	32.60	74.47
0.3	99.59	98.30	60.27	1.41	1.60	32.33	78.07
0.4	99.00	98.31	55.46	1.30	1.42	37.13	77.60
0.5	99.38	98.11	43.73	1.02	1.03	31.53	86.87
0.6	99.56	97.99	39.04	0.91	0.89	29.13	92.40
0.7	99.07	96.62	41.47	0.97	0.96	28.80	97.07

注: $\varepsilon_c$ 为还原FeO时焦炭的有效利用系数; $a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}$ 为FeO活度与Fe活度的比值。

1)  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 对金属还原率的影响. 当 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 在0.2~0.7变化时,Cu还原率几乎稳定在99.00%~99.59%,然而,Co还原率却从98.38%逐渐下降到96.62%.主要是Fe还原率降低使渣产率升高所致.

对于Fe的还原来说,当 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 从0.2增加到0.3时,Fe还原率从54.54%提高到60.27%;这可以归因于 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 的增加提高了FeO的活度和还原速度.但当 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 超过0.4时,Fe还原率反而持续降低,而且炉渣的产率也显著提高;这同样是由于 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 的进一步增加使FeO的活度和还原速度进一步提高,从而使得整个还原过程分为前后两个周期.前期焦炭充裕使还原性气氛强,大量的Fe与Cu,Co发生竞争性快速还原.由于Fe量较多,而且其还原所需的焦炭剂量系数 $a$ 远高于Cu,Co的焦炭剂量系数,因此焦炭消耗速度很快.当焦炭几乎枯竭难以维持Fe还原所需的CO分压时,FeO的还原反应宣告结束.此时,前期高CO气氛的Fe竞争快速还原期就会结束,反应进入后期的低CO还原气氛下的Cu,Co还原.由于CO浓度逐渐下降,Cu和Co的还原反应呈现慢速还原特征.

在整个慢速还原期CuO会持续还原,前期因为Fe竞争而减少的Cu还原量基本上能够得到补偿.Co的还原能力弱于Cu,因此要求气相中具有相对较高的CO含量,因此后期慢速还原的Co量难以补偿前期竞争减少的Co还原量,从而造成Co还原率的降低幅度较大.

此外,前期还原的金属Fe在后期的弱还原气氛下会逐渐被 $\text{CO}_2$ 二次氧化进入渣中,从而降低了Fe的还原率.为了保障Co的回收率不降低,当 $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ 为0.71时, $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 不宜超过0.4.

2)  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 对焦炭有效利用率的影

响.按照还原反应计算,100 g铜精矿中的CuO完全还原的理论焦炭量为2.38 g,CoO完全还原理论上需要焦炭量0.067 g.入炉FeO量27.90 g,完全还原理论消耗焦炭量为2.81 g. Cu,Co还原接近完全,从5%的焦比中去除Cu,Co还原所需的焦炭量后供FeO还原的焦炭量为2.552 g,供FeO还原的焦炭剂量系数为0.91;草酸亚铁高温分解产生与FeO等物质的量的CO,因此FeO自带焦炭剂量系数为1.0,两项合计 $a=1.91$ ,由此计算出 $\zeta^*$ 为42.67%.FeO实际还原率 $\zeta$ 与 $\zeta^*$ 的比值为FeO对焦炭的有效利用系数 $\varepsilon_c$ ,同时也可以根据式(13)计算出表观的活度比 $a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}$ .

当 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 为0.2~0.4时, $\varepsilon_c$ 为1.28~1.41, $a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}$ 为1.39~1.60.但当 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 为0.5~0.7时, $\varepsilon_c$ 降低到0.91~1.02, $a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}$ 也下降到0.89~1.03.显然, $a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}$ 与Fe还原率的同时降低是相互矛盾的.这是因为前期FeO还原过快,后期其焦炭剂量系数 $a$ 低于FeO还原所需的剂量系数,Fe还原进程的热力学模型不再有效.前期还原出来的金属Fe会逐渐发生二次氧化,造成焦炭有效利用系数降低.实际的Fe还原率因为二次氧化而下降,由式(13)计算出的 $a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}$ 比值也因此下降.这也间接印证了还原过程分为前期快速竞争还原期和后期慢速还原期两个阶段的推断.

### 3.2 $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ 对还原熔炼的影响

设定 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 为0.4,熔炼温度1400 °C,时间2 h,焦比5%, $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ 为0.41~1.25对金属还原率和焦炭利用指标的影响见图4和表5.

图4表明,当 $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ 在0.41~0.71之间增加时,Cu和Co的还原率几乎不变,Cu还原率为98.63%~99.49%,Co还原率为97.12%~98.46%.但是,当 $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ 在0.79~1.25继续增加时,Cu,Co还原率都逐渐下降,尤其是Co还原率的降低更为显著.

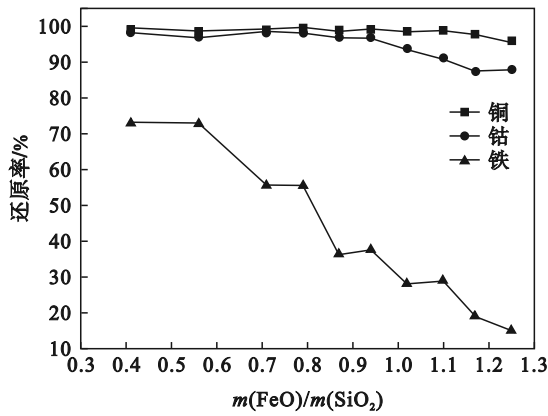


图4  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$  为 0.4 时  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  对金属还原率的影响

Fig. 4 Effect of  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  on the reduction rate of metals with  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.4$

表5  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$  为 0.4 时  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  对还原熔炼指标的影响

Table 5 Effect of  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  on the reduction smelting index with  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.4$

$m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$	入炉 FeO 质量/g	$\zeta/\%$	$\zeta^*/\%$	$\varepsilon_c$	$\frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}}}$	$a$
0.41	15.92	73.05	57.98	1.26	1.36	2.59
0.56	21.91	72.82	48.25	1.51	1.77	2.16
0.71	27.90	55.46	42.69	1.30	1.42	1.91
0.79	30.89	55.56	40.72	1.36	1.53	1.82
0.87	33.89	36.19	39.10	0.93	0.91	1.75
0.94	36.89	37.71	37.74	1.00	1.00	1.69
1.02	39.88	28.2	36.59	0.77	0.72	1.64
1.10	42.87	28.96	35.60	0.81	0.77	1.59
1.17	45.87	19.06	34.73	0.55	0.49	1.55
1.25	48.87	15.05	33.97	0.44	0.38	1.52

Fe 的还原率随着  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  的增加总体上呈现出持续下降的趋势,这主要是焦炭剂量系数  $a$  逐渐降低导致的.随着  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  的增加,Fe 还原率呈锯齿状波动下行,这可能与以下三方面的共同作用有关:随着  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  的增加,首先是焦炭剂量系数降低,进而导致前期快速还原周期缩短,会降低 Fe 还原量和还原率;其次是 FeO 量的增加会提高 Fe 还原量,但却不一定能提高 Fe 还原率;第三是后期金属铁的二次氧化周期延长,这会降低 Fe 还原量和还原率.

由表 5 和图 5 可以看出,当焦炭剂量系数  $a$  低于 1.75 时,FeO 实际还原率  $\zeta$  总体上低于  $\zeta^*$ ,而且 Fe, Co, Cu 还原率都随着  $a$  值的减小而降低.这是因为当  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  高于 0.87 ( $a=1.75$ ) 时,焦炭供应不足,难以在实验周期内长期维持 Fe, Co, Cu 的快速竞争还原,从而导致气氛中 CO 含量快

速降低,FeO 的还原反应会被快速终止.但是很高的  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  导致前期快速竞争还原时会有许多 FeO 被还原,进入慢速还原期虽然 Cu 和 Co 的还原率可以得到一些补偿,但是无法完全补偿前期大量 FeO 竞争还原减少的 Cu, Co 还原量,因此造成 Cu, Co 还原率随着  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  的增加进一步降低.随着 CO 含量的逐渐降低,还原性较弱的 CoO 的慢速还原还会提前停止.因此,当  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  高于 0.87 ( $a<1.75$ ) 时,Co 还原率的下降幅度远高于 Cu.

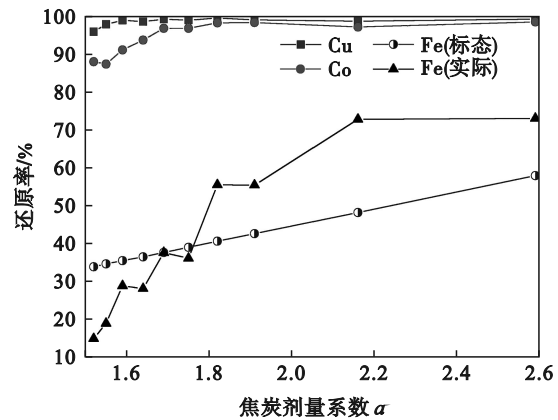


图5  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$  为 0.4 时焦炭剂量系数对金属还原率的影响

Fig. 5 Effect of coke coefficient on the reduction rate of metals with  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.4$

此外,在整个慢速还原期,前期已经还原的金属 Fe 逐渐被  $\text{CO}_2$  氧化成 FeO. 因此,随着  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  高于 0.87, FeO 的还原率也会降低,从而造成 Cu, Co, Fe 还原率的同时降低,同时也导致焦炭的利用率降低.这再次验证了氧化铜精矿还原分为前期快速竞争还原期和后期 Cu, Co 的慢速还原及金属 Fe 的二次氧化期.

### 3.3 焦比对还原熔炼的影响

前文的实验结果显示,在近似铁橄榄石渣型下 FeO 会参与竞争还原,后期又会因为焦炭耗尽使金属 Fe 二次氧化.因此,对于氧化铁配入量恒定的炉料,焦比对 Cu, Co, Fe 的还原必定会有重要影响.设定  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=0.71$ ,  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.4$ , 在 1 400 °C 下熔炼 2 h, 2%~10% 的焦比对还原熔炼的影响见图 6.

1) 焦比对 Cu, Co, Fe 还原率的影响.图 6 表明,当焦比低于 5% 时, Cu, Co 回收率随着焦比的提高而逐渐提高,当焦比增大到 5% 以后 Cu, Co 回收率几乎不再变化. Fe 还原率的变化总体上随着焦比的增加而持续提高,再次说明在竞争性还原过程中 Cu, Co 会优先还原完全.

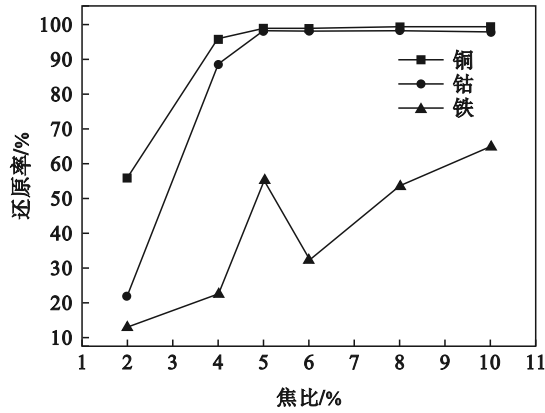


图 6  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  为 0.71,  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$  为 0.4 时焦比对金属还原率的影响

Fig. 6 Effect of coke rate on the reduction rate of metals with  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=0.71$  and  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.4$

FeO 的还原率在焦比 5% 时出现一个反常的高点. 这是因为在 5% 的焦比条件下 Cu, Co 的还原已经提前完成, 剩余的焦炭气化产生的 CO 恰

好能够满足 Fe 的持续快速还原, 因此 FeO 还原率达到一个很高的水平. 然而, 当焦比增加到 6% 时, FeO 还原的焦炭剂量系数为 2.26. 此时铜、钴的还原会很快结束, 充裕的焦炭会提供更高含量的 CO, 因此会进行杂质硅等元素与铁的竞争性还原, 造成 FeO 的还原率骤降. 这与表 6 中  $\text{SiO}_2$  含量在焦比 6% 时的突然降低相吻合. 当焦比继续增加, 还原性气体 CO 会更加充裕, FeO 的还原率又会逐渐提高, 渣中  $\text{SiO}_2$  含量才又逐渐增加.

2) 焦比对焦炭有效利用系数和粗铜表面合金层形成的影响. 表 7 中的  $\epsilon_c$  和  $a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}$  的值在焦比为 5% 时最大, 这是 CO 再生动力学迟滞造成的. 当焦比低于 4% ( $a=1.55$ ) 时, 焦炭供给不足导致 CO 再生速度变慢, 气相中 CO 含量与热力学平衡值相差较大, 在 Cu, Co, Fe 竞争还原时 Fe 的还原受到严重抑制, 远达不到标准状态下的还原剂利用率, 因此  $\epsilon_c$  和  $a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}$  的值都偏低.

表 6  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  为 0.71,  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$  为 0.4 时不同焦比下炉渣的成分

Table 6 Slag composition with  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=0.71$  and  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.4$  under various coke rates

焦比/%	质量分数/%					$x_{\text{SiO}_2}/\%$	$n(\text{O})/n(\text{Si})$
	CaO	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	FeO	$\text{SiO}_2$		
2	14.47	5.59	10.20	24.38	37.88	0.410	3.76
4	17.71	6.85	9.18	25.19	43.34	0.436	3.55
5	20.43	8.26	9.15	11.33	48.64	0.497	3.23
6	18.09	6.92	11.30	21.87	45.72	0.455	3.49
8	19.84	7.94	9.86	16.21	52.2	0.498	3.23
10	20.90	8.34	9.20	11.94	51.55	0.506	3.19

表 7  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  为 0.71,  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$  为 0.4 时焦比对铁还原和焦炭利用的影响

Table 7 Effect of coke rate on iron reduction and coke utilization with  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=0.71$  and  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.4$

焦比/%	$\zeta/\%$	$\zeta^*/\%$	$a$	$\epsilon_c$	$a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}$	焦炭利用率占比/%	
						Cu	Fe
2	12.98	18.79	0.84	0.69	0.63	66.41	18.23
4	22.55	34.71	1.55	0.65	0.59	56.98	15.83
5	55.46	42.67	1.91	1.30	1.42	47.12	31.14
6	32.13	50.63	2.26	0.63	0.57	39.19	15.03
8	53.68	66.56	2.98	0.81	0.76	29.53	18.84
10	64.83	82.48	3.69	0.79	0.74	23.34	18.20

当焦比为 6% ( $a=2.26$ ) 时, 由于发生  $\text{SiO}_2$  与 FeO 的竞争还原, 造成焦炭快速消耗后导致 FeO 的还原率再次降低, 导致  $\epsilon_c$  和计算出的  $a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}$  值继续偏低. 尽管焦比从 6% 提高到 8% 时 FeO 还原率继续提高, 但也只是缓解了  $\text{SiO}_2$  与 FeO 的竞争性还原, 使  $\epsilon_c$  和  $a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}$  的值有所回升, 但仍然达不到焦比 5% 时没有大量  $\text{SiO}_2$  竞争还原时的

水平.

可见,  $a \geq 2.26$  时,  $\text{SiO}_2$  会有较多竞争还原机会. 随炉冷却析出的外层合金混合物的 XRF 显示, 化学成分(质量分数)为 Fe 77.31%, Cu 6.90%, Si 13.23%, Co 1.42%, Al 0.56%. Si 在 Fe 的无限稀溶液中拉乌尔活度系数  $\gamma_{\text{Si}}$  与温度有如下关系<sup>[9]</sup>.

$$\lg \gamma_{\text{Si}} = 1.21 - 6100/T. \quad (15)$$

在 1 400 °C 时,  $\gamma_{Si}=3.66 \times 10^{-3}$ . 由此可见, Si 在液态 Fe 中的活度会很低, 进而为 Si 的还原提供热力学条件. 本实验结果也和现场生产中粗铜表面出现含硅较高的表层合金现象基本吻合.

从图 7 的 Cu-Fe 相图可知<sup>[10-11]</sup>, 1 400 °C 时 Fe 在 Cu 中的饱和溶解度约为 17%, 当还原的 Fe 量低于产出金属量的 17% 时, Fe 应该是溶解在粗铜中的. 当还原的 Fe 量高于产出金属量的 17% 时, 就会在液态铜表面出现金属 Fe 合金层. 还原结束断电冷却时, 随着温度的降低还会有部分铁合金从粗铜相中分离出来, 从而形成更多的表层合金. 除此之外, 硅的还原会导致硅铁合金的形成, 也会降低铁的熔化温度<sup>[10]</sup>, 因此有可能促进粗铜金属相中的铁合金分相, 从而更有利于液相铁合金的直接生成.

### 3.4 典型炉渣的 SEM 分析

$m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  为 0.71,  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$  为 0.4, 焦比为 5% 的炉渣的 SEM 分析见图 8, 其 EDS 谱图点的元素含量见表 8.

由表 8 可知, 谱图 1 的元素含量表明该相属于辉石相<sup>[12]</sup>. 谱图 2 的元素组成对应的是铁橄榄石相, 铁橄榄石化学式为  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , 图 8c 谱显示铁橄榄石中混入了少量的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子. 谱图 3 的成分只有 Fe 和 Cu, 属于未来得及从渣中分离

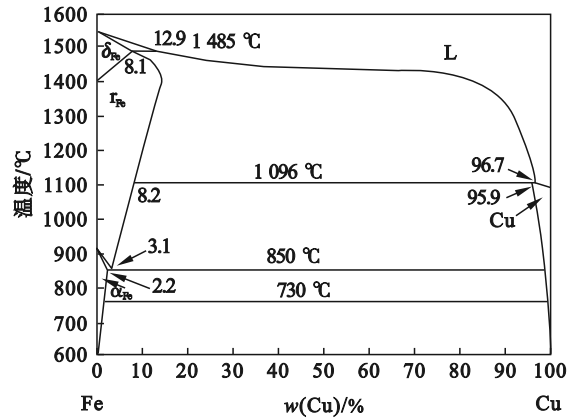


图 7 Cu-Fe 合金相图

Fig. 7 Phase diagram of Cu-Fe alloy

的金属液滴, 尺寸在 25~30  $\mu\text{m}$  之间.

由此可见, 炉渣主要由辉石相和铁橄榄石相构成. 这与设计的铁橄榄石渣型有一定偏差. 主要原因有两个: 一是在铁橄榄石渣型设计时为了降低添加剂量, 将精矿原有的碱性成分和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  进行了偏硅酸盐组分的设计, 同时对 FeO 添加量进行了减量处理, 炉渣成分达不到完全正硅酸盐要求的碱度, 因此铁橄榄石的形成是不完全的; 二是加入的 FeO 部分被还原, 降低了炉渣的碱度, 因此偏硅酸盐的辉石矿物成为炉渣的主要物相.

从表 6 中渣的成分推断, 该炉渣样品的  $n(\text{O})/$

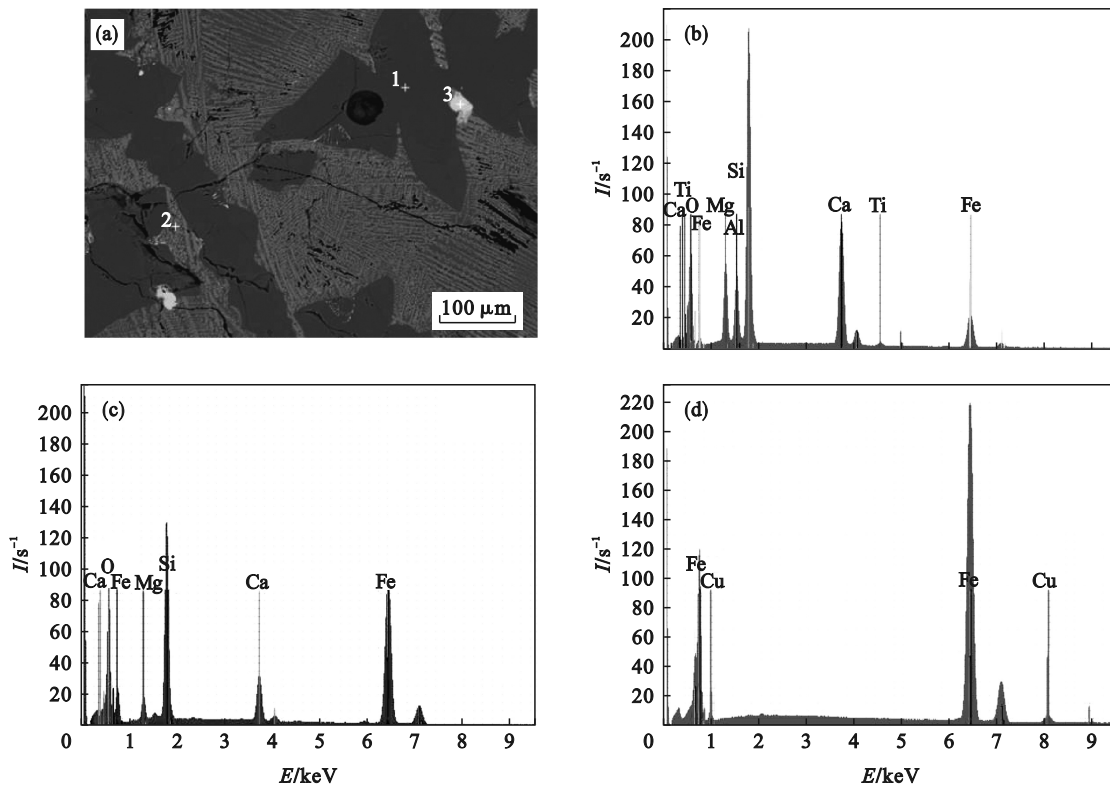


图 8  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$  为 0.71,  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$  为 0.4, 焦比为 5% 时炉渣的 SEM+EDS 图谱

Fig. 8 SEM+EDS pattern of the slag with  $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=0.71$ ,  $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.4$  and coke rate 5%

(a)—SEM 照片; (b)—谱图 1; (c)—谱图 2; (d)—谱图 3.

表8 图8中EDS谱图点的元素含量  
Table 8 Element analysis of EDS spectrum points in Fig.8

元素	谱图1		谱图2		谱图3	
	质量分数	原子分数	质量分数	原子分数	质量分数	原子分数
O	43.54	59.96	32.06	57.14	—	—
Mg	7.15	6.48	0.88	1.03	—	—
Al	6.27	5.12	—	—	—	—
Si	21.63	16.97	14.07	14.29	—	—
Ca	19.33	10.63	2.36	1.68	—	—
Fe	1.80	0.71	50.63	25.86	85.84	87.34
Ti	0.28	0.13	—	—	—	—
Cu	—	—	—	—	14.16	12.66

$n(\text{Si})$ 均在3以上,焦比在5%时, $\text{SiO}_2$ 的摩尔分数 $x_{\text{SiO}_2}=0.497$ ,处在0.50~0.33之内,以此可以判断该渣样中硅酸盐的主要结构是由 $[\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}]^{2(n+1)-}$ 形成的链状结构<sup>[13-15]</sup>,这与普通辉石的链状结构相吻合。

## 4 结 论

1) 氧化铜精矿还原熔炼过程中Cu,Co,Fe的还原分为前期的竞争性快速还原期和后期的Cu,Co慢速还原期,在慢速还原期金属Fe会发生二次氧化;金属Fe前期的大量竞争性还原和后期的二次氧化会降低Cu,Co,Fe的还原率和焦炭的有效利用率.当FeO还原的焦炭剂量系数超过2.26时, $\text{SiO}_2$ 会与FeO发生竞争性还原。

2) 在 $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ 小于0.71, $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 在0.2~0.7之间,焦比为5%的条件下,Cu和Co的还原率分别为99.00%~99.61%和96.62%~98.57%.Co还原率的降低主要受FeO前期竞争性还原的影响, $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 的提高会促进Fe的还原.为了保证Co还原率在98%以上, $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 不宜超过0.4。

3) 在1400℃还原熔炼时,当还原的Fe量低于金属产出量的17%左右时,还原过程中产生的铁是溶解在粗铜中的.当还原的Fe量高于金属产出量的17%时,就会在液态铜表面出现金属铁合金层。

4) 对 $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ 为0.71, $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 为0.4,焦比为5%的炉渣的分析显示,炉渣主要由辉石相和铁橄榄石相构成,同时有少量含铜的金属铁颗粒存在于渣中。

## 参考文献:

- [1] Fay I, Barton M D. Alteration and ore distribution in the Proterozoic mines series, Tenke-Fungurume Cu-Co district, Democratic Republic of Congo [J]. *Mineralium Deposita*, 2012, 47(5): 501-519.
- [2] 周灼刚. 用密闭鼓风炉熔炼氧化铜矿方法浅析[J]. 世界有色金属, 2000(9): 9-13. (Zhou Zhuo-gang. Analysis on the method of smelting copper oxide in a closed blast furnace [J]. *World Nonferrous Metals*, 2000(9): 9-13.)
- [3] Hauptmann A. The archaeometallurgy of copper [M]. Berlin: Springer, 2007: 217-254.
- [4] 苏凤来. 降低密闭鼓风炉还原熔炼氧化铜矿炉渣品位的探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017, 39(9): 12-14. (Su Feng-lai. Discussion on reducing grade of copper smelting slag by reduction smelting in closed blast furnace [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2017, 39(9): 12-14.)
- [5] 陈静, 石晓波, 龚丽维, 等. 碱式碳酸铜的制备[J]. 大学化学, 2012, 27(5): 78-82. (Chen Jing, Shi Xiao-bo, Gong Li-wei, et al. Preparation of basic copper carbonate [J]. *University Chemistry*, 2012, 27(5): 78-82.)
- [6] Li Y, Ren J, Wei H, et al. Reduction kinetics of cold-bonded briquette prepared from return fines of sinter with carbon monoxide and coke [J]. *Steel Research International*, 2023, 94(8): 1-14.
- [7] Turkdogan E T, Vinters J V. Effect of carbon monoxide on the rate of oxidation of charcoal, graphite and coke in carbon dioxide [J]. *Carbon*, 1970, 8(1): 39-53.
- [8] Alain V. Extractive metallurgy 2—metallurgical reaction processes [M]. London: ISTE Ltd, 2011.
- [9] Alain V. Extractive metallurgy 1—basic thermodynamics and kinetics [M]. London: ISTE Ltd, 2011.
- [10] ASM International Alloy Phase Diagram and the Handbook Committees. ASM handbook: alloy phase diagrams [M]. Portland: ASM International, 1992.
- [11] Xiao W B, Yao S W, Zhou S W, et al. Evolution of the structure and viscosity of copper slag during metallization-reduction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 903: 163751.
- [12] Li B W, He M S, Huang J Y. Characteristics of anorthite-pyroxene ceramics made from hot-poured steelmaking slag [J]. *JOM*, 2017, 69(2): 173-177.
- [13] Wu G X, Yazhenskikh E, Hack K, et al. Viscosity model for oxide melts relevant to fuel slags. part 2: the system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$  [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138: 520-533.
- [14] Hack K, Wu G X, Yazhenskikh E, et al. A CALPHAD approach to modelling of slag viscosities [J]. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2019, 65: 101-110.
- [15] 王震, 姜茂发, 刘承军, 等.  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-MgO}$  系模铸保护渣微观结构解析[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2023, 44(4): 517-523. (Wang Zhen, Jiang Mao-fa, Liu Cheng-jun, et al. Microstructure analysis of mold flux of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-MgO}$  system for ingot casting [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2023, 44(4): 517-523.)