

铜冶炼渣资源化回收利用技术研究现状

魏迎辉¹, 柴胜利^{1,2}, 吕峰杰¹

(1. 北方铜业股份有限公司; 2. 铜基新材料山西省重点实验室)

摘要:铜冶炼技术虽已被人类掌握数千载,但铜冶炼废弃物处理仍是当前亟待解决的问题,铜渣富含氧化铁、二氧化硅、氧化钙和氧化铝,从铜渣中回收金属对缓解金属资源短缺和降低环境污染具有重要意义。介绍了物理与化学方法回收铜与其他重金属技术,如浮选、火法冶金和湿法冶金,并对当前所用技术研究与应用进行了总结,对技术优缺点及使用范围进行了比较。阐述了铜渣主要的利用途径,包括作为建筑材料与路基材料,旨在促进环境可持续发展。分析了铜渣性质在该应用领域的优势及在新领域中的应用前景。铜渣废料的回收与再利用具有循环经济价值,如增加关键金属供应,降低混凝土成本,减少环境危害等。该研究为铜渣固废处理提供了一条路线图。

关键词:铜渣;磁选;浸出;建筑材料;路基材料;无机聚合物

中图分类号:TD952

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2025)10-0051-08

doi:10.11792/hj20251008

引言

铜作为现代工业的关键原料,凭借其优良的导电性、导热性、延展性和可塑性,被广泛应用于电器、交通、机械制造、能源输送和建筑等行业。中国铜消费量约占全球总消费量的50%以上。2024年,中国精炼铜产量达1 364.4万t,同比增长2.9%。铜冶炼渣(铜渣)是铜冶炼过程中产生的固体废弃物,其产量与精炼铜的产量相关,通常按每生产1t精炼铜产生2.2t铜渣进行估算^[1]。随着铜渣产量的逐年增加,环境污染问题也日益突出。铜渣堆放不仅占用土地,渣中铅、砷等有害元素还可能通过雨水渗入地下,导致土壤和地下水被污染。铜渣的主要组成元素为Fe和Si,主要物相包括铁硅酸盐化合物(如 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 和 $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$)和磁铁矿(Fe_3O_4),从铜渣中提取二氧化硅和铁元素不仅有助于资源循环利用,还可创造可观的经济效益。

此外,铁、硅元素回收后所产生的二次废物不仅体积变小,而且通过去除重金属和有害元素可实现有效净化。净化后的产物还可以作为土木工程材料的添加剂使用,从而实现铜渣从潜在危险废物向无害材料的转化。当前,铜渣资源化利用技术主要包括物理方法(浮选、磁选)和化学方法(湿法冶金和火法冶金)。如何有效回收利用铜渣,已成为铜冶炼行业面临的关键问题,也是推动生态文明建设的重要环节。

本文介绍了铜渣资源化回收与利用的现状及面

临的主要问题,重点分析了火法冶金、湿法冶金等回收技术,并对比了各类技术的优势与局限性。同时,总结了铜渣在建材、无机聚合物及水泥等领域的成熟应用,并综述了其在显热储存材料、环境功能材料等新兴方向的潜在用途。通过对已有研究成果的归纳,以为铜渣的高效回收与资源化利用提供参考与借鉴。

1 铜渣

铜渣是火法冶金过程中产生的副产品,主要来源于吹炼、冶炼和精炼等过程中产生的炉渣,其中,冶炼过程所产生的铜渣量最大。根据冷却方式分为水淬渣、缓冷渣和风冷渣。冷却速度直接影响矿物晶体颗粒的大小。长期实践表明,在自然缓慢冷却过程中,渣中铜相可以快速结晶,促进铜晶体的形成和聚集生长,便于后续的磨矿和浮选。因此,不同冶炼方法所产生的铜渣铜物相组成也存在明显差异。

不同冶炼方法所产生的铜渣成分组成如表1所示^[2-4]。由表1可知:特尼恩特转炉熔炼铜渣的残余铜含量最高,而闪速炉熔炼铜渣的铜含量最低。尽管这些铜渣中铁元素含量普遍较高,但由于铁的矿物相特征及铜渣中含有Cu和S等元素,限制了其在炼铁生产中的直接应用。因此,在资源化利用提取特定元素时,可根据铜渣的成分特点选择适宜的渣种。目前,冶炼与吹炼过程中产生的铜渣已被广泛应用于建筑水泥材料及磨砂除锈剂等领域。

收稿日期:2025-06-20; 修回日期:2025-07-25

基金项目:北方铜业股份有限公司科技计划项目(2023(15))

作者简介:魏迎辉(1973—),男,正高级工程师,硕士,从事有色金属冶金及综合利用研究工作;E-mail:qyjszxkygk@163.com

表 1 不同铜渣组成成分
Table 1 Composition of various copper slag

铜冶炼方法	w/%							
	FeO	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	Cu
转炉熔炼	48~65	12~29	16~28	1~2	0~2	5~10	1.5~7.0	1.1~2.9
密闭鼓风炉熔炼	33~42	3~10	31~39	6~19	0.8~7.0	4~12	0.2~0.45	0.35~2.4
诺兰达法熔炼	42~52	19~29	22~25	0.5~1	1.0~1.5	0.5	5.2~7.9	3.4
瓦纽科夫法熔炼	48~52	8	22~25	1.1~2.4	1.2~1.6	1.2~4.5	0.55~0.65	2.53
三菱法熔炼	51~58	—	30~35	5~8	—	2~6	0.55~0.65	2.14
艾萨法熔炼	40~45	7.5	31~34	2.3	2	0.2	2.8	1
因科闪速炉熔炼	48~52	10.8	33	1.73	1.61	4.72	1.1	0.9
闪速炉熔炼	38~54	12~15	28~28	5~15	1~3	2~12	0.46~0.79	0.17~0.33
特尼恩特转炉熔炼	48~55	20	26.5	9.3	7	0.8	0.8	4.6

SHEN等^[5]在研究中发现,不同来源的铜渣中铜的赋存形态存在差异,如氧化物、硫化物或二者的混合物,与POTYSZ等^[6]的研究结论一致。铜渣的物相组成受多种冶炼因素影响,如铜矿特性、炉型、添加剂(或助熔剂)种类,以及冷却条件(包括冷却速率、终止温度和冷却介质)等,从而导致其矿物组成呈现较大变化^[7-9]。铜渣中主要含有铁橄榄石(2FeO·SiO₂)、磁铁矿(Fe₃O₄)、硫化物、方镁石、黄铜矿、方石英等。典型铜渣通常呈黑色或深褐色,密度为3.2~4.5 g/cm³,其密度主要取决于铁元素的含量^[10]。

2 铜渣的资源化回收技术

铜渣不仅富含铁、铜、锌、铅、镍、钴等有价值金属,还含有砷、汞、铋、锑等有害元素,并且含铁量(约40%)较高,是具有高附加值的多金属二次资源。然而,目前全球仅有约15%的铜渣得到有效利用,其余大多以填埋方式处置^[11]。这不仅造成金属资源的浪费,占用大量土地,还会对生态环境造成破坏。尽管铜渣中含有有害元素,但其具有良好的耐磨性和化学稳定性,因此被广泛应用于水泥、喷砂、沥青混凝土、磨具、路面、瓦片、玻璃陶瓷等方面^[12-13]。由表1可知:铜渣含氧化亚铁33%~65%,含铜0.17%~4.6%,均接近相应的铁或铜矿石品位^[14-15]。随着全球多数地区铜矿石品位逐渐下降,原料中脉石矿物和微量元素的比例不断上升,从而导致铜渣量增多,且铜渣中有价金属含量提高。为最大限度减少资源浪费,必须加强对铜渣等固体废物的资源化利用,提高铜渣中有价金属的回收率。从铜渣中回收金属的技术较多,主要介绍浮选、磁选、湿法冶金、火法冶金。

2.1 浮 选

浮选是一种有效的物理选矿方法,通过细磨回收铜渣中金属态和硫化物态的铜,并添加一种或多种浮

选剂,如pH调节剂、絮凝剂、起泡剂、捕收剂或硫化剂。典型浮选流程如图1所示。

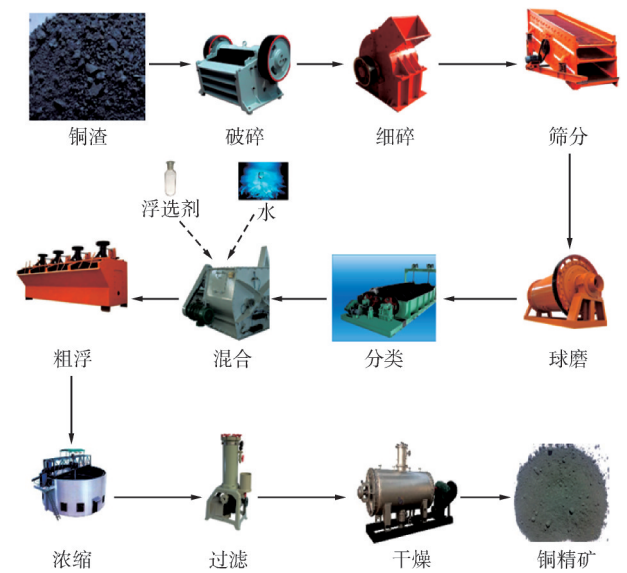


图 1 浮选回收铜流程

Fig. 1 Flowchart for copper recovery by flotation

浮选效率受铜渣冷却时间、矿渣组成、细粒度含量、矿浆pH、浮选时间、矿浆浓度、浮选药剂用量和种类等参数影响。根据冷却方式的不同,铜渣可分为缓冷渣、风冷渣和水淬渣^[16]。一般情况下,缓冷渣更适合浮选回收铜。铜渣的缓慢冷却可以最大限度地减少黏度对扩散传质和金属铜晶粒生长的影响,有助于铜回收的后续细磨和浮选。相比之下,快速冷却会产生细颗粒的磨砂铜(或金属铜)和无定形细粒结构,对磨矿过程中脉石矿物的解离或分离程度及浮选效率产生不利影响,降低浮选铜效率^[17-19]。当铜渣的冷却速度控制在3℃/min以下时,粒径大于10 μm的铜铈比例可达97%。而在水淬处理下,其尺寸大于10 μm的仅占6%^[18,20]。需要强调的是,当温度低于液相温度时,铜渣的冷却速度不会显著影响铜铈(或金属铜)

的结晶行为。因此,以 $1 \sim 3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的慢速冷却将炉渣钢包中的铜渣熔融液降至近 $1\,000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后进行水淬处理, 既可获得良好的浮选效率, 又可缩短冷却时间。浮选可以有效回收铜, 且不回收其他有价金属。但是, 该工艺中渣包占地面积大, 对铜渣进行慢速冷却需要较长时间, 导致土地成本高, 生产效率低。

2.2 磁选

浮选虽然可以有效地从铜渣中回收铜, 但对铁的回收率极低。为提高铁资源的回收率, 有必要对铜渣中的金属相进行重构或改性, 再采用磁选工艺进行分离(如图2所示)。常用方法包括: 热法直接还原—磁选、熔融氧化—磁选、熔融硫化—浮选—磁选。

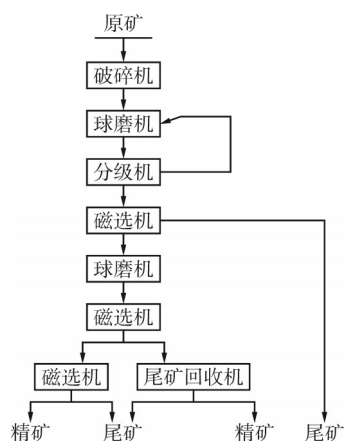


图2 磁选工艺流程

Fig. 2 Flowchart of magnetic separation process

2.2.1 热法直接还原—磁选

在 $1\,300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上直接还原, 再进行磁选, 可以直接将铜渣中所含的铜和铁转化为 Fe-Cu 合金, 实现铁、铜的同步回收。碳、一氧化碳或其混合物是还原过程中常用的还原剂^[21-23]。然而, 由于铜渣中的化学成分和矿物相受所用设备的影响, 所以该工艺从铜渣中回收有价金属的回收率很低。工艺中加入助熔剂有助于传热, 在 $1\,420 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 铜渣中铜的还原率接近 90% ^[24]。但该工艺在还原铁化合物和硫化铜时, 面临能耗高、耗时长、回收效率低等问题。ZHU 等^[25]采用还原焙烧—磁选工艺, Cu 和 Fe 的回收率分别为 85.89% 和 87.74% , 获得了优质的铁铜合金炼钢粉, 尾矿中富集的 Mn 可通过酸浸进一步回收。

2.2.2 熔融氧化—磁选

熔融氧化是指在含氧大气环境下, 在 $1\,450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的熔浴中进行氧化反应的冶炼过程^[26]。采用熔融氧化—磁选工艺从铜渣中回收铜和铁时, 熔融氧化炉渣中非磁性铁成分转化为磁铁矿, 铜被氧化下沉到炉渣底部, 对炉渣进行细磨和重磁选分别得到铜和磁铁矿, 熔体中的硅酸亚铁和硫化亚铁在足够的氧分压下氧化为氧化铁^[27]。硅酸亚铁和硫化亚铁产生的大量

Fe^{2+} 容易被氧化为 Fe^{3+} , 导致熔体中新生成的 Fe^{3+} 和未被氧化的 Fe^{2+} 结合, 生成磁铁矿, 而 FeS 和 Cu_2S 的氧化会降低硫分压, 导致铜的析出。因此, 要保证磁铁矿和铜的同时存在, 需要选择合适的氧分压和硫分压^[28-29]。

2.2.3 熔融硫化—浮选—磁选

熔融硫化是指在高温下加入硫化剂, 反应体系处于熔融状态, 使铜渣中所含的铁、铜、钴等金属元素转化为硫化物, 再经浮选和磁选分离得到硫化物的工艺过程。在此过程中, 铜渣发生了从 Fe_2SiO_4 到 Fe_3O_4 、从 CuO 到 Cu 等相变, 熔渣的流动性增强, 使更多的矿物颗粒得到回收和聚合。该工艺获得的冰铜和磁铁矿粒度由小于 $10 \mu\text{m}$ 提高到大于 $50 \mu\text{m}$, 解决了因粒度小而导致浮选和磁选不理想的问题, 随着硫化铜回收率由 80.0% 提高到 90.3% , 磁铁矿由 32.9% 提高到 65.1% ^[30-32]。但是该工艺流程冗长、设备控制精度高、生产环境要求严格, 从而限制了其大规模应用。

2.3 湿法冶金

湿法冶金主要利用浸出剂从铜渣中提取和回收有价金属。根据浸出介质不同, 铜渣的浸出可分为化学浸出和生物浸出。考虑到经济与环境的影响, 有色金属矿物一般都采用湿法冶金进行处理。

2.3.1 化学浸出

化学浸出是低品位金属回收过程中最常用的方法, 一般分为酸浸和碱浸, 影响因素主要包括: 浸出剂类型、酸碱浓度、液渣比、处理时间、浸出温度、粒度等。

2.3.1.1 碱浸

碱浸是利用碱性浸出剂从铜渣中提取有价金属的一种化学浸出方法, 可以去除渣中铁、硅等杂质的干扰。氨浸是最常用的碱浸工艺^[33], 其原理是炉渣中的铜、钴、镍等有色金属元素可以与氨形成水溶性配合物^[34]。氨水在室温下安全不挥发, 且氨浸后的浸出渣颗粒内部含有大量微裂纹, 铜浸出率最高达到 87.7% ^[35]。碱浸过程中, pH 关系到金属氨配合物的稳定性, 直接影响回收效率^[36]。ROY 等^[37]采用浓度为 1 mol/L 的氨水浸出铜渣, 铜回收率约为 75% ; 而硫酸浸出试验, 铜回收率达到 89% 。由此可见, 氨水浸出效果不如硫酸浸出。此外, 由于铁离子无法与氨形成络合物, 其在铜渣中主要以不溶性沉淀的形式存在, 难以得到有效利用。

2.3.1.2 酸浸

酸浸是利用酸性化学溶剂从铜渣中提取有价金属。大量的试验研究表明, 酸浓度与浸出性能之间联系密切, 这意味着酸度的增加可以在很大程度上促进有价元素的提取^[38]。但过高的酸度会产生硅胶

($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),对浸出过程产生不利影响,使浸出液黏度增大,给矿浆过滤及后续操作带来问题^[39-40]。此外,通过控制浸出温度和浸出时间,利用氯化铵浸出铜渣中的有价金属^[41],锌、铜和铁的回收率分别达到91.5 %、89.7 %和88.3 %。

2.3.2 生物浸出

生物浸出是利用微生物代谢过程来提取或转化特定金属,浸出机制取决于微生物的类型^[42]。例如,嗜酸细菌可以将矿物中的硫化物转化为硫酸盐,并将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ^[43]。KAKSONEN等^[44]在27℃和pH值为2.5的条件下,通过向嗜酸细菌持续提供 H_2SO_4 ,溶解了铜渣中约80 %的铜和25 %的锌。生物浸出具有环保和低成本的优点,但其生产过程中需要严格控制反应条件,反应周期极长,限制了其大规模应用。

2.4 火法冶金

火法冶金涉及固体、气体或熔融材料在炉内高温下的化学反应,主要分为火法贫化和碳热还原。火法贫化的主要方法包括炉渣返回重熔和炉渣还原造钕。其中,炉渣返回重熔是传统的铜回收方法,将产生的冰铜送回主流程。火法贫化过程中,通过向高温铜渣中添加 FeS 或炭粉,以降低氧势,使 Fe_3O_4 转变为 FeO ,从而改善炉渣性质,使其中的铜钕小珠聚集成大颗粒,并进入贫硫相^[45]。目前,主要的贫化手段有直接电流电极还原、真空贫化、反射炉贫化、电炉贫化等。电炉贫化法和真空贫化法都是物理分离法,两

者均能促进金属铜液滴聚合和沉降。 CuO 回收过程一般采用还原法,还原中尽可能控制 FeO 的还原,使更多的 CuO 还原^[46]。陈海清等^[47]优化了火法工艺,包括升温、还原、搅拌和硫化,以强化处理贫化铜渣。在最佳条件下,添加黄铁矿和碎煤,并进行鼓风搅拌和澄清,使渣中铜降低了0.8 %,满足弃渣中铜含量的要求。碳热还原法是在高温下利用无机碳作为还原剂,将铁橄榄石还原为磁性金属铁和 SiO_2 ,并通过磨矿和磁选回收金属铁。ACMA等^[48]研究了铜渣在浸没式直流电弧炉中1400℃~1800℃温度下的碳热还原。结果表明,铜渣可以通过部分氧化铁还原成由铜和其他金属组成的金属相,然后进行碳热熔炼,再用 H_2SO_4 对物料进行浸出,用 H_2S 对溶液进行纯化,分离出 Cu ,铁以针铁矿形式析出。此外,还观察到含硫超过2.9 %的断裂结构有利于钴的熔解,钴回收率高达99 %。YUCEL等^[49]在直流电弧炉中,于1430℃~1480℃的温度下,对铜渣进行了碳热还原处理,在封闭系统中,钴回收率最高可达95.7 %,铜回收率最高可达90 %。HARA等^[50]开发了另一种方法,用活性炭直接还原硫化铜渣,在1050℃时铜回收率最高,达到90 %。

上述讨论表明,从铜渣中回收铜的技术种类繁多,其复杂程度和优势各不相同。铜渣回收技术比较如表2所示。

表2 铜渣回收技术比较
Table 2 Comparison of recovery technologies for copper slag

回收技术	优点	缺点	适用范围
浮选法	浮选剂成本较低,且可以仅回收铜而不回收渣中其他有价金属	浮选过程中产生的主要是结晶矿渣粉,难以进一步利用;不同冶炼工艺的渣需要更换不同的浮选剂	一般适合缓冷,且品位较高的铜渣
磁选法	可实现渣中有价金属的高回收率	熔炼过程能耗高,若要实现大规模工业化,还需进一步创新	适合Fe品位较高的铜渣
化学浸出	可实现有价金属的选择性提取,效率高、能耗低、浸出剂成本低等	氧化剂和浸出剂消耗高,对环境的污染大,对设备有腐蚀性	适合处理成分复杂或仅含有微量有价成分的铜渣
生物浸出	绿色回收,且成本较低	微生物针对的金属较单一,且培养周期较长	适合处理贱金属
火法冶金	生产能力大,综合回收率高	能耗大、操作复杂、对设备要求较高	多种有价金属和少量贵金属

3 铜渣的资源化利用

由于部分炉渣中金属含量极低,采用上述各种方法回收金属缺乏经济可行性。因此,研究了铜渣在磨具、路面、磨料、混凝土、切割工具、瓷砖、玻璃、屋面颗粒、水泥、沥青骨料等附加值产品中的应用。铜渣物理力学性能好、稳定性高、力学性能突出,是新型水泥、混凝土、无机聚合物及建筑材料等功能材料的良

好原料。铜渣也可以作为土壤改良剂使用,特别是在一些贫瘠和缺乏营养的土壤中,其可以有效提高土壤的酸碱度,改善土壤的结构和水分保持能力。

3.1 铜渣用作建筑材料和路基材料

3.1.1 铜渣混凝土

受冶炼工艺的影响,铜渣中含有大量铁和硅氧化物,高铁含量使铜渣具有高密度和高硬度,这也是其化学性能稳定的关键因素。传统混凝土采用天然砂

石作为细骨料,而铜渣作为细骨料生产混凝土解决了铜渣二次利用的问题,同时也提高了砂浆的流动性^[51]。GUPTA等^[52]研究发现,铜渣混凝土砂浆的流动性和强度随着铜渣替代率的增加而增加。ESFAH-ANI等^[53]研究发现,铜渣的加入使得混凝土密度增大,当铜渣替代骨料量为50%时,混凝土的机械强度达到最大,而铜渣显著增加了其线性衰减。SHARMA等^[54]研究发现,铜渣表面光滑,吸水率低,极易受到游离水的影响而导致力学性能下降,但可以通过调整铜渣替代率和混凝土原料来避免这一问题。铜渣混凝土的主要问题是高温会影响其力学性能下降,导致混凝土出现严重的微裂缝,并且混凝土中的钢筋极易受到环境中氯离子的侵蚀,这也会大大降低混凝土与钢筋的黏结性能^[55]。

3.1.2 铜渣水泥

利用铜渣部分替代水泥在工业化中取得成效。由于铜渣中 FeSiO_3 的熔点较低,能源消耗显著降低。铜渣作为调铁材料也可以减少或避免矿化剂的使用符合工业标准的矿渣水泥,其重金属浸出风险低,含有高密度的重金属对伽马射线有屏蔽作用。加入铜渣特殊性能的水泥可表现出更好的抗压强度^[56-58]。GOPALAKRISHNAN等^[59]研究发现,当铜渣添加量为30%时,在第3天,水泥孔隙率降低了22%,第7天、第28天,抗压强度分别提高了15%、11%。水泥中活性组分与氢氧化钙形成水合硅酸钙的比例对水泥的强度至关重要,ZHANG等^[60]在熔融铜渣中加入 CaO 和 Al_2O_3 ,通过改变矿物结构来增强其反应性。

3.1.3 无机聚合物

铜渣常与水泥混合作为建筑材料,以铜渣为基础的无机聚合物使普通硅酸盐水泥的 CO_2 产生量降低了80%,提高了铜渣的综合利用价值。无机聚合物具有更快的缩聚速度,更好的机械性能、物理性能和热性能,并能有效固定有毒重金属元素,是传统水泥的优良替代品^[61-63]。

无机聚合物形成过程中内部变化非常复杂,包括原生固相的破坏、单元的形成、单元之间的相互作用及固化过程中的解聚、重排、缩聚等,铜渣中的铁在无机聚合物形成过程中也经历了一系列变化。铜渣经碱化溶解后,溶液中的铁以单体或二聚体的形式存在,形成低聚物。当溶液达到饱和时,低分子聚合物与聚合物交联,逐渐形成无机聚合物^[64]。铜渣制备无机聚合物过程中,炉渣中的 Fe^{2+} 碱化后氧化为 Fe^{3+} ,由 Fe^{2+} 生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 以层或片的形式随机分布在硅铁网络中,铜渣作为黏结剂存在,未反应的玻璃渣将留在无机聚合物基体中^[65-66]。无机聚合物的出现为铜冶炼工业的可持续发展提供了一种低能耗、低排放的

新型替代材料。在获得高性能材料的同时,打破了铜渣的传统价值,获得了巨大的经济效益^[67]。然而,有色冶金渣在新型聚合物方面的发展尚未得到广泛的开发,在循环经济发展道路上存在局限性。

3.1.4 沥青

铜渣中的各种氧化物使其具有较高的黏结性和摩擦力,如二氧化硅(SiO_2)、氧化亚铁(FeO)、石灰石(CaO)、氧化铝(Al_2O_3)等,为铜渣取代沥青混合料中的集料提供了条件。铜渣与沥青混合料的黏结剂融合,可以有效包裹铜渣,避免有毒金属的泄漏,也增强了沥青混合料的稳定性。铜渣在保证沥青混合料在不同温度下流动特性的同时,结合铜渣的热性能,使新型沥青混合料在温度变化过程中保持更稳定的性能,从而提高沥青混合料的耐久性^[68-69]。利用铜渣代替20%的天然砂,沥青混合料在抗裂、抗形变、防水性和弹性模量方面表现更好。研究表明,铜渣的加入可以显著改善矿物集料之间的黏结性能^[70]。因此,当铜渣替代量为5%时,沥青路面的抗车辙性能可提高68%^[71],铜渣的加入使沥青路面在潮湿条件下和路面老化时强度更高,而且渣的粒径越大,沥青路面越坚固^[72]。

3.2 其他应用

研究人员还探索了铜渣在废水处理、脱硫、脱磷及除砷等方面的应用。由于铜渣具有碱性,对酸性废水处理有良好效果。李然等^[73]研究发现,使用铜渣与黄磷炉渣共同制备微晶玻璃时,二者占比越高,微晶玻璃的析晶峰温度和析晶活化能就越低,析晶能力增强。胡美世等^[74]研究了铜渣改性制备的多孔硅酸盐负载微纳米零价铁用于去除污水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。结果表明,提高微纳米零价铁浓度和废水温度,同时降低废水初始pH,能有效提升 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率。

目前,针对铜渣的研究主要集中在有价金属提取上,处理以堆弃为主。工业废水和土壤处理仍是关键问题,随着工业化进程加速,这些问题愈加突出。仅仅依赖末端治理的方式是不够的,必须转向绿色发展,废物的综合利用变得尤为重要。因此,相关技术的研究也显得至关重要。

3.3 潜在新领域应用

铜渣具有高比热容、低成本和优异的热性能等优点,所以在显热储材料方面具有巨大的应用潜力^[75]。KHARE等^[75]利用铜渣制备了核壳型高温相变复合材料,证明铜渣有效提高了显热储存容量、热导率和热传导效率。此外,热处理有助于铜渣的部分结构转变,减小铜渣的颗粒尺寸^[76]。这一过程降低了铜渣与磷酸的反应性,生成了具有高抗压强度和优良力学性能的磷酸盐基胶凝材料^[77]。铜渣经高温热处理后所

含物相主要为 Fe_3O_4 , 它具有强磁性、丰富的活性位点、优异的吸附性能。未来研究可以探索利用热处理后的铜渣作为原料, 制备吸附剂、催化剂、改性剂等环保功能材料。

4 结论与展望

铜渣回收与利用技术尽管取得了明显进展, 但仍存在一些技术挑战和环境问题, 需要进一步提高冶金回收效率, 去除固定有害元素, 有效利用净化后的二次渣, 这是铜渣处理工艺绿色可持续发展的重要方向。

1) 虽然目前能够通过一些手段提取出铜渣中的有价元素, 但是存在提取成本可能高于所提取金属的价值, 经济性差。

2) 当前研究多集中在铜渣的二次利用, 而铜渣在冶炼过程中也会产生大量的余热, 可将此部分余热用于二次提取。

3) 对于长期堆积的铜渣, 风化会改变其中的物相, 可通过针对性的研究来进行回收和利用。

在未来研究方向上, 首先, 将有价金属高效回收作为首要目标, 改进回收工艺与技术以提高回收率; 其次, 加强铜渣在建筑行业方面的应用, 开发铜渣在更多新领域的应用。

参考文献

- [1] 杨宗喜, 周平, 李鹏远, 等. 2017 年全球矿业形势分析与未来展望[J]. 中国矿业, 2018, 27(2): 1-5.
- [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.
- [3] GORAI B, JANA R K, PREMCHAND P. Characteristics and utilisation of copper slag—A review [J]. Resources, Conservation & Recycling, 2003, 39(4): 299-313.
- [4] ZHU Z, HE J. Modern copper metallurgy[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [5] SHEN H T, FORSSBERG E. An overview of recovery of metals from slags[J]. Waste Management, 2003, 23(10): 933-949.
- [6] POTYSZ A, VAN H E D, KIERCZAK J, et al. Copper metallurgical slags—current knowledge and fate: A Review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015, 45(22): 2 424-2 488.
- [7] LOTTERMOSER B G. Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia [J]. Mineralogical Magazine, 2002, 66(4): 475-490.
- [8] MATEUS A, PINTO A, ALVES L C, et al. Roman and modern slag at S. Domingos mine (IPB, Portugal): Compositional features and implications for their long-term stability and potential reuse [J]. International Journal of Environment and Waste Management, 2011, 8(1/2): 133-159.
- [9] GBOR P K, MOKRI V, JIA C Q. Characterization of smelter slags[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2000, 35(2): 147-167.
- [10] SARFO P, WYSS G, MA G J, et al. Carbothermal reduction of copper smelter slag for recycling into pig iron and glass [J]. Minerals Engineering, 2017, 107: 8-19.
- [12] NAJIMI M, SOBHANI J, POURKHORSHIDI A R. Durability of copper slag contained concrete exposed to sulfate attack [J]. Construction and Building Materials, 2010, 25(4): 1 895-1 905.
- [13] SHI C J, MEYER C, BEHNOOD A. Utilization of copper slag in cement and concrete [J]. Resources, Conservation & Recycling, 2008, 52(10): 1 115-1 120.
- [14] YONG F, SHIBATA E, IIZUKA A, et al. Crystallization behavior of copper smelter slag during molten oxidation [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2015, 46(5): 2 158-2 164.
- [15] VESELSKÁ V, MAJZLAN J. Environmental impact and potential utilization of historical Cu-Fe-Co slags. [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2016, 23(8): 7 308-7 323.
- [16] 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(2): 23-26.
- [17] SARFO P, DAS A, WYSS G, et al. Recovery of metal values from copper slag and reuse of residual secondary slag [J]. Waste Management, 2017, 70: 272-281.
- [18] GUO Z Q, ZHU D Q, PAN J, et al. Industrial tests to modify molten copper slag for improvement of copper recovery [J]. JOM, 2018, 70(4): 533-538.
- [19] PANDA S, MISHRA S, DANDA S R, et al. Extraction of copper from copper slag: Mineralogical insights, physical beneficiation and bioleaching studies [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2015, 32(4): 667-676.
- [20] ROZENDAAL A, HORN R. Textural, mineralogical and chemical characteristics of copper reverb furnace smelter slag of the Okiep Copper District, South Africa [J]. Minerals Engineering, 2013, 52: 184-190.
- [21] SHI Y, ZHU D Q, PAN J, et al. Investigation into the coal based direct reduction behaviors of various vanadium titanomagnetite pellets [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 243-262.
- [22] PYE S, WELSBY D, MCDOWALL W, et al. Regional uptake of direct reduction iron production using hydrogen under climate policy [J]. Energy and Climate Change, 2022, 3: 100087.
- [23] YAO G Z, GUO Q, LI Y L, et al. An innovation technology for recovering silver and valuable metals from hazardous zinc leaching residue through direct reduction [J]. Minerals Engineering, 2022, 188: 107857.
- [24] PRINCE S, WYSS G, MA G J, et al. Carbothermal reduction of copper smelter slag for recycling into pig iron and glass [J]. Minerals Engineering, 2017, 107: 8-19.
- [25] ZHU D Q, XU J W, GUO Z Q, et al. Synergetic utilization of copper slag and ferruginous manganese ore via co-reduction followed by magnetic separation process [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 250: 119462.
- [26] ZHENG Y X, LV J F, LAI Z N, et al. Innovative methodology for separating copper and iron from Fe-Cu alloy residues by selective oxidation smelting [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 231: 110-120.
- [27] CAO H Y, WANG J M, ZHANG L, et al. Study on green enrichment

- and separation of copper and iron components from copper converter slag[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 16: 740–748.
- [28] YONG F, SHIBATA E, IIZUKA A, et al. Crystallization behavior of copper smelter slag during molten oxidation[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2015, 46(5): 2 158–2 164.
- [29] YAO C L, LIU Z N, TENG Y, et al. Comprehensive utilization development and prospect of copper slag[J]. *Mining and Metallurg*, 2019, 28(2): 77–81.
- [30] GUO Z Q, ZHU D Q, PAN J, et al. Effect of Na_2CO_3 addition on carbothermic reduction of copper smelting slag to prepare crude Fe–Cu alloy[J]. *JOM*, 2017, 69(9): 1 688–1 695.
- [31] 石瑀, 李博, 戴广平, 等. 硼酸钙对铜渣中夹杂铜沉降效果的影响[J]. *过程工程学报*, 2019, 19(3): 553–559.
- [32] GERMAN R M, SURI P, PARK S J. Liquid phase sintering[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 44(1): 1–39.
- [33] KU H S, JUNG Y J, JO M S, et al. Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 313: 138–146.
- [34] BIDARI E, AGHAZADEH V. Investigation of copper ammonia leaching from smelter slags: Characterization, leaching and kinetics[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2015, 46(5): 2 305–2 314.
- [35] ARACENA A, FERNÁNDEZ F, JEREZ O, et al. Converter slag leaching in ammonia medium/column system with subsequent crystallisation with NaSH[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 188: 31–37.
- [36] PARK K, MOHAPATRA D, RAMACHANDRA R B, et al. A study on the oxidative ammonia/ammonium sulphate leaching of a complex (Cu–Ni–Co–Fe) matte[J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 86(3): 164–171.
- [37] ROY R, SARKAR S, DATTA D, et al. Importance of mineralogy and reaction kinetics for selecting leaching methods of copper from copper smelter slag[J]. *Separation Science and Technology*, 2016, 51(1): 135–146.
- [38] ANAND S, RAO K S, JENA P K. Pressure leaching of copper converter slag using dilute sulphuric acid for the extraction of cobalt, nickel and copper values[J]. *Hydrometallurgy*, 1983, 10: 305–312.
- [39] ZHANG Y, MAN R L, NI W D, et al. Selective leaching of base metals from copper smelter slag[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 103(1/2/3/4): 25–29.
- [40] 黄自力, 刘缘缘, 秦庆伟, 等. 反射炉水淬渣提铜除铁研究[J]. *矿冶工程*, 2012, 32(5): 82–85, 89.
- [41] NADIROV R K, SYZDYKOVA L I, ZHUSSUPOVA A K, et al. Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 124: 145–149.
- [42] KAKSONEN A H, SÄRKIJÄRVI S, PUHAKKA J A, et al. Solid phase changes in chemically and biologically leached copper smelter slag[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 106: 97–101.
- [43] ERÜST C, AKCIL A, GAHAN C S, et al. Biohydrometallurgy of secondary metal resources: A potential alternative approach for metal recovery[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013, 88(12): 2 115–2 132.
- [44] KAKSONEN A H, SÄRKIJÄRVI S, PUHAKKA J A, et al. Chemical and bacterial leaching of metals from a smelter slag in acid solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 159: 46–53.
- [45] 赵凯, 程相利, 齐渊洪, 等. 铜渣处理技术分析综合利用新工艺[J]. *中国有色冶金*, 2012, 41(1): 56–60.
- [46] REDDY R G, PRABHU V L, MANTHA D. Recovery of copper from copper blast furnace slag[J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2006, 23(2): 97–103.
- [47] 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, 22(3): 16–18.
- [48] ACMA E, SESIGUR H, ADDEMIR O, et al. Processing of Kure (Turkey) copper slag for the recovery of copper and cobalt and the production of gamma Fe_2O_3 [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 1997, 50(2/3): 147–151.
- [49] YUCEL O, ADDEMIR O, TEKIN A, et al. Recovery of cobalt from copper slags, mineral processing and extractive metallurgy review[J]. *An International Journal*, 1992, 10(1): 99–107.
- [50] HARA Y, JHA A. Carbothermic processing of copper–cobalt mineral sulphide concentrates and slag waste for the extraction of metallic values[J]. *Sustain Mineral Energy Sectors*, 2016, 7: 105–124.
- [51] YOU N Q, LIU Y C, GU D W, et al. Rheology, shrinkage and pore structure of alkali-activated slag-fly ash mortar incorporating copper slag as fine aggregate[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 242: 118029.
- [52] GUPTA N, SIDDIQUE R. Durability characteristics of self compacting concrete made with copper slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 247: 118580.
- [53] ESFAHANI S, ZAREEI S A, MADHKHAN M, et al. Mechanical and gamma-ray shielding properties and environmental benefits of concrete incorporating GGBFS and copper slag[J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 33: 101615.
- [54] SHARMA R, KHAN R A. Sustainable use of copper slag in self compacting concrete containing supplementary cementitious materials[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 151: 179–192.
- [55] WANG R J, SHI Q, LI Y, et al. A critical review on the use of copper slag (CS) as a substitute constituent in concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 292: 123371.
- [56] ZHENG W K, HE D Y, WANG Y C, et al. Preparation of cement-based color facing mortar by copper pyrometallurgical slag modification: Efficient utilization of high-iron-content slag[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 105888.
- [57] KAUR P, SINGH D, SINGH T. Heavy metal oxide glasses as gamma rays shielding material[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2016, 307: 364–376.
- [58] SIM S W, JEON D H, KIM D H, et al. Incorporation of copper slag in cement brick production as a radiation shielding material[J]. *Applied Radiation And Isotopes: Including Data, Instrumentation and Methods for Use in Agriculture, Industry and Medicine*, 2021, 176: 109851.
- [59] GOPALAKRISHNAN R, NITHIYANANTHAM S. Microstructural, mechanical, and electrical properties of copper slag admixed cement mortar[J]. *Journal of Building Engineering*, 2020, 31: 101375.
- [60] ZHANG Q L, ZHANG B Y, FENG Y, et al. Hydration development of blended cement paste with granulated copper slag modified with CaO and Al_2O_3 [J]. *Journal of Materials Research and Technology*,

- 2022, 18: 909–920.
- [61] VAN D J S J, PROVIS J L, DUXSON P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement [J]. *Minerals Engineering*, 2012, 29: 89–104.
- [62] MODHA H M C, SHARMA N, SINGH S. Alkali activated material brick [J]. *Lecture Notes in Civil Engineering*, 2021, 143: 131–139.
- [63] COFFETTI D, CROTTI E, GAZZANIGA G, et al. Pathways towards sustainable concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 154: 106718.
- [64] DUXSON P, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PROVIS J L, et al. Geopolymer technology: The current state of the art [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(9): 2 917–2 933.
- [65] PEYS A, WHITE C, RAHIER H, et al. Alkali-activation of $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ slag: Formation mechanism from in-situ X-ray total scattering [J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 122: 179–188.
- [66] PEYS A, DOUVALIS A P, HALLET V, et al. Inorganic polymers from $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ slag: The start of oxidation of Fe and the formation of a mixed valence binder [J]. *Frontiers in Materials*, 2019, 6: 212.
- [67] LIU Y, YAN C J, ZHANG Z H, et al. A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution [J]. *Fuel*, 2016, 185: 181–189.
- [68] RAPOSEIRAS A C, MOVILLA-QUESADA D, BILBAO-NOVOA R, et al. The use of copper slags as an aggregate replacement in asphalt mixes with RAP: Physical-chemical and mechanical behavioural analysis [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 190: 427–438.
- [69] RAPOSEIRAS A C, VARGAS-CERÓN A, MOVILLA-QUESADA D, et al. Effect of copper slag addition on mechanical behavior of asphalt mixes containing reclaimed asphalt pavement [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 119: 268–276.
- [71] ABDELFAH H F H, AL-SHAMSI K, AL-JABRI K. Evaluation of rutting potential for asphalt concrete mixes containing copper slag [J]. *International Journal of Pavement Engineering*, 2018, 19(7): 630–640.
- [72] RAPOSEIRAS A C, MOVILLA Q D, MUÑOZ C O, et al. Production of asphalt mixes with copper industry wastes: Use of copper slag as raw material replacement [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 293: 112867.
- [73] 李然, 潘洁, 蒋明, 等. 黄磷炉渣和铜渣协同制备微晶玻璃 [J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(8): 1 722–1 727.
- [74] 胡美世, 乐成涛, 王森, 等. 铜渣改性制备多孔硅酸盐负载微纳米零价铁及其去除废水中的 Cr(VI) [J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(3): 40–45.
- [75] KHARE S, DELL'AMICO M, KNIGHT C, et al. Selection of materials for high temperature latent heat energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 107: 20–27.
- [76] SIVASAKTHI M, JEYALAKSHMI R, RAJAMANE N P. Fly ash geopolymer mortar: Impact of the substitution of river sand by copper slag as a fine aggregate on its thermal resistance properties [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 279: 123766.
- [77] BARSUKOV G, ZHU R T, KOZHUS O. Study of the effect of heat treatment of copper slag particles on abrasiveness for abrasive waterjet cutting [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2023, 129(9/10): 4 293–4 300.

Current status of research on resource-based recovery technology and utilization of slags generated by copper smelting

Wei Yinghui¹, Chai Shengli^{1,2}, Lü Fengjie¹

(1. North Copper Co., Ltd.; 2. Shanxi Key Laboratory of Copper-based New Materials)

Abstract: Although copper smelting technology has been mastered by humans for thousands of years, the treatment of waste generated by copper smelting remains a pressing issue. Copper slag is rich in iron oxide, silica, calcium oxide, and alumina. Recovering metals from copper slag is of great significance for alleviating metal resource shortages and reducing environmental pollution. Physical and chemical methods for recovering copper and other heavy metals were introduced, such as flotation, pyrometallurgy, and hydrometallurgy. Current research and application of these technologies were summarized, and their advantages, disadvantages, and applicable scopes were compared. The main utilization pathways of copper slag were described, including its use as construction materials and subgrade materials to promote environmental sustainability. The advantages of copper slag properties in these applications and potential new areas of use were analyzed. The recovery and reuse of copper slag waste offer benefits in a circular economy, such as increasing the supply of critical metals, reducing concrete costs, and minimizing hazards to the environment. This study provides a roadmap for the treatment of copper slag solid waste.

Keywords: copper slag; magnetic separation; leaching; construction material; subgrade material; inorganic polymer