

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2012.03.005

采用非洲某铜钴矿生产铜钴合金的工艺研究

胡宇杰

(湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 针对非洲某高 SiO_2 低 CaO 铜钴氧化矿, 探讨了采用电炉还原熔炼生产铜钴合金的可行性。试验结果表明: 采用焦粉做还原剂、 CaO 做造渣剂进行电炉还原熔炼是合理的; 最佳工艺条件为: CaO 加入的质量占原矿的 40%, 还原剂焦粉加入的质量占原矿的 6%~10%, 还原熔炼温度为 1 500~1 600 $^{\circ}\text{C}$, 还原熔炼时间为 1 h; 有价金属回收率 Co 为 90%, Cu 为 86%, Ni 为 90%。同时还试验考察了不同耐火材料的侵蚀情况, 为工业炉的设计及耐火材料的选用提供参考依据。

关键词: 铜; 钴; 铜钴合金; 电炉还原熔炼

中图分类号: TF816

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2012)03-0020-05

Study on the Copper-Cobalt Alloy Production Technology for an Africa Copper-Cobalt Mine

Hu Yujie

(School of Metallurgy Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Aiming at the copper and cobalt oxide ores with high SiO_2 and low CaO in an Africa mine, explored the feasibility to produce copper-cobalt alloy through EF reduction smelting. The result shows that it is reasonable to produce copper-cobalt alloy by EF reduction smelting with coke powders as reducing agent and CaO as refractory agent. The most suitable conditions are that the addition of CaO is about 40% of the raw ores and the coke is about 6%~10%, the smelting temperature is 1 500~1 600 $^{\circ}\text{C}$ and the smelting period is about one hour. The valuable metal recovery is: Co 90%, Cu 86% and Ni 90%. Meanwhile the erosion conditions for different refractories were investigated, providing a reference basis for the design of the industrial furnace and the selection of refractory materials.

Keywords: copper; cobalt; copper-cobalt alloy; EF reductive smelting

0 引言

钴是一种非常稀缺的资源, 素有“工业味精”和“工业牙齿”之称, 是重要的战略资源之一。美国战略储备局常年保持钴的储备^[1]。地壳中钴的质量分数为 0.3%, 自然界已知的含钴矿物质有近百种, 但大多伴生于镍、铜、铁、铅、锌等矿物质中,

且含量很低。非洲大陆金属钴资源丰富, 是世界金属钴的主要产地, 刚果(金)和赞比亚是世界上最大的钴资源国, 其资源总量约占全世界的 70%。中国有 47.5 万 t 钴资源, 但具有开采意义的储量仅为 3.9 万 t, 钴矿品位很低, 其中含钴黄铁矿的钴品位仅为 0.02%~0.09%, 绝大多数为伴生资源, 单独的钴矿床极少^[2]。

收稿日期: 2012-02-12

作者简介: 胡宇杰(1976-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为重金属火法冶金,

E-mail: hjy8622@126.com

国内的钴资源年产钴不到 1 000 t, 90% 以上的钴原料都依赖于进口。随着我国钴盐厂家的扩产, 原料进口量大幅增长, 精炼钴产量逐年提升, 目前已经成为世界第一大精炼钴供应国。同时, 我国良好的经济环境也促使钴的下游需求稳定发展, 2010 年我国的钴消费量高达 2.1 万 t, 成为世界第一大钴消费国。我国市场在世界钴市场的地位非常重要, 中国因素成为影响全球钴市的一个重要因素^[3]。因此, 如何依靠非洲的钴资源发展中国的钴工业是值得关注的问题。

非洲钴矿多为氧化矿, 且 CaO, MgO 含量较低, 比较适合于湿法处理, 但由于湿法工艺的流程一般较长且较复杂, 酸碱等化学试剂的消耗较大, 对设备要求较高。因此, 对于化学工业和重工业仍然落后, 且政局不太稳定的非洲国家而言, 采用湿法冶金不是最理想的方案。非洲的电力资源相对丰富, 采用电炉还原熔炼生产含钴合金初级产品后, 运回国内再进行钴产品深加工, 是一种较现实的选择^[4]。

1 试验

1.1 原辅料及主要设备

试验用铜钴矿取自非洲某国, 化学分析结果如表 1 所示。

表1 铜钴矿的化学分析结果

成份	Cu	Ni	Co	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
质量分数	0.500	0.700	2.130	5.180	70.780	0.034	3.430	6.000

化学分析结果表明, 该铜钴矿原料的特点是低 SiO₂ 低 CaO, 主要有价金属 (Cu, Ni, Co) 的含量较低 (合计约为 3.33%), 为了提高有价金属的回收率, 需要在熔炼过程中加入较大的还原剂。此外, 原料中 Fe 和 Al₂O₃ 的含量较高, 为了避免物料中所含铁氧化物被还原成铁而进入合金相, 加重后续合金再处理过程的除杂负荷, 不宜用加入 FeO 的方法造渣。

CaO-SiO₂ 二元系状态图^[5]表明, 在电炉还原熔炼过程中加入适量的 CaO 造渣, 可大大降低炉渣的熔点。另外, 根据炉渣的酸碱度和熔渣结构的离子理论, CaO 的加入不仅可适度调整炉渣的酸碱度 (酸度降低), 而且可较好地改善炉渣的黏度 (降低), 有利于熔渣和合金相的分离。因此, 本工艺选择不外加 Al₂O₃, 而加入适量 CaO, 得到 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元渣系。

试验采用焦粉作为还原剂, 其主要化学成分: 固定碳质量分数为 80.16%, 挥发份质量分数为 2.74%,

灰分质量分数为 16.34%, 粒度约为 15 mm。试验采用化学纯 CaO 做造渣剂。

主要试验设备有: 高温硅钼炉, 12 kW, 无锡电炉厂生产; 控温柜, TDFKW-40, 无锡电炉厂生产; 刚玉坩埚, Φ 80 mm × 170 mm, 济南中波特特种陶瓷厂生产; 单相电弧炉, 40 kVA, 西安电炉厂生产。

1.2 试验方法

小型试验取 500 g 铜钴矿, 配入一定量的分析纯氧化钙和焦粉, 装入刚玉坩埚, 加盖后放入硅钼炉中通电升温, 至指定温度后开始保温熔炼, 至规定的保温熔炼时间后, 断电自然冷却。冷却至室温后取出坩埚, 称重计量, 砸碎坩埚, 取出渣样和合金样, 渣样磨碎后送分析, 合金样用王水溶解后送溶液样分析, 进而计算合金成分。

电弧炉还原熔炼试验在的 40 kVA 单相电弧炉内进行, 电极直径 65 mm, 炉膛用镁砖、铬渣砖和石墨砖砌筑, 其内部尺寸为 330 mm × 200 mm × 230 mm。

试验时每炉加入 15 kg 配制好的物料, 送电起弧升温, 待炉料完全熔化后保温至规定时间后, 用六角铁杆横放入炉内没入渣层 15~20 mm 旋转 2 周采取渣样。加热 10 min 后, 再把熔体炉渣与铜钴合金一并倒入铁包中, 自然冷却后, 进行渣金分离, 并取样进行分析。

由于试验用的电弧炉是新砌筑的炉体, 加之本次处理的铜钴矿中可以形成合金的元素 (Co, Fe, Ni, Cu) 含量都较低, 所产出的铜钴合金部分附着在炉膛底部而不能放出, 因此, 试验中钴、铜、镍的回收率以渣来计算。由于存在着炉渣挂壁以及放渣不完全等因素, 因此, 炉渣渣率以全部试验的平均渣率来计算。

2 试验结果及讨论

2.1 还原熔炼温度对结果的影响

还原熔炼温度对有价金属回收的影响是多方面的。首先, 温度升高, 可以加速还原反应的进行, 有利于金属的还原; 其次, 可使炉渣的黏度降低, 加速金属相的聚集和沉降, 有利于渣金的完全分离, 并有利于渣的排放。但熔炼温度过高, 不仅能耗增大, 而且会加大熔渣对炉衬的侵蚀。

鉴于铜钴矿电弧炉还原熔炼所产出的铜钴合金熔点较高 (约 1 480 ℃), 还原熔炼时所需的温度较高的特点, 试验对 1 450 ℃, 1 550 ℃ 和 1 650 ℃ 下的熔炼情况进行考察。

小型试验固定条件: 加入 CaO 的质量为原矿的

40%，焦粉加入量为8%，还原保温熔炼时间为0.5 h。电弧炉熔炼试验固定条件：加入石灰的质量为原矿的40%，焦粉加入量为8%，还原保温熔炼时间为0.5 h。试验结果见表2。

试验结果表明，在1 450~1 650 ℃的还原熔炼温度下，炉渣中有价金属的含量均较低，Co, Cu, Ni

均可达到较高的回收率（大于95%）。但在1 450 ℃的溶炼温度下，炉渣黏度较高，渣口易堵，放渣困难（仅放出2.0 kg炉渣）。炉温高于1 550 ℃时，炉渣黏度明显降低，可以顺利放渣，且放出的炉渣中，渣金分离良好。因此，选取1 600 ℃的还原熔炼温度比较适宜。

表2 还原熔炼温度试验研究结果

Table 2 The experimental results for different smelting temperatures

温度 / ℃	炉 渣			合 金			主要金属回收率 / %				
	质量	主要成分质量分数 / %			质量	主要成分质量分数 / %			Co	Cu	Ni
		Co	Cu	Ni		Co	Cu	Ni			
1 500*	613 g	0.039	0.034	0.024	37.2g	30.13	7.22	9.32	97.76	91.66	95.8
1 550*	608 g	0.003	0.040	0.003	38.7g	29.55	7.61	9.12	99.83	90.19	99.48
1 450	2.0 kg	0.270	0.120	0.230	无合金				85.54	72.63	62.51
1 550	13.5 kg	0.210	0.066	0.130	520g	27.02	5.87	8.86	88.76	84.94	78.81
1 650	11.8 kg	0.170	0.056	0.064	1350g	28.94	6.03	9.11	90.90	87.23	89.57

注：1. *表示小型试验；2. 由于存在炉渣挂壁以及放渣不完全等因素，电弧炉熔炼炉渣渣率取全部试验的平均渣率（77.1%）计算。下同。

2.2 还原熔炼时间对结果的影响

在适宜的熔炼温度下，延长还原熔炼时间，不仅可以保证矿物中有价金属的充分还原，而且有利于金属相在熔渣中的充分沉降，从而提高金属的回收率。但熔炼时间过长，不仅能耗高，而且降低了炉体的处理量，加大了炉体的侵蚀。因此，选择适宜的还原熔炼时间有利于提高生产效率。

小型试验固定条件：加入CaO的质量为原矿的

40%，焦粉加入量为8%，还原熔炼温度为1 550 ℃。电弧炉熔炼试验固定条件：加入石灰的质量为原矿的40%，焦粉加入量为8%，还原熔炼温度为1 600 ℃。试验结果见表3。

试验结果表明，在1 600 ℃的还原熔炼温度下，保温0.5 h，物料中的Co, Cu, Ni和Fe大部分被还原进入合金，Co, Cu, Ni的回收率达95%以上。

表3 还原熔炼时间试验研究结果

Table 3 The experimental results for different smelting time

时间 / h	炉 渣			合 金			主要金属回收率 / %				
	质量	主要成分质量分数 / %			质量 / g	主要成分质量分数 / %			Co	Cu	Ni
		Co	Cu	Ni		Co	Cu	Ni			
0.5*	608 g	0.003	0.040	0.003	38.7	29.55	7.61	9.12	99.83	90.19	99.48
1*	605 g	0.012	0.022	0.004	39.1	30.23	7.42	9.08	99.32	94.68	99.31
1.5*	603 g	0.006	0.013	0.003	39.7	29.55	7.61	9.12	99.66	96.86	99.48
0.5	9.2 kg	0.150	0.050	0.064	650	25.11	5.01	7.93	91.97	88.59	89.57
1	12.5 kg	0.130	0.043	0.048	505	24.02	5.12	7.78	93.04	90.19	92.18
1.5	10.5 kg	0.031	0.014	0.012	900	25.07	5.63	8.01	98.34	96.81	98.04

2.3 还原剂加入量对结果的影响

小型试验固定条件：加入CaO的质量为原矿的40%，还原保温熔炼时间为1 h，还原熔炼温度为1 550 ℃。电弧炉熔炼试验固定条件：加入石灰的质量为原矿的40%，还原保温熔炼时间为0.5 h，还原熔炼温度为1 600 ℃。试验结果见图1和表4。

小型试验结果表明，要保证Co, Cu, Ni达到较高的回收率，焦粉加入量应保持在6%左右。当焦粉加入量大于8%以后，渣层上部存留有部分未反应完的焦粉浮渣层，这说明焦粉加入量偏高。

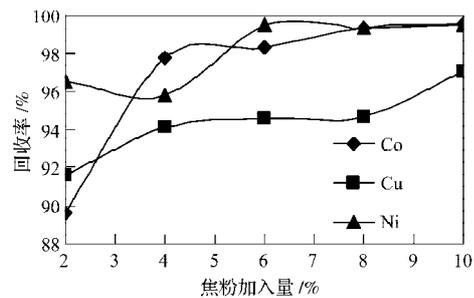


图1 焦粉加入量对金属回收率的影响

Fig. 1 The effect of the addition of coke on metal recovery

电弧炉熔炼试验结果表明, 加入焦粉的质量为原矿的6%时即可保证还原熔炼正常进行, 且炉体的上部无浮渣存在。

表4 焦粉用量试验研究结果

Table 4 The experimental results for different addition of coke

焦粉加入量 / %	炉 渣				质量 / g	合 金			主要金属回收率 / %			
	质量	主要成分质量分数 / %				质量 / g	主要成分质量分数 / %			Co	Cu	Ni
		Co	Cu	Ni			Co	Cu	Ni			
2*	615 g	0.180	0.034	0.020	36.2	32.14	7.34	9.19	89.61	91.64	96.49	
4*	612 g	0.039	0.024	0.024	37.5	31.13	7.25	9.33	97.76	94.12	95.80	
6*	612 g	0.030	0.022	0.003	38.7	29.58	7.61	9.82	98.28	94.61	99.47	
8*	605 g	0.012	0.022	0.004	39.1	30.23	7.42	9.08	99.32	94.68	99.31	
10*	608 g	0.008	0.012	0.003	39.5	29.55	7.61	9.12	99.54	97.08	99.48	
6	11.5 kg	0.150	0.052	0.052	660	24.27	5.46	7.87	91.97	88.14	91.52	
8	11.0 kg	0.130	0.054	0.056	无合金				93.04	87.68	90.87	

2.4 CaO 加入量对结果的影响

加入适量的CaO, 可降低炉渣的熔点和黏度。但由于铜钴矿中SiO₂的含量过高, CaO含量极低, 如果要得到黏度最低的炉渣 ($w(\text{CaO})=50\%$, $w(\text{SiO}_2)=40\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=10\%$), 需要配入的CaO量过大(约需配入 $w(\text{CaO})=85\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=12\%$), 这不仅不经济也不现实。因此, 小型试验对加入CaO的质量为原矿的

30%~40%的情况进行研究。电弧炉熔炼试验则考察加入石灰的质量为原矿的35%和40%的情况。

小型试验固定试验条件: 加入焦粉的质量为原矿的8%, 还原熔炼温度为1550℃, 保温时间为0.5h。

电弧炉熔炼试验固定条件: 加入焦粉的质量为原矿的8%, 还原熔炼温度为1600℃, 保温时间为0.5h。试验结果见表5。

表5 CaO加入量试验研究结果

Table 5 The experimental results for different addition of CaO

CaO的质量分数 / %	炉 渣				质量 / g	合 金			主要金属回收率 / %			
	质量	主要成分质量分数 / %				质量 / g	主要成分质量分数 / %			Co	Cu	Ni
		Co	Cu	Ni			Co	Cu	Ni			
40*	605 g	0.012	0.022	0.004	39.10	30.23	7.42	9.08	99.32	94.68	99.31	
32*	567 g	0.012	0.025	0.005	38.70	31.12	7.56	9.11	99.36	94.33	99.19	
25*	550 g	0.016	0.025	0.007	38.30	30.66	7.47	9.35	99.17	94.50	98.90	
30	15.1 kg	0.260	0.076	0.090	560	26.03	5.87	8.04	86.08	82.66	85.33	
34	37.8 kg	0.140	0.036	0.034	1900	23.43	5.76	7.87	92.50	91.79	94.46	

小型试验结果表明, 加入CaO的质量为原矿的30%~40%时, 铜钴矿中的有价金属均可得到较高的综合回收率。

电弧炉熔炼试验中发现, 加入石灰的质量为原矿的40%(折合成CaO为34%)时, 炉渣在1600℃下流动性较好, 黏度较小放渣容易, 且放出的炉渣几乎不夹带金属相。加入石灰的质量为原矿的35%(折合成CaO为30%)时, 炉渣在1600℃下流动性较差, 黏度较大, 不容易放渣(第一次仅放出约50%的渣量), 需进一步升温至1670℃时才能完全放出, 且放出的炉渣中夹带金属相较多(渣中的金属球随处可见)。因此, 加入石灰的质量为原矿的40%是适宜的。

2.5 不同耐火材料的侵蚀情况

电弧炉中分别采用高铝砖、镁砖、铬渣砖及石墨砖等耐火材料时, 考察在相同试验条件下不同耐火

材料的侵蚀情况。

在小型试验中发现, 炉渣很易和高铝砖造渣, 炉渣对刚玉坩埚的侵蚀也比较严重。因此从实际情况考虑, 在电弧炉筑炉时没有使用高铝砖。

镁砖的侵蚀情况见图2, 侵蚀最严重的部位由原来的115 mm × 230 mm, 侵蚀至60 mm × 230 mm。

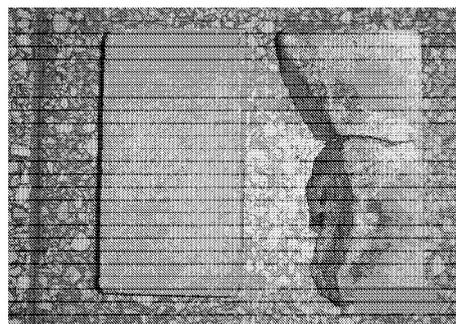


图2 镁砖的侵蚀情况

Fig. 2 The corrosion condition of magnesia brick

铬渣砖的侵蚀情况见图3, 侵蚀最严重的部位由原来的115 mm × 230 mm侵蚀至60 mm × 230 mm。

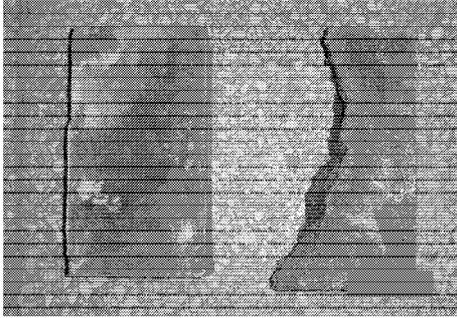


图3 铬渣砖的侵蚀情况

Fig. 3 The corrosion condition of chromite slag brick

石墨砖的侵蚀情况见图4, 由原来的115 mm × 230 mm, 侵蚀至105 mm × 230 mm。

由图4可明显看出, 靠近炉膛和炉渣接触的部位几乎没有被侵蚀, 而远离炉膛的一面, 由于碳的氧化燃烧, 存在一定程度的腐蚀。

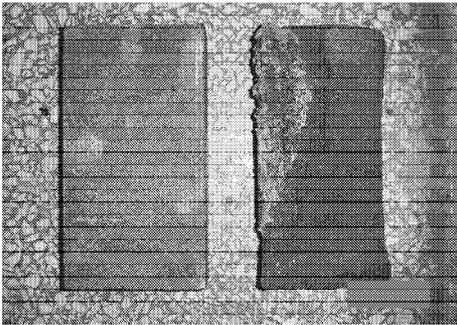


图4 石墨砖的侵蚀情况

Fig. 4 The corrosion condition of graphite brick

3 结论

1) 试验研究表明, 针对非洲某高 SiO₂ 低 CaO 铜钴氧化矿, 采用焦粉作为还原剂、CaO 作为造渣剂进行电炉还原熔炼生产铜钴合金是可行的。铜钴矿电

弧炉还原熔炼的最佳条件为: CaO 加入的质量占原矿的 40%; 还原剂焦粉加入的质量占原矿量的 6%~10%; 还原熔炼温度为 1 500~1 600 °C; 还原熔炼时间为 1 h。有价金属回收率: $w(\text{Co})=90\%$, $w(\text{Cu})=86\%$, $w(\text{Ni})=90\%$ 。

2) 砌筑炉膛的耐火材料应选用碳砖。

参考文献:

- [1] 翟 扬. 中国钴行业需振兴[J]. 中国金属通报, 2009(10): 34-36.
Zhai Yang. The Industry of Cobalt Need to Be Developed in China[J]. China Metal Bulletin, 2009(10): 34-36.
- [2] 梁建坤, 薛剑峰. 金属钴的消费现状及发展前景[J]. 现代冶金, 2010, 38(3): 12-13.
Liang Jiankun, Xue Jianfeng. Consumption and Development Prospect of Metal Cobalt[J]. Modern Metallurgy, 2010, 38(3): 12-13.
- [3] 杨晓菲. 钴行业的中国因素[J]. 中国金属通报, 2011(23): 16-19.
Yang Xiaofei. The Chinese Factor in Industry of Cobalt[J]. China Metal Bulletin, 2011(23): 16-19.
- [4] 陈永强, 王成彦, 王 忠. 高硅铜钴矿电炉还原熔炼渣型研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2003(4): 23-25.
Chen Yongqiang, Wang Chengyan, Wang Zhong. Study on Slag of Reductive Smelting in Arc Furnace for Cu-Co Ore Bearing High Silicon[J]. Nonferrous Metals: Metallurgy, 2003(4): 23-25.
- [5] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 4-6.
Fu Chongshuo. Principles of Nonferrous Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 4-6.

(责任编辑: 邓光辉)