

铜渣尾矿制备复相耐火材料的结构与性能研究

高 杨¹, 李炳蓉¹, 王全勇¹, 朱勇强², 俞 锦¹, 涂 宇¹, 张 威¹, 孙云龙¹

(1. 江西铜业股份有限公司南昌研发中心, 江西 南昌 330096; 2. 江西铜业股份有限公司 贵溪冶炼厂, 江西 鹰潭 335400)

摘要: 本研究以铜冶炼渣选尾矿与废高铝砖为主要原料, 制备了复相耐火材料。采用X射线衍射(XRD)和热重-质谱联用(TG-MS)方法分析了铜渣尾矿在烧结过程中的热化学行为; 利用扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)与XRD表征了复相耐火材料的微观结构及相转变过程。系统探讨了铜渣尾矿与废高铝砖添加量对材料力学性能和高温性能的影响机理。结果表明, 铜渣尾矿中铁橄榄石的分解产物与废高铝砖中的氧化铝发生原位反应, 最终形成铁铝晶间相-莫来石-刚玉复合晶相。当废高铝砖质量分数为40%、铜渣尾矿质量分数为10%时, 所制备复相耐火材料的综合性能最优, 抗压强度达110.4 MPa, 0.2 MPa荷重软化温度为1 399 ℃, 热震后强度保持率超过80%。该研究可为铜冶炼行业大宗固废——铜冶炼渣选尾矿与废高铝砖的高值化利用提供新的技术路径。

关键词: 铜冶炼渣; 耐火材料; 相变; 高温性能; 力学性能

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.04.003

中图分类号: TG339; TG156 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2026)04-0024-10

随着现代工业的快速发展, 铜作为一种重要的工业原料, 在多个领域发挥着不可替代的作用。当前主流炼铜工艺分为湿法炼铜与火法炼铜两类。据估计, 全球每年约80%的铜通过火法炼铜工艺生产^[1]。在火法炼铜过程中, 铜精矿经造钎熔炼生成铜熔炼渣, 熔炼渣经缓冷处理后采用浮选工艺提取其中的铜, 浮选后剩余固废即为铜渣尾矿。我国年产精炼铜超1 000万t, 每生产1 t铜产生2.2~3 t炉渣, 对应年产铜渣尾矿总量可达2 000万t以上^[2-3]。目前全球铜渣尾矿综合利用率不足15%, 国内仅为10%左右^[4], 大部分尾矿仍以堆存处置为主。由于铜渣尾矿中富含铅、砷等有毒金属元素, 长期露天堆存不仅占用大量土地资源, 还可能导致有毒元素随雨水浸出, 渗入土壤和地下水体系, 引发严重的生态环境污染问题^[5]。

受上游企业冶炼工艺及入炉原矿成分差异影响, 铜渣尾矿的化学组分各有不同, 但尾矿中普遍富含铁、铜、铅、锌、镍、钼等有价值元素, 且通常铁含量达到40%以上^[6]。现阶段铜渣尾矿的处理主要分为两类: 一是通过火法、湿法、选矿等技术手段进一步回收尾矿中所含的有价值金属元素。程贵桃

等^[7]、Yang等^[8]、Shi等^[9]分别采用火法冶炼、湿法冶炼工艺, 提高了铜与渣相的分离效率, 选择性提取了铜渣尾矿中的有价值金属元素。但上述方法存在明显共性短板, 即有价值金属在铜渣尾矿中含量较低, 提取虽可产生一定经济效益, 但处理后残余尾渣仍难以处置。第二类处理方法是将铜渣尾矿作为原料制备无机材料, 该处理方法能大幅降低铜渣尾矿固废堆存量, 且能带来一定的经济效益。Maharishi等^[10]、Sahu等^[11]对铜渣尾矿进行改性处理, 将其部分或全部替代细骨料制备环保水泥; Xu等^[12]、王宏宇等^[13]以铜渣尾矿作为原料, 制备钙长石基陶瓷和铜渣微晶玻璃, 并详细研究了铜渣尾矿添加量对陶瓷及微晶玻璃烧结温度、物理性能的影响。另外, 近年来铜渣尾矿作为铁质添加剂, 已在水泥行业实现商业化应用。

铜渣尾矿主要由铁橄榄石($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$)与磁铁矿组成, 且含有一定量的无定形氧化铝(Al_2O_3)。高温处理后, 铁橄榄石分解形成三氧化二铁(Fe_2O_3)和二氧化硅(SiO_2)^[14], 这些高温晶相能够作为耐火材料的添加剂进行回收利用, 表明铜渣尾矿具备制备耐火材料的潜力, 但目前相关研究鲜有报

收稿日期: 2026-05-20; 修订日期: 2026-06-17

基金项目: 江西铜业技术研究院有限公司企业项目(YJYZX2025003, YJYZX2025005)

作者简介: 高杨(1993—), 男, 江苏扬州人, 博士, 工程师, 研究方向: 无机材料及固废综合利用, E-mail: 18292491256@163.com;

通信作者: 孙云龙, 高级工程师, E-mail: 2008sunyunlong@163.com; 李炳蓉, 工程师, E-mail: libingrongwust@foxmail.com

道。同时,使用固废替代天然原料具有较高的经济价值。通常利用铜渣尾矿的成本极低,仅需核算运输费用,每吨成本不足100元;废高铝砖售价也在100元/t以内,而天然铝矾土价格高达2 000元/t,成本差距显著。针对上述问题,本文开展了铜渣尾矿配合其他固废以及天然原料制备复相耐火材料的研究。通过调整原料组分配比,系统探究铜渣尾矿添加量对复相耐火材料高温性能、力学性能及微观结构的影响规律与作用机理。

1 实 验

1.1 实验原料和设备

实验所用铜渣尾矿取自江西某冶炼厂选矿车间,主要成分见表1;废高铝砖为江西某冶炼厂废弃高铝砖,经破碎、筛分处理后备用,主要成分见表2;铝矾土购自河南科瑞耐火材料有限公司,Al₂O₃质量分数≥70%;焦宝石购自淄博欧亿汇耐火材料有限公司,Al₂O₃质量分数≥44%;高岭土购自广东御土新材料有限公司,Al₂O₃质量分数≥40%;I型粉煤灰购自巩义铂润耐火材料有限公司。

表1 铜渣尾矿主要成分表(以氧化物计)

Table 1 Main content of copper smelting slag (% , calculated as oxide)

组分	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO	K ₂ O
质量分数	54.30	30.60	6.64	2.18	1.61	1.37

表2 废高铝砖主要成分表(以氧化物计)

Table 2 Main content of waste high-alumina bricks (% , calculated as oxide)

组分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O
质量分数	66.00	22.90	4.55	2.90	1.05	0.83

实验所用仪器设备包括:200 t实验压机(济南恒思盛大仪器有限公司)、程序控温烘箱(日本Yamato公司)、高温烧结炉(合肥升利微电子有限公司)。

1.2 实验步骤

首先,按照表3实验配方称取各类原料。本实验所用原料由1~3 mm(30%)、0~1 mm(40%)及小于0.074 mm(200目)的细粉(30%)组成。其中,铜

渣尾矿以小于0.074 mm(200目)的细粉形式添加;废高铝砖以小于0.074 mm(200目)的细粉及0~1 mm颗粒形式添加;焦宝石以0~1 mm颗粒形式添加;铝矾土以小于0.074 mm(200目)的细粉、0~1 mm颗粒及1~3 mm颗粒形式添加;高岭土与粉煤灰均以小于0.074 mm(200目)的细粉形式添加。原料预混合后加入工业糊精黏结剂和水,充分搅拌混合后填入碳钢模具中,使用实验压机在120 MPa压力下压制成36 mm×36 mm圆柱样品(供抗压强度和热震性能测试)、36 mm×50 mm圆柱样品(供荷重软化温度测试),保压1 min脱模。随后将压制出的生坯放入烘箱内,以110℃烘干24 h。烘干后,将样品放入高温烧结炉,在空气氛围中以5℃/min的升温速率从室温升至940℃,保温3 h,再以5℃/min的升温速率升至1 300℃,保温3 h,随后随炉降温至室温后取出,进行性能测试。

表3 实验样品配方表

Table 3 Formula table (% , mass fraction)

样品	铜渣尾矿	废高铝砖	焦宝石	铝矾土	高岭土	粉煤灰
1	30	20	0	45	5	0
2	20	30	0	45	5	0
3	20	20	0	45	5	10
4	10	40	0	40	10	0
5	10	30	10	40	10	0

1.3 测试与表征

采用X射线衍射仪(XRD)对铜渣尾矿原料和制备的样品进行晶相分析。采用热重-质谱联用(TG-MS)对铜渣尾矿在烧结过程中的热化学性能进行表征。参考国标GB/T 2997—2015对样品的显气孔率和体积密度进行表征。采用高温荷重软化温度试验仪对样品的0.2 MPa荷重软化温度进行测试;采用万能试验机对样品的抗压强度进行测试。样品抗热震性测试具体方法为:将样品放入马弗炉中,由室温加热至1 100℃,保温30 min,随后开炉取出样品,放入流动的常温水中急冷;待样品完全冷却后重复以上操作3次;最后使用万能试验机测试热震循环3次之后样品的抗压强度,以抗压强度保持率来表征样品的抗热震性能。

2 结果与讨论

2.1 铜渣尾矿相变分析

铜渣尾矿的XRD图谱如图1所示。由图可见,铜渣尾矿结晶度较高,主要由铁橄榄石(Fe_2SiO_4)和磁铁矿(Fe_3O_4)相组成,其中铁橄榄石占主要部分。另外,如表1所示,铜渣尾矿中含有30.6%的 SiO_2 、54.3%的 Fe_2O_3 及6.64%的 Al_2O_3 (氧化物计),计算可得原矿中Fe/Si摩尔比约为1.33。而铁橄榄石中Fe/Si摩尔比为2.00,且XRD图谱中未检测到 SiO_2 和 Al_2O_3 相关衍射峰,但从图1基线处可以观察到铜渣尾矿中含有一定量的非晶态物质。因此推断,未经处理的铜渣尾矿原矿中,少量Si元素和大部分Al元素以无定形的硅酸盐形式存在。

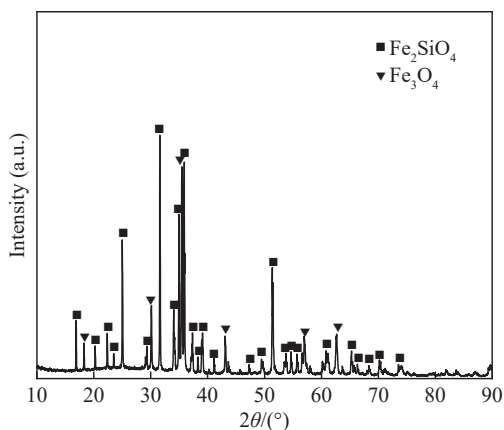


图1 铜渣尾矿的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of copper smelting slag

为确定以铜渣尾矿为原料的复相耐火材料的烧结制度,有必要了解铜渣尾矿在烧结过程中的相变情况。取100%铜渣尾矿用实验压机在120 MPa下压制成型之后,以5 °C/min的升温速率从室温升温至1 300 °C,保温3 h后随炉降温至室温。

由图2可见,样品直接从室温升温至1 300 °C烧结的情况下,内部可观察到明显的分相,外部则受热充分、结构致密。内部组分在烧结过程中未及时充分反应便熔化,发生分相溢出。这表明铜渣尾矿在烧结过程中于某个温度阶段发生相变,若无法精确掌握相变发生的温度并采取保温处理,则难以成功将其作为原料制备耐火材料。

对铜渣尾矿原矿进行热重分析,结果如图3所示。图3(a)为铜渣尾矿在空气中从室温到1 300 °C

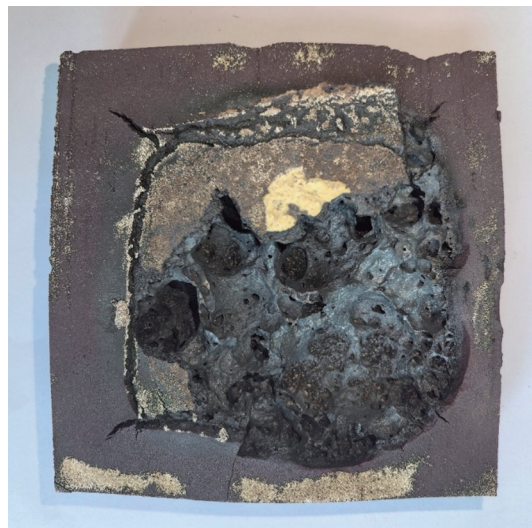


图2 在1 300 °C下烧结3 h后的铜渣尾矿样品

Fig. 2 Copper smelting slag sample after sintering at 1 300 °C for 3 h

的热重曲线。可以看出,铜渣尾矿质量在空气中呈现先下降后上升的变化:从室温到400 °C左右时,质量略微下降;在400~940 °C时质量上升;在940 °C后质量变化趋于平缓,最终停留在初始质量的102%。其中,室温升至400 °C时发生质量损失,可以推测为铜渣尾矿中所含水分及其他有机物的挥发;在400~940 °C时出现增重,源于铜渣尾矿中所含的矿相被氧化、固定了氧元素,且氧化过程在940 °C后逐渐放缓并终止。为更直接观察铜渣尾矿在高温下的热化学行为,判断其所含矿相是否有分解并发生相变行为,取铜渣尾矿粉以同样升温速率在 N_2 氛围中进行TG-MS测试,结果如图3(b)所示。

图3(b)中黑色热重曲线显示,铜渣尾矿在室温到120 °C,以及120~425 °C阶段存在两段明显的质量损失,且对应的质谱分析结果中,此两个温度阶段检测到水分子对应的质荷比18(H_2O)和17(OH^-)的信号,说明此阶段质量损失来源于所含水分与结晶水的蒸发脱除。在425~770 °C时,质量损失约5%,此阶段质谱分析检测到 CO_2 (质荷比44)所对应的信号,表明此温度段存在有机物的分解与挥发,原因是铜冶炼渣在选矿过程中添加的有机选矿残留药剂被挥发。由于残留的有机物在铜渣尾矿中占比较低,所以此阶段的质量损失及1 050 °C之后的质量损失共同表明,铜渣尾矿中的矿相在600~1 000 °C时存在分解行为。

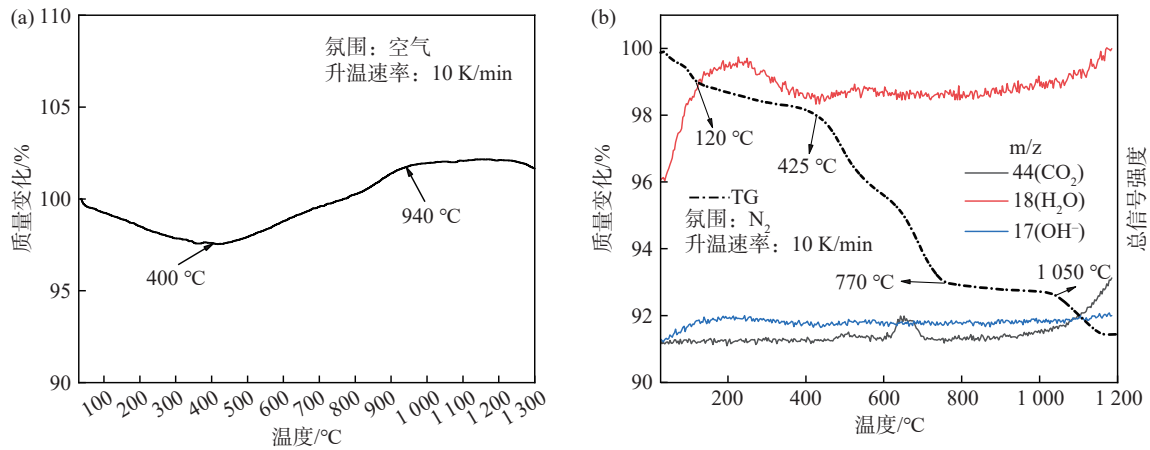


图3 (a)空气氛围下铜渣选尾矿的热重曲线; (b)氮气氛围下铜渣尾矿的TG-MS分析结果
Fig. 3 (a) TG curve of copper smelting slag in air atmosphere; (b) TG-MS analysis in N_2 atmosphere

为探究高温下铜渣尾矿所含矿相相变过程及具体发生的反应,取铜渣尾矿粉分别在400、700、1 000、1 300 $^{\circ}C$ 热处理3 h,对不同温度热处理后的粉体进行XRD测试,结果如图4所示。由图4可见,400 $^{\circ}C$ 热处理3 h后,铜渣尾矿晶相与图1中所示的原矿相比无明显变化;700 $^{\circ}C$ 热处理3 h后,铁橄榄石的结晶峰强度明显减弱,磁铁矿的结晶峰消失,取而代之是新的 Fe_2O_3 结晶峰;1 000 $^{\circ}C$ 热处理3 h后,铁橄榄石的结晶峰完全消失,主晶相变为 Fe_2O_3 ,同时开始出现较弱的 SiO_2 结晶峰;1 300 $^{\circ}C$ 热处理3 h后, Fe_2O_3 结晶峰强度略有降低,重新出现较弱的磁铁矿的结晶峰。结合图3中热重分析的结果可以推断:400~700 $^{\circ}C$ 时,铁橄榄石开始分解,在空气中氧气的作用下,分解生成的 FeO 被迅速氧化生成 Fe_2O_3 ,同时原矿中的磁铁矿也在此阶段被

氧化为 Fe_2O_3 。700~1 000 $^{\circ}C$ 时发生了铁橄榄石的分解氧化和磁铁矿的氧化,且铁橄榄石分解生成的无定形相 SiO_2 和原矿中的非晶态硅酸盐开始结晶生成 SiO_2 。1 000~1 300 $^{\circ}C$ 时, Fe_2O_3 可能与前述残留有机药剂分解产生的 CO_2 作用发生自分解,重新生成 Fe_3O_4 ,此结果与已发表研究中所得结论一致^[15-16]。反应过程见式(1~5)。

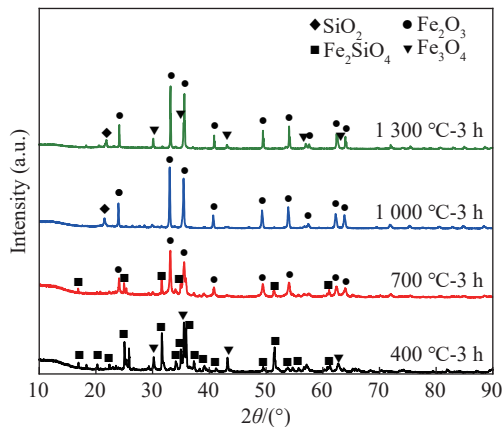
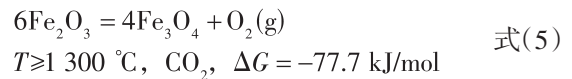
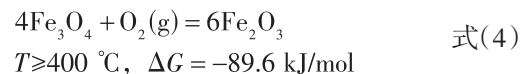
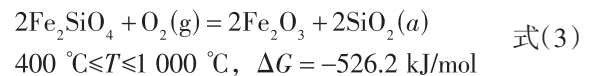
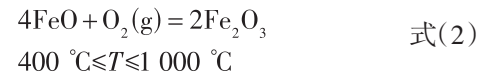
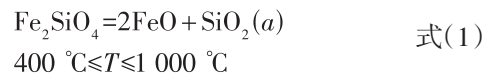


图4 不同温度热处理后铜渣尾矿样品的XRD图谱
Fig. 4 XRD patterns of copper smelting slag heat-treated at different temperatures

2.2 复相耐火材料制备与力学性能

结合上述章节结论可知,铜渣尾矿中铁橄榄石在400~1 000 $^{\circ}C$ 时逐渐分解,并发生式(1~5)所示的连锁反应。由于铁橄榄石熔点仅为1 205 $^{\circ}C$,因此推测:若在铁橄榄石尚未完全分解时将烧结温度升至1 205 $^{\circ}C$ 以上,未完全分解的铁橄榄石将会熔化,与其余高熔点相形成分相,导致烧结失败,如图1所示。所以,本文按照表3所示配方进行样品烧结时,参考图3(a)中空气氛围下氧化分解反应的终点温度,在940 $^{\circ}C$ 进行3 h的保温,随后再升高至目标

温度, 以此避免分相的发生。

对制备的样品进行了体积密度与显气孔率的测试, 结果如图5所示。由图5(a)可知, 从样品1#到样品5#, 随着铜渣尾矿添加量的逐渐降低以及废高铝砖、高岭土添加量的逐渐增加, 耐火材料的体积密度逐渐减小。这是因为铜渣尾矿含有大量的铁元素, 其密度比高岭土和废高铝砖大, 所以铜渣尾矿添加量逐渐减小时耐火材料体积密度下降。由图5(b)可知, 耐火材料的显气孔率与废高铝砖添加量明显相关, 即废高铝砖添加量较少的1#和2#样品显气孔率明显偏低, 其余样品的显气孔率较高。这是因为在理想状况下, 高铝砖在破碎过程中可将原本烧结的铝矾土颗粒和细粉分开, 重新作为原料使用。但在实际破碎过程中无法将烧结后的细粉团块完全破开, 导致废高铝砖颗粒中除铝矾土颗粒外还可能存在细粉团聚形成的“假颗粒”, 其力学强度与真正的铝矾土颗粒相比较低。当废高铝砖颗粒重新作为原料使用时, 其压制、烧结过程中可能发生碎裂, 在材料内部留下气孔, 从而导致显气孔率偏高^[17]。可以注意到, 5#样品在4#样品的基础上将废高铝砖中的一小部分替换为焦宝石颗粒, 其显气孔率明显改善, 从26.3%降低到24.8%。同时, 3#和5#样品分别使用市售粉煤灰细粉和焦宝石细粉替代废高铝砖粉末, 降低了体系内“假颗粒”存在的可能性, 也就是说, 与其余样品相比, 3#和5#样品的实际颗粒级配中细粉占比更大。细粉相比颗粒更有利于烧结, 这导致烧结过程中样品发生轻微过烧, 闭口气孔率增加, 引起样品体积密度的降低。所

以在图5(a)和图5(b)中, 3#和5#样品虽然显气孔率低, 体积密度却未表现出增大趋势。总体来说, 1#~5#样品的体积密度、显气孔率相差不大。

对1#~5#样品进行常温抗压强度测试, 结果如图6所示。可以看到, 常温抗压强度明显分为两个部分, 其中1#~3#样品常温抗压强度从98.3 MPa逐渐降低到85.2 MPa, 基本与铜渣尾矿添加量呈正相关。其中3#样品在2#样品的基础上使用粉煤灰部分替换废高铝砖, 导致常温抗压强度降低。这是因为在废高铝砖添加量基本不变的情况下, 铜渣尾矿烧结生成的 Fe_2O_3 密度较大, 有利于材料力学强度提升; 而粉煤灰密度较小且熔点低, 添加粉煤灰可能导致相同烧结温度下样品轻微过烧, 体系中的液相占比过高, 不利于材料力学性能的提升。4#和5#样品常温抗压强度明显高于1#~3#样品, 其中废高铝砖添加量最高的4#样品常温抗压强度最高, 达到110.4 MPa。相比1#~3#样品, 4#、5#样品除了铜渣尾矿添加量较少、废高铝砖添加量较高之外, 高岭土的添加量也较高。高岭土为高温黏结剂, 在高温下形成一定量的铝硅系晶间相, 能够促进耐火材料的烧结进程, 使得同样烧结温度下耐火材料样品的内部缺陷减少, 且高岭土中的高岭石在烧结中生成高强度的莫来石晶相, 从而有利于耐火材料力学性能的提高。

2.3 复相耐火材料高温性能

对1#~5#样品进行高温性能测试, 表4上行为样品0.2 MPa荷重软化温度 $T_{0.6}$ 。可以看出, 荷重软化温度的变化趋势与图6所示常温抗压强度的变化趋

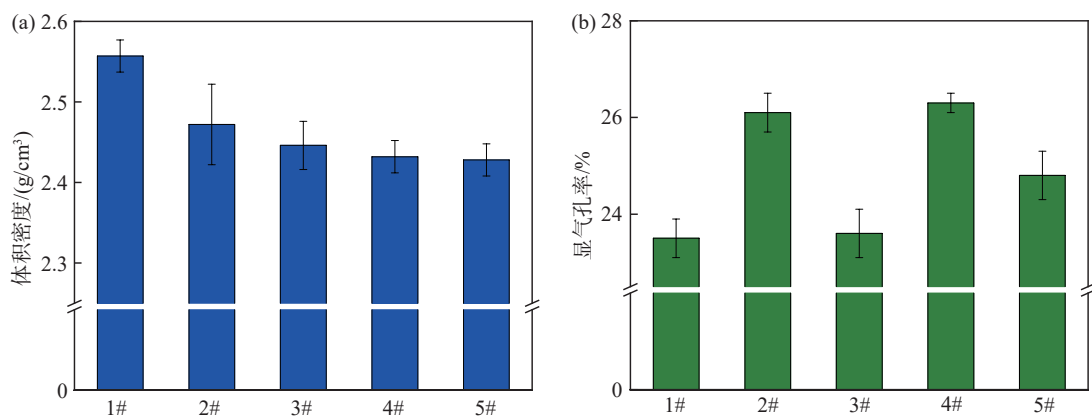


图5 复相耐火材料样品的(a)体积密度和(b)显气孔率

Fig. 5 (a) Bulk density and (b) apparent porosity of multi-phase refractory materials

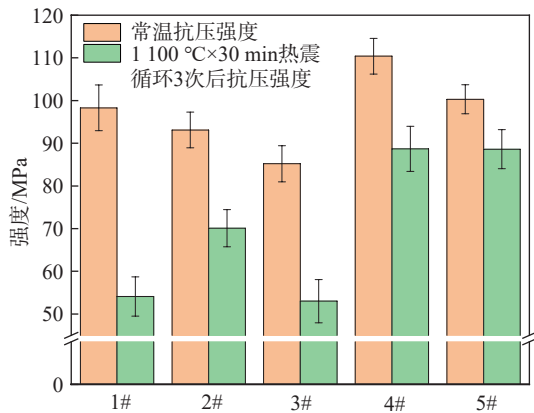


图6 复相耐火材料样品的常温抗压强度与热震后抗压强度
Fig. 6 Compressive strength of multi-phase refractory materials at room temperature and after thermal shock

势基本一致,即1#~3#样品中,废高铝砖添加量基本不变的情况下,荷重软化温度和铜渣尾矿添加量呈正相关。而当提高废高铝砖添加量时,荷重软化温度大幅提高。当废高铝砖质量分数为40%时,荷重软化温度为1 399 °C,达到了冶金行业标准YB/T

表4 复相耐火材料样品耐火性能

Table 4 Refractoriness of multi-phase refractory materials

样品	1#	2#	3#	4#	5#
0.2 MPa 荷重软化温度 $T_{0.2}/^{\circ}\text{C}$	1 379 ± 1	1 340 ± 2	1 327 ± 1	1 399 ± 1	1 389 ± 2
强度保持率/%	55.0 ± 2	75.3 ± 3	62.2 ± 3	80.3 ± 2	88.3 ± 1

2.4 复相耐火材料微观形貌与相变机理

为明确复相耐火材料的微观结构对性能的影响机理以及烧结过程中的相转变过程,选择综合性能最优的4#、5#样品,使用SEM对样品断面进行观察,结果如图7所示。其中,图7(a, c)为4#样品照片,图7(b, d)为5#样品照片。由图7可知,耐火材料内部基质较为均匀,且分布有直径10~20 μm 的气孔。两组样品中均存在散落分布的团簇状晶体[图7(c, d)中亮色部分],直径为30~50 μm 。在高倍下,可以清晰地看到,复相耐火材料基质部分由被液相包裹的柱状和块状晶体组成,散落分布的团簇内部为大小不一的颗粒状晶体,且可以观察到此团簇与周围基质有较明显的固溶现象。

为明确复相耐火材料内部元素分布情况,对4#样品断面进行了EDS面扫描分析,结果如图8所示。图8(b~f)分别为元素叠加图和氧、铝、硅、铁元素分

布图。由图8中EDS分析结果可见,铝元素和硅元素均匀分布于团簇状晶体之外的基质中,形成铝硅系基质骨架,而团簇状晶体几乎全部由铁元素和氧元素组成,可知其为铁的氧化物。铝元素和硅元素来源于原料中废高铝砖、铝矾土、高岭土以及铜渣尾矿中所含少量无定形相铝硅酸盐在高温烧结后生成的氧化铝和莫来石晶体,铁氧化物晶体根据上文反应机理推测,应为铜渣尾矿中铁橄榄石完全氧化分解残留的 Fe_2O_3 。同时,如图7(c)所示, Fe_2O_3 晶体与铝硅质基质边界存在明显的固溶现象,为明确晶间相,对其边界部位进行EDS点扫描分析,结果如图9所示。

5106—2009中ZN-40黏土质耐火砖的水平。

表4下行为1#~5#样品在1 100 °C热震循环3次之后抗压强度的保持率,可以看到,4#和5#样品同样为最优,强度保持率均超过80%,5#样品保持率达到88%。复相耐火材料中,铜渣尾矿提供的 Fe_2O_3 熔点为1 565 °C,而废高铝砖中的刚玉和莫来石晶体熔点分别达到2 050、1 850 °C,故而复相耐材的荷重软化温度与废高铝砖的添加量呈正相关。同时,由于铁氧化物在长时间高温环境下易发生相变且产生体积变化,所以含铁高的耐火材料一般抗热震性能较差,这也能够解释本研究中复相耐火材料抗热震性能(强度保持率)与铜渣尾矿添加量成反比的现象。反之,在高温下相对保持稳定的高铝晶相往往具有较好的抗热震性。本研究中废高铝砖添加量最高的4#、5#样品表现出明显较好的抗热震性能。

布图。由图8中EDS分析结果可见,铝元素和硅元素均匀分布于团簇状晶体之外的基质中,形成铝硅系基质骨架,而团簇状晶体几乎全部由铁元素和氧元素组成,可知其为铁的氧化物。铝元素和硅元素来源于原料中废高铝砖、铝矾土、高岭土以及铜渣尾矿中所含少量无定形相铝硅酸盐在高温烧结后生成的氧化铝和莫来石晶体,铁氧化物晶体根据上文反应机理推测,应为铜渣尾矿中铁橄榄石完全氧化分解残留的 Fe_2O_3 。同时,如图7(c)所示, Fe_2O_3 晶体与铝硅质基质边界存在明显的固溶现象,为明确晶间相,对其边界部位进行EDS点扫描分析,结果如图9所示。

在亮色 Fe_2O_3 晶体与暗色的铝硅质基质边界处对点位1、点位2进行EDS点扫描分析,结果如图9(b, c)所示。可以看到,在边界处同时存在铝、硅、铁三种元素,其点扫描具体结果见表5,点位1

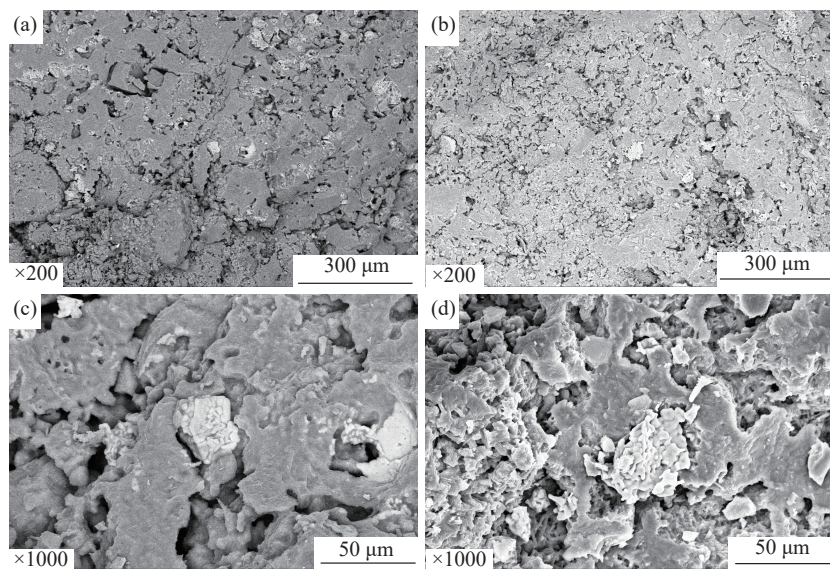


图7 复相耐火材料SEM图像: (a) 4#样品200倍; (b) 5#样品200倍; (c) 4#样品1 000倍; (d) 5#样品1 000倍

Fig. 7 SEM images of multi-phase refractory materials: (a, c) Sample 4# at $200\times$ and $1\,000\times$; (b, d) Sample 5# at $200\times$ and $1\,000\times$

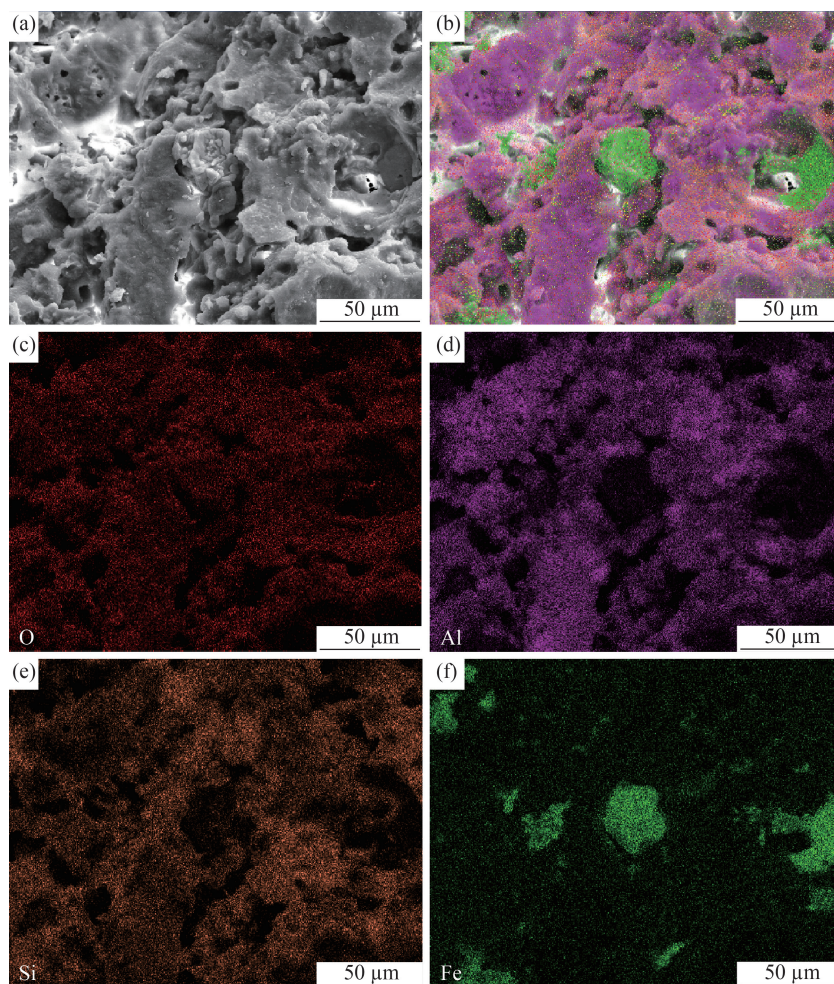


图8 4#样品的EDS面扫描分析图: (a) 2 000倍扫描图; (b) 全元素叠加图; (c) 氧元素分布图; (d) 铝元素分布图; (e) 硅元素分布图; (f) 铁元素分布图

Fig. 8 EDS mapping analysis of sample 4#: (a) SEM image at $2\,000\times$; EDS elemental mappings of (b) all elements, (c) O, (d) Al, (e) Si, and (f) Fe

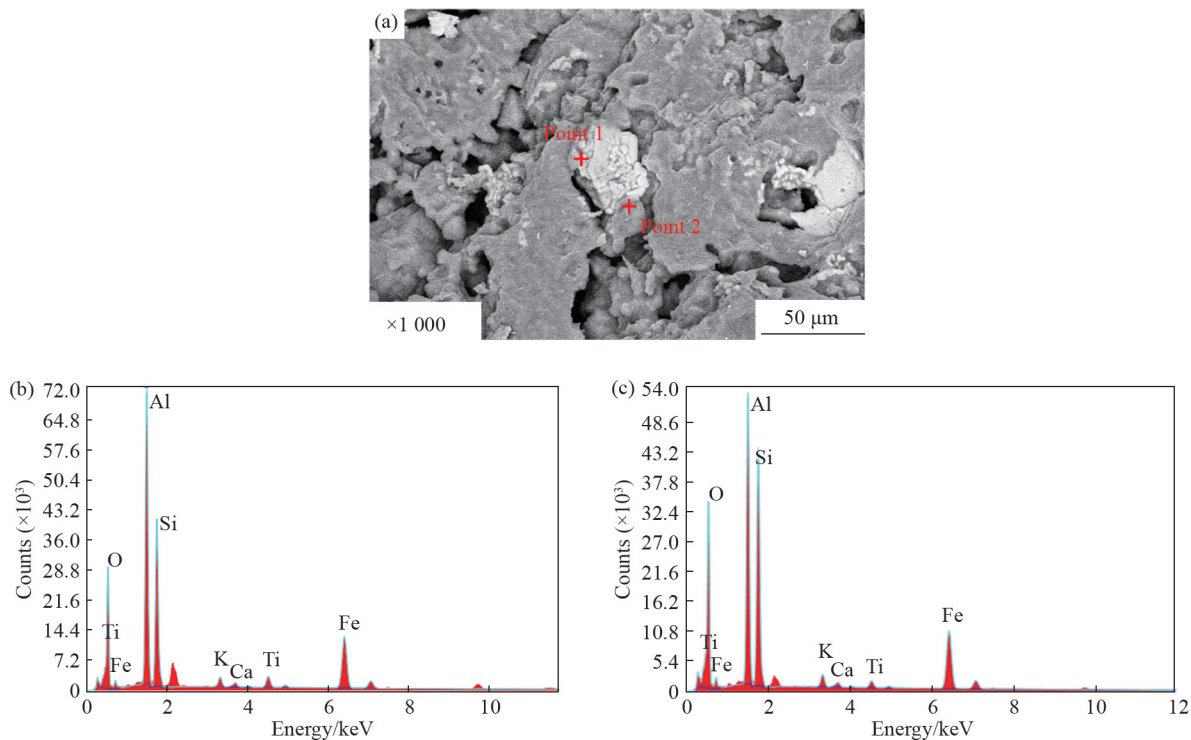


图9 (a)4#样品的显微照片;(b)点位1和(c)点位2的EDS点扫描结果
Fig. 9 (a) SEM image of sample 4#; EDS point scan analysis of (b) point 1 and (c) point 2 in (a)

与点位2分析结果基本一致。这表明在铁橄榄石分解过程中，其生成的中间产物FeO可能与废高铝砖、铝矾土中的氧化铝发生了原位反应，生成了新的晶间相。为确认相变过程，分别对4#样品和5#样品进行XRD测试，结果如图10所示。

表5 EDS点扫描结果

Table 5 Results of EDS point scan analysis (%)

元素	原子分数	
	点位1	点位2
Al	27.8	22.1
Si	19.8	20.7
Fe	5.9	5.4
O	44.3	50.1
K	0.8	0.9
Ca	0.4	0.4
Ti	0.9	0.5

由图可知，4#、5#样品的XRD图谱基本一致，与图1所示铜渣尾矿原矿XRD图谱对比可知，铁橄榄石已经完全分解，且检测到铁橄榄石氧化分解残余的Fe₂O₃结晶峰；主晶相变为莫来石以及Al₂O₃，同时，检测到少量强度较弱的铁铝尖晶石结晶峰，考

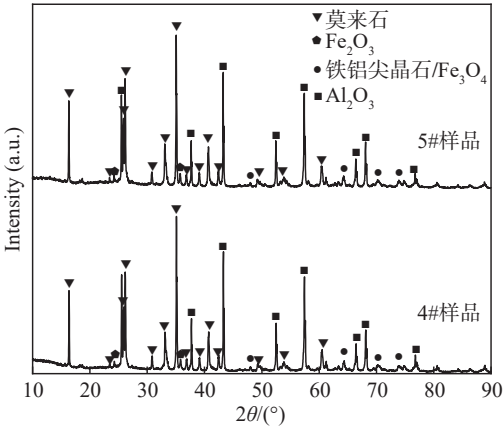
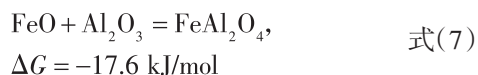
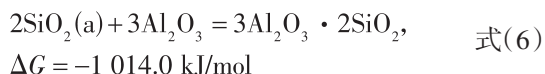


图10 4#样品和5#样品的XRD图谱
Fig. 10 XRD patterns of sample 4# and 5#

虑到铁铝尖晶石峰可能与Fe₃O₄等尖晶石型铁氧化物重合，图10中标注为铁铝尖晶石/Fe₃O₄。

莫来石是铝硅系耐火材料的主要组成晶相^[18]。本研究中，莫来石的生成归因于废高铝砖、铝矾土和高岭土的高温烧结，还可由铜渣尾矿中无定形相的铝硅酸盐与废高铝砖、铝矾土中的Al₂O₃在高温下固溶结晶得到，反应过程如式(6)所示。铁铝尖晶石常见化学式为FeAl₂O₄，通常在1 473 °C以上高温中由还原态的FeO与Al₂O₃直接反应得到^[19-20]。结

合上述章节中式(1~5)所示的反应流程,铁橄榄石分解过程中可能存在中间体FeO晶体,而此时如体系中存在 Al_2O_3 ,则可能发生式(7)所示的反应,在低于常规烧结温度($\geq 1430^\circ\text{C}$)下原位生成铁铝尖晶石晶体,该推论与图8、图9的显微结果及EDS扫描结果一致。另外,杨永坤等^[21]在研究中提到,铁橄榄石氧化受热分解产生的 Fe_2O_3 倾向于与体系中其他氧化物发生作用,在晶间相中生成铁氧化物尖晶石- Fe_3O_4 的固溶体。结合本研究表5中EDS点扫描结果可知,晶间相同时含有铁、铝、硅元素,可以推测晶间相中生成了一种铁氧化物尖晶石- Fe_3O_4 的玻璃相,其中可能有铁铝尖晶石的生成。铁铝尖晶石为高熔点($\geq 1780^\circ\text{C}$)耐火晶相^[22],其生成对复相耐火材料的高温性能有益。



3 结 论

本文以铜渣尾矿配合废高铝砖作为主要原料,通过控制烧结温度制备得到莫来石-铁铝尖晶石-刚玉复相耐火材料,并对其性能与微观结构进行了研究,详细分析了此种复相耐火材料的反应过程和相变机理,主要研究结论如下:

1)废高铝砖添加量不变时,增加铜渣尾矿添加量有利于耐火材料力学性能的提高,同时耐火材料的体积密度随之升高;废高铝砖添加量增加时,耐火材料显气孔率、体积密度略有下降,但其力学性能大幅提升,常温抗折强度最高达到110.4 MPa。

2)废高铝砖添加量与耐火材料高温性能成正相关性。当废高铝砖质量分数达到40%时,耐火材料的综合高温性能最佳,1100℃热震三次后强度保持率80.3%,0.2 MPa荷重软化温度达到1399℃,耐火材料综合性能符合普遍工况要求。当废高铝砖质量分数为30%、焦宝石质量分数为10%时,耐火材料的抗热震性能最佳,1100℃热震三次后强度保持率88.3%,0.2 MPa荷重软化温度亦有1389℃,更适配需要循环热震的极端工况。

3)复相耐火材料最终晶相由莫来石、刚玉、少

量的铁铝晶间相、 Fe_2O_3 组成。烧结过程中,铜渣尾矿中的铁橄榄石首先发生分解,生成的部分中间体FeO与废高铝砖、铝矾土中的 Al_2O_3 反应原位生成铁铝氧化物晶间相。同时,渣选尾矿中的无定形相硅酸盐与 Al_2O_3 反应生成莫来石晶体,与刚玉相共同为复相耐火材料带来良好的耐火性能。

参考文献:

- [1] 王森. 火法炼铜技术现状及发展趋势[J]. 江西建材, 2015(19): 284-285.
- [2] 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.
- [3] 姚钦文, 杨凯, 张晓雪, 等. 双层浆耦合混沌搅拌强化铜渣提取有价金属模拟研究[J]. 铜业工程, 2024(4): 55-64.
- [4] 崔培德, 周星, 肖月, 等. 铜冶炼渣的回收与高值化利用研究进展[J]. 稀有金属, 2025, 49(12): 1885-1898.
- [5] 魏迎辉, 柴胜利, 吕峰杰. 铜冶炼渣资源化回收利用技术研究现状[J]. 黄金, 2025, 46(10): 51-58.
- [6] 胥林朋, 刘士祥, 李肖斌, 等. 铜冶炼渣尾矿综合利用现状及研究[J]. 铜业工程, 2022(1): 31-34.
- [7] 程贵桃, 刘亮强, 罗波, 等. 降低废杂铜冶炼渣含铜研究[J]. 铜业工程, 2023(4): 146-152.
- [8] Yang Y B, Zheng H, Li B, et al. Investigation of reducing magnetite in copper slag using $\text{CO}-\text{CO}_2$ [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2024, 77(9): 2729-2737.
- [9] Shi G C, Liao Y L, Su B W, et al. Kinetics of copper extraction from copper smelting slag by pressure oxidative leaching with sulfuric acid[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 241: 116699.
- [10] Maharishi A, Singh S P, Gupta L K, et al. Strength and durability studies on slag cement concrete made with copper slag as fine aggregates[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 38: 2639-2648.
- [11] Sahu A, Kumar S, Srivastava A K L, et al. Performance of recycled aggregate concrete using copper slag as fine aggregate[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 82: 108364.
- [12] Xu L, Liu Y, Chen M, et al. Production of green, low-cost and high-performance anorthite-based ceramics from reduced copper slag[J]. Construction and Building Materials, 2023, 375: 130982.

- [13] 王宏宇, 孟昕阳, 侯霖杰, 等. 采用Prtrugic法制备铜渣微晶玻璃[J]. 江西冶金, 2020, 40(6): 16-23.
- [14] Zhang H Q, Hu C J, Gao W J, et al. Recovery of iron from copper slag using coal-based direct reduction: reduction characteristics and kinetics [J]. Minerals, 2020, 10(11): 973.
- [15] 李士龙, 梁精龙. 铜冶炼渣建材化利用与有价金属回收技术研究进展[J]. 绿色矿冶, 2026, 42(1): 24-33.
- [16] 王洪阳, 包焕均, 张文韬, 等. 铁橄榄石的氧化分解及碱浸溶硅[J]. 金属矿山, 2020(10): 167-173.
- [17] 范兵, 吴芸芸, 石川, 等. 假颗粒现象及其对再生铝镁碳制品性能的影响[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2010, 33(6): 609-613.
- [18] 孙家驹, 刘新, 吴锋, 等. 工业固废制备莫来石材料的研究进展[J]. 耐火材料, 2024, 58(2): 174-178.
- [19] 张君博, 张刚, 肖国庆. 铁铝尖晶石的制备[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(5): 1003-1006.
- [20] 陈俊红, 闫明伟, 宿金栋, 等. 反应烧结法合成铁铝尖晶石中二氧化硅的赋存状态[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(3): 340-344.
- [21] 杨永坤, 申雯婷, 王冠杰, 等. 铁橄榄石高温矿相重构协同富集NiO[J]. 中国有色金属学报, 2025, 35(1): 270-281.
- [22] 司超伟, 覃世玉, 游杰刚. 铁铝尖晶石含量对致密MgO-CaZrO₃复合耐材性能的影响[J]. 耐火与石灰, 2021, 46(1): 45-50.

Structural Properties and Performance of Multi-Phase Refractory Materials Prepared from Copper Smelting Slag

Gao Yang¹, Li Bingrong¹, Wang Quanyong¹, Zhu Yongqiang², Yu Jin¹, Tu Yu¹, Zhang Wei¹, Sun Yunlong¹

(1. Jiangxi Copper Co., Ltd., Nanchang R&D Center, Nanchang 330096, China; 2. Guixi Smelter, Jiangxi Copper Co., Ltd., Guixi 335400, China)

Abstract: Multi-phase refractory materials were prepared using copper slag tailings and waste high-alumina bricks. Thermodynamic behavior of copper slag tailings during sintering was studied by XRD and TG-MS. Influence of copper slag tailing and waste high-alumina brick content on mechanical properties and high temperature properties of refractory materials were studied. Microstructure and phase transition process of multi-phase refractory materials were studied by SEM-EDS and XRD. Results showed that decomposition product of iron olivine in copper slag tailings reacted in-situ with alumina in waste high-alumina brick, and finally formed a mullite-corundum composite crystal phase combined with Fe-Al intercrystalline phase. When mass fraction of waste high-alumina brick and copper slag tailing was 40% and 10%, respectively, comprehensive performance of refractory material was the best. Compressive strength was 110.4 MPa, refractoriness under load reached 1 399 °C, and strength retention rate after thermal shock was more than 80%. Research results provided a new prospective for high-value utilization of copper slag tailings and waste high-alumina bricks which are the main solid waste in copper smelting industry.

Key words: copper smelting slag; refractory material; phase transition; high-temperature property; mechanical property

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.04.003

引文格式: 高杨, 李炳蓉, 王全勇, 朱勇强, 俞锦, 涂宇, 张威, 孙云龙. 铜冶炼渣选尾矿制备复相耐火材料的结构与性能研究[J]. 铜业工程, 2026(4): 24-33.

Gao Yang, Li Bingrong, Wang Quanyong, Zhu Yongqiang, Yu Jin, Tu Yu, Zhang Wei, Sun Yunlong. Structural properties and performance of multi-phase refractory materials prepared from copper smelting slag [J]. Copper Engineering, 2026(4): 24-33.