

添加剂 CaO 、 Al_2O_3 和 Cu_2O 对铜渣黏度的影响

徐翔¹, 刘大方^{1,2}, 李博²

(1. 云南铜业股份有限公司, 云南 昆明 650102;

2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 调控铜渣黏度是提高铜渣贫化效果、促进渣-铜分离的关键因素, 本文通过采用高温黏度计测定铜渣的黏度, 研究了添加剂 CaO 、 Al_2O_3 和 Cu_2O 在不同温度下对铜渣黏度的影响规律。研究结果表明: 在相同温度条件下, 铜渣的黏度随 CaO 含量的增加先降低后升高, 当 CaO 含量增加到 6% 时, 铜渣的黏度降至最低, 当 CaO 含量达到 7% 时, CaO 与渣中物质生成难熔化合物, 导致渣黏度升高; 在渣贫化过程中, Al_2O_3 被认为是一种酸性物质, 加入 Al_2O_3 可形成高熔点化合物并提高铜渣的液相温度, 从而导致铜渣黏度的增加; 在渣贫化过程中, Cu_2O 与渣中的 Fe^{2+} 离子反应生成 Fe_3O_4 , 使铜渣黏度增加; 随着添加剂 Al_2O_3 和 Cu_2O 含量的增加, 改变了铜渣物相组成, 提高铜渣的黏度流变表观活化能。

[关键词] 铜渣; 黏度; 添加剂; CaO ; Al_2O_3 ; Cu_2O ; 活化能

[中图分类号] TF811; TF111.17 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)02-0014-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.02.003

0 引言

铜冶炼生产过程中都伴随有炉渣的形成, 渣的物化性质对于铜的冶炼生产有着密不可分的关系。黏度是影响渣-铜分离最重要的物理化学特性, 黏度的高低直接影响着生产效率和经济效益^[1]。在铜的转炉冶炼中, 炉渣黏度过高, 渣的流动性差, 渣-铜难以分离, 导致铜以物理夹杂形式赋存于渣中, 造成巨大的资源浪费和经济损失。影响铜渣黏度的因素有很多, 其中最主要的两个因素是炉渣温度和成分。在铜冶炼生产过程中, 炉渣温度相对基本稳定, 因此, 成分是影响渣黏度的主要因素^[2]。

国内外学者对炉渣黏度特性做了大量研究。Lee 等^[3]研究了含 FeO 的炼铁炉渣, 发现在低碱度 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 1.86$) 的条件下, 添加 CaO 可促进 FeO 分解为 Fe^{2+} 、 O^{2-} , 导致硅酸盐结构分解, 渣黏度降低。Matousek^[4]对铜渣还原的还原势和 Fe/SiO_2 比对还原过程的影响做了研究, 发现渣中 Fe^{3+} 向 Fe^{2+}

的转变需要较低的氧势, 但氧势过低容易造成过度还原产生铁单质, 因此还原过程氧势应控制在 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 范围内, 渣中 SiO_2 有利于磁性氧化铁的还原。Ducret 和 Rankin^[5]研究了饱和 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 渣系在 1 573 K (1 300 °C) 下的黏度, 结果表明, 随着 SiO_2 含量的增加, 黏度增大。高浓度的 SiO_2 使炉渣熔融聚合, 同时炉渣黏度升高。不同研究者对含 FeO 的硅酸盐熔体所测定的黏度不同, 说明实验难度较大。因为炉渣中的 FeO 会与坩埚发生反应, 使炉渣中的铁离子难以控制, 进而影响氧分压。张怀伟等^[6]研究了 CaO 、 Fe_3O_4 、 Cu_2O 组分对 $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ 渣系的黏度和电导率的影响, 讨论了黏度表观活化能与电导率的关系。随着炉渣中 Al_2O_3 含量的增加, 炉渣中可能形成高熔点尖晶石相, 具有较强的结晶能力, 进而导致炉渣黏度增高、流动性变差, 最终导致炉渣冶金性能下降^[7-8]。Park 等^[9-10]研究表明, 在 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ 渣系中, Al_2O_3 表现出两性特征: 当炉渣中 Al_2O_3 和 MgO 含量较低时, 炉渣黏度随 Al_2O_3 含量的增加呈现先上升后下降趋势。Kim 等^[11]研究发现 Al_2O_3 是一种两性氧化物, 它既是一种碱性氧化物网格改性剂, 还是酸性氧化物网格改性剂, 主要取决于炉渣的成分。此外, 一些研究人员也研究了不同类型铜渣的黏度和氧势以及

[作者简介] 徐翔(1972—), 男, 云南昆明人, 本科, 主要从事铜冶炼技术管理工作。

[收稿日期] 2020-09-02 [修订日期] 2020-10-07

[录用日期] 2020-10-12 [出版日期] 2021-04-28

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(U1602272;51664039)

添加剂对铜渣黏度的影响^[12-13]。

在上述研究中,实验所用原料多为纯物质配成的合成渣,并研究加入不同组分对渣黏度的影响。本文以铜渣作为研究对象,研究了不同添加剂对铜渣黏度的影响。采用高温黏度计测定了铜渣在惰性气氛中的黏度,探讨了加入 CaO、Al₂O₃、Cu₂O 对铜渣黏度的影响。

表 1 铜渣的化学成分

成分	Fe(Total)	Cu ₂ O	Fe ₃ O ₄	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
含量	64	1. 43	13. 00	2. 15	31. 42	0. 40	0. 36

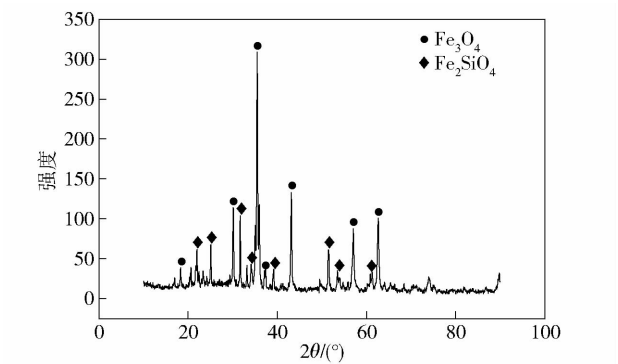


图 1 铜渣的 XRD 图谱

知,铜渣的主要物相为磁铁矿(Fe₃O₄)和铁橄榄石(Fe₂SiO₄)。

本实验所采用的关键设备为美国 THETA 公司生产的 RHEOTRONIC II 型号高温黏度计。实验设备的结构图如图 2 所示。在计算机上设定温度,当

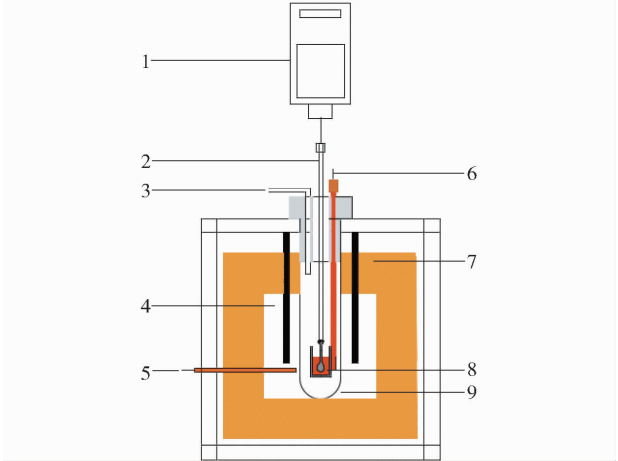


图 2 实验装置示意图

1 实验

本实验所使用的铜渣来自于云南某铜冶炼企业,其主要的化学成分如表 1 所示。从表 1 可以看到,铜渣主要由 Fe₃O₄和 SiO₂ 组成,此外 Cu₂O 含量为 1. 43%,Al₂O₃ 含量为 2. 15%,CaO 和 MgO 含量较低(<1%)。铜渣的 XRD 如图 1 所示,由图 1 可

温度达到设定温度后,保温 30 min,刚玉转子位置降低至距坩埚底部 4 ~ 6 mm 处,设备开始测量降温过程中炉渣的黏度;当温度低于设定温度时,将刚玉转子提起,按设定程序进行降温。本实验研究是在铜渣原渣的基础上添加不同种类、不同含量的添加剂,测定改变渣中各组分含量后的黏度。合成渣样品成分如表 2 所示。

表 2 合成渣的化学成分

样品 编号	炉渣成分含量/%					
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cu ₂ O	Fe ₃ O ₄	MgO
1 [#]	0. 40	31. 42	2. 15	1. 43	13. 00	0. 36
2 [#]	3. 00	30. 60	2. 09	1. 39	12. 66	0. 35
3 [#]	4. 00	30. 28	2. 07	1. 38	12. 53	0. 35
4 [#]	6. 00	29. 66	2. 03	1. 35	12. 27	0. 34
5 [#]	7. 00	29. 34	2. 01	1. 34	12. 14	0. 34
6 [#]	0. 39	30. 50	5. 00	1. 39	12. 62	0. 35
7 [#]	0. 38	29. 54	8. 00	1. 34	12. 22	0. 34
8 [#]	0. 36	28. 58	11. 00	1. 30	11. 82	0. 33
9 [#]	0. 35	27. 61	14. 00	1. 26	11. 43	0. 32
10 [#]	0. 39	30. 60	2. 09	4. 00	12. 66	0. 35
11 [#]	0. 38	29. 64	2. 03	7. 00	12. 27	0. 34
12 [#]	0. 37	28. 69	1. 96	10. 00	11. 87	0. 33
13 [#]	0. 35	27. 73	1. 90	13. 00	11. 47	0. 32

2 结果与讨论

2. 1 CaO 对铜渣黏度的影响

图 3 为不同 CaO 含量下铜渣黏度随温度的变化曲线,选取 CaO 含量范围为 3% ~ 7% 的铜渣进行黏度测定。从图中可以看出,当渣中 CaO 含量不变时,铜渣的黏度随温度的升高而降低;在相同温度条件下,铜渣

的黏度随 CaO 含量的增加先降低后升高;当 CaO 含量增加到 6% 时,铜渣的黏度降至最低。当 CaO 含量为 7% 时,铜渣的黏度开始出现升高趋势,造成这种现象的原因可能是:当 CaO 含量低于 6% 时,随着 CaO 含量的增加,CaO 能够生成低熔点物质,改变铜渣的结构,降低铜渣的液相温度,从而导致铜渣黏度降低^[14];当 CaO 含量继续增加时,过量的 CaO 与铜渣中的其他组分结合,形成更为复杂的难熔络合物,提高了铜渣的液相线温度,导致渣的黏度增加。发生的化学反应见式(1)、式(2)^[15]。

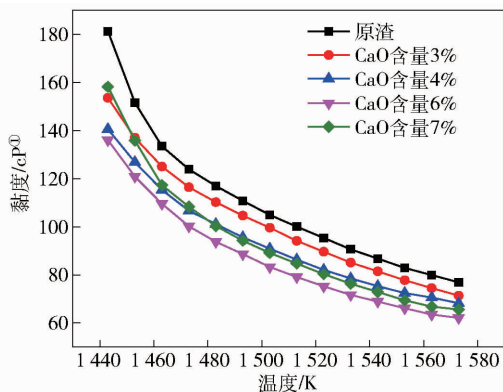
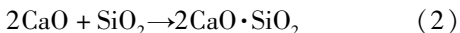
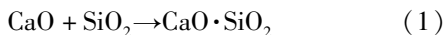


图3 CaO 对铜渣黏度的影响

2.2 Al_2O_3 对转炉渣黏度的影响

图4为不同 Al_2O_3 含量对铜渣黏度的影响。从图中可以看出,在 Al_2O_3 含量相同时,随着温度的升高,铜渣黏度逐渐降低;当温度高于 1523 K 时,铜渣的黏度随温度的升高无明显变化;当温度低于 1523 K 时,铜渣黏度随温度的变化较为明显;当铜渣中 Al_2O_3 含量小于 8% 时,温度变化对铜渣黏度几乎没有影响;当铜渣中 Al_2O_3 含量大于 8% 时,铜渣黏度随温度的升高而逐渐降低。 Al_2O_3 是一种两性氧化物,可充当网状破坏剂,也可充当网状结构孕育剂,具体取决于熔渣成分。当碱性氧化物组分含量较高时, Al_2O_3 可表示为酸性氧化物,铜渣微观结构转变为复杂的网状结构;当酸性氧化物含量较高时, Al_2O_3 则是一种破坏网格的碱性氧化物^[9]。因此,在贫化过程中, Al_2O_3 被认为是一种酸性物质,加入 Al_2O_3 可形成高熔点化合物并提高铜渣的液相温度,从而导致铜渣黏度的增加,化学反应见式(3)、式(4)^[10]。

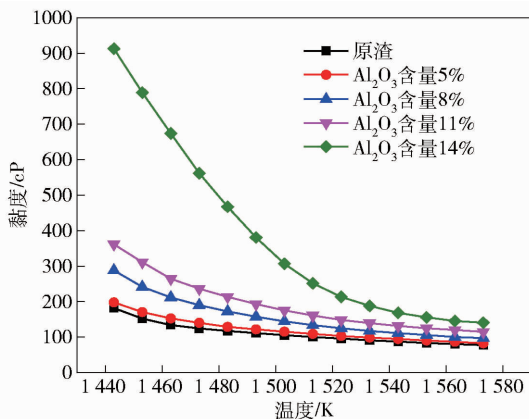
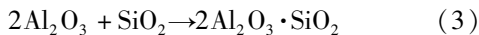


图4 Al_2O_3 对铜渣黏度的影响

2.3 Cu_2O 对转炉渣黏度的影响

图5为不同 Cu_2O 含量对铜渣黏度的影响。从图中可以看出,当 Cu_2O 含量低于 13%、温度高于 1503 K 时,温度的变化对炉渣的黏度几乎没有影响。当温度低于 1503 K, Cu_2O 含量大于 4% 时,炉渣黏度随温度的升高而逐渐降低,当 Cu_2O 含量低于 4% 时,炉渣黏度随温度的升高无明显变化。

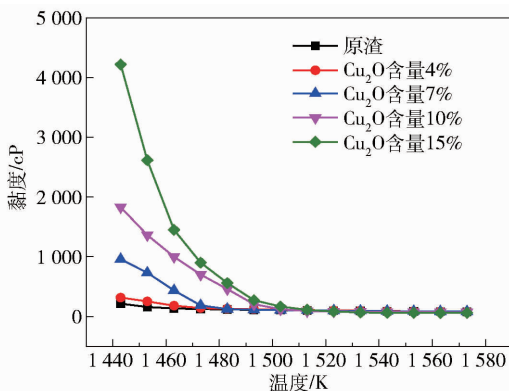
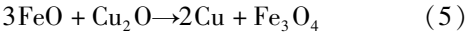


图5 Cu_2O 对铜渣黏度的影响

Cu_2O 含量与铜渣 Fe_3O_4 含量的关系曲线如图6所示。在 1473 K 及以上,添加 Cu_2O 会与渣中 FeO 发生反应,反应前,随着 Cu_2O 含量的增加, Fe_3O_4 含量降低;在相同温度下,反应后炉渣中 Fe_3O_4 含量随 Cu_2O 含量的增加而增加。这表明 Cu_2O 的加入改变了铜渣的组成,提高了体系氧势,炉渣中的 Cu_2O 和 FeO 发生反应生成 Fe_3O_4 ,化学反应见式(5)^[16]。

① 1 Pa·s = 10^3 cP。



随着 Cu₂O 含量的增加,FeO 发生氧化反应生成 Fe₃O₄,随着渣中 Fe₃O₄ 的含量逐渐增加,导致铜渣黏度逐渐增大。

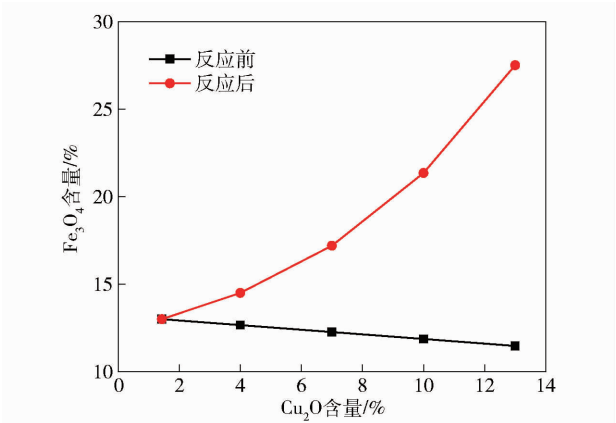
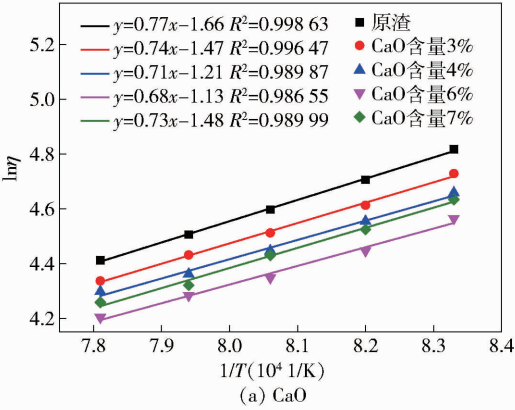


图 6 Cu₂O 含量对铜渣中 Fe₃O₄ 含量的影响

2.4 黏度流动表观活化能

许多研究者开展了大量关于温度和组分对熔渣黏度影响的实验^[17-19]。铜渣黏度与表观活化能的相互关系可用 Arrhenius 关系式表示^[20],见式(6)。

$$\eta = A e^{\frac{E}{RT}} \quad (6)$$



式中: η 为熔渣的黏度; A 为指前因子; T 为熔渣温度; E 为黏度流动表观活化能; R 为理想气体常数。

随着温度的升高,由于强化的热振动和粒子键断裂,复杂的粒子可能分解成为小的流动单元。黏性流动表观活化能也随温度而变化,由于离子类型和大小随温度变化,导致黏度降低。大量实验数据证实,Wayman-Frankel 公式比 Arrhenius 公式能更好地反应出黏度与表观活化能的变化规律。Wayman-Frankel 公式见式(7)。

$$\eta = A_w T e^{\frac{E_w}{RT}} \quad (7)$$

式中: η 为熔渣的黏度; A_w 为指前因子; T 为熔渣温度; E_w 为黏度流动表观活化能, R 为理想气体常数。

对等式两边求对数可得到式(8)。

$$\ln \eta = \ln A_w + \ln T + \frac{E_w}{RT} \quad (8)$$

当温度变化不明显时, $\ln T$ 基本不变化,可以忽略。 $\ln \eta$ 随着 $1/T$ 呈线性变化,当确定黏度和温度时,可以确定斜率,并且能计算出熔渣的黏性流动表观活化能。

铜渣黏度和温度的关系曲线如图 7 所示,与预期的一样,黏度随着温度的升高而降低。但温度、炉

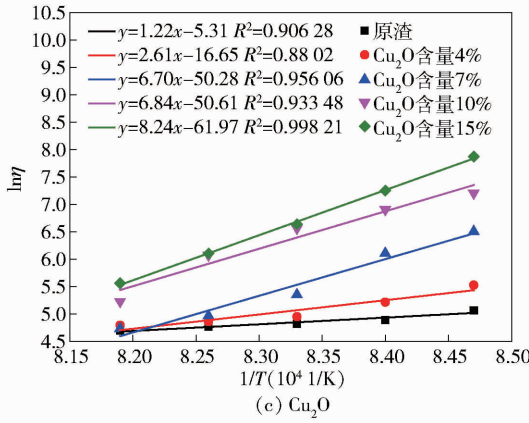
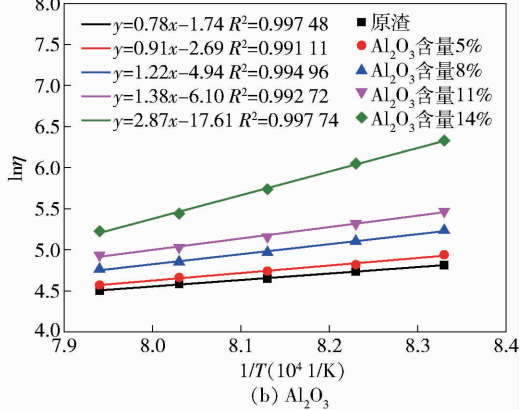


图 7 不同添加剂对表观活化能的影响

渣组分对黏度的影响较为复杂,不同铜渣组分的表观活化能如表 3 所示。从表 3 可知,铜渣黏度流动表观活化能的数值变化规律与样品的黏度值变化规律相同。随着添加剂 Al_2O_3 和 Cu_2O 含量的增加,改变了铜渣物相组成,提高了铜渣的黏度流变表观活化能。 $1^\#$ 渣的黏度流动活化能不同于上述变化规律,原因可能是由于不同添加剂会影响铜渣液相温度,用于计算活化能的温度范围不同。在不同温度下,铜渣中物相发生了变化,从而导致了表观活化能的差异^[6]。

表 3 不同组分铜渣体系的黏度流动表观活化能

表 2 中渣样序号	温度区间/K	活化能/kJ·mol ⁻¹
1 [#]	1 473 ~ 1 553	64. 55
1 [#]	1 473 ~ 1 533	65. 49
1 [#]	1 448 ~ 1 493	101. 38
2 [#]	1 473 ~ 1 553	61. 47
3 [#]	1 473 ~ 1 553	58. 52
4 [#]	1 473 ~ 1 553	56. 67
5 [#]	1 473 ~ 1 553	61. 03
6 [#]	1 473 ~ 1 533	76. 14
7 [#]	1 473 ~ 1 533	101. 46
8 [#]	1 473 ~ 1 533	115. 42
9 [#]	1 473 ~ 1 533	238. 87
10 [#]	1 448 ~ 1 473	216. 72
11 [#]	1 448 ~ 1 473	556. 98
12 [#]	1 448 ~ 1 473	568. 89
13 [#]	1 448 ~ 1 473	685. 17

3 结论

本文采用高温黏度计测定了铜渣的黏度,研究了不同添加剂 CaO 、 Al_2O_3 、 Cu_2O 对铜渣黏度的影响,得出以下结论。

- 1)随着铜渣中 CaO 含量的增加,炉渣的黏度逐渐降低。当 CaO 含量增加到 7% 时, CaO 能与铜渣中相应组分发生反应,形成更为复杂的难熔化合物,提高了铜渣的液相线温度,导致渣的黏度增加。
- 2)随着炉渣中 Al_2O_3 含量的增加,黏度逐渐增大。在贫化过程中, Al_2O_3 被认为是一种酸性物质,并能形成高温辉石相,使得铜渣液相线温度升高,铜渣黏度增大。

- 3)在渣贫化过程中,随着 Cu_2O 含量的增加,黏度逐渐增大。在 Cu_2O 存在下, Cu_2O 与渣中的 Fe^{2+} 离子反应生成 Fe_3O_4 ,导致铜渣黏度增加。
- 4)用 Wayman-Frankel 公式计算了铜渣的表观活化能,在 1 533 K 和 1 493 K 温度下,随着 Al_2O_3 和 Cu_2O 含量的增加,改变了铜渣物相组成,提高了铜渣的黏度流变表观活化能。

[参考文献]

[1] 李博,王华,胡建杭,等. 从铜渣中回收有价金属技术的研究进展[J]. 矿冶, 2009, 18(1): 44-48.

[2] 姚春玲,刘振楠,滕瑜,等. 铜渣资源综合利用现状及展望[J]. 矿冶, 2019, 28(2): 77-81.

[3] KANG Y B, JUNG I H, DECTEROV S A, et al. Critical Thermodynamic evaluation and optimization of the $\text{CaO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ and $\text{CaO}-\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ systems[J]. ISIJ Int., 2004, 44 (6): 965-974.

[4] MATOUSEK J. Thermodynamics of iron oxidation in metallurgical slags[J]. JOM, 2012, 64(11): 1314-1320.

[5] DUCRET A C, RANKIN W J. Liquidus temperatures and viscosities of $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ slags at compositions relevant to nickel matte smelting[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2002, 31(1): 59-67.

[6] ZHANG H, FEI S, SHI X, et al. The viscous and conductivity behavior of melts containing iron oxide in the $\text{FeO}_t-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Cu}_2\text{O}$ system for copper smelting slags[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2012, 43(5): 1046-1053.

[7] YAO L, REN S, WANG X, et al. Effect of Al_2O_3 , MgO , and CaO/SiO_2 on viscosity of high alumina blast furnace slag [J]. Steel Res. Int. 2016, 87: 241-249.

[8] YAN Z, LV X, ZHANG J, et al. Influence of MgO , Al_2O_3 and CaO/SiO_2 on the viscosity of blast furnace type slag with high Al_2O_3 and 5wt-% TiO_2 [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2016, 55(2): 186-194.

[9] PARK J H, KIM H, DONG J M. Novel approach to link between viscosity and structure of silicate melts via darken's excess stability function: focus on the amphoteric behavior of alumina[J]. Metall. Mater. Trans. B, 2008, 39: 150-153.

[10] PARK H S, PARK S S, SOHN I. The viscous behavior of $\text{FeO}_t-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ copper smelting slags[J]. Metall. Mater. Trans. B, 2011, 42:692-699.

[11] KIM W H, SOHN I, MIN D. A study on the viscous behavior with K_2O additions in the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}$ quinary slag system[J]. Steel Res. Int. ,2010, 81(9):735-741.

[12] KIM Hyuk, MATSUURA Hiroyuki, TSUKIHASHI Fumitaka, et al. Effect of Al_2O_3 and CaO/SiO_2 on the viscosity of Calcium-Silicate-Based slags containing 10 mass pct MgO [J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2013, 44(1): 5-12.

[13] ZHAO B, HAYES P, JAK E. Effects of CaO , Al_2O_3 and MgO

- on liquidus temperatures of copper smelting and converting slags under controlled oxygen partial pressures[J]. *Journal of Mining & Metallurgy*, 2013, 49(2): 153 – 159.
- [14] MÜLLER M, SEEBOLD S, WU G. Experimental investigation and modeling of the viscosity of oxide slag systems[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2018, 16(4): 3 – 14.
- [15] HEO Jung Ho, KIM Byung-Su, PARK Joo Hyun. Effect of CaO addition on iron recovery from copper smelting slags by solid carbon[J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 2014, 45(1): 328 – 328.
- [16] NIKOLIC S, HAYES P C, JAK E. Phase equilibria in ferrous calcium silicate slags: Part I. Intermediate oxygen partial pressures in the temperature range 1200[J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 2008, 39: 179 – 188.
- [17] 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.
- [18] BROWNING G J, BRYANT G W, HURST H J, et al. An empirical method for the prediction of coal ash slag viscosity[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(3): 731 – 737.
- [19] VARGAS S, FRANDSEN F J, DAM-JOHANSEN K. Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other silicates [J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2001, 27(3): 237 – 429.
- [20] 张家靓, 杨旭, 张建坤, 等. 铜渣组分含量对渣铈高温沉降分离效果的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(8): 1712 – 1720.

Effect of additives CaO , Al_2O_3 and Cu_2O on the viscosity of copper slag

XU Xiang, LIU Da-fang, LI Bo

Abstract: Adjusting the viscosity of copper slag is a key factor to improve the depletion effect of copper slag and promote the separation of slag-copper. In this paper, the viscosity of copper slag is measured by a high-temperature viscometer, and the effects of additives CaO , Al_2O_3 and Cu_2O on the viscosity of copper slag at different temperatures are studied. The research has reached the following conclusions. Under the same temperature conditions, the viscosity of the copper slag first decreases and then increases with the increase of the CaO content; when the CaO content increases to 6%, the viscosity of the copper slag decreases to the minimum; when the CaO content reaches 7%, the CaO and the slag the substance generates refractory compounds, which causes the viscosity of the slag to increase. In the process of slag depletion, Al_2O_3 is considered to be an acidic substance; the addition of Al_2O_3 can form high melting point compounds and increase the liquid phase temperature of the copper slag, resulting in an increase in the viscosity of the copper slag. In the process of slag depletion, Cu_2O reacts with Fe^{2+} ions in the slag to form Fe_3O_4 , which increases the viscosity of the copper slag. With the increase of the content of additives Al_2O_3 and Cu_2O , the phase composition of the copper slag is changed, and the viscosity rheological apparent activation energy of the copper slag is increased.

Key words: copper slag; viscosity; additive; CaO ; Al_2O_3 ; Cu_2O ; activation energy