检测分析

富氧侧吹熔炼 + 多枪顶吹连续吹炼炼铜工艺炉渣元素分布及其矿相特征

高永亮, 张哲铠
(中国恩菲工程技术有限公司, 北京　100038)

[摘　要]　"富氧侧吹熔炼 + 多枪顶吹连续吹炼 + 火法阳极精炼"热态三连炉连续炼铜工艺属于目前世界上先进的铜冶炼技术,为了减少渣中有价金属损失,本文选择富氧侧吹熔炼渣和多枪顶吹连续吹炼渣作为研究对象,研究渣中铜和铁等元素在不同矿相中的分布情况,得到如下结论:熔炼渣和吹炼渣渣含铜分别为 1% ~1.7% 和 12% ~15%;熔炼渣物相主要由铁橄榄石、磁铁矿、玻璃相以及夹杂的铜锍组成,熔炼渣选择高铁硅比渣型,配入一定比例的煤粉,可降低炉渣黏度;吹炼渣物相主要由铁酸钙、磁铁矿和金属铜相组成,吹炼渣选择钙渣,控制渣中 SiO_2 含量在 3% 以下;影响渣含铜的因素主要有渣型、炉温、磁性铁含量、渣层以及铜锍/粗铜层厚度等。

[关键词]　连续炼铜工艺; 富氧侧吹熔炼; 多枪顶吹连续吹炼; 熔炼渣; 吹炼渣; 渣相特性; 渣含铜; 炉渣黏度

[中图分类号]　TF811; TF801$^+$.3　[文献标志码]　A　[文章编号]　1672-6103(2021)06-0049-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.06.010

"富氧侧吹熔炼 + 多枪顶吹连续吹炼 + 火法阳极精炼"热态三连炉连续炼铜工艺是中国恩菲工程技术有限公司(以下简称"中国恩菲")联合烟台国润铜业有限公司(以下简称"烟台国润")共同开发的最新铜冶炼技术,于 2017 年 11 月建成投产,经过 3 年多的生产运行后,取得了非常好的技术经济指标,实现了清洁生产。在工程设计中,中国恩菲综合多年来对浸没式顶吹吹炼、自热炉吹炼、旋浮(闪速)吹炼等连续吹炼技术的设计经验,依据自主开发的氧气底吹连续吹炼技术的成功实践,同时借鉴三菱法 C 炉的技术特性,研发了拥有自主知识产权的多枪顶吹连续吹炼技术。该技术不仅比传统的 PS 转炉优势明显,与国外同类的连续吹炼技术相比,也具有规模灵活、流程简短、投资省和更环保等优点,属于当今世界上最先进的铜冶炼技术之一[1-5]。本文选择富氧侧吹熔炼渣和多枪顶吹连续吹炼渣作为研究对象,研究渣中铜和铁等元素在不同矿相中的分布情况,探究渣中主要矿相特征,分析降低渣含铜的具体措施,以期为后续有价元素的回收起到指导作用。

[收稿日期] 2021-08-10　[修订日期] 2021-09-25
[录用日期] 2021-09-29　[出版日期] 2021-12-28
[作者简介] 高永亮(1985—),河北藁城人,博士,工程师,从事铁基矿物冶炼工艺方面的研究。
[引用格式] 高永亮,张哲铠. 富氧侧吹熔炼 + 多枪顶吹连续吹炼炼铜工艺炉渣元素分布及其矿相特征[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(6):49-55,102.

1　炉渣化学成分

烟台国润在生产过程中,铜锍品位达 72% ~75%,熔炼渣渣含铜控制在 1% ~1.7%,吹炼渣型采用钙渣,渣含铜低至 12% ~15%。两种炉渣成分分别见表 1 和表 2。

由表 1 和表 2 可知,熔炼渣两段时期内铜含量分别为 1.00% 和 1.68%,吹炼渣两段时期内铜含量分别为 13.94% 和 10.9%。该工艺炉渣铜含量相对

表 1 熔炼渣组成 %

熔炼时期	Cu	Fe	Pb	Zn	As	Sb	FeO	SiO_2	CaO	MgO
时段 1	1.00	43.78	0.12	0.63	0.088	0.016	–	27.89	2.14	0.68
时段 2	1.68	44.34	0.23	2.51	0.096	0.018	48.59	24.37	2.17	1.10

表 2 吹炼渣组成 %

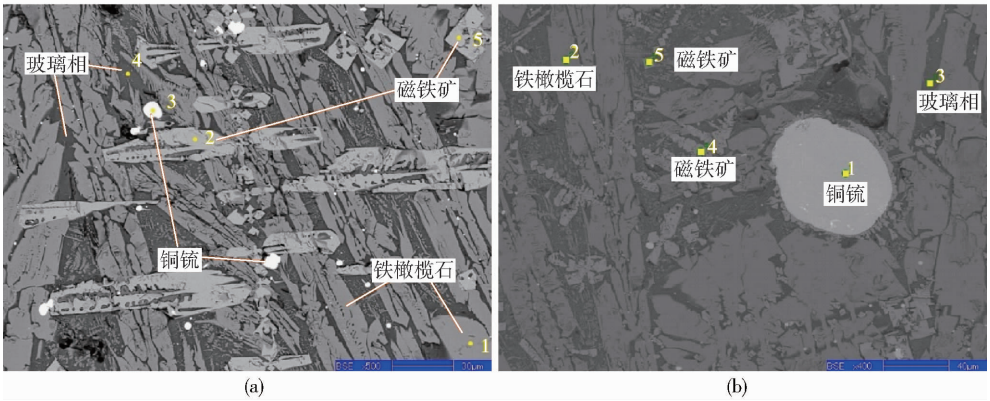
吹炼时期	Cu	Fe	Pb	Zn	As	Sb	FeO	SiO_2	CaO	MgO
时段 1	13.94	45.63	0.16	0.73	0.061	0.004	–	0.56	13.36	1.15
时段 2	10.90	39.30	0.75	2.59	0.060	0.005	14.13	1.99	13.86	0.52

于其他连续吹炼工艺明显较低[6-9]，闪速吹炼渣含铜 24% 左右，三菱吹炼渣含铜 14% 左右，顶吹吹炼炉渣含铜 20% 左右。

2 炉渣中元素分布及矿相特征

2.1 富氧侧吹熔炼渣

对熔炼渣取样，并用电子探针进行微观形貌观察，通过打点及面扫分析化学组成，进行矿相分析，结果如图 1 所示。图 1(a)中，1 号检测点呈现灰色，为铁橄榄石相，主要成分是 FeO、SiO_2，分别占 66.25% 和 30.20%，是熔炼渣的主要物相之一。铁橄榄石相的结晶粒度比较粗，其与磁铁矿相相互包裹、夹杂，是组成渣的基底物相。2 号检测点呈现灰白色，为磁铁矿相，主要成分是 Fe 和 O，两者之和占比高达 94.25%，是熔炼渣中含铁的主要物相。渣中磁铁矿呈 2 种形态产出：一种是结晶粒度较粗的磁铁矿，呈半自形-他形晶粒状产出；另一种是呈八面体状或树枝状雏晶形式分布在铁橄榄石晶粒间。3 号检测点呈现亮白色，为铜锍相，主要成分是 Cu、S 及 Fe，分别占 71.59%、22.51% 及 5.9%。铜锍颗粒在渣中的大小并不相同，主要分布在磁铁矿相和玻璃相中，其中较大的颗粒依附在磁铁矿相周围，而磁铁矿相中也弥散着细小的颗粒。粗粒铜锍是熔渣中悬浮夹杂的铜锍液滴在冷却过程中形成的，而极细粒的铜锍有一部分是悬浮夹杂的细颗粒铜锍液滴冷却而成，另一部分是溶解于熔渣中的硫化铜在熔渣冷却过程中析出形成。4 号检测点呈现深灰色，为玻璃相，主要成分是 SiO_2、FeO、CaO，分别占 55.15%、23.16% 和 9.47%，是渣相中最晚结晶出来的部分。玻璃相呈胶状充填于磁铁矿及铁橄榄石集合体中，也可见部分金属铜夹杂其间，并常有磁铁矿雏晶与微晶铁橄榄石富集在玻璃相周边。5 号检测点和 2 号检测点相似，为磁铁矿相，呈现灰白色，主要成分是 Fe 和 O，占比高达 93.76%，并含有 MgO、Al_2O_3、ZnO、TiO_2等成分。图 1(b)为熔炼渣不同区域矿相分析，与图 1(a)类似，1 点为铜锍相，主要成分是 Cu、S 和 Fe，分别占 75.97%、22.24% 和 1.78%；2 点为铁橄榄石相，主要成分是 FeO、SiO_2，分别占 65.78% 和 30.49%；3 点为玻璃相，主要成分是 SiO_2、FeO 和 Al_2O_3，分别占 55.76%、21.80% 和 8.14%。4 点和 5 点均为磁铁矿相，主要成分为 Fe 和 O，两者之和分别占 93.26% 和 90.95%。由此

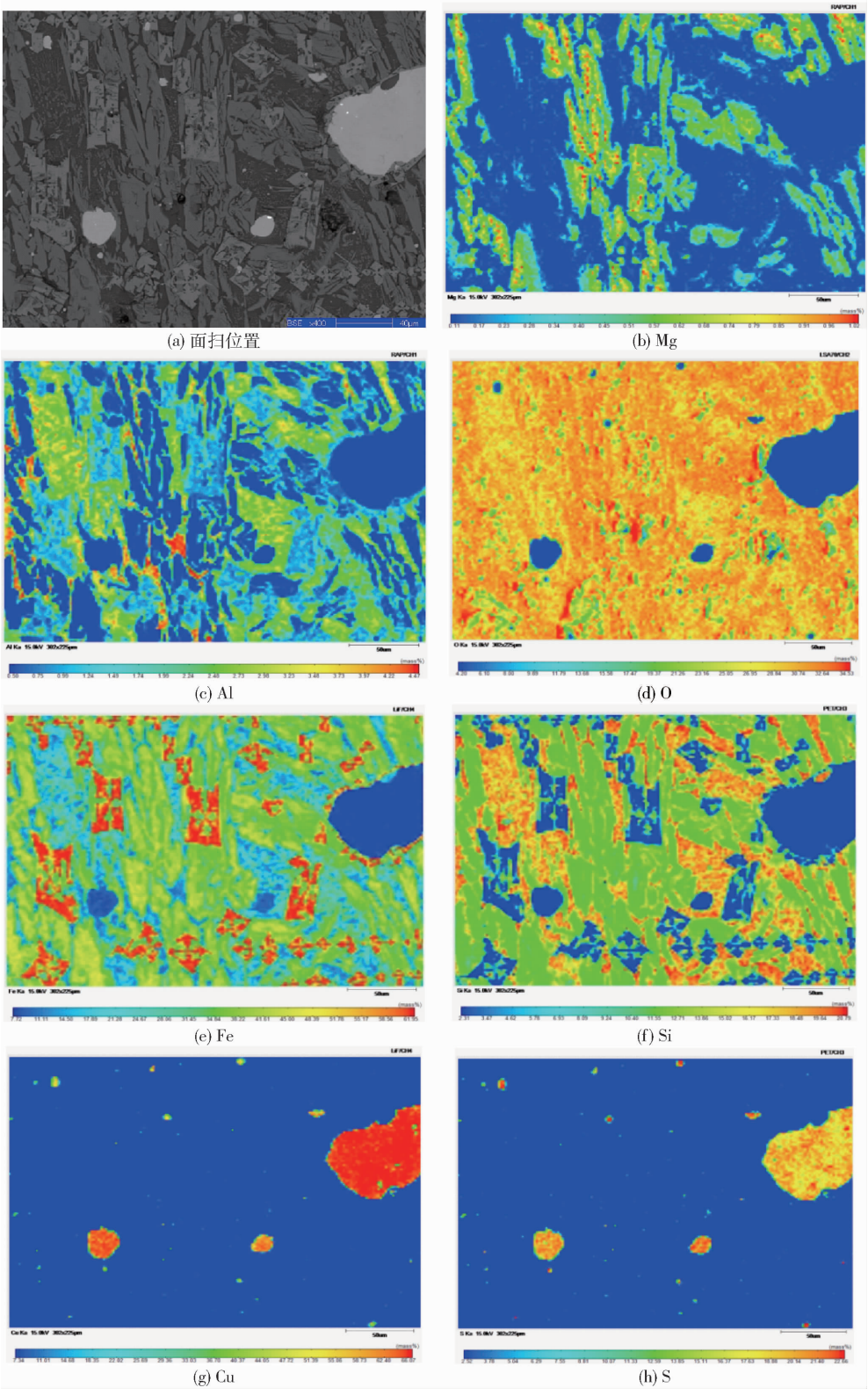


(a) (b)

图 1 熔炼渣矿相特征

可知，熔炼渣主要是由铁橄榄石、磁铁矿、玻璃相及夹杂的铜锍组成，此外，每个打点测试中均含有少量的 C，主要来源是原料中未完全燃烧的煤粉。

熔炼渣面扫分析如图 2 所示。由图 2 可知，Fe 与 O 和 Si 的面分布保持着较高的一致性，这是由于 Fe 元素是渣中主要元素，且主要赋存在铁橄榄石



(a) 面扫位置　(b) Mg　(c) Al　(d) O　(e) Fe　(f) Si　(g) Cu　(h) S

图 2　熔炼渣面扫分析

与磁铁矿这两种矿相中，即 Fe 主要与 O 和 Si 化合而赋存在一起。Cu 与 S 的面分布呈现一致性，这是由于熔炼渣中 Cu 以硫化态形式存在，而渣中 S 也主要赋存在铜锍相中。

2.2 多枪顶吹连续吹炼渣

吹炼渣电子探针分析如图 3 所示。图中 1 号分析点呈亮白色，为金属铜相，主要成分是 Cu、Fe，分别占 98.61% 和 1.39%。2 号点呈现深灰色，主要为铁酸钙相，主要成分是 FeO、CaO，分别占 54.33%、40.86%。3 号点呈现浅灰色，为磁铁矿相，主要成分是 Fe 和 O，占比高达 86.68%，并含有 CaO、Al_2O_3、ZnO、NiO 及 CoO 等成分。4 号检测点与 2 号检测点相似，在图中呈现深灰色，主要为铁酸钙相，主要成分是 Fe_2O_3、CaO，分别占 54.77%、40.86%。5 点主要为金属铜相和铁酸钙相结合产物，主要成分为 Cu、Fe_2O_3 和 CaO，分别占 51.57%、34.78% 和 12.00%。

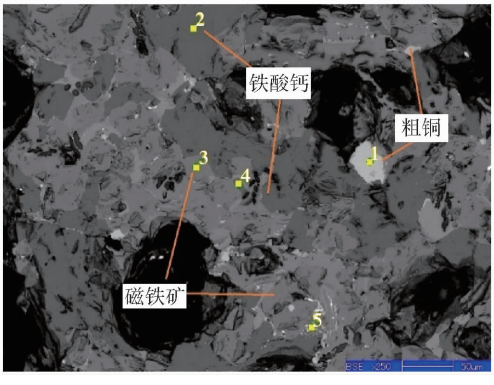


图 3 吹炼渣矿相特征

由图 3 分析可知，吹炼渣主要由三种物相组成，包括铁酸钙相、磁铁矿相和金属铜相。吹炼渣采用钙渣，铁酸钙相是主要基底物相。铁酸盐相是溶解在铁酸钙相中磁铁矿冷却析出的产物，与铁酸钙相紧密相连，其主要成分为磁铁矿，并含有其他金属氧化物也富集于该相中。金属铜颗粒在吹炼渣中的大小并不相同，较大颗粒的金属铜主要分布在磁铁矿相和铁酸钙相之间，而磁铁矿相和铁酸钙相中弥散着细小的金属铜颗粒[10]。

吹炼渣中 Cu、Fe、S、O、Ca、Al 和 Mg 的面扫描如图 4 所示。由图可见，Fe 与 O 的面分布保持着较高的一致性，这是由于 Fe 元素是渣中主要元素，且主要赋存在铁酸钙与磁铁矿中，即 Fe 主要与 O 化合而赋存在一起。Cu 和 S 元素重合度比较低，说明铜主要以金属铜存在。Ca 主要分布在铁酸钙相中，而在磁铁矿中含量较低。Mg 主要富集在磁铁矿相中。Al 的分布较为均匀，分散在磁铁矿相和铁酸钙相中。

3 降低渣含铜的措施

3.1 熔炼渣降低渣含铜的措施

影响渣含铜的因素较多，主要有渣型、炉温、磁性铁含量、渣层厚度及铜锍/粗铜层厚度等。

3.1.1 控制渣型

熔炼渣通常选用铁硅渣，SiO_2 含量高时，熔炼渣密度降低，有利于炉渣和铜锍的分离；另外，渣锍界面张力随 SiO_2 含量的增加而升高，可改善铜锍微粒的聚集，降低渣含铜的机械损失；而且，渣中 SiO_2 含量升高后，渣中铜硫化物的溶解度降低，减少了铜锍在渣中的物理损失。但当渣中 SiO_2 含量达到一定值时，渣的黏度急剧增大，影响渣锍分离[11-13]。大部分熔炼工艺采用较低的铁硅比（即高 SiO_2 含量），低铁硅比渣型增加了熔剂用量，同时增加了燃料的消耗，导致渣量大大增加。

侧吹熔炼渣选择高铁硅比渣型（1.6 ~ 1.8）操作，为了减少 SiO_2 含量低造成渣锍分离困难的影响，将渣温控制在 1 290 ℃左右，以提高熔炼渣的过热度。此外，由于生产的铜锍品位在 70% 以上，炉内氧化性气氛较强，导致渣中磁性铁含量较高，渣的黏度大，通过配入一定比例的煤粉，使 Fe_3O_4 还原为 FeO，可降低炉渣黏度。

3.1.2 控制渣层和铜锍层厚度

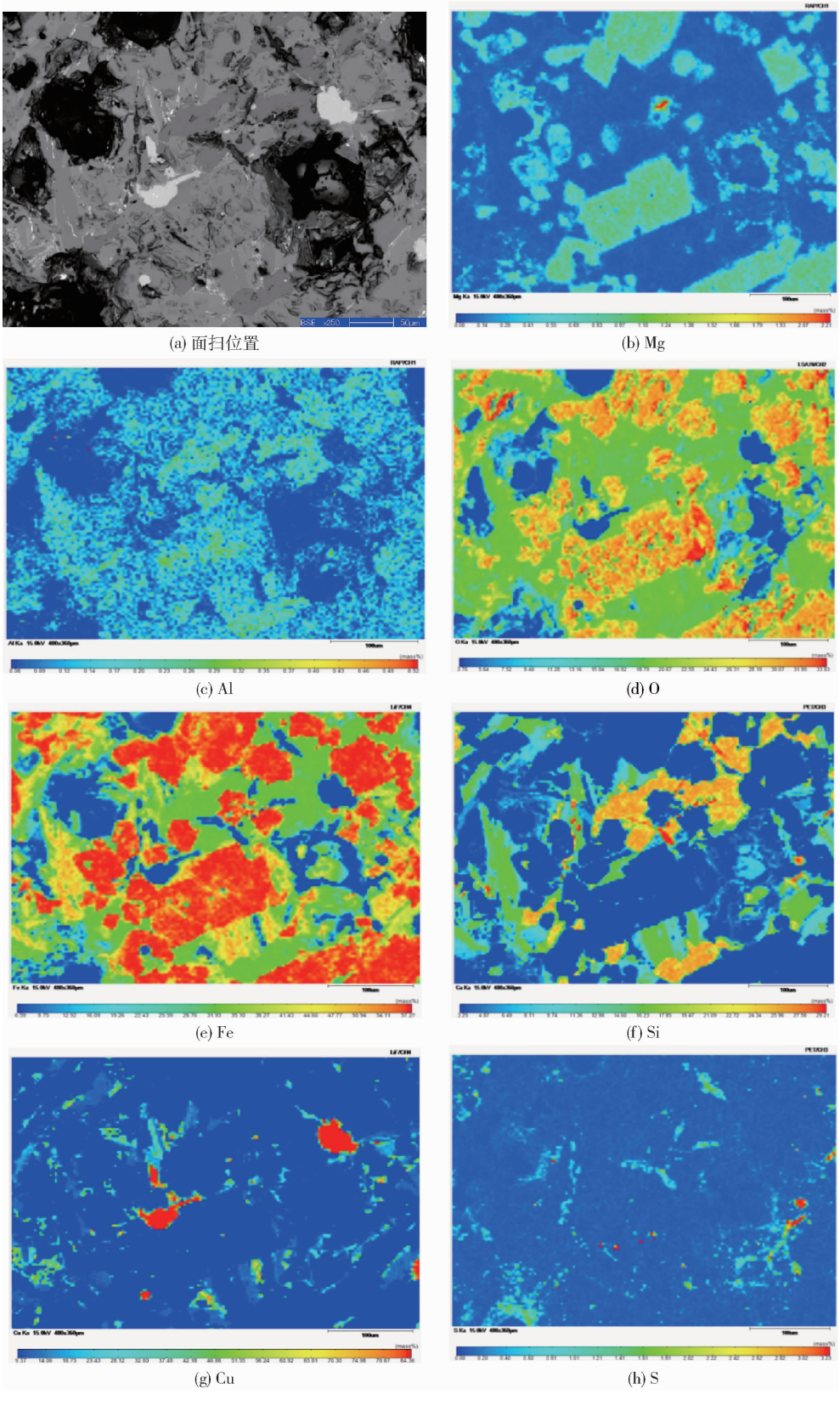
渣层和铜锍层厚度对渣含铜也有较大的影响。渣层厚，阻碍炉内熔池熔体的热量传递，引起熔池下部温度降低，炉渣黏度增大，影响锍渣分离，同时易导致难熔化合物析出沉降炉底形成炉结。铜锍层过高，生产操作不安全，炉渣流速提高，在炉内停留时间缩短，炉渣与铜锍分离时间短。根据实践经验，渣层厚度和铜锍层厚度应分别控制在 1 100 ~ 1 400 mm 和 600 ~ 800 mm 范围内。

3.2 吹炼渣降低渣含铜的措施

吹炼过程中熔体易过热，渣型选择、炉温控制、磁性铁含量、粗铜层和渣层厚度等对渣含铜影响较大。

3.2.1 控制渣型

吹炼渣渣型有两种，分别为钙渣和硅渣。钙渣



(a) 面扫位置　(b) Mg

(c) Al　(d) O

(e) Fe　(f) Si

(g) Cu　(h) S

图 4　吹炼渣面扫分析

可大量溶解 Fe_3O_4，保证炉渣良好的流动性，降低渣的黏度，使渣含铜较低[14-15]。如图 5 所示，在冶炼温度 1 200 ~ 1 300 ℃时存在均匀且范围较大的液相区，可以避免固态 Fe_3O_4 的析出。另一种是硅渣，其脱杂质能力强，对耐材侵蚀轻，但易产生 Fe_3O_4，导致渣流动性差，易产生泡沫渣。如图 6 所示，冶炼温度 1 200 ~ 1 300 ℃时存在的液相区较小。为了提高炉渣的流动性，降低泡沫渣的影响，最终确定采用钙渣作为多枪顶吹连续吹炼的渣型，控制铁钙比为 2.3 ~ 2.5。钙渣对于 SiO_2 的含量同样要求很严格，如图 7 所示，当 SiO_2 含量达到 3% 时，液相区开始明显减小，因此，需控制渣中 SiO_2 含量在 3% 以下。

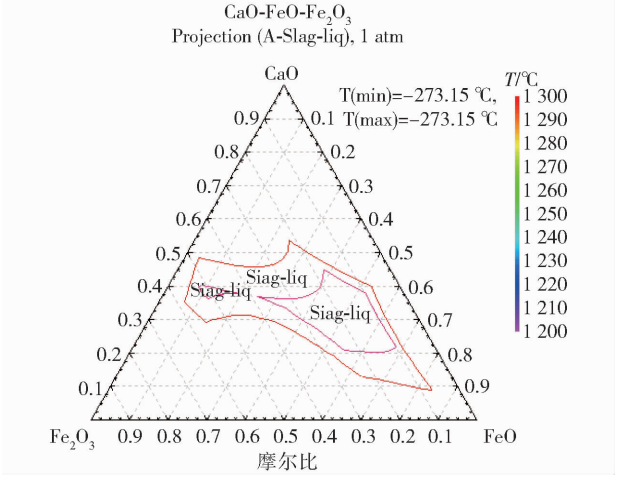


图 5 $CaO-FeO-Fe_2O_3$ 系相图

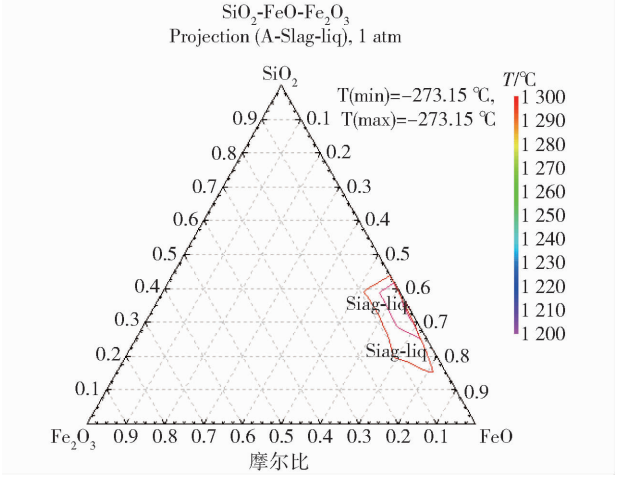


图 6 $SiO_2-FeO-Fe_2O_3$ 系相图

3.2.2 控制粗铜温度

在粗铜、铜锍、炉渣三相共存情况下，连续吹炼过程中的氧通过粗铜传递，粗铜中氧势最高，氧势高

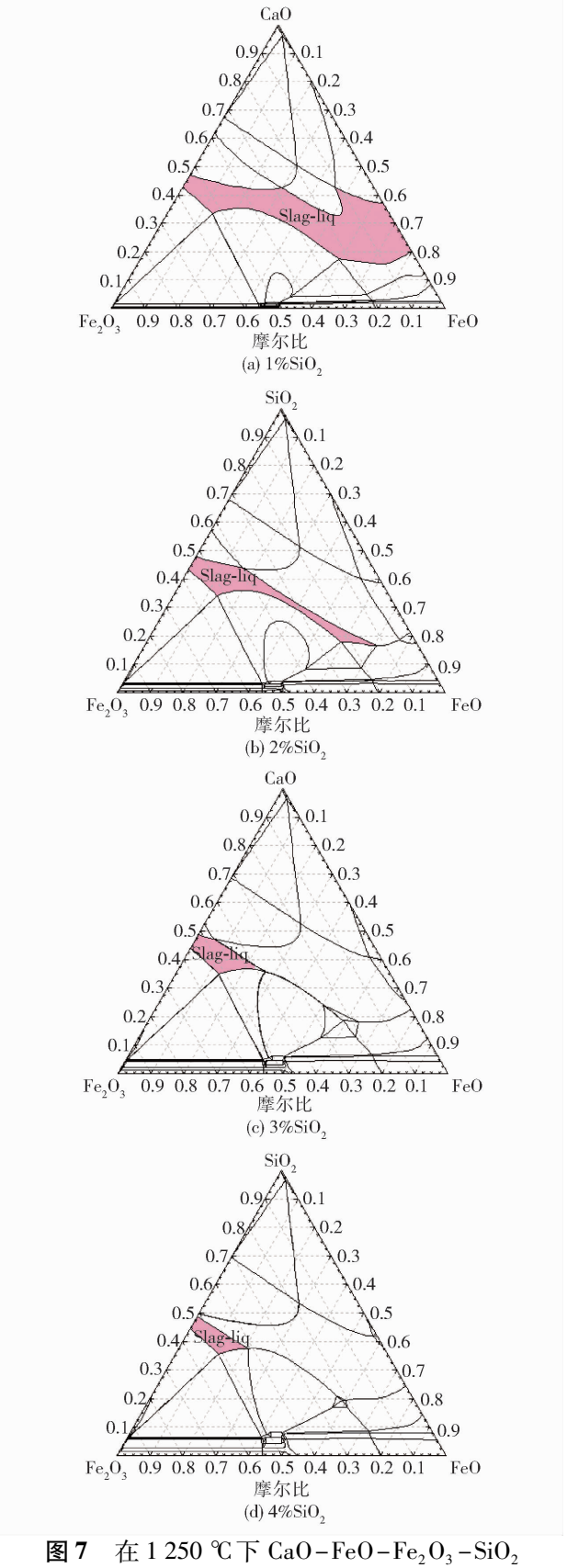


图 7 在 1 250 ℃下 $CaO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ 体系中 SiO_2 不同含量的液相区

有利于脱杂,可产出含硫和杂质低的粗铜。冶炼过程要求控制稳定的粗铜温度、提高炉渣的过热度以降低渣的黏度,减少机械夹杂。生产实践表明,粗铜温度控制在 1 210 ~ 1 260 ℃时,便可保证吹炼渣有良好的流动性。

3.2.3　控制渣层和粗铜层厚度

多枪顶吹连续吹炼将氧气穿透渣层直接吹入粗铜层,氧首先与粗铜反应,生成的 Cu_2O 再与铜锍氧化造渣并生成粗铜。若粗铜层太薄时,高压氧气势必会穿过粗铜层,造成渣层氧势升高,Fe_3O_4 量增加,导致吹炼渣黏度、密度和熔点增加,渣和粗铜分离效果不佳。当粗铜层太高时,放渣时粗铜易从渣口溢出。因此,粗铜层应控制在 900 mm 左右。另外,还应采取“薄渣层”操作,反应强度高,所产粗铜品位高,尽量将炉内的吹炼渣放到最低位,渣层控制在 100 ~ 150 mm,以减少 Fe_3O_4 在炉内的存量,同时为了降低泡沫渣的风险,还需配入一定量的焦粒。

4　结论

本文采用电子探针、面扫描等方法对富氧侧吹熔炼渣和多枪顶吹吹炼渣进行了分析,研究渣中铜和铁等元素在不同矿相中的分布情况,探究渣中主要矿相特征,分析降低渣含铜的具体措施,得出以下主要结论。

1)熔炼渣和吹炼渣含铜分别为 1% ~ 1.7% 和 12% ~ 15%,相比其他冶炼工艺,优势明显。

2)熔炼渣物相主要由铁橄榄石、磁铁矿、玻璃相以及夹杂的铜锍组成;吹炼渣物相主要由铁酸钙、磁铁矿和夹杂的金属铜组成。

3)影响渣含铜因素主要有渣型、炉温、磁性铁含量、渣层厚度及铜锍/粗铜层厚度等。

4)熔炼阶段,熔炼渣选择高铁硅比渣型,渣温控制在 1 290 ℃左右,通过配入一定比例的煤粉,可降低炉渣黏度;渣层厚度和铜锍层厚度应分别控制在 1 100 ~ 1 400 mm 和 600 ~ 800 mm 范围内较为合适。

5)吹炼阶段,吹炼渣选择钙渣,并控制渣中 SiO_2 含量在 3% 以下,能防止大量 Fe_3O_4 析出,降低渣的黏度,提高渣的流动性,降低渣含铜;粗铜温度控制在 1 210 ~ 1 260 ℃时,便可保证吹炼渣有良好的流动性;粗铜层控制在 900 mm 左右,渣层控制在 100 ~ 150 mm 较为合适。

[参考文献]

[1] 晁荷香. 中国恩菲开发的富氧侧吹熔炼—多枪顶吹吹炼连续炼铜技术被评为国际领先技术[J]. 中国有色金属,2019(20):22.

[2] 李良斌,代红坤,李强,等. 旋浮熔炼 + 旋浮吹炼与富氧侧吹熔炼 + 多枪顶吹连续吹炼工艺比较[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(2):51 - 59.

[3] 刘平,郭万书,张更生,等. 广西金川公司“双闪”冶炼工艺投产五周年技术评述[J]. 中国有色冶金,2019,48(1):1 - 7.

[4] 朱祖泽,贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京:科学出版社,2003.

[5] 黄贤盛,王国军. 金峰铜业有限公司双侧吹熔池熔炼工艺试生产总结[J]. 中国有色冶金,2009,38(2):10 - 13.

[6] 张江龙. 富氧熔炼底吹炉渣含铜的控制[J]. 中国有色冶金,2016,45(1):22 - 23.

[7] 孙香,张鑫,祝星,等. 降低贫化电炉渣含铜影响因素分析[J]. 中国有色冶金,2014,43(5):44 - 47.

[8] Konstantin S, Yaroslava K, Alan D, et al. Experimental investigation and modeling of copper smelting slag[J]. Metallurgical and-Materials Transactions B,2016,47(5):2904 - 2918.

[9] DU Ke, LI Hongxu, ZHANG Mingming. Calculation of distribution coefficients of cobalt and copper in matte and slag phases in reduction-vulcanization process of copper converter slag[J]. Journal of the Minerals Metals & Materials Society,2017, 69(11):2379 - 2382.

[10] 王玲,李广建,张文娟,等. 富氧底吹粗铜熔炼渣中铜的赋存状态研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(9):97 - 102.

[11] 周新成. 降低奥斯麦特熔炼渣含铜实践[J]. 有色矿冶,2006,22(5):26 - 28.

[12] 昂正同. 降低闪速熔炼渣含铜实践[J]. 有色金属(冶炼部分),2002(5):15 - 17.

[13] 李俊良. 新疆五鑫铜业降低熔炼渣含铜的途径分析[J]. 新疆有色金属,2013(6):40 - 42.

[14] 林荣跃. 钙铁橄榄石渣系在铜锍顶吹吹炼工艺的应用[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(1):18 - 20.

[15] 郭亚光,李兵,吴金财,等. 铜冶炼渣渣型研究现状[J]. 中国有色冶金,2018, 47(1):31 - 36.

(下转第 102 页)