

卡尔多炉处理铜阳极泥炉渣性能调控

宗红星¹, 赵俊学², 胡爱琳², 吴红星¹, 崔雅茹², 郑江华¹, 张笑天²

(1. 金川镍钴研究设计院有限责任公司, 甘肃 金昌 737100;

2. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

[摘 要] 卡尔多炉处理铜阳极泥时, 由于铜阳极泥中含有脱模剂带入的 BaSO_4 , 影响了炉渣性能, 而且不同批次的铜阳极泥成分不同, 需要在冶炼过程中不断对炉渣性能和工艺参数进行改进和优化, 才能取得良好的指标。目前文献对含 BaSO_4 的炉渣性能研究较少, 本文基于卡尔多炉处理铜阳极泥工业实践及全流程炉渣成分、温度等数据, 采用 FactSage 热力学软件绘制了 BaSO_4 5% ~ 50% 范围内的基准炉渣 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{PbO}-\text{BaO}$ 四元相图, 根据相图对熔炼过程中不同 BaSO_4 含量的炉渣熔化温度进行了测定, 得到了不同 BaSO_4 含量的合理钠硅比, 可在不增加渣量的情况下, 将炉渣的熔化温度控制在 1000 ℃ 以内, 实现改善炉渣流动性、提升金属回收率的目的。本文还提出卡尔多炉处理铜阳极泥建议: 提高冶炼效率来降低熔炼过程热损失; 加强对阳极泥中 Ba 和 Si 的检测和配料控制, 降低炉渣 BaSO_4 含量; 加强还原熔炼阶段工艺操作的稳定性, 以确保炉温 and 炉渣性能的良好匹配。

[关键词] 铜阳极泥; 卡尔多炉; 炉渣性能; 炉渣调控; 配料控制; BaSO_4 ; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

[中图分类号] TF811; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)02-0039-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.02.005

20 世纪六七十年代卡尔多炉开始用于有色金属冶炼, 现已广泛应用于镍、锌、废杂铜冶炼以及烟尘、铜阳极泥处理^[1-7]。铜阳极泥是铜电解精炼产生的副产物, 含有 Au、Ag、Cu、Se、Te、Bi 以及铂族元素等有价金属, 是提取稀贵金属的主要原料之一^[8-12]。国内外处理铜阳极泥的方法有很多, 传统火法处理工艺发展时间长, 工艺较为成熟, 对原料具有较高的适应性, 但存在冶炼周期长、操作复杂和对环境影响较大等缺点; 选冶联合工艺操作较为简单, 成本低, 但存在废水处理量大、返料多等缺点; 全湿法工艺具有金银回收率较高、能耗低等优点, 但因为起步较晚, 存在工艺不成熟、原料适应差和药剂成本高等缺点; “INER”工艺囊括 4 种浸出工序、5 个液-液萃取系统、2 个还原体系以及 1 个焙烧工序, 金银

回收率虽高, 但设备连接烦琐, 应用不广泛。

卡尔多炉处理铜阳极泥工艺具有工艺流程短、设备较少、占地少、生产周期短、能耗低、处理成本低、对原料适应性好等优点, 且处理能力大, 环境条件可控, 废水处理量小。由于铜阳极泥中含有脱模剂带入的 BaSO_4 , BaSO_4 的熔化温度为 1580 ℃, 高于正常的熔渣温度, 对炉渣性能产生影响, 而且不同批次的铜阳极泥成分不同, 需要在冶炼过程中不断对炉渣性能和工艺参数进行改进和优化, 以得到合格产品及良好生产指标^[13-18]。目前文献对含 BaSO_4 的炉渣性能研究较少, 本文基于某冶炼企业卡尔多炉处理铜阳极泥工艺实践及全流程炉渣成分、温度、黏度等的数据分析, 采用 FactSage 热力学软件绘制了 BaSO_4 5% ~ 50% 范围内的基准炉渣 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{PbO}-\text{BaO}$ 四元相图, 企业可根据此相图对熔炼过程中不同 BaSO_4 含量的炉渣进行钠硅比调整, 实现降低炉渣熔点、提升金属回收率的目的。

1 工艺流程及原料成分

1.1 工艺流程

该冶炼企业卡尔多炉处理铜阳极泥工艺主要

[收稿日期] 2022-10-26 [修订日期] 2022-11-25

[录用日期] 2022-11-26 [出版日期] 2023-04-28

[第一作者] 宗红星(1979—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事镍钴铜及贵金属冶金工艺研究、三废综合利用研究。

[通信作者] 赵俊学(1962—), 男, 博士, 教授, 主要从事火法冶金工艺优化与节能、冶金固废综合利用研究。

[引用格式] 宗红星, 赵俊学, 胡爱琳, 等. 卡尔多炉处理铜阳极泥炉渣性能调控[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(2):39-47.

步骤如下:①铜阳极泥常压洗涤、加压酸浸脱铜;②浸出渣干燥后,作为配料送入卡尔多炉;③部分还原使金银与铅等形成合金,再经过吹炼和精炼去除杂质,电解精炼得到金银产品;④将熔炼渣、吹炼渣及精炼渣进一步还原,回收铅、铋。简要工艺流程如图 1 所示。

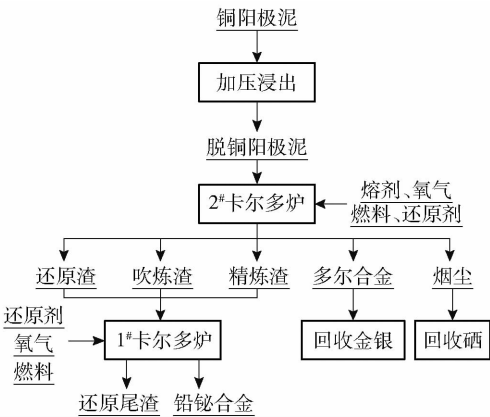


图 1 卡尔多炉工艺流程

Fig. 1 Kaldor furnace process flow chart

2#卡尔多炉熔炼分为 3 个阶段,对应 3 种冶炼渣。①第 1 个阶段:还原熔炼,脱铜阳极泥还原后的铅(部分还原)可有效溶解贵金属,得到贵铅合金

和还原熔炼渣。因铅需要在后续阶段除去,在确保金银回收率的情况下,应在最小的铅还原度条件下最大限度地将金银富集到铅合金中。②第 2 个阶段:氧化吹炼,将贵铅合金中铅等通过氧化除去,得到中间合金和吹炼渣。③第 3 个阶段:脱除碲、铋,得到精炼渣和金银含量 97% 以上的多尔合金。冶炼各阶段均会产出烟灰,与脱铜阳极泥配料返回利用。当还原炉尘中硒富集到一定程度时开路回收硒。

1.2 原料成分

脱铜阳极泥及入炉混合料参考成分见表 1。入炉混合料主要由脱铜阳极泥和返回烟尘构成。可以看出,入炉料成分波动较大,需通过适当调整料比以降低成分波动。由于入炉料是不同批次和厂家的阳极泥、烟灰等配料,提取一个时期内的入炉料,对阳极泥进行矿相分析(表 2),可以看出含有大量的硫酸钡且含量波动较大,铅、镍主要以氧化物的形式存在,砷、铋主要以砷酸铋的形式存在。脱铜阳极泥中的 BaSO₄ 主要来自阳极脱模剂,后期可以通过脱模剂配方优化、清除阳极板表面、优化脱模工艺减少脱模剂的使用量等方法加以控制。

表 1 入炉料成分
Table 1 Compositions of charging material %

物料	Ni	Cu	Pb	Se	Te	Bi	Sb	As	Ag + Au
入炉料	0. 017 ~	0. 33 ~	24. 9 ~	4. 54 ~	0. 88 ~	8. 71 ~	2. 66 ~	3. 98 ~	—
	1. 72	1. 09	32. 7	12. 03	1. 06	13. 42	3. 89	5. 48	
脱铜阳极泥	0. 82	0. 82	38. 0	11. 0	0. 90	1. 20	2. 60	2. 06	9. 2 + 0. 26

2 炉渣特点及性能影响因素

2.1 炉渣特点

脱铜阳极泥中铅、碲含量高,其中铅含量不小于 20%,碲残留量为 0. 90% ~ 1. 40%,需多次造渣脱除铅和碲,导致熔炼周期长、能耗高;同时,熔炼过程稳定性差、熔渣黏度大、渣-金分离特性差,贵金属直收率低。因此,需要对渣型及造渣制度进行优化,以降低炉渣中稀贵金属的含量,提高贵金属直收率,缩短熔炼周期,增加冶炼效益。

阳极泥处理过程需要多次造渣,2#卡尔多炉冶炼过程分为 3 个阶段,产出不同的炉渣。第一阶段,

即还原熔炼阶段,除部分铅、硒、铋、铉和金银还原外,其余进入炉渣,因此炉渣的主要组成为 BaSO₄、SiO₂、PbO 及加入的助熔剂 Na₂O,渣量最大;第二阶段吹炼渣主要由脱除还原熔炼所得贵铅合金中的铅及其他杂质而得到,炉渣主要组成为 PbO、铋铉氧化物及加入的熔剂 SiO₂、Na₂O,渣量较少;第三阶段精炼渣则通过进一步去除中间合金中的碲铋等而得到,渣量更少。

因此,第一阶段的炉渣性能调控尤为关键,对后续阶段的造渣和性能调控也有一定影响。本文重点围绕第一阶段的炉渣性能调控进行研究,入炉料中各种金属氧化物及未分解的盐类物质均会对炉渣性

表 2 脱铜阳极泥矿物(组)相对含量

Table 2 Relative content of minerals (groups) of copper removal anode slime %

分类	矿物名称	相对含量
硫酸盐	硫酸钡(含 Ni、Ag)	16.46
	硫酸钡	1.99
	氧化铝	35.11
氧化物	氧化铝(含 Se、Ag)	6.25
	氧化铅(含 Sb、As、Ag)	1.46
	氧化镍	3.12
	铬尖晶石	0.29
氯化物	氯化银(含铅)	3.94
砷酸盐	砷酸铋(含 Sb)	24.14
铋酸盐	铋酸铋(含铋)	0.24
硅酸盐	硅酸铅(含 As、Ba、Cu、Fe、Sb)	0.92
氧化硅	氧化硅	5.27
银矿物	硒银矿	0.76
合计		99.99

注:括号中的元素无法与被检测金属分离,因此只给出总量分析结果。

能产生影响。

2.2 影响炉渣性能的因素

阳极泥中的 Ba 和 Si 分别以 BaSO₄ (部分分解为 BaO) 和 SiO₂ 的形式全部进入炉渣,且因其含量较高,对炉渣性能及冶炼过程产生明显影响,因此从炉渣性能调控角度出发需要对入厂阳极泥或入炉物料中 Ba、Si 含量作检测分析(企业一般不分析)。

阳极泥中的 PbO 部分被还原为金属铅,未还原部分会进入炉渣;由于 PbO 含量较高,渣率(渣量与入炉物料总量之比)主要取决于 PbO 的还原程度,同时也是炉渣性能调控的一个主要特性指标。

助熔剂 Na₂O 是调控炉渣性能的主要添加物,可以明显降低炉渣熔点,改善炉渣的流动性。一般采用 Na₂O/SiO₂ 比表征 Na₂O 对炉渣性能调控作用。

3 炉渣性能研究

3.1 炉渣取样及检测方案

3.1.1 炉渣取样

还原熔炼阶段炉料分 10 批加入,每批 2 t。第 1 批炉料加入后熔化还原约需 2 h,然后倒渣,加入

第 2 批料,再熔化还原约 2 h 后倒渣,如此循环,直到第 10 批料加入并熔化还原结束后,沉降、倒渣,进入吹炼阶段。

冶炼过程渣率控制在 45% ~ 60%,炉温 1 050 ~ 1 100 ℃,对第 1 阶段正常冶炼炉次进行了炉渣取样及过程跟踪,在还原熔炼阶段每次倒渣时取渣样(即每间隔 2 h 取样),按照顺序编号为 1[#]、2[#]、3[#]……,同时计时测定冶炼炉温(红外测温);收集辅助材料(河砂、还原剂、碳酸钠等)加入量、加入时间、炉尘、烟气等相关数据。

3.1.2 检测方法

1)炉渣试样成分利用 X 射线荧光光谱分析(XRF,赛默飞世尔 Thermo Fisher 3600)。

2)炉渣中 Au 元素含量很低,利用 ICP-OES (Aglient 5110)检测。

3)对炉渣试样利用 XRD(UltimaIV X-ray)进行物相检测。

4)炉渣熔化温度采用半球点测定方法,测定炉渣的半球点(熔化温度)和流动温度,采用东北大学研发 RDS-05 全自动炉渣熔点熔速测定仪和重庆科技学院研制 MTLQ-RD-1600 型全自动炉渣高温熔点熔速测定仪。

5)炉渣黏度采用旋转柱体法,采用东北大学开发的 RTW-10 型熔体性能综合分析仪。

3.2 过程炉渣组成变化

3.2.1 炉渣化学组成

按照还原熔炼过程,每次倒渣时取样,对 10 批渣样进行成分分析,结果见图 2。通过分析图 2 数据,可对熔炼造渣过程作出以下判断。

1)在熔炼过程中,炉渣成分波动较大,尤其是 PbO、Na₂O、BaSO₄、Bi₂O₃ 的含量,具体范围:PbO 为 14.49% ~ 40.42%,Na₂O 为 8.47% ~ 39.17%,BaSO₄ 为 4.96% ~ 52.05%,Bi₂O₃ 为 1.2% ~ 11.37%。由于料比未调整,炉渣试样成分的变化反映出炉渣熔化不好,成分不均匀,取出的炉渣样偏离卡尔多炉炉渣的平均成分。炉渣中 Pb、Bi 含量与 Na、Ba 含量呈现出明显的对应关系,Pb、Bi 含量高时,Na、Ba 含量低。若以渣中 Pb 含量作为渣率控制的主要参考,这种成分波动表明冶炼过程中不同批次炉料冶炼渣率的控制是不稳定的,或者表明卡尔多转炉内的炉渣熔化不充分或搅拌不充分。

2)炉渣成分大幅波动必然导致炉渣性能的剧

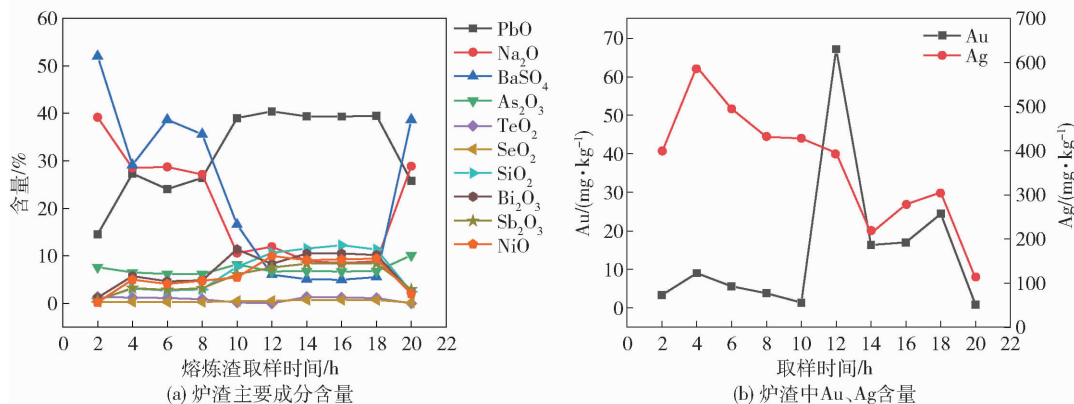


图2 冶炼过程炉渣化学组成

Fig. 2 Chemical compositions of slag during smelting process

烈波动,直接影响金、银的回收率。渣样中 Au 含量为 1.35 ~ 67.00 mg/kg, Ag 含量为 110.35 ~ 590.33 mg/kg,波动较大。其中,Ag、Au 含量与 Pb 含量有明显的对应关系,随着炉渣中铅含量的增高,渣率增大,渣中 Au 含量增大,而 Ag 含量有所降低。而多数批次的炉渣 Ag 含量可降低到 500.00 mg/kg 以下。冶炼过程中,Ag、Au 分别以 Ag₂Se 和 Au 的形态存在,以机械夹带方式进入渣中。

3) 渣中 Ba 含量较高,表明阳极泥中的钡含量高。阳极泥成分检测时,应进行 Ba 含量检测;同时调控炉渣时,需关注渣中 Ba 含量及其存在形态。

3.2.2 渣中主要物相 XRD 检测分析

部分渣样(按顺序间隔提取)的 XRD 结果如图 3 所示。

可以看出,熔炼渣中 Ba 元素存在形式为 BaSO₄,其他元素主要以氧化物形式存在,此外,还有 Na₂Si₃O₇等复杂氧化物存在。部分渣中同时存在 BaSO₄ 和少量 PbSO₄,主要由阳极泥带入,进一步表明冶炼过程中的物料未完全转化为氧化物,或认为炉渣反应不充分。

3.3 炉渣性能与冶炼温度的匹配分析

3.3.1 熔化温度与炉温的匹配

对所取炉渣试样进行熔化温度(半球点温度)和流动温度(试样高度降低到原始样高度的 1/4 时对应的温度)测定,各炉渣样品的主要组分含量及所对应的熔化温度和流动温度如图 4 所示。

由图 4 可以看出,炉渣的熔化温度和流动温度与冶炼过程的炉渣组成呈明显的对应关系,随着炉渣中 Pb、Bi、Si 含量增加和 Ba、Na 含量降低,熔

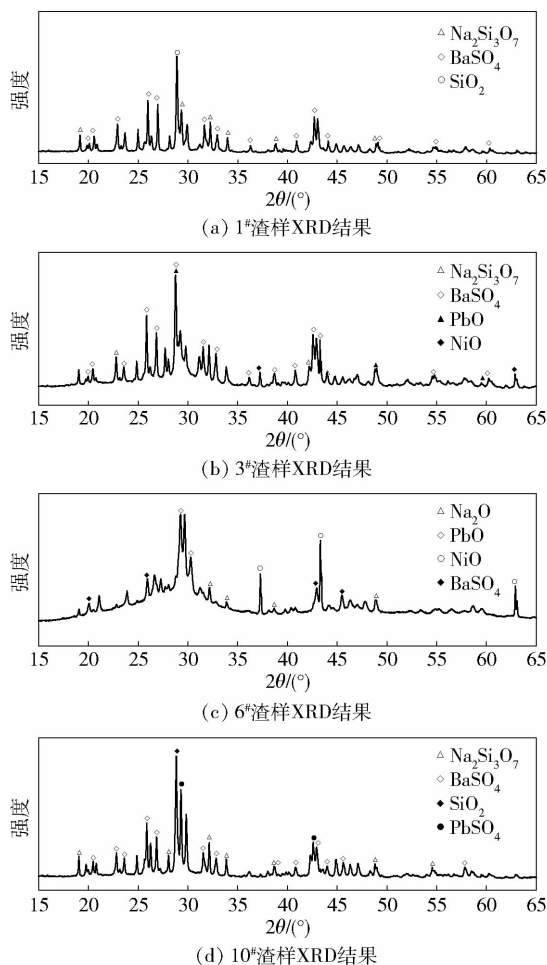


图3 冶炼过程部分炉渣 XRD 衍射结果

Fig. 3 XRD diffraction results of some slag in smelting process

化温度和流动温度升高。渣中的 Ba 主要以 BaSO₄ 的形式存在^[1,12],一般认为其会使炉渣熔化温度升

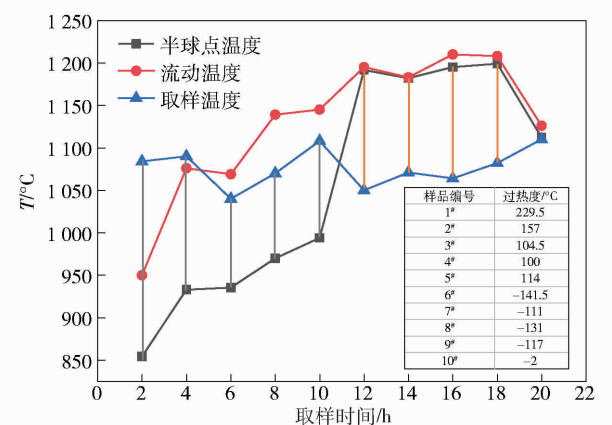
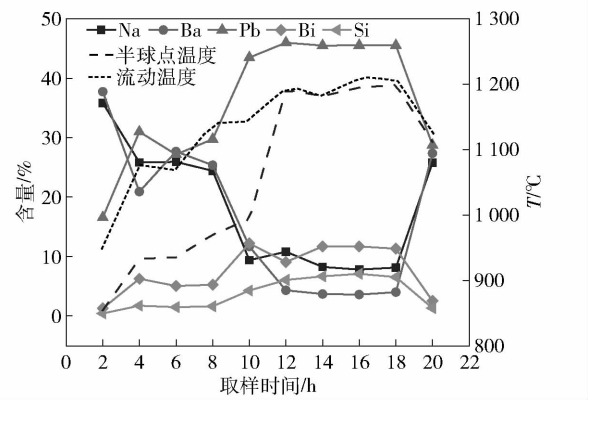


图 4 各炉渣样品主要元素含量及熔化温度、流动温度

Fig.4 Contents of main elements in slag and changes in melting temperature and flow temperature

图 5 还原熔炼渣取样温度与熔化特性比对

Fig.5 Comparison of sampling temperature and melting characteristics of reduction smelting slag

表 3 1 100 ℃ 时 1[#] ~ 10[#] 熔炼渣黏度

Table 3 Viscosity of 1[#] ~ 10[#] smelting slag at 1 100 ℃ Pa·s

渣样编号	黏度	渣样编号	黏度
1 [#]	0.527	6 [#]	3.471
2 [#]	0.765	7 [#]	2.476
3 [#]	1.080	8 [#]	2.621
4 [#]	1.264	9 [#]	1.902
5 [#]	1.646	10 [#]	1.434

高,而 Na 以 Na_2O 的形式存在,可明显降低炉渣熔化温度, Na_2O 是冶炼主要的助熔剂。在熔炼的前半段,渣中 Ba、Na 含量高而 Pb、Bi、Si 含量较低,熔化温度与流动温度相差较多,炉渣熔速较慢,完全熔化需要更久的熔炼时间;熔炼的后半段 Pb、Bi、Si 含量高而 Ba、Na 含量低,此时渣熔化温度与流动温度接近,炉渣熔速快,高熔化温度也会直接影响到其流动性。

进一步将冶炼过程炉温(取样温度)与试验测得的熔化温度、流动温度进行比对,如图 5 所示。可以看出,前半段(1[#] ~ 5[#]渣)炉渣温度高于实测炉渣熔化温度,即在 1[#] ~ 5[#]渣取样过程中,炉渣处于熔化状态;冶炼后半段 6[#] ~ 9[#]炉渣实际炉温低于实测熔化温度,即在取渣过程中,炉渣并未完全熔化,高黏度渣易影响金银等贵金属的沉降分离,导致机械夹带量增大。在还原冶炼后期对炉渣成分进行了调整,使得熔化温度降低,与炉温基本匹配。炉渣的 Au 含量分析结果证明了这一点。

3.3.2 炉渣黏度的变化

对 1 100 ℃ 时所取渣样的黏度进行测定,见表 3。由表中数据可得出:1[#] ~ 5[#]渣的黏度较低,表明熔化温度低于 1 100 ℃,炉渣处于熔化状态;6[#] ~ 10[#]渣的黏度较高,表明熔点高于 1 100 ℃,炉渣未完全熔化。整体来看,高铅钠渣的熔化温度低,黏度相应较低;高熔化温度的炉渣,尤其是熔化温度高于炉内实际温度的炉渣,黏度相应偏高。

4 炉渣渣型改进及调控

由于炉渣在相同工艺条件下的成分波动较大,无法得到稳定的炉渣组成供参考。本文基于原料组成(阳极泥化学组成)和工艺过程控制要求(渣率 50%),采用 FactSage 热力学软件在冶炼温度 1100 ℃ 条件下测算,将得到现行工艺的熔炼渣成分称为基准渣(简称 JZ-1 ~ JZ-8),对渣型进行调整得出的渣称为基准渣调渣(简称 JZT-1 ~ JZT-8)。

在此基础上,采用 Factsage 软件绘制了 BaSO_4 5% ~ 50% 范围内基准炉渣的 Na_2O - SiO_2 - PbO - BaO 四元相图(无法构建盐类和氧化物混合体系相图)。根据相图,可在控制 PbO 含量不变、 Na_2O 与 SiO_2 总量不变、渣率为 50% 的前提下,通过升高或降低钠硅比,将渣组分点调整到低熔点区域,来满足降低渣熔化温度的调渣需求,并结合试验结果调整钠硅比,实现最终降低渣熔点的目的。结合相图与实际熔化温度测定结果发现,在总熔

剂量 ($\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$) 不增加的情况下,提高 Na_2O 含量、降低 SiO_2 含量可有效降低渣熔化温度。具体

调控方向(见图中箭头方向)如图 6 所示(只展示部分相图)。

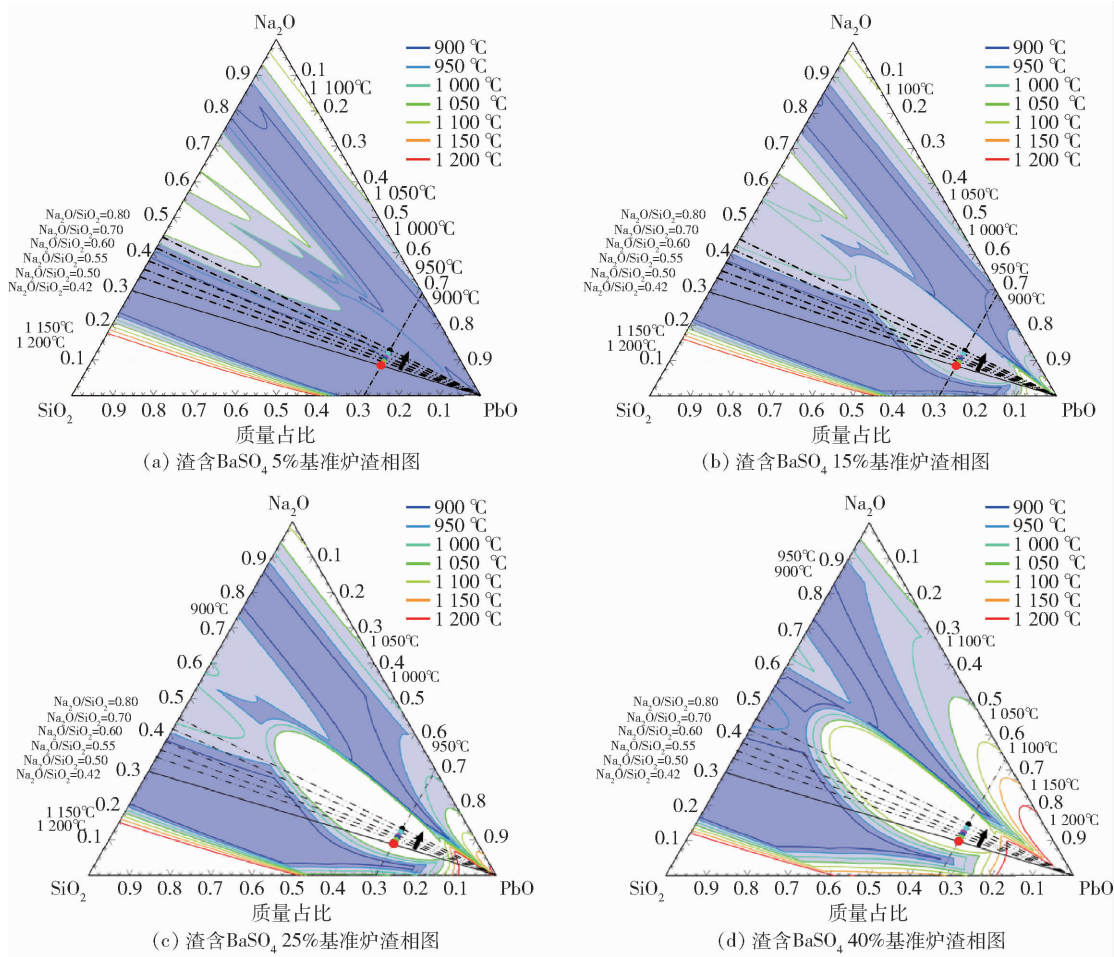


图 6 不同 BaSO_4 含量基准炉渣相图

Fig. 6 Phase diagram of benchmark slag with different BaSO_4 content

在熔点进行综合测定的基础上,得到了不同 BaSO_4 含量条件下优化的炉渣组成,即在不增加熔剂总加入量的情况下,增钠减硅,随着炉渣(即入炉料)中 BaSO_4 含量的增大,适当提高 Na_2O (即提高 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比)的优化方案。优化后的炉渣半球点温度(熔化温度)可降低到 1000 °C 以下,比基准渣降低 200 ~ 300 °C,可以更好满足冶炼要求。后续对比试验表明,渣中 Au、Ag 含量与原渣对比明显降低。

5 还原熔炼过程物料平衡与热平衡分析

为探究在现行工艺条件下入炉物料各元素组分及热量的走向,并从理论计算的角度推测出炉渣的组成,本文针对卡尔多炉熔炼阶段进行了物料平衡

与热平衡计算,入炉阳极泥成分选取其平均值。由于入炉物料中未检测 BaSO_4 ,由炉渣成分中 BaSO_4 含量及渣率为 50% 进行反推得出 BaSO_4 含量。入炉各种物料量和金属炉渣量以实际计量数为依据。由于实际生产中烟灰、烟气成分、贵铅产出占比及成分等数据缺乏,因此该平衡计算主要以 Factsage 热力学平衡测算结果为主要依据。

冶炼主要热源为天然气燃烧;吸收的热量主要用于入炉物料的分解、还原反应以及造渣反应;热损失由热量总收入减去各项热支出得到。

物料平衡计算可得,熔炼渣产率占入炉物料 59.20%,与生产过程还原熔炼平均渣率控制在 45% ~ 65% 的目标吻合。烟灰产量为 6.23%,烟气产量为 15.31%。熔炼渣中主要是 PbO 、 As_2O_3 、

表 4 基准渣调查优选钠硅比及熔化温度测定结果

Table 4 The preferred sodium-silicon ratio and melting point measurement result of the benchmark slag for adjusting the slag						
编号	BaSO ₄ 含量	基准渣熔化特性		钠硅比	基准渣调查后的熔化特性	
		半球点温度	流动温度		半球点温度	流动温度
JZT-1	5%	1 159	1 175	Na ₂ O/SiO ₂ = 0. 50	955	988
JZT-2	10%	1 165	1 179	Na ₂ O/SiO ₂ = 0. 55	957	1 040
JZT-3	15%	1 171	1 183	Na ₂ O/SiO ₂ = 0. 55	961	1 091
JZT-4	20%	1 178	1 188	Na ₂ O/SiO ₂ = 0. 60	950	1 037
JZT-5	25%	1 211	1 233	Na ₂ O/SiO ₂ = 0. 60	955	1 042
JZT-6	30%	1 244	1 279	Na ₂ O/SiO ₂ = 0. 60	958	1 068
JZT-7	40%	1 262	1 281	Na ₂ O/SiO ₂ = 0. 70	955	1 062
JZT-8	50%	1 275	1 339	Na ₂ O/SiO ₂ = 0. 80	948	1 031

SiO₂、Na₂O 形成的复杂氧化物及部分量硫酸盐,各物质占比为 PbO 52.2%、As₂O₃ 13.52%、SiO₂ 12.09%、Na₂O 5.00%、BaSO₄ 16.88%,熔炼渣中硫酸盐主要为 BaSO₄。烟气产物中主要为 SO₂ 与 CO₂,分别占烟气产量的 63% 与 37%。烟灰产物主要成分为 SeO₂、Sb₂O₃、TeO₂、PbO,分别占烟灰产量的 37%、60%、2%、1%。渣率以及渣中铅含量可通过调整焦炭添加量来实现。

从热平衡结果看,主要热量支出项为反应吸热、炉渣带走热、烟气带走热以及热损失,占比分别为 22.20%、28.46%、12.91%、27.03%,热损失相对较高,热量利用效率偏低。基于此,应提高冶炼效率可有效降低热损,减少能源消耗,同时,应加强熔池搅拌、防止炉料堆积,确保反应完全及快速熔化。

根据熔点测定结果,在调整熔剂配比前炉渣熔化温度在 1 150℃ 以上,可知在熔炼温度下炉渣不能很好地融化。而调整后炉渣熔化温度可降低至 1 000℃ 以下,在此熔炼温度下由于有较好的过热度使炉渣能较好熔化。调整前、后在冶炼温度下热平衡数值变化不大,因此对熔剂添加量进行调整不会导致更多的热量需要。对熔剂添加量调整不仅可以改善炉渣流动性,降低渣含贵金属量,也可在能源消耗方面减少天然气消耗,从而提高企业生产效益。

6 结论

本文基于某冶炼企业卡尔多炉处理铜阳极泥工艺实践及全流程炉渣成分、温度、黏度等的数

据分析,采用 FactSage 热力学软件绘制了 BaSO₄ 5% ~ 50% 范围内的基准炉渣 Na₂O-SiO₂-PbO-BaO 四元相图,并通过实验测取了炉渣的熔化温度,可为企业调整熔炼渣的钠硅比提供依据,实现降低炉渣熔点、提升金属回收率的目的。

1) 脱铜阳极泥中含有 BaSO₄,BaSO₄ 熔点 1 580℃,高于正常的熔渣温度,易增加炉渣黏度,使炉渣中夹带金属并增加冶炼能耗,不利于生产指标的提高。

2) 针对不同的炉渣 BaSO₄ 含量,选用不同的钠硅比,通过增钠减硅,可在不增加渣量的情况下,将炉渣的熔化温度控制在较低水平(1 000℃ 以内)。

3) 增钠减硅对过程的热平衡影响不大。热支出中反应吸热、炉渣带走热、烟气带走热以及热损失分别为 22.20%、28.46%、12.91%、27.03%。热损失占比较高,可通过提高冶炼效率减少热损,加快熔化。

4) 在管理方面,由于入炉物料主体金属元素成分波动较大,需要对炉料的 BaSO₄ 含量进行检测,加强配料控制;另外,还应加强还原熔炼阶段工艺操作的稳定性,确保炉温和炉渣性能的良好匹配。

[参考文献]

[1] 衷水平,王俊娥,张焕然,等.铜阳极泥卡尔多炉法提取工艺[M].北京:冶金工业出版社,2019.
ZHONG Shuiping, WANG June, ZHANG Huanran, et al. Extraction technology of copper anode slime by Kaldo furnace method [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.

[2] 郑伟忠,赖寿华,张永锋,等.卡尔多炉处理铜阳极泥生产工艺优化实践[J].有色金属(冶炼部分),2017(11):18-20.
ZHENG Weizhong, LAI Shouhua, ZHANG Yongfeng, et al.

- Process optimization and practice to treat copper anode slime by Kaldor furnace [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2017(11): 18–20.
- [3] 简锡明, 谢永金. 卡尔多炉处理铜阳极泥工艺评述[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2014(10): 20–23, 35.
- JIAN Ximing, XIE Yongjin. Review of treatment of copper anode slime with Kaldor furnace [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2014(10): 20–23, 35.
- [4] 陈占飞. 卡尔多炉处理铜阳极泥生产多尔合金配料工艺优化实践[J]. *中国金属通报*, 2020, 1016(3): 97, 9.
- CHEN Zhanfei. Process optimization and practice to treat copper anode slime by Kaldor furnace [J]. *China Metal Bulletin*, 2020, 1016(3): 97, 9.
- [5] 林家永, 郑伟忠, 张永锋, 等. 硫酸钡含量对卡尔多炉处理铜阳极泥的影响[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2017(11): 29–31.
- LIN Jiayong, ZHENG Weizhong, ZHANG Yongfeng, et al. Effect of barium sulfate content on treatment of copper anode slime by Kaldor furnace [J]. *Nonferrous metals (Extractive Metallurgy)*, 2017(11): 29–31.
- [6] Jhumki Hait, Rodrigo Jana, S K Sanyal. Processing of copper electrorefining anode slime: a review[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2013, 118(4): 240–252.
- [7] 侯慧芬. 从铜阳极泥中综合回收重有色金属和稀、贵金属[J]. *上海有色金属*, 2000, 21(2): 88–93.
- HOU Huifen. Comprehensive recovery of heavy nonferrous metals, rare and precious metals from copper anode slime[J]. *Shanghai Nonferrous Metals*, 2000, 21(2): 88–93.
- [8] 郑雅杰, 汪蓓, 史建远, 等. 铜阳极泥预处理富集金银的研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2010, 41(3): 865–870.
- ZHENG Yajie, WANG Pei, SHI Jianyuan, et al. Pretreatment of copper anode slime for concentrating gold and silver [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2010, 41(3): 865–870.
- [9] 刘勇. 杂铜阳极泥综合回收有价金属新工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008: 8–9.
- LIU Yong. Study on a new process for comprehensive recovery of valuable metals from copper anode slime [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008: 8–9.
- [10] LIU G Q, WU Y F, TANG A J, et al. Recovery of scattered and precious metals from copper anode slime by hydrometallurgy: a review [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 197(8): 105.
- [11] Evelyn Melo Aguilera, María Cecilia Hernández Vera, Joan Vinals, et al. Characterization of raw and decopperized anode slimes from a Chilean refinery [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 47(2): 1315–1324.
- [12] Ailiang CHEN, Zhiwei PENG, Jianniang Wang, et al. Recovery of silver and gold from copper anode slimes [J]. *JOM*, 2014, 67(2): 493–502.
- [13] 宁瑞, 李伟, 刘志中. 铜阳极泥处理工艺对比及建议[J]. *金属材料与冶金工程*, 2018, 46(6): 44–49.
- NING Rui, LI Wei, LIU Zhizhong. Copper anode slime treatment process comparison and suggestions [J]. *Metal Materials and Metallurgical Engineering*, 2018, 46(6): 44–49.
- [14] 孙安平. 电炉熔炼杂铜阳极泥浸出渣炉渣物性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015: 10–11.
- SUN Anping. Study on physical properties of leaching slag from anode slime of miscellaneous copper smelting in electric furnace [D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2015: 10–11.
- [15] M A Fernández, M Segarra, F Espiell. Selective leaching of arsenic and antimony contained in the anode slimes from copper refining[J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 41(2–3): 255–267.
- [16] 张博亚, 王吉坤. 用选冶联合流程处理铜阳极泥的生产实践[J]. *中国有色冶金*, 2007, 35(3): 59–62.
- ZHANG Boya, WANG Jikun. Production practice of copper anode slime treatment by dressing-metallurgy combination method [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2007, 35(3): 59–62.
- [17] 孟智广. 从铜阳极泥中提取金银的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013: 9–10.
- MENG Zhiguang. Study on extraction of gold and silver from copper anode slime [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013: 9–10.
- [18] 孔祥峰, 邓聚海. 铜阳极泥处理研究现状[J]. *世界有色金属*, 2019(19): 169–171.
- KONG Xiangfeng, DENG Juhai. Research status of copper anode sludge treatment [J]. *World Nonferrous Metals*, 2019(19): 169–171.

Regulation on slag performance of Kaldor furnace for copper anode slime smelting

ZONG Hongxing¹, ZHAO Junxue², HU Ailin², WU Hongxing¹, CUI Yaru², ZHENG Jiahua¹, ZHANG Xiaotian²

(1. Jinchuan Nickel and Cobalt Research & Design Institute Co. Ltd., Jinchang 737100, China;

2. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: In Kaldor furnace process for copper anode slime pyro-treatment, the slag performance will be affected by BaSO₄ from demoulding agent, and the anode slime composition changes upon batches. So the slag composition

and operating parameters in smelting process should be adjusted accordingly to reach better results. Up to now, there is fewer research results on the properties of BaSO₄ containing slag. Based on relevant parameters from copper anode slime pyro-treatment practice, the slagphase diagrams of Na₂O–SiO₂–PbO–BaO system were calculated with FactSage and BaSO₄content in 5% ~ 50% in this paper. The slag melting point irrelevant composition was measured . The feasible Na₂O/SiO₂in correspondant with BaSO₄content was obtained. The slag melting points can be controlled under 1 000 ℃ without increase the slag amount. The slag fluidity and the recovery of metal can be improved as a result. To promote the smelting process ,it is proposed to improve smelting efficiency and reduce heat loss, to strengthen the batching controland the examination of Ba and Si in anode slimeto reduce BaSO₄ content in the slime, keep the stability of the process operation in the reduction smelting stage to ensure better match of furnace temperature and slag performance.

Key words: copper anode slime; Kaldor furnace treatment; slag performance; regulation of slag; ratio control of materials; BaSO₄; Na₂O/SiO₂

西部矿业西豫多金属资源综合循环利用及环保升级改造项目开工

4 月 8 日,西部矿业集团有限公司西豫多金属资源综合循环利用及环保升级改造项目全面开工,标志着西部矿业在推动更高水平绿色低碳循环发展中迈出了新的坚实步伐,将对西部矿业促进产业结构优化升级,实现跨越式发展起到重要的推动作用。

西豫多金属资源综合循环利用及环保升级改造项目是青海省“十四五”规划重点项目,是西部矿业坚定不移地走绿色低碳循环发展道路、推进产业绿色转型升级的重要工程,也是公司形成铜锌铅一体化冶炼系统,推动区域双循环经济体系建设,实现资源“吃干榨净”的关键工程。

西豫多金属资源综合循环利用及环保升级改造项目围绕西部矿业“环保水平要高、自动化水平要高、劳动生产率要高、资源利用水平要高”要求,以全面的数字化和智能化为基础,对现有西豫生产组织模式进行本质变革,形成从设备、动力、生产、质计、安全 5 个维度,进行跨单元的横向管控,实现专业化管理从而提升全方位协同能力,对火冶、制酸、电解 3 个主工艺流程进行纵向集成,打破相互间的物料、数据、人员壁垒的“五横三纵”总体框架,最终通过工业互联网平台,实现对综合数据的定义、采集、处理、存储、分析和对外服务;实现对人员、设备、物料与介质等资产的数字化和生产过程的数字化;实现工厂全域全流程集中智慧管控。在大幅改善生产现场工作环境、降低劳动强度的同时也能提高生产效率,降低生产成本。

该项目计划投资 20.99 亿元,采用国际领先工艺,以金精矿、银精矿、低品位多金属矿及该公司铜冶炼、锌冶炼产出的尾渣为主要原料,通过搭配铅精矿,以铅为载体,将有价多种贵金属进行综合回收,形成年产电铅 20 万吨、金锭 6 吨、银锭 430 吨、硫酸 25 万吨生产能力,同时,回收铜、锌、镓、铋、硒、钼等有色金属。该项目建成后,预计实现年产值可达百亿元,工艺技术达到国际先进水平,能效水平优于国内一流水平,将有效地推动区域双循环经济体系建设,保证区域资源最大限度综合利用,实现绿色循环低碳发展,为格尔木、海西州,乃至全省经济社会发展提供强劲的西矿力量,为建设“六个现代化新青海”做出国企贡献。

(资料来源:中国有色金属报)