

转炉渣含铜影响因素分析及生产措施

余彬,张鑫,赵立恒,张建波,李江平,王恩志,任军祥

(楚雄滇中有色金属有限责任公司,云南 楚雄 675000)

[摘要] 楚雄滇中有色金属有限责任公司产出的转炉渣含铜持续偏高,对后续铜渣浮选的生产操作和工艺指标控制均有不同程度的影响。针对此问题,公司从转炉渣化学成分、物相,铜金属在转炉渣中损失形式,转炉渣含铜数据进行了研究,并从入炉铜钼品位,冷料加入量、加入时机和粒度大小,石英熔剂加入量,造渣、放渣操作等方面进行了深入分析,提出了降低渣含铜的控制措施。主要措施包括:转炉吹炼富氧浓度控制在23%~25%;入炉冷料粒度控制在300 mm以下,并严格执行冷料加入制度;转炉渣含二氧化硅控制在19%~24%;规范造渣终点判定和放渣操作等。通过采取以上整改措施,转炉渣含铜从6%降低到3%,获得较好转炉渣含铜技术指标,并能持续稳定控制,提高了金属铜回收率。

[关键词] 铜冶炼;转炉渣;渣中含铜量;铜钼品位;富氧吹炼;冷料平衡;渣中硅含量

[中图分类号] TF811; TF803.11 [文献标志码] B [文章编号] 1672-6103(2021)01-0009-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/xf.2021.01.002

PS转炉(以下简称“转炉”)吹炼是铜火法冶炼过程比较重要的一道工序,整个过程是周期性的,分为造渣期和造铜期。造渣期主要任务是除去铜钼中的Fe和其他杂质元素,造铜期则是除去铜钼中的S。造渣期是转炉吹炼的核心过程,直接影响转炉粗铜的品质。

受原料品质波动、操作水平、工艺控制影响,楚雄滇中有色金属有限责任公司(以下简称“公司”)产出的转炉渣含铜持续偏高,对后续铜渣浮选的生产操作和工艺指标控制均有不同程度的影响。而且铜渣含铜高,将直接造成铜回收率降低,经济效益损失^[1]。本文主要从转炉生产操作、工艺控制、渣型控制等方面进行现状分析,探索降低和稳定转炉渣

含铜的措施,从而达到降低转炉渣含铜、提高金属回收率的目的,为企业创造更多的经济效益。

1 转炉渣化学成分及铜金属损失形式

1.1 转炉渣化学成分

如表1所示,转炉渣中主要的成分为Fe、SiO₂、Cu、Al₂O₃、Zn、S、CaO、MgO、Fe₃O₄,总铁含量和二氧化硅含量都比较高,渣中铜含量达到了5.49%,表明渣中的夹杂铜较多,未达到弃渣的标准(弃渣含铜<0.5%)。铜渣中铝的氧化物含量是2.57%,而其他成分(硫、氧化钙、氧化镁)在转炉渣中的含量均不足1%。铜渣中的磁性铁含量为34.1%,铜渣中存在的磁性物质主要为Fe₃O₄。

表1 转炉渣化学分析

| 组分 | Cu | S | Fe (Total) | Zn | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | MgO | Fe ₃ O ₄ |
|----|------|------|------------|------|--------------------------------|------------------|------|------|--------------------------------|
| 含量 | 5.49 | 0.53 | 48.91 | 3.88 | 2.57 | 21.34 | 0.86 | 0.61 | 34.1 |

1.2 转炉渣物相

转炉吹炼以造铜为目的,炉内氧势在造铜期显

著增加,转炉渣中析出大量Fe₃O₄,致使渣黏度升高,渣-铜分离条件恶化。表1中显示渣中铜(Cu)、硫(S)含量分别为5.49%,0.53%,Cu/S为10.36,而铜钼中铜主要以Cu₂S形式存在,其Cu/S为3.96,由此可知,转炉渣中铜不以铜钼为主要存在形式。

[作者简介] 余彬(1986—),男,云南保山人,工程师,主要从事铜冶炼生产工艺技术。

[收稿日期] 2020-07-26

如图1所示,铁橄榄石与 Fe_3O_4 为转炉渣的主要物相,而金属铜的衍射峰则较弱,这主要是因为检测过程中受铜靶的干扰,此外,转炉渣中由 CaO 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 组成的玻璃相同样无法检测到。

1.3 渣中铜的存在形式

图2显示转炉渣的微观形貌,结合能谱分析,渣中亮白色和灰色物相分别为金属铜和 Fe_3O_4 相。由于该转炉渣快速冷却, Fe_3O_4 颗粒结晶度较差,在渣中呈不规则分布。金属铜颗粒尺寸细小,铜嵌在 Fe_3O_4 中,其平均粒径约为 $11.54\ \mu\text{m}$ 。由此可知,转

炉渣中铜主要以金属铜形式存在。

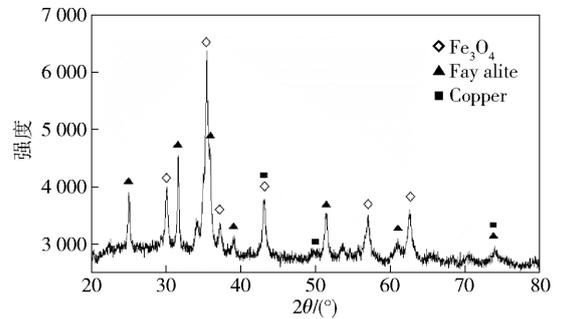


图1 转炉渣 XRD 图谱

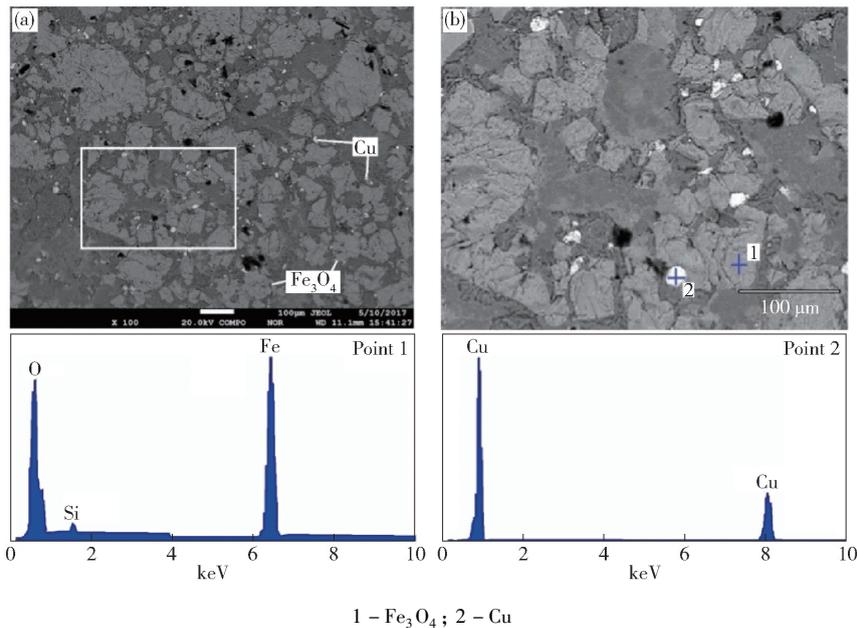


图2 转炉渣的微观形貌及能谱分析

2 转炉渣含铜现状

转炉渣含铜是衡量转炉生产能力高低的一项重要技术指标。一般国内铜冶炼行业转炉渣含铜控制在 $5\% \sim 6\%$ 之间,指标较好的企业转炉渣含铜能达

到 4% 以下。公司经过多年的探索和实践,转炉渣含铜指标取得一定的突破,但是与国内铜冶炼企业先进指标还存在较大的差距。表2为2019年1月~10月转炉渣含铜数据,平均渣含铜量为 6% ,9月份渣含铜最低为 5.06% ,10月份渣含铜最高为 6.75% 。

表2 2019年1月~10月转炉渣含铜数据统计

| 月份 | 1月 | 2月 | 3月 | 4月 | 5月 | 6月 | 7月 | 8月 | 9月 | 10月 | 平均 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 转炉渣含铜 | 5.45 | 5.42 | 5.94 | 5.49 | 6.53 | 6.58 | 6.23 | 6.56 | 5.06 | 6.75 | 6.00 |

3 影响转炉渣含铜的因素

3.1 入炉铜钼品位的影响

铜钼的主要成分由 Cu_2S 和 FeS 组成,两者占 $90\% \sim 95\%$ [2]。

低品位铜钼在转炉吹炼过程中,一周期主要靠 FeS 反应释放大量的热量,维持转炉吹炼过程所需要的热量。一周期产生的热量,不仅能够维持铜钼熔融状态的吹炼,而且还有很大的余热供外加冷料的熔化和二周期正常吹炼所需要的热量。

转炉入炉铜钼品位升高,铜钼中Fe和S元素含量越低,化学反应放热越少(表3)。高品位铜钼吹炼所释放的热量仅能维持反应的进行,如果炉温过低会导致炉内熔体温度低,使得熔体和渣黏度升高,进而转炉渣含铜量升高。高品位铜钼吹炼过程中,由于受炉型和生产条件的制约,如果转炉渣在前期没有及时排出,在造铜终点后排出时,还可能由于过吹而导致炉喷情况发生^[3]。

铜钼冶炼的主要造渣反应见式(1)~(3)。

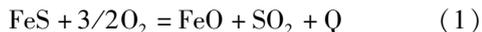


表3 不同铜钼品位Fe和S含量 %

| 铜钼品位 | 铜钼中Fe含量/% | 铜钼中S含量/% |
|-------|-----------|-----------|
| 50~52 | 22.5~20.2 | |
| 53~55 | 19.9~18.7 | |
| 56~58 | 17.8~16.5 | |
| 59~61 | 15.5~13.8 | 21.9~19.2 |
| 62~64 | 13.2~12 | |
| 65~67 | 11.7~7.6 | |

3.2 冷料的影响

为了充分利用转炉吹炼低品位铜钼剩余热量,在一周期适当加入铜钼包壳、转炉渣包壳、粗铜包壳、床下物、转炉粗尘、艾萨溜槽渣、阳极炉渣、分拣白铜钼、外排铜钼、冷杂铜等物料,尽量实现冷料产消平衡。

若冷料加入过量,热量供应不足,冷料不能充分熔化,会使得炉内反应温度较低,导致一周期造渣反应不能正常进行,转炉渣发黏,渣含铜升高。如果继续吹炼,炉内温度会越来越低,最后炉况恶化发生喷炉事故。

如果冷料加入过少,炉内高温熔体余热没有全部利用,热量损失,造成浪费,而且高温会对转炉寿命有一定的影响,所以必须严格控制冷料加入量,不能多加也不能少加。

冷料的加入时机和粒度大小对渣含铜也有影响。如果在转炉炉内温度较低时便强制加入冷料,会使炉内温度迅速下降,导致渣型恶化;如果将大粒度冷料加入到炉内,由于其熔化速度较慢,在筛炉放渣时炉内还有块状冷料,会使铜粘结在没有熔化的块状冷料上以机械夹杂的方式进入炉渣内,导致转

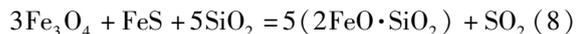
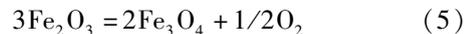
炉渣含铜升高。

3.3 石英熔剂的影响

渣中 Fe_3O_4 含量会影响铜含量,降低 Fe_3O_4 含量能降低渣系黏度,增强钼滴在渣中的沉降条件,从而降低铜含量^[4]。在转炉吹炼一周期FeS与鼓入炉内的氧气反应,生成的FeO随炉内熔体的搅动被带到熔体表面,与漂浮在熔体表面的 SiO_2 反应形成转炉渣。

如果 SiO_2 加入量不足,FeO不能与 SiO_2 充分反应,会使造渣反应进行比较慢,未能及时与 SiO_2 反应的FeO会留在熔体中,继续被鼓入炉内的氧气氧化生成 Fe_3O_4 。由于 Fe_3O_4 不能全部被还原,一部分 Fe_3O_4 会存在于转炉渣中,随着渣中 Fe_3O_4 含量升高,渣的黏度和密度也随之增大,使得铜在渣中溶解度升高,分离难度增大,转炉渣含铜明显升高。同时, Fe_3O_4 还容易堵塞转炉风口,增加风口操作和清理难度,供风效率下降^[5]。但是,利用 Fe_3O_4 熔点高难熔的特点,在转炉耐火材料上形成“挂渣”保护层,可以提高耐火材料的使用寿命。具体反应见式(4)~(8)。

在转炉造渣过程中,如果加入过量石英熔剂,在转炉熔体表面大量堆积得不到过热,会使炉内温度快速下降,反应不完全的石英熔剂夹杂和游离的二氧化硅浮于熔体表面,不能达到造渣效果。如果转炉渣中 SiO_2 含量过高,也会使炉渣黏度增大,流动性变差,致使渣含铜升高。另外,转炉渣中含硅较高,会加快碱性炉砖的侵蚀,缩短炉砖使用寿命。



3.4 造渣、放渣操作的影响

若转炉造渣终点判断不准,放渣过早或过迟都会造成渣型恶化,使得渣的流动性差,渣、铜分离不清,渣中含铜量增加。转炉吹炼一周期到达造渣终点时,由于铜与渣密度不同,相互溶解度非常小,在停止供风吹炼后分为上下两层,上层炉渣通过摇炉倒入渣包内。如果铜与渣静置澄清时间不够,没有充分分离便摇炉进行放渣作业,会导致转炉渣含铜升高。另外,当炉口出现“拉槽”没有及时进行修补,放渣时铜从下炉口“拉槽”位置流进炉渣内,也会使转炉渣中含铜增加。

4 控制转炉渣含铜的措施

4.1 提高转炉吹炼富氧浓度

不同富氧浓度下的铜铕品位和转炉渣含铜如表4所示。转炉富氧吹炼过程中,氧浓度控制十分关键,氧浓度过低达不到预期的目的;氧浓度过高,造成单位时间转炉反应热提高过快,影响炉衬寿命,同时,氧气浓度过高,容易造成炉内铜过吹,泡沫渣形成过多^[6]。经过多年的生产实践,转炉吹炼富氧浓度控制在21%~23%之间能够满足低品位铜铕吹炼工艺要求。为了提高转炉吹炼对原料的适应性,满足高品位铜铕吹炼的热量需求,当铜铕品位高于58%时,富氧浓度宜控制在23%~25%之间。根据物料情况、反应温度以及工艺要求,合理调整转炉吹炼所需富氧浓度,可加快硫化物的反应速度,提高供风效率,降低烟气流,减少烟气带走的热损失,提高炉内熔体温度。而且高温状态下,转炉渣流动性好,铜、渣彻底分离,渣含铜指标控制较好。

表4 不同富氧浓度的铜铕品位和转炉渣含铜 %

| 富氧浓度 | 19.6 | 20.3 | 21.6 | 22.8 | 23.4 | 24.8 | 26.7 | 27.6 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 铜铕品位 | 55.3 | 55.6 | 56.7 | 57.6 | 58.4 | 59.6 | 60.2 | 61.3 |
| 转炉渣含铜 | 7.6 | 7.8 | 6.2 | 5.4 | 4.6 | 4.5 | 4.8 | 4.7 |

4.2 控制入炉冷料

在转炉吹炼过程中,如果冷料加入随意性大,会导致炉内温度波动大^[6]。冷料加入应该分种类分周期处理。

一周期加入冷料包括艾萨溜槽渣、转炉床下物、外排铜铕、阳极炉渣、废镁砖、外购铜铕,加入前将冷料粒度控制在300 mm以下,入炉后能快速熔化;二周期加入冷料包括冷料堆分拣杂铜、缓冷场分拣白铜铕、粗铜块、碎铜屑/铜坯、阳极炉前炉后杂铜、破碎站及渣选回收杂铜。

表6 转炉渣含二氧化硅与转炉渣含铜关系 %

| 渣含二氧化硅 | 16.7 | 17.6 | 17.9 | 18.6 | 19.5 | 20.5 | 21.3 | 22.5 | 23.8 | 24.6 |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 渣含铜 | 5.86 | 6.35 | 5.86 | 7.65 | 6.38 | 5.86 | 4.35 | 4.85 | 4.65 | 5.32 |

中性或弱碱性,渣流动性好,渣含铜低^[7]。

严格控制石英熔剂粒度。石英熔剂粒度太大,进入炉内熔化慢影响造渣速度,而且对转炉吹炼的

调整转炉冷料加入方式。转炉空炉加入第一批冷料,加入第一批热铜铕后开始一周期吹炼。吹炼20~30 min后,炉内熔体温度达到1200℃以上,炉内发白发亮,说明炉内冷料已经全部熔化。此时可以分批次加入石英,造渣反应结束后加入第二批热铜铕,保持炉内高温反应。放渣结束后加入第二批冷料。二周期根据炉内温度情况分批加入含铜量高的冷杂铜,以增加粗铜产量。

依据表5转炉冷料消耗标准,根据入炉铜铕品位,合理调整转炉吹炼一周期冷料加入量和加入方式,可充分利用转炉吹炼产生的热量将冷料全部熔化,保证造渣反应顺利进行,减少铜在转炉渣内的溶解量和机械夹杂带走量。严格执行冷料加入制度可以使转炉渣含铜控制在4%以下,冷料率提升到45%以上,不仅实现冷料产销平衡,还能额外处理艾萨溜槽渣和阳极炉渣。

表5 转炉冷料消耗标准与渣含铜关系

| 铜铕量/ t | 铜铕 品位/ % | 一周期 | 一周期 | 二周期 | 渣含 铜/% | |
|-----------|----------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|-----------|------|
| | | 冷料处 理量/ t·炉 ⁻¹ | 冷料粒 度大小/ mm | 冷料处 理量/ t·炉 ⁻¹ | | |
| 115~120 | 55~58 | 25~28 | | 25 | 3.26 | |
| 115~120 | ≤55 | 29~34 | ≤300 | 28 | 35~45 | 2.85 |
| 115~120 | ≥58 | 20~24 | | 22.5 | | 3.69 |

4.3 控制转炉渣含二氧化硅

一周期要精确控制石英熔剂加入量,建立石英熔剂加入计算模型,根据每批次加入铜铕的物料成分计算出石英熔剂的理论加入量,严禁多加或者少加;每天对石英皮带秤进行校正,误差范围控制在±0.5 kg以内,确保石英熔剂计量的准确性,采用少量多次加入的方法,保证进入炉内的石英完全熔化,与炉内的FeO充分反应造渣。如表6所示,当转炉渣含硅量控制在19%~24%时,转炉渣性能好,属

生产组织、工艺操作、指标优化、耐火砖的磨损都有影响。粒度太小,容易被炉内反应产生的高温烟气带走,不仅造成熔剂损失,烟尘量增加^[8],而且使得

转炉造渣反应不充分。一般情况下,加入炉内的石英熔剂粒度控制在5~20 mm,可确保石英充分熔化反应,不会被烟气带走。

4.4 规范造渣终点判定和放渣操作

一般情况下渣造好时,造渣终点判定标准为:火焰为浅兰色或淡绿色,炉温升到1 250℃左右,火焰清澈发亮,旺盛有力,炉内熔体黏度小;炉口喷溅物呈片状,出炉口时或落到裙板上会均匀散开呈小球状,即渣球,中空易碎;炉口喷溅频繁,细而亮,轻飘无力,似雪花一样在炉口周围大量出现;炉后钎样或炉前渣板样呈钢灰色或银灰色,铜渣彻底分离;停风后,炉内液面平整,石英石化尽,在渣层不过厚的情

况下,表面会出现半球状的小泡沫^[9]。

放渣前清理炉口粘物,修补炉口出现的“拉槽”,保持下炉口平整。转动炉子到放渣位置静置2~3 min,使铜铈和渣彻底分离。如表7所示,放渣前静置时间长,转炉渣在铜水表面结壳,渣含铜会降低。按照“先大后小放”原则控制放渣速度,渣板上有铜颗粒出现时,放渣结束。一周期放渣后立即将渣运走,防止进料时高含铜物料掉入转炉渣内,导致渣含铜升高。转炉渣在渣包内静置3~5 min,保证铜渣充分分离,再使用行车缓慢将渣倒入缓冷包内,渣内夹杂有铜铈时立即停止倒渣,将渣包底的铜铈回炉处理。

表7 放渣前静置时间长短与渣含铜的关系

| 时间/min | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 渣含铜/% | 9.36 | 8.35 | 8.26 | 7.65 | 5.35 | 4.85 | 3.95 | 3.23 | 2.89 | 2.26 |

5 结语

楚雄滇中有色金属有限公司针对转炉渣含铜高的问题,在生产中不断总结操作和管理经验,通过采取控制富氧浓度、冷料粒度、转炉渣二氧化硅含量,并规范操作等措施,在降低转炉渣含铜方面取得一定的效果,平均渣含铜指标能稳定控制在3%左右,但仍没有达到国内铜冶炼领先水平,还有一定的下降空间。所以,如何实现转炉渣含铜的不断持续稳定降低、提高金属回收率,仍然是今后生产中需要关注、研究的重点问题。

[参考文献]

[1] 黄红军. 含铜炉渣晶相调控浮选新工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2012(6): 16-19, 24.

- [2] 杨理强, 赵洪亮, 张立峰. CCS铜冶炼厂转炉生产模式的实践[J]. 中国冶金, 2017, 27(1): 58-64.
- [3] 张江龙, 高红霞, 车瑞杰. 高品位冰铜吹炼的生产实践[J]. 有色冶金节能, 2016, 32(3): 7-9.
- [4] 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.
- [5] 朱祖泽, 贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [6] 胡忠东. 转炉富氧吹炼设计及生产实践[J]. 甘肃冶金, 2009, 31(1): 16-19, 33.
- [7] 何建平. 金隆转炉高冷料率生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(2): 49-51.
- [8] 杨文栋. 浅析转炉渣二氧化硅量的控制[J]. 有色矿冶, 2006, 22(1): 21-22.
- [9] 魏洪洁, 李忠生, 杨洪光. 浅析提高转炉吹炼直产率的方法[J]. 有色矿冶, 2010, 26(2): 28-31.

Factor analysis and production measures of copper content in PS converter slag

YU Bin, ZHANG Xin, ZHAO Li-heng, ZHANG Jian-bo, LI Jiang-ping, WANG En-zhi, REN Jun-xiang

Abstract: The converter slag produced by Chuxiong Dianzhong Nonferrous Metals Co., Ltd. has a continuously high copper content, which has impacts on the subsequent production operation and process index control of copper slag flotation. In response to this problem, the company studied the chemical composition and phase of the converter slag, the loss form of copper metal in the converter slag, and the copper content data of the converter slag. The copper matte grade, the amount of cold material added, the timing of addition, and the size of the particle size, the amount of quartz flux added, slagging and slag discharge operations were also analyzed in depth, and control measures to reduce the copper content in the slag were put forward. The main measures were such as controlling the oxygen-enriched concentration of converter blowing at 23% - 25%, controlling the particle size of the cold material

(下转第18页)