

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钨组成,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SiO₂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、渣层以及铜钨/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,以期后续有价元素的回收起到指导作用。

1 炉渣化学成分

烟台国润在生产过程中,铜钨品位达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

[收稿日期] 2021-08-10

[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.

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、SiO₂, 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, 为铜铈相, 主要成分是 Cu、S 及 Fe, 分别占 71.59%、22.51% 及 5.9%。铜铈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。粗粒铜铈是熔渣中悬浮夹杂的铜铈液滴在冷却过程中形成的, 而极细粒的铜铈有一部分是悬浮夹杂的细颗粒铜铈液滴冷却而成, 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 SiO₂、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、Al₂O₃、ZnO、TiO₂ 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 点为铜铈相, 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、SiO₂, 分别占 65.78% 和 30.49%; 3 点为玻璃相, 主要成分是 SiO₂、FeO 和 Al₂O₃, 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

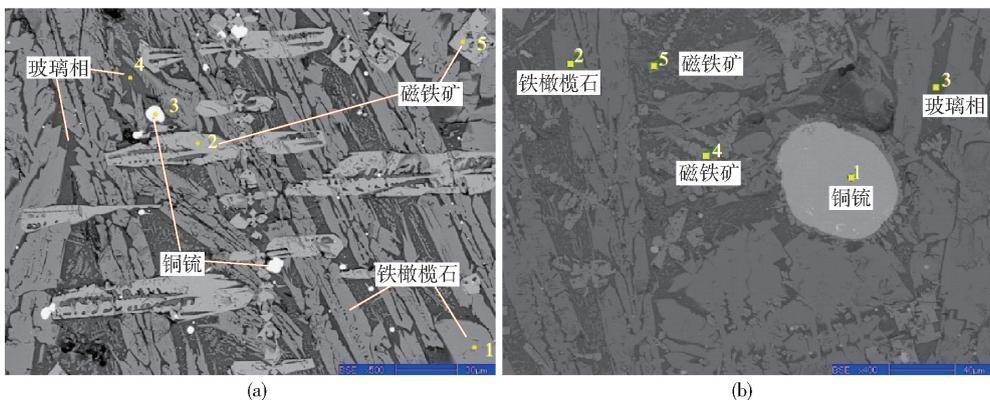


图1 熔炼渣矿相特征

可知,熔炼渣主要是由铁橄榄石、磁铁矿、玻璃相及夹杂的铜铈组成,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

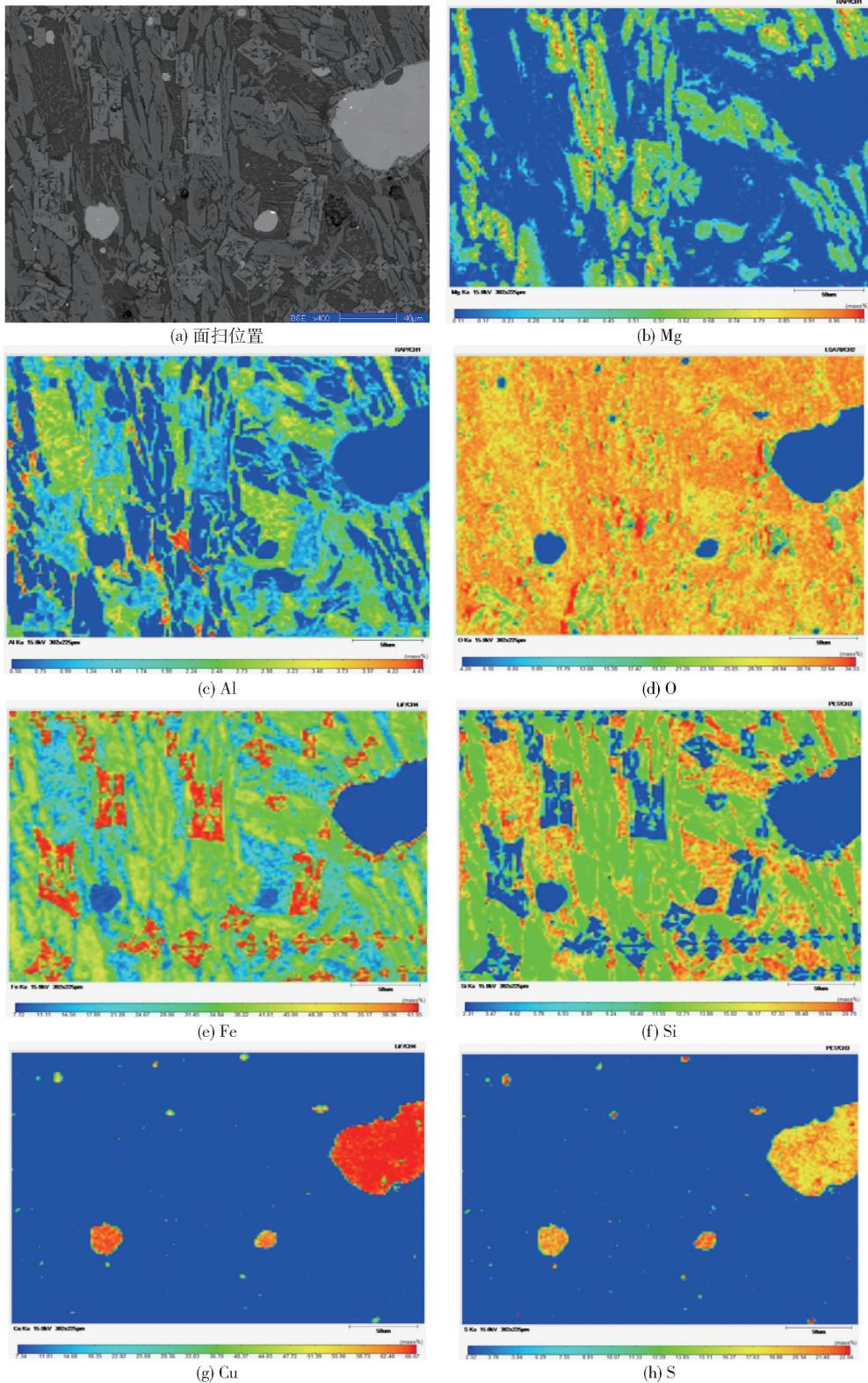


图 2 熔炼渣面扫分析

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 也主要赋存在铜铈相中。

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、Al₂O₃、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 Fe₂O₃、CaO,分别占 54.77%、40.86%。5 号点主要为金属铜相和铁酸钙相结合产物,主要成分为 Cu、Fe₂O₃ 和 CaO,分别占 51.57%、34.78% 和 12.00%。

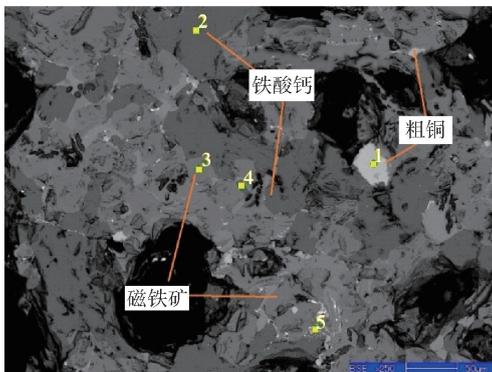


图 3 吹炼渣矿相特征

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、渣层厚度及铜铈/粗铜层厚度等。

3.1.1 控制渣型

熔炼渣通常选用铁硅渣,SiO₂ 含量高时,熔炼渣密度降低,有利于炉渣和铜铈的分离;另外,渣铈界面张力随 SiO₂ 含量的增加而升高,可改善铜铈微粒的聚集,降低渣含铜的机械损失;而且,渣中 SiO₂ 含量升高后,渣中铜硫化物的溶解度降低,减少了铜铈在渣中的物理损失。但当渣中 SiO₂ 含量达到一定值时,渣的黏度急剧增大,影响渣铈分离^[11-13]。大部分熔炼工艺采用较低的铁硅比(即高 SiO₂ 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 SiO₂ 含量低造成渣铈分离困难的影响,将渣温控制在 1 290 ℃ 左右,以提高熔炼渣的过热度。此外,由于生产的铜铈品位在 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 Fe₃O₄ 还原为 FeO,可降低炉渣黏度。

3.1.2 控制渣层和铜铈层厚度

渣层和铜铈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,影响渣铈分离,同时易导致难熔化合物析出沉降炉底形成炉结。铜铈层过高,生产操作不安全,炉渣流速提高,在炉内停留时间缩短,炉渣与铜铈分离时间短。根据实践经验,渣层厚度和铜铈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

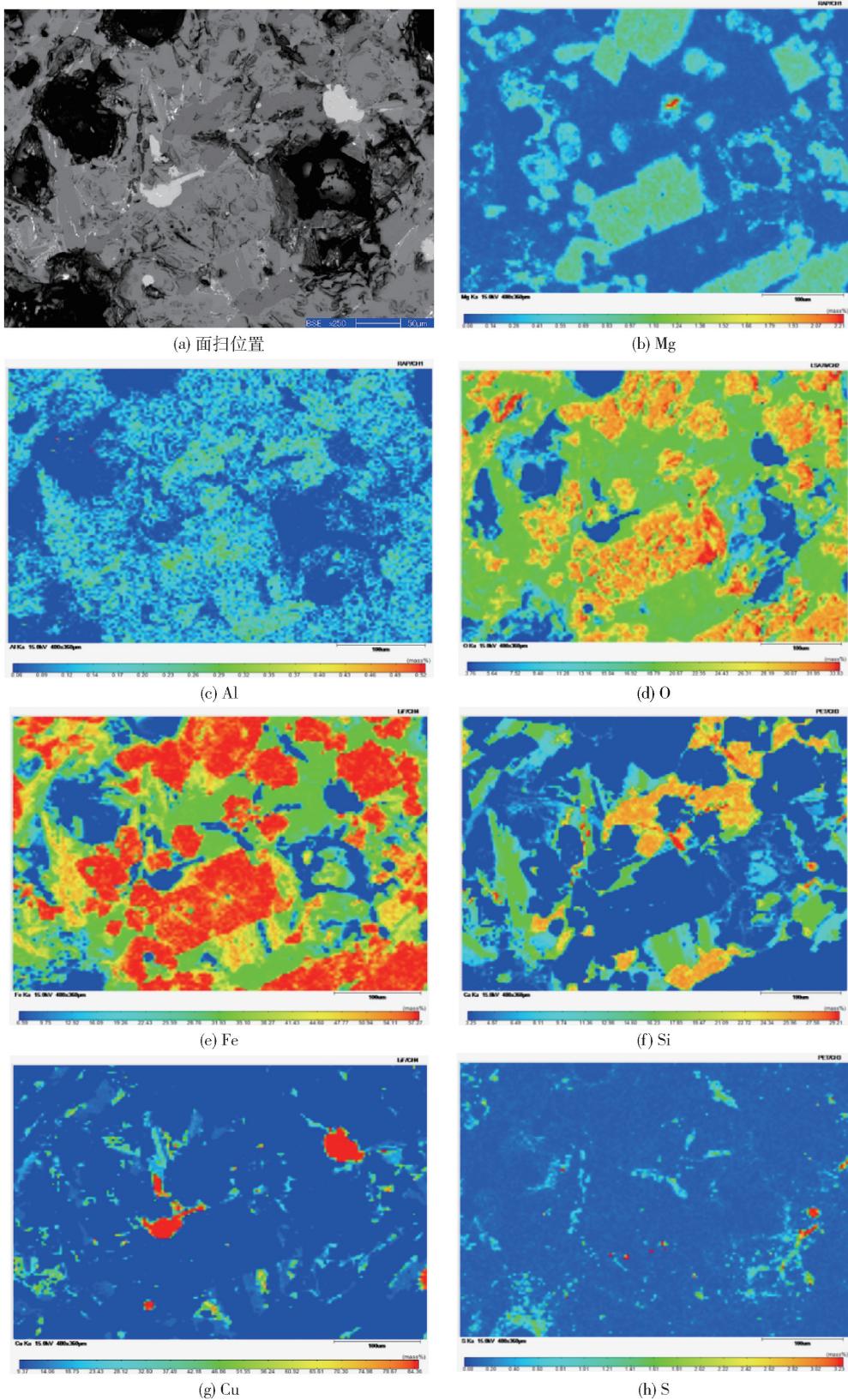


图 4 吹炼渣面扫分析

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 °C 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 °C 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。

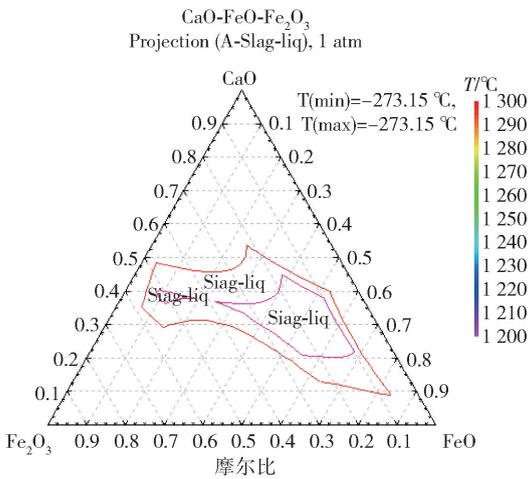


图 5 CaO-FeO-Fe₂O₃系相图

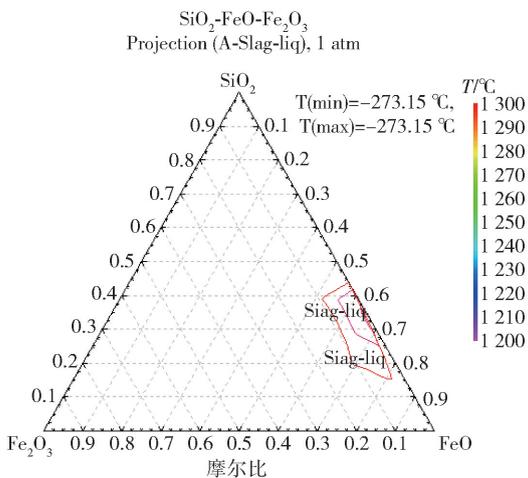


图 6 SiO₂-FeO-Fe₂O₃系相图

3.2.2 控制粗铜温度

在粗铜、铜铈、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

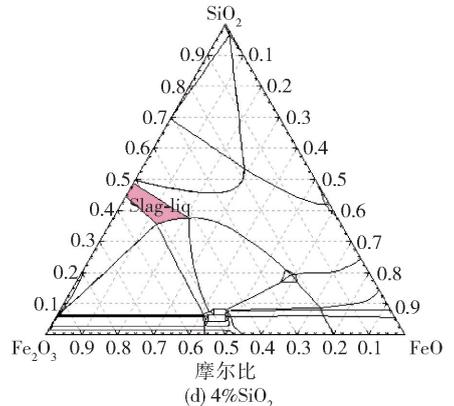
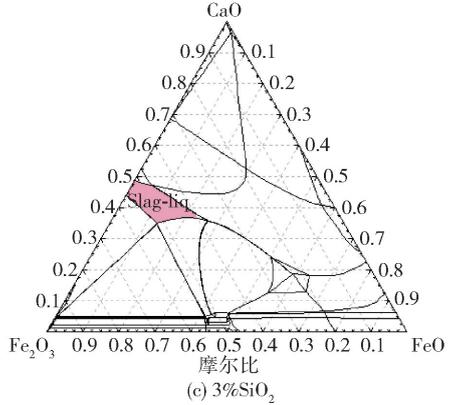
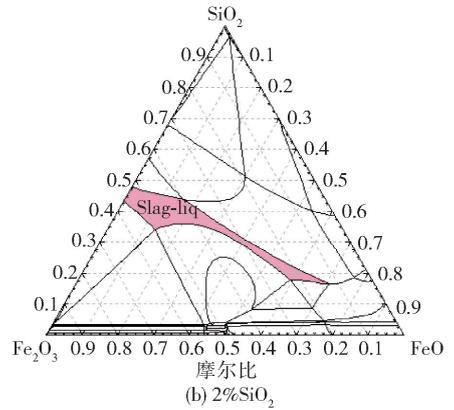
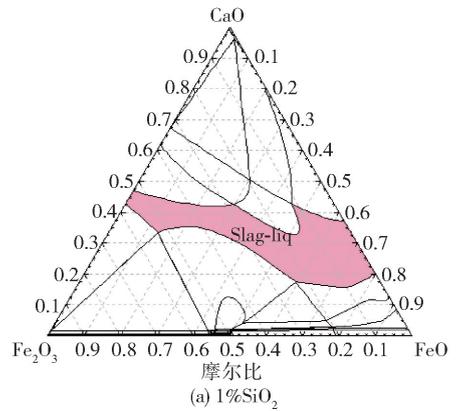


图 7 在 1 250 °C 下 CaO-FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 体系中 SiO₂ 不同含量的液相区

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 $1\ 210 \sim 1\ 260\ ^\circ\text{C}$ 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 再与铜硫化造渣并生成粗铜。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 $900\ \text{mm}$ 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 $100 \sim 150\ \text{mm}$,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 $1\% \sim 1.7\%$ 和 $12\% \sim 15\%$,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铈组成;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、渣层厚度及铜铈/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 $1\ 290\ ^\circ\text{C}$ 左右,通过配入一定比例的煤粉,可降低炉渣黏度;渣层厚度和铜铈层厚度应分别控制在 $1\ 100 \sim 1\ 400\ \text{mm}$ 和 $600 \sim 800\ \text{mm}$ 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 $1\ 210 \sim 1\ 260\ ^\circ\text{C}$ 时,便可保证吹炼渣有良好的流动性;粗铜层控制在 $900\ \text{mm}$ 左右,渣层控制在 $100 \sim 150\ \text{mm}$ 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—多枪顶吹连续吹炼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)