

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.03.006

# 铜闪速熔炼过程中渣-冰铜-气三相平衡研究

赵宝军<sup>1,2,3</sup>, 谢岁<sup>1,2</sup>, 李明周<sup>1</sup>

(1. 江西理工大学 材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000;

2. 江西理工大学 中澳 REEM 国际研究院, 南昌 330000;

3. Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre, University of Queensland, Brisbane 4072, Australia)

**摘要:**在铜闪速熔炼中,高富氧强化熔炼可提高单炉处理能力及烟气中  $\text{SO}_2$  浓度,但也增加了控制冰铜品位及渣含铜的难度。熔体温度需高于熔体的液相温度方可保证熔体的流动性,使熔体在沉淀池中顺利分层及排放。但过高的温度会增大耐火材料侵蚀,缩短炉子寿命。为确定优化的生产条件,通过冷淬、EPMA 分析技术测定了铜闪速熔炼过程中熔炼渣、冰铜的显微结构及成分,并通过 FactSage 8.1 热力学分析软件研究了冰铜品位、硫分压及氧分压之间的关系,以及熔炼渣成分 ( $\text{Fe/SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$  含量)和硫分压对熔炼渣液相温度的影响。

**关键词:**闪速熔炼;强化熔炼;熔炼渣;液相温度;氧分压;硫分压

中图分类号:TF811

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)03-0038-06

## Study on Slag-Matte-Gas Equilibrium in Copper Flash Smelting Process

ZHAO Bao-jun<sup>1,2,3</sup>, XIE Sui<sup>1,2</sup>, LI Ming-zhou<sup>1</sup>

(1. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;

2. International Research Institute for Resources, Energy, Environment and Materials, Jiangxi University of Science and Technology, Nanchang 330000, China;

3. Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre, University of Queensland, Brisbane, Australia)

**Abstract:** The process of copper flash smelting with high-oxygen enrichment has high productivity and high concentration of  $\text{SO}_2$  in the gas, but it is difficult to control matte grade and copper content in slag. The smelting temperature should be higher than liquidus temperature of slag to ensure its fluidity for efficient separation of matte and slag, and smooth tapping of slag. However, excessive temperature accelerates erosion of refractory and reduces furnace life. To obtain the optimized production parameters, microstructures and phase compositions of quenched slag and matte from a copper flash smelting furnace were determined by electron probe X-ray microanalysis (EPMA). FactSage 8.1 software was used to calculate correlations among matte grade, sulfur partial pressure and oxygen partial pressure. Effects of slag composition ( $\text{Fe/SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  concentrations) and sulfur partial pressure on liquidus temperature of slag were also discussed.

**Key words:** flash smelting; intensified smelting; smelting slag; liquidus temperature; oxygen partial pressure; sulfur partial pressure

收稿日期:2021-10-20

基金项目:2019年江西省博士后择优资助项目(2018KY15)

作者简介:赵宝军(1964-),男,博士,教授

世界上原生铜产量的 85% 由火法冶炼生产,而闪速熔炼为火法炼铜的主要方法,约占世界原生铜产量的 50%<sup>[1-3]</sup>。闪速熔炼具有自动化程度高、单套系统产能大、烟气含水量低、炉子寿命长、系统作业率高等特点,因此单位投资/运行成本低、规模效益明显。为提高铜精矿反应速度,利用现有设备扩大产能,降低生产成本,此外为降低制酸成本及烟气量,提高烟气中  $\text{SO}_2$  浓度,目前铜闪速熔炼技术朝着高进料量、高富氧浓度及高冰铜品位的强化熔炼方向发展<sup>[4-6]</sup>。闪速熔炼中冰铜与渣在相对比较平静的沉淀池中分离,熔炼渣的性质决定了熔炼操作的顺利进行和冰铜-渣分离效果。如果渣的温度低于其液相温度,渣中有固体氧化物析出。在高品位冰铜的生产条件下,熔炼渣中的固体相通常为  $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Zn})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  尖晶石相,其主要成分为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,同时还含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$  等氧化物。闪速熔炼过程中,高熔点尖晶石的存在将显著增加熔炼渣的黏度,影响熔炼渣的排放及使渣中冰铜沉降,并且由于高熔点尖晶石会在沉降池中累积,使熔池底部形成难熔炉结,致使熔池底部上升,降低了熔池的有效容积,严重影响闪速熔炼过程的正常作业<sup>[7-8]</sup>。提高熔体温度可以减少或避免固体尖晶石的形成,但将增加能耗,且严重影响炉衬寿命。因此,生产中必须根据渣的液相温度精确控制熔体温度,以保证闪速熔炼顺利进行。熔炼渣和冰铜在反应塔上部已开始反应,而在沉降池内两者的成分基本保持稳定,这表明在沉降池内冰铜-渣-气三相已达到平衡状态<sup>[9-10]</sup>。渣的液相温度主要由其化学成分决定,冰铜品位、氧分压和硫分压也有重要影响。本文通过试

验及热力学分析,研究了熔炼渣成分( $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$  含量)、冰铜品位及  $\text{SO}_2$  浓度变化对熔炼渣液相温度的影响。

## 1 研究方法

### 1.1 冷淬样品制备及分析

在闪速熔炼炉的出渣口及冰铜出口处用铁棒收集熔炼渣及冰铜样品,样品在铁棒表面快速冷却,从而保留样品在高温时的显微形貌及成分。样品经树脂冷镶、打磨抛光、表面喷炭后,利用 JEOL JXA-8200 型电子探针观察分析样品的显微形貌及成分。

### 1.2 热力学分析

FactSage 热力学分析软件拥有大量试验数据优化的氧化物液相与固熔体、纯物质数据库,被广泛应用于铜火法冶炼中。利用 FactSage 8.1 中“Equilib”模块,数据库选择“FactPS”、“FToxid”和“FTmisc”,计算冰铜品位、硫分压及氧分压之间的关系和不同熔炼渣成分( $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$  含量)及硫分压对熔炼渣液相温度的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 熔炼渣及冰铜显微形貌及成分

图 1 为出渣口、冰铜出口处收集的熔炼渣、冰铜冷淬后的显微形貌。熔炼渣冷淬区不含有固相,表明熔炼温度高于熔炼渣的液相温度,如图 1a 所示。图 1a 中亮点为直径在几十微米的冰铜液滴,由此可见,在高温下冰铜并未完全沉降。金属铜存在于冰铜中,如图 1b 所示,金属铜可能在冷却过程中生成。

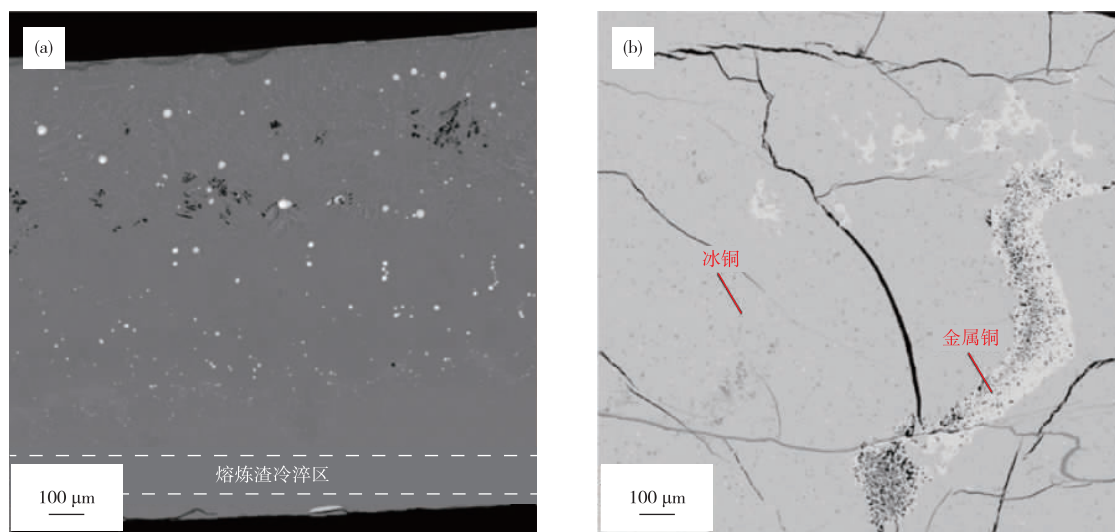


图 1 闪速炉出渣口及冰铜出口处收集的渣(a)和冰铜(b)冷淬后的显微形貌

Fig. 1 BSE images of quenched slag (a) and matte (b) collected from tapping holes of slag and matte of flash smelting furnace

经电子探针分析,熔炼渣中冷淬区成分(%): FeO 56.4、Cu<sub>2</sub>O 2.0、CaO 0.8、SiO<sub>2</sub> 29.4、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.4、MgO 0.2、S 0.3、ZnO 2.6、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4、K<sub>2</sub>O 1.2、MoO<sub>3</sub> 0.2、PbO 0.1。渣中冰铜成分(%): Fe 2.5、Cu 77.3、S 19.5、Zn 0.2、As 0.2、Mo 0.2、Pb 0.1。冰铜出口处收集的冰铜成分(%): Fe 6.8、Cu 70.9、S 21.8、Zn 0.1、As 0.1、Mo 0.2、Pb 0.1。可知,熔炼渣主要为铁及硅的氧化物,其中 Fe/SiO<sub>2</sub> 比值为 1.49,而渣含铜(Cu)量为 1.8%,此外熔炼渣中还含有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、ZnO、K<sub>2</sub>O 等氧化物。熔炼渣中冰铜品位与冰铜出口处收集的冰铜品位略有不同,熔炼渣中冰铜品位为 77.3%,冰铜出口处收集的冰铜的品位为 70.9%。

## 2.2 氧分压及硫分压对熔炼渣液相温度、冰铜品位的影响

在闪速冶炼过程中,冰铜品位、硫分压及氧分压由铜精矿成分、氧料比及富氧浓度控制,而冰铜品位、硫分压及氧分压存在对应关系。考虑熔炼渣成分固定为 SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO 三元体系,其中 Fe/SiO<sub>2</sub> = 1.8(质量比)。随着氧分压的增大,熔炼渣中 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 比值及液相温度随之增大,如图 2 所示。当氧分压低于 10<sup>-9.9</sup> MPa 时,熔炼渣位于 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 初晶相区,且随着氧分压的增大,液相温度随之下降。而当氧分压高于 10<sup>-9.9</sup> MPa 时,熔炼渣位于尖晶石(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)初晶相区,随着氧分压的增大,液相温度随之显著上升。闪速熔炼过程中的氧分压通常在 10<sup>-8</sup>~10<sup>-9</sup> MPa<sup>[11]</sup>,因此熔炼渣常处于尖晶石相区,

液相温度随氧分压的增大而上升。由图 2 可见,随氧分压增加,液相渣中的 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 比值显著增加,且与渣所处的相区无关。

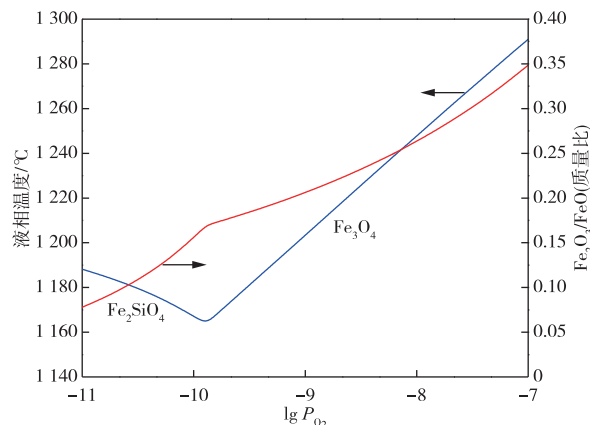


图 2 氧分压对熔炼渣液相温度及 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 比值的影响

Fig. 2 Effects of oxygen partial pressure on liquidus temperature and Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> value of slag

熔炼温度为 1 200 °C 时,随着氧分压的增大,冰铜品位先随之增大,后趋于平稳,而当硫分压增大时,冰铜品位也随之增大,如图 3 所示。当熔炼温度升高至 1 250 °C 时,随氧分压及硫分压的增大,冰铜品位的变化趋势与 1 200 °C 时类似,但在同一氧分压及硫分压条件下,1 200 °C 时的冰铜品位远高于 1 250 °C。在实际生产过程中,由于氧分压不易控制及直接测量,因此可通过控制冰铜品位、硫分压及熔炼温度,间接控制氧分压。

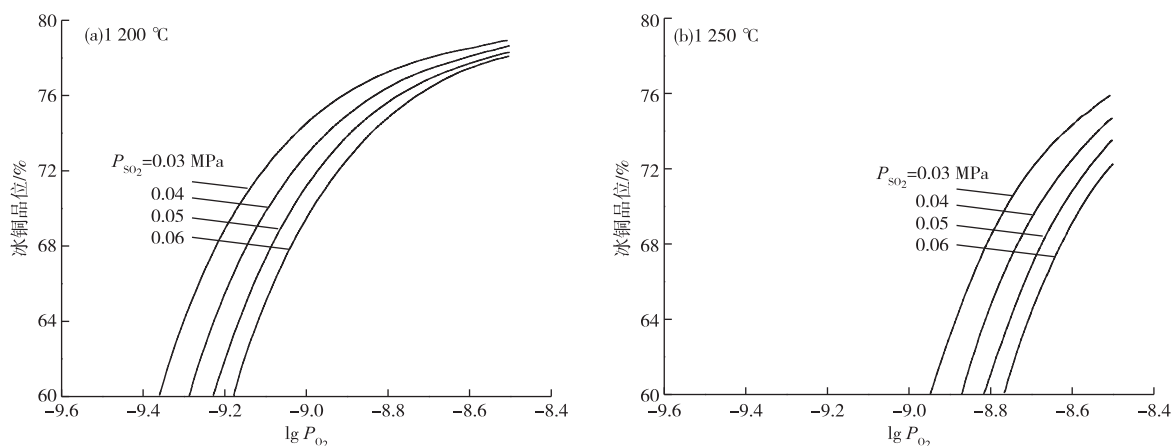


图 3 氧分压、硫分压对冰铜品位的影响

Fig. 3 Effects of oxygen partial pressure and sulphur partial pressure on matte grade

## 2.3 氧分压及熔炼温度对冰铜品位的影响

固定硫分压分别为 0.03、0.06 MPa,随着氧分

压升高,冰铜品位随之增大,如图 4 所示。当冰铜品位处于高位时,冰铜品位受氧分压的影响较小,而受

熔炼温度的影响较大,如图 4a 中,在熔炼温度为 1 200 ℃时,氧分压从  $10^{-9.37}$  MPa 增加到  $10^{-9.22}$  MPa 时,冰铜品位从 60% 升高至 68%,而氧分压从  $10^{-9.22}$  MPa 增加到  $10^{-8.91}$  MPa 时,冰铜品位从 68% 增加至 76%。当熔炼温度提高至 1 250 ℃时,随氧分压的增大,冰铜品位的变化趋势与 1 200 ℃时类似,但当氧分压及硫分压不变时,随着温度的升

高,冰铜品位随之降低。若固定氧分压,熔炼渣中  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比值也随之固定,即固定了熔炼渣的成分,则熔炼渣的液相温度也随之固定。从氧分压对冰铜品位的影响可知,在较低的氧分压及熔炼温度下可得到高品位冰铜,如当硫分压为 0.03 MPa,氧分压为  $10^{-8.8}$  MPa,熔炼温度分别为 1 200、1 220 及 1 250 ℃时,对应的冰铜品位分别为 77%、75% 及 68%。

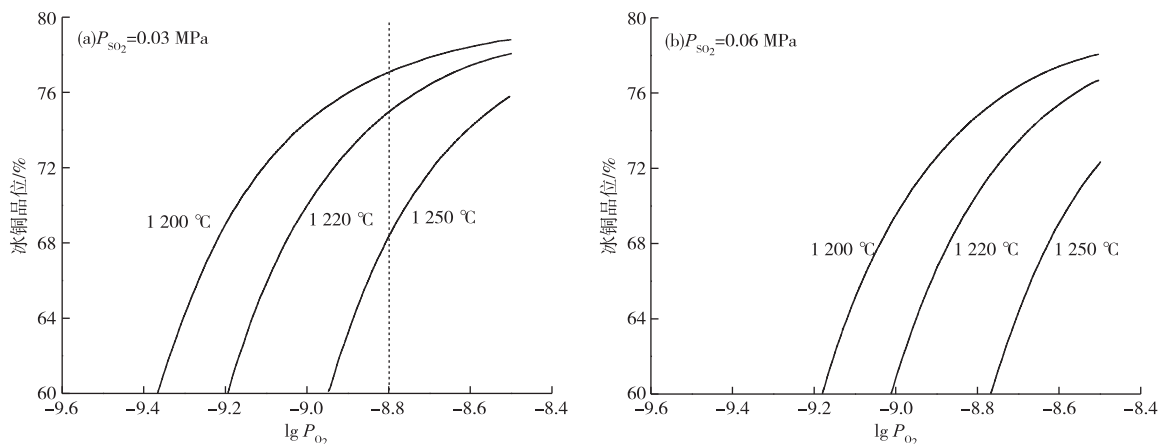


图 4 氧分压及熔炼温度对冰铜品位的影响

Fig. 4 Effects of oxygen partial pressure and temperature on matte grade

#### 2.4 CaO 含量对熔炼渣液相温度的影响

固定冰铜品位 72%,在熔炼渣中 CaO 含量为 2%~6%、硫分压为 0.03~0.06 MPa 及 Fe/SiO<sub>2</sub> 质量比为 1.3~2.5 的条件下,熔炼渣的初晶相区均为尖晶石相区,熔炼渣的液相温度随 Fe/SiO<sub>2</sub> 比值的增大而升高,如图 5 所示。固定硫分压及 Fe/SiO<sub>2</sub> 比值,随着 CaO 含量的增大,液相温度随之增大,而固定 CaO 含量及 Fe/SiO<sub>2</sub> 比值时,增大硫分压,液相温度也随之增大,但硫分压变化对液相温度的影响小于 CaO 含量的变化,如固定硫分压,当 CaO 含量从 2% 增大至 6% 时,液相温度升高约 30 ℃,而固定 CaO 含量,当硫分压从 0.03 MPa 增大至 0.06 MPa 时,液相温度仅升高约 10 ℃。

#### 2.5 MgO 含量对熔炼渣液相温度的影响

Fe/SiO<sub>2</sub> 处于低比值时,熔炼渣的初晶相区为 SiO<sub>2</sub> 相,而在固定冰铜品位 72%,所研究的 MgO 含量、硫分压及 Fe/SiO<sub>2</sub> 比值变化范围内,熔炼渣的初晶相区均为尖晶石相。不同 MgO 含量及硫分压时,Fe/SiO<sub>2</sub> 比值对熔炼渣液相温度的影响如图 6 所示,随着 Fe/SiO<sub>2</sub> 比值的增大,液相温度也随之升高。当硫分压固定时,液相温度随 MgO 含量的增

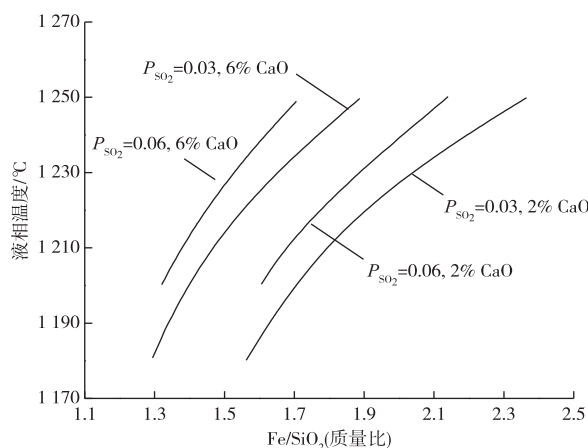


图 5 CaO 含量、硫分压及 Fe/SiO<sub>2</sub> 比值对熔炼渣液相温度的影响(冰铜品位 72%)

Fig. 5 Effects of CaO concentration,  $P_{\text{SO}_2}$  and Fe/SiO<sub>2</sub> values on liquidus temperature of smelting slag at matte grade of 72%

大而升高,如 MgO 含量从 2% 增大至 6% 时,液相温度升高约 30 ℃。而固定 MgO 含量时,增大硫分压,液相温度也随之升高,如硫分压从 0.03 MPa 增大至 0.06 MPa 时,液相温度升高约 15 ℃。MgO 含量对液相温度的影响大于硫分压的影响。

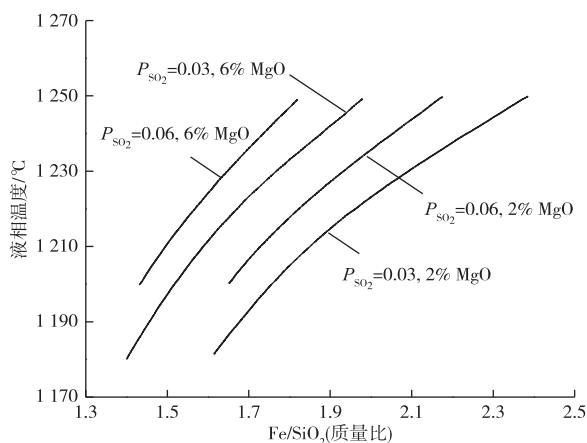


图6 MgO含量、硫分压及Fe/SiO<sub>2</sub>比值对熔炼渣液相温度的影响(冰铜品位72%)

Fig. 6 Effects of MgO concentration,  $P_{\text{so}_2}$  and Fe/SiO<sub>2</sub> values on liquidus temperature of smelting slag at matte grade of 72%

## 2.6 ZnO含量对熔炼渣液相温度的影响

固定冰铜品位72%, ZnO含量、Fe/SiO<sub>2</sub>比值及硫分压变化在试验范围内, 熔炼渣的初晶相区均为尖晶石相。固定ZnO含量及硫分压时, 随着Fe/SiO<sub>2</sub>比值的增大, 液相温度逐渐升高, 如图7所示。固定硫分压时, 随着ZnO含量的增大, 液相温度也逐渐升高, 如ZnO含量从2%增大至6%时, 液相温度升高约10℃, 而固定ZnO含量, 硫分压从0.03 MPa升高至0.06 MPa时, 液相温度也升高约10℃。ZnO含量对液相温度的影响与硫分压对液相温度的影响相似。

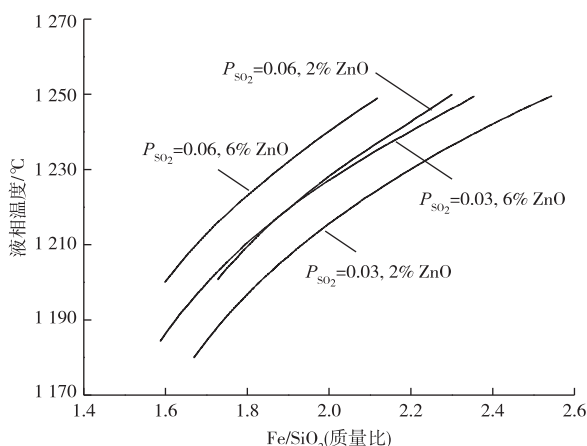


图7 ZnO含量、硫分压及Fe/SiO<sub>2</sub>比值对熔炼渣液相温度的影响(冰铜品位72%)

Fig. 7 Effects of ZnO concentration,  $P_{\text{so}_2}$  and Fe/SiO<sub>2</sub> values on liquidus temperature of smelting slag at matte grade of 72%

## 2.7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量对熔炼渣液相温度的影响

铜精矿及石英中常含有少量的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在闪速熔炼过程中与SiO<sub>2</sub>一起富集在熔炼渣中。固定冰铜品位72%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量、Fe/SiO<sub>2</sub>比值及硫分压在试验变化范围内, 熔炼渣初晶相区均为尖晶石相。不同Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量及硫分压固定时, 随着Fe/SiO<sub>2</sub>比值的增大, 液相温度也逐渐升高, 如图8所示。而固定硫分压时, 随着Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的增大, 液相温度随之升高, 如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量从2%增大至6%时, 液相温度升高约30℃。固定Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量时, 液相温度随硫分压的升高而升高, 如硫分压从0.03 MPa升高至0.06 MPa时, 液相温度升高约15℃。相较于硫分压的影响, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量变化对液相温度的影响更大。

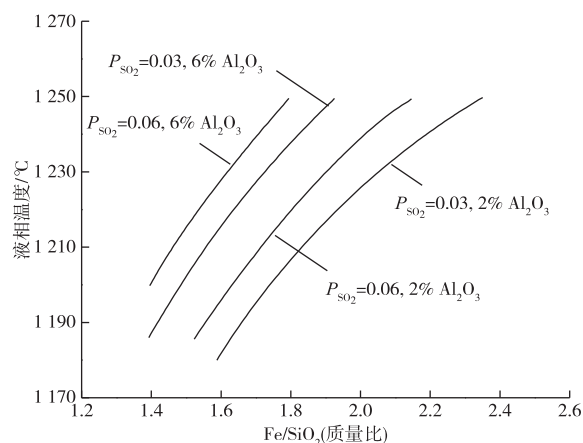


图8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量、硫分压及Fe/SiO<sub>2</sub>比值对熔炼渣液相温度的影响(冰铜品位72%)

Fig. 8 Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration,  $P_{\text{so}_2}$  and Fe/SiO<sub>2</sub> values on liquidus temperature of smelting slag at matte grade of 72%

## 3 结论

1) 高温下熔炼渣中不含高熔点的固体氧化物及不夹杂大尺寸的冰铜。高熔炼温度可避免熔炼渣中存在高熔点固相, 但会造成耐火材料损耗严重, 从而降低炉衬寿命, 因此根据熔炼渣的液相温度确定合适的熔炼温度是优化铜闪速熔炼工艺的基础。

2) 在给定成分和氧分压时, 渣液相温度随硫分压增加而升高。在给定成分和硫分压时, 渣液相温度随氧分压增加而升高。在给定硫分压和氧分压时, 渣液相温度随渣中Fe/SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、ZnO增加而升高。

## 参考文献

- [1] 周俊. 铜冶炼工艺技术的进展与我国铜冶炼厂的技术升级[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(8):1-10.  
ZHOU J. Advances in copper smelting and converting process and technical upgrading in Chinese smelters[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(8): 1-10.
- [2] WANG S J, DAVENPORT W, YAO S P, et al. Copper smelting: 2019 world copper smelter data [C]// Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Copper Conference, Vancouver, Canada, 2019, Paper 595947.
- [3] JAFS M, KOJO I, LINDGREN M, et al. The past 70 years of flash smelting [C]// Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Copper Conference, Vancouver, Canada, 2019, Paper 594800.
- [4] 郑德平. 提高闪速炼铜富氧浓度的探索[J]. 有色冶金设计与研究, 2018, 39(6):41-43, 46.  
ZHENG D P. Exploration on improving the oxygen-enriched concentration in copper flash smelting [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2018, 39(6):41-43, 46.
- [5] 董广刚, 葛哲令, 曾庆晔. 闪速炼铜技术的自主创新与发展[J]. 铜业工程, 2015(6):31-35.  
DONG G G, GE Z L, ZENG Q Y. The development and self-innovation of flash copper smelting technology[J]. Copper Engineering, 2015(6):31-35.
- [6] 孟凡伟, 王守全. 金冠铜业闪速熔炼工艺试生产实践[J]. 中国有色冶金, 2015, 44(2):16-18, 21.  
MENG F W, WANG S Q. Trial production practice of flash smelting process in Jinguan copper corporation[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015, 44(2):16-18, 21.
- [7] 马永明, 连国旺. 闪速炉炼铜中渣三氧化二铁的来源与控制[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(2):25-30.  
MA Y M, LIAN G W. The source and control strategy of the magnetite in copper flash smelting[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2019, 10(2):25-30.
- [8] SANO H, NISHIKAWA K, HONG J H, et al. Considerations for the influence of slag composition on the copper loss in slag [C]// Proceedings of 9<sup>th</sup> International Copper Conference, The Mining and Materials Processing Institute of Japan (MMIJ), Japan Mining Industry Association (JMIA). Kobe, Japan, 2016:570-579.
- [9] ZHOU J, CHEN Z. Studies of the metallurgical processes in settler of a copper flash smelting furnace [C]// Proceedings of 9<sup>th</sup> International Copper Conference, The Mining and Materials Processing Institute of Japan (MMIJ), Japan Mining Industry Association (JMIA). Kobe, Japan, 2016:580-592.
- [10] ZHOU J, CHEN Z, ZHOU J M. Mechanism of slag and matte formation in copper flash smelting [C]// Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Copper Conference, Vancouver, Canada, 2019, Paper 593987.
- [11] TASKINEN P, SEPPALA K, LAULUMAA J, et al. Oxygen pressure in the Outokumpu flash smelting furnace[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2001, 110(2):C94-C100.