

第二届全国铜冶炼学术会议

论文集

中国有色金属学会重金属冶金学术委员会

1987.11. 贵溪

前 言

中国有色金属学会重有色金属冶金学术委员会为召开全国铜冶金第二次学术会议，八六年末开始征集论文。会议得到全国各大专院校，企事业单位及广大冶金科技工作者的热情支持，截止八月末，共收到论文四十九篇，从不同角度反映了近年来我国铜冶金科研、生产所取得的进展和成果。为便于会议的交流，特汇编成《论文集》出版，作为会议文献。

本《论文集》的收集、编辑出版工作，承蒙铜冶金学术组全面负责办理，学术组挂靠单位大冶有色金属公司有关同志为此付出了大量辛勤劳动，使文集得以如期出版。特向他们表示感谢。

由于篇幅所限，对部分论文进行了删节、加工，敬请作者谅解。此论文集出版时间匆迫，印刷条件较差，以及我们水平有限，差错难免，敬希作者、读者批评指正。

中国有色金属学会重有色金属冶金学术委员会

一九八七年十月

目 录

国外铜的提取冶金工艺的现状与发展动向·····中南工业大学	夏忠让 (1)
冰铜熔炼过程中的物理现象·····中南工业大学 李晶 陈新民 孙铭良	黄克雄 (6)
高硅炼铜炉渣物理化学性质的研究 ·····东北工学院 叶国瑞 贺家齐 贺泽全	张 林 (12)
硫化铜精矿造硫熔炼低溶剂渣型研究 ·····中南工业大学 黄克雄 李 晶 孙铭良	柳建设 (13)
控制 P_{SO_2} 下FeS还原 Fe_3O_4 的研究·····东北工学院 魏国忠 叶国瑞	贺家齐 (23)
$FeO-MnO-CaO-SiO_2$ 系炉渣性质的研究 ·····东北工学院 叶国瑞 贺家齐	贺泽全 (24)
贵冶铜冶炼工程建设及第一年试生产概况 (题目)·····贵溪冶炼厂	苏尚广
贵溪冶炼厂能源消耗状况浅析·····贵溪冶炼厂	鲁绍侠 (36)
贵冶闪速熔炼1986年生产实绩简介·····贵溪冶炼厂	刘立仁 (48)
贵冶闪速炉开炉作业简介·····贵溪冶炼厂	李顺松 (58)
浅谈现代化闪速炼铜工厂的经营管理·····贵溪冶炼厂	张秀琴 (67)
浸没射流在白银炼铜法中的应用·····北京有色金属研究总院	高月泽 (71)
44m ³ 双室白银炉工业试验·····白银有色金属公司 陈百其 贺家齐	姜仲勋 (75)
大冶铜反射炉熔炼技术的进步和改造简析 ·····大冶有色金属公司 朱英尧 段一新	颜世霖 (84)
炼铜反射炉余热电站生产实践·····大冶有色金属公司	刘春泉 (87)
铜的沸腾床电积研究·····北京有色冶金设计总院	朱鼎元 (90)
用沸腾熔炼法改造铜密闭鼓风炉冶炼厂 ·····北京有色冶金设计研究总院 张友余	温华洪 (96)
密闭鼓风炉炼铜生产的数学模型·····东北工学院	陈国发 (102)
·····沈阳冶炼厂	刘志华
铜密闭鼓风炉熔炼强化问题探讨·····东北工学院	贺家齐 (107)
炼铜密闭鼓风炉富氧熔炼的初步实践·····铜陵第二冶炼厂	黄阳初 (112)
对中条山冶炼厂密闭鼓风炉熔炼的技术分析·····东北工学院 贺家齐	单维林 (118)
国外在炼铜鼓风炉的密封方式与送风制度上的选择 ·····铜陵有色金属公司	张学棠 (125)
密闭鼓风炉熔炼高硅低铁低硫铜精矿的生产实践 ·····水口山矿务局三冶炼厂	雷云红 (132)

石某氧化铜矿回转窑直接加热一段离析法的工业实践与展望(题目)

-北京矿冶研究总院冶金室;洪丕基 丁庆庸 梁茂辉 胡茂森
老铜厂技术改造值得借鉴的经验.....中南工业大学 任鸿九 徐光清(139)
对老企业技术改造、改建和扩建的几点认识和体会
.....长沙有色冶金设计研究院 陈邦俊(149)
用袖珍计算机对影响渣含铜的诸因素进行分析.....白银有色金属公司 林其枫(151)
转炉风口消音器.....贵溪冶炼厂 施良生 曾力丁 陈汉春(157)
贵冶贫化电炉生产实践.....贵溪冶炼厂 卢仲玄(163)
用二氧化硫从硫酸铜溶液中沉淀出亚铜盐生产铜粉
.....中南工业大学 徐光清 何福煦 任鸿九(167)
铜的火法精炼还原工艺进展.....天津电解铜厂 蒋楚宋(170)
日本铜电解工业的现状.....贵溪冶炼厂 鲁绍侠(180)
用堆浸——萃取——电积法从德兴低品位矿石中回收铜的试验及经济估价
.....北京有色冶金设计研究总院 王瑞梅(190)
关于铜电解生产技术条件讨论.....株洲冶炼厂三分厂 张润生(196)
铜溶剂萃取技术的回顾与展望.....北京矿冶研究总院 刘大星 杨佼席(201)
铜萃取剂的发展及新型萃取剂7801、7802、7803萃取性能初探
.....核工部北京第五研究所 田琴芝(213)
低温酸性 CuSO_4 — CH_3CN — H_2O 溶液浸铜新工艺研究
.....中南工业大学 李学军 何福煦 任鸿九(213)
发展富氧熔炼技术,促进我国粗铜生产——富氧炼铜综述(摘要)
.....长沙有色冶金设计研究院 彭子玉(227)
闪速炼铜中的硫分布(摘要).....贵溪冶炼厂 李敬春(228)
从炼铜渣中提取铁的合理工艺流程的探讨(摘要).....贵溪冶炼厂 俞减涂(230)
提高杂铜鼓风炉烟气收尘效率(摘要).....上海冶炼厂 黎泽仁(231)
八六年粗铜盈利的经验(摘要).....中条山冶炼厂 李祖佑(232)
精矿管理和配料作业(摘要).....白银有色金属公司 林其枫(233)
贵溪冶炼厂闪速炉设备的操作管理(摘要).....贵溪冶炼厂 李顺松(234)
贵冶蒸汽过热器,蒸汽再热器及热效率的测定(摘要)
.....贵溪冶炼厂 卢仲玄(234)
铜冶炼厂设计的CAD浅析(摘要).....南昌有色冶金设计研究院 夏玄若(235)
铜电解钛种板“花板”的防止办法(摘要).....洛阳铜加工厂 王属斌(235)
明胶的结构和在铜电解过程中的作用(摘要).....芜湖冶炼厂 吴昌业(236)
新型铜萃取剂LX305的性能研究(摘要)
.....华东化工学院 穆光照 冯小兵(237)

国外铜的提取冶金现状及动向

夏忠让

(中南工业大学)

一、前言

进入本世纪八十年代以来,铜的伦敦市场价格不断下跌。1983年8月份出现铜的价格第一次低于铝的价格。生产方面的情况:美国和西欧各国由于环保要求日趋严格,能源工资费用上升,再加上矿产资源的贫化,现有的生产能力开工率低。而发展中的国家情况有所不同,铜工业近十年来发展较快。日本铜冶金技术先进,粗铜产量已占世界铜的总产量的12%以上。苏联的铜冶炼能力增加较快,从1970年生产67万吨、1980年达115万吨,成为铜的出口国。

至2000年全世界用铜量约二千万吨,铜的需求增加率乐观的预计为4.6%。铜的代用品有铝、不锈钢,塑料等。从1960年—1980年平均价格来看,每吨铜价(1709美元)高过铝(957美元)价约一倍,铜与不锈钢价格相等,而略高于塑料的价格。从生产每吨产品的能耗可知:铝—5.6万度、塑料—1.5万度、不锈钢1.6万度、铜—1.4(矿石含1%Cu)~2.7(矿石含0.3%Cu)万度。可见,铜与塑料、不锈钢的能耗相差无几,但远低于铝的能耗,铝的比电导只为铜的60%,但比重却为铜的1/3弱,因而铝是铜的现代代用品。在电讯方面新兴的竞争者—光纤通讯。电力领域潜在的竞争者—超导材料。面对这种严峻的形势、回顾一下国外铜的提取冶金的现状及动向,无疑对完成现有工厂的改造和选择新建工厂的方案是会有所裨益的。

二、粗铜的生产

在1949年芬兰的予热空气奥托昆普法和1952年国际镍公司氧气闪速熔炼法的工业应用、更显示了旧的铜冶炼工艺固有的缺点。从而开发了许多自热熔炼新方法,经过近20年的工作,形成了各具特色的闪速熔炼、熔池熔炼两大类,使近代铜冶炼技术朝着低能耗、低污染、高效率和高综合利用率的方向发展。奥托昆普闪速熔炼的迅速发展便是一种标志。现今世界上已有30座奥托昆普炉、其中有25座炉熔炼铜精矿。在1970年前只有5座,而当1970—1980年间却在11个国家建有17座炉。据统计奥托昆普法产铜已占世界铜熔炼总能力的30%。日本就拥有7座、其铜产量达70万吨/年。由于采用予热加富氧鼓风、提高了生产率,降低了燃料消耗,烟气中SO₂浓度进一步提高。改进喷嘴和反应塔结构,开发了立体冷却和水冷H型梁。在闪速炉沉降区插入电极以代替贫化电

炉，在日本玉野冶炼厂首先应用结果，炉气量减少10%，每吨精矿油耗减少9.8升。1983年建的菲律宾以色列拉（Isabela）厂也采用。日本佐贺冶炼厂的高温（ $>900^{\circ}\text{C}$ ）低富氧（22—24% O_2 ）鼓风的技术也值得注意。近年来开展的以煤代油的工业试验取得成效。

典型的硫化铜精矿闪速熔炼是将焙烧，熔炼和部分吹炼集中进行，产出高品位冰铜，奥托昆普公司在泊尔（pori）的冶金研究中心的试验厂、从1968年来就研究闪速熔炼直接产出粗铜。1978年投产的波兰吉罗哥夫Ⅱ（GlogowⅡ）厂、经过三次大改后的闪速炉、能直接熔炼产出粗铜（%：0.25Pb、0.05As、0.45 O_2 、0.02S、0.01Fe）和炉渣（含12—15%Cu），粗铜产出率70%。贫化后弃渣含0.5~0.7%Cu。所用铜精矿是低铁（2.7%Fe）低硫（9%S）和含有6.8%的有机碳。在富氧达50~75%时，每吨精矿耗油只6.6公斤。扎伊尔也曾考虑应用该法从低铁的铜精矿生产粗铜。

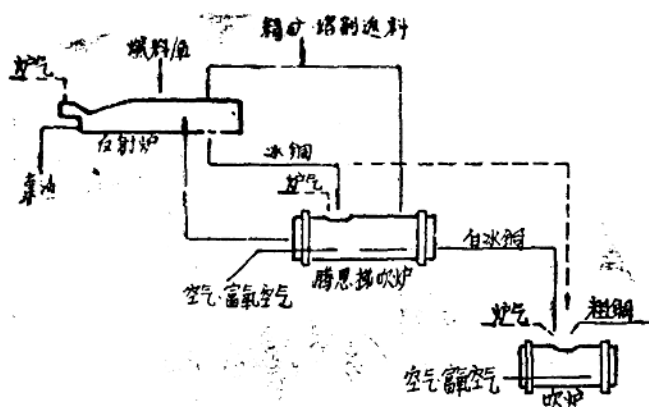
氧气闪速熔炼虽早在1952年加拿大铜崖冶炼厂应用、但直至1978年才在苏联阿尔马里克厂建立第二座炉，1983年在美国的海登（Hayden）厂建设第三座。与奥托昆普闪速熔炼相比、其特点是采用工业纯氧（95—98% O_2 ）和产出量少而 SO_2 浓度达80%的烟气，制造液体 SO_2 和余热利用投资大减，因而其总投资和能耗在现行方法中较少是其优点。

水平吹炉富氧熔炼铜精矿1958年在日本日立厂应用过、在六十年代还有加菲尔德（Garfield）厂、罗卡纳（Rhokana）厂、留安西亚厂（Luanshya）都曾试用过。大都由于满足不了日益严格的环保要求而停止。同期加拿大柯恩港（porf Colporn）厂氧气顶吹转炉吹炼高铜（60%Cu）铜精矿能产出粗铜。1978年阿屯（Afton）矿业公司在哥伦比亚（Columbia）建立日产粗铜300—350吨的氧气顶吹转炉吹炼，由于经济原因于1983年停产。在1976—1978年间、瑞典的伦司康（Ronnaskar）厂用该法处理复杂的铜精矿，比利时的皮尔兹（Beerse）厂用该法加煤处理经死烧后的不纯铜料产出粗铜，锌等挥发经收尘而回收。

六十年代连续炼铜的研究风行，一个重要的认识在实践中形成：连续熔炼欲产粗铜和弃渣、炉内的氧位（ $\lg p_{\text{O}_2}$ ）必须从 $>10^{-6.5}$ 降至 $<10^{-8}$ 大气压。因此，在连续炼铜中欲产弃渣和粗铜，形成了如下三种方法：1）瓦克拉法在一个氧位能变化的炉子内。炉渣与钼/铜相逆流流动，从而能连续产出粗铜和弃渣。该法于1968年建每小时处理3吨铜精矿的试验炉，经过两年半试验、由于炉子结构及寿命问题而告终。2）诺兰达法只要求在一炉内能产出粗铜和待贫化的炉渣，于1967年建试验厂，1973年建730吨/日的诺兰达工业炉，最初二年以产粗铜为试验目的。后来发现以产高品位冰铜更为有利。3）三菱法利用熔炼、吹炼、渣贫化三个炉子、藉虹吸流槽互相联系，连续吹炼使用了新的 $\text{CaO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 渣系，能较易实现前述不同氧位和连续熔炼的要求。该法于1974建成4000吨/月粗铜的工厂，后采用较高富氧程度等完善措施而使生产能力增至7200吨/月粗铜。单位能耗只为反射炉流程的60~70%。1981年在加拿大建5.9万吨/年铜的刻得克内克（Kidd Creek）厂，提高富氧程度可年产9万吨铜。

对现有工厂改造有吸引力的诺兰达—可得可法，其流程如下图所示。

可见卡勒托内厂利用氧—燃料烧咀、加强密封的反射炉和改进型水平吹炉富氧吹炼，产出高品位冰铜或白冰铜、再在一般转炉吹至粗铜。吹炉渣返回反射炉熔炼、产出炉气含7—16%SO₂、弃渣含0.8—0.9%Cu。这数值略高于一般反射炉熔炼产48—54%品位冰铜时的渣含铜。但若采用富渣慢冷选矿处理，可使渣尾矿含铜稳定在0.25—0.4%。对每个厂的最优的渣贫化方案，应按具体情况进行经济技术指标对比后才能确定。



诺兰达—可得可法流程图

反射炉的氧—燃料烧咀在智利的卡勒托内厂1974年就开始应用。该项技术加拿大的铜崖厂、荷恩厂和美国的莫伦西厂都采用。诺兰达炉1973年在加拿大荷恩厂首先建造，1977年在美国犹他州加菲尔德厂建有三座诺兰达炉，结果使盐湖城的环境显著改善。改进型腾恩梯吹炉（CMT）智利可得公司已有三台，另二台正在建设中。可见兰—可法发展较快，因对现有铜冶炼工厂的改造是投资少，改造期短的一种大中型冶炼厂都适用的可行方案之一。与典型反射炉流程比较，每吨粗铜能耗低30—40%，冶炼费用较低、吹炉的年利用率达90%，能产出适合制酸的SO₂炉气。

苏联的熔池熔炼炉与诺兰达炉、CMT炉都不相同。它是固定式的已在诺里尔和巴尔哈悉矿冶公司都建炉生产，床能率达65—90吨/米²日，炉料含水可达6%，生率低至1%。在苏联发展趋势较大。由于空气/氧的喷入渣/硫熔池而产生强烈搅动，提供了炉料加入气体与熔池之间的热、质传递的良好条件。大块返料，湿精矿都能迅速熔化，其提高床能率的潜力很大。

此外尚处于工业试验阶段的方法有西德的KHD公司的ConTop法，它是苏联旋涡熔炼的发展。澳大利亚的沉埋熔炼法。这两种方法具有多种功能，能适应复杂的原料是其特点。如沉埋熔炼处理铜金矿石（%：4.3Cu，3.6Zn，3.5g/TAu，6.4g/TAg）产出30%品位的冰铜、Au Cu Ag的熔炼回收率≥90%。

铜精矿密闭鼓风炉熔炼在实践中日益显得不适应生产要求。低富氧（24—27%O₂）鼓风的试验，效果不理想。苏联的自然鼓风炉熔炼工业试验表明：当富氧（28—32%O₂）鼓风熔炼铜块矿（%：1.9—2.07Cu>40S）时，能达到自热熔炼的目的，床能率45—50吨/米²日，冰铜品位达38—41%Cu、脱硫率>90%，炉气含17—20%SO₂。还值得提及的是熔炼含铜金的黄铁矿（%：0.6Cu，50S，1.3—6.3克/吨Au可产含10%Cu的冰铜，铜熔炼回收率为70%，金回收率相应为80—85%。

关于转炉吹炼的实践进展情况在文献中已有详细报导。吹炼过程的主要缺点是间断操作。并已提出不少改进措施，如虹吸式转炉已有5个工厂应用，但收效不大。前面已

提到的三菱法的连续吹炼，诺兰法、CMT法和Contop法都向这方面努力，目前以三菱法较成功。利用富氧虽能提高烟气浓度和生产率，但必须考虑热平衡问题。原解决办法是吹炼富冰铜或利用余热来熔炼精矿、冷料等。尚处于中间工业试验阶段的肯尼科特—奥托昆普固体冰铜粉的闪速吹炼法。

三、粗铜精炼

粗铜精炼包括火法，电解精炼和阴极熔铸。粗铜火法精炼视规模大小、原料性质和地区条件等，使用不同类型燃料的反射式阳极炉。大型反射式阳极炉都设有余热锅炉。用气体燃料的具有蓄热室的平炉。具有燃烧室的回转圆筒形阳极炉，可使燃料完全燃烧和调节烟气温度便于余热利用。英国铜精炼厂也利用阿萨柯炉熔化纯净的粗铜、残极等铜料，并用哈兹里托双带连续浇铸成厚度为19mm的阳极带，再切成阳极并上吊挂棒。后来比利时奥伦厂首先在工业上实现整体浇铸出具有挂耳的板带，再用氮气等离子弧枪切成阳极（40—50mm厚）、即所谓康托阳极（Contilanode）。

关于铜电解精炼文献中对近三十周年来的进展作了很好综述。虽然各国对阴极铜的标准没变（ $\text{Cu} + \text{Ag} > 99.9\%$ ，导电率 $> 100\%$ ）。但各精炼厂现在能产出含铜99.95%的阴极铜，导电率 $> 101\%$ 。与之同时力求减低能耗和加工费用，其中主要措施是采用硅整流器、周期反向电解、机械化平整始极片和清洗阴极及残极、不锈钢永久阴极片的应用、阳极的浇铸及加工工艺的革新、红外线探测短路、槽电压的自动调节、电解液净化工艺改善等。电解电能单耗300度/吨，贵金属回收率和杂质脱除率都达99%。熔化铜阴极现在多在阿萨柯（Asarco）竖炉中进行。每吨铜只用40—60米³的含硫低的天燃气或液化石油气限氧燃烧，控制炉气中 H_2 或 CO 在0.6—2%。可以不进行氧化还原，连续产出合格铜熔体。操作容易和开停炉都方便。熔铜竖炉从1961年间世至今，世界各国已出现有100多个。1973年以前阴极铜经阿萨柯炉熔化浇铸成铜线锭出厂。现在西方各国已有76个厂配以连续浇铸和初轧，以各种规格盘条出厂。其年产量达618万吨，占其精炼厂总产量的74.2%，这种趋势还在继续发展中。

四、铜湿法冶金

湿法产铜在1967年只占世界总产量的3%，当时主要是用硫酸浸出氧化矿或尾矿、铁屑置换得泥铜。丘克卡玛达的氧化矿浸出——电积和扎伊尔和赞比亚的铜钴矿的焙烧——浸出——电积法。进入70年代后，迫于火法炼铜 SO_2 污染而发展了各种湿法炼铜法。硫化铜矿湿法冶金在美国建有两家厂。如用氨氧浸出——萃取——电积的阿比特法的蒙脱纳厂，1974年投产，年产铜3.6万吨。1976年投产的西欧里托厂采用三氯化铁浸出，电积铜时再生三氯化铁的克里欧（Clear）法，银的浸出率可达90%。（年产铜4万吨1979年停产）由于 LiX 系列萃取剂的出现，使湿法炼铜在经济上能与火法抗衡。在70年代有较多工厂投产，其中最大的1974年投产的有赞比亚的钦哥拉厂、每年处理现选厂所产尾矿，能电积出7.2万吨铜。处理老尾矿堆设计能力为3.3万吨电铜。硫化矿系列现已

停产、氧化矿系列仍生产。老的堆浸出法最近一大技术进展是所谓薄层浸出法、用量少而浓的浸出剂硫酸与矿粉作用、经陈化处理再用酸性水溶液喷成薄层浸出。在智利1980—1981年先后两个厂投产、使用LiX864萃取剂。溶液采矿和细菌冶金进于工业试验阶段。RPC法适于处理复杂的低品位的铜原料等工艺都值得注意。

五、后 记

1、综上所述，近十年来，国际市场铜精矿中每吨金属铜与阴极铜的价差为550—850美元/吨，远高于发展中国家生产一吨铜的费用。这是由于发达国家中的能源、工资和环保费用增加、利率和折旧率上升所致。

2、粗铜的生产是日趋采用富氧的低能耗、低污染的冶金工艺。各国应视本国的社会发展、矿产资源、能源结构、对外关系等具体情况形成各自的铜的提取冶金工业。一个企业的新建和改造亦应如此综合考虑。

3、近年来铜的精炼工艺在内引外延上下功夫取得不少进展。在铜精炼厂生产铜基合金铜化合物和综合利用副产品等有许多优点，具有较大的经济效益和社会效益。

4、低品位矿、复杂精矿的湿法处理有其优点，但常因含有应回收的金、银而采用火法。

冰铜熔炼过程中的物理现象

李 晶 孙铭良 黄克雄 陈新民

(中南工业大学化学系)

摘 要

用X射线透射电视技术研究了铜冰铜熔炼过程的物理现象。物料在高温下熔炼时的电视图象及照片分析表明：熔化物料所需要的温度随入炉焙砂的脱硫率升高而升高；硫化物对固态物料良好的润湿性使它能迅速浸染未熔化的脉石，使冰铜在渣中的损失增加；粘度较大的炉渣熔化时容易形成泡沫渣；通入惰性气体搅拌炉渣层可破坏悬浮在渣面上的冰铜珠的稳定性，使渣含铜降低。

一、前 言

铜冰铜熔炼过程中所发生的各种物理现象以往很少被人们直接研究过，这些物理过程对铜冰铜的熔炼有着重要的影响，有许多物理现象是伴随化学反应的发生而同时出现的。研究这些物理现象有助于了解冰铜熔炼过程的机理摸索最佳工业生产条件。

采用高温X射线透射技术，我们可以从电视屏幕上直接观察物料在高温下所发生的各种变化情况，并把实验现象纪录在录像带或X光胶片上。采用各种技术，我们在实验电炉内模拟反射炉和电炉的条件、对白银有色金属公司炼铜物料的熔化分离温度以及在冰铜熔炼过程中所发生的各种物理现象进行了研究。

二、实验结果及现象分析

1、造低熔剂渣炉料的熔化温度

目前铜冶金工业广泛采用富氧熔炼产出高品位冰铜的工艺，其结果是同时产出含铜高的炉渣，为此要采用炉渣贫化或浮选的方法来降低弃渣中的含铜量。为减少渣的处理量和总铜损失，人们尽可能降低熔剂的添加以减少渣量。要使熔炼能在低熔剂的条件下顺利进行，选择合适的渣型和熔炼条件是至关重要的。

利用“高温X射线透射影视仪”，我们对白银炉料的熔化与渣—铜分离情况进行了电视观察。白银精矿组成为：(Wt%)Cu21.45%，S28.94%，Fe25.93%，SiO₂12.58%，

CaO2.29%，MgO1.25%，Al₂O₃1.78%，Zn1.01%。精矿预先在马弗炉内脱除部分硫后与熔剂一起投入恒温的电炉内。通过电视屏幕观察其熔化情况。物料的熔化可成三个阶段：第一阶段，温度800—1000℃，炉料烧结；第二阶段，温度1000℃左右，硫化物熔化；第三阶段，造渣及炉渣熔化，随之进行渣硫分离，这一阶段的温度与炉料的组分有关。结果列在表1中，这些半定量的研究表明：对于白银现场炉料，若只产出含铜为30%左右的冰铜，在1120℃左右就能使熔炼进行。随着冰铜品位的提高，熔化物料的温度也要相应增加。添加SiO₂可降低熔化温度。

表 1

No	焙砂脱 硫率%	物料中磁 性氧化铁 量Wt%	产出冰铜 品 位 (Cu)Wt%	添加 SiO ₂ 量 Wt%	不同温度的熔化情况		
					1120℃	1150℃	1200℃
1				0	能澄清分离	能澄清分离	---
2	30	8.81	31.31	2	能澄清分离	---	---
3				5	能澄清分离	---	---
4				0	不能熔化	能澄清分离	---
5	37	10.11	38.00	2	不能熔化	---	---
6				5	能澄清分离	---	---
7				0	不能熔化	不能熔化	有固体夹 在渣中
8	47	13.00	45.0	2	不能熔化	不能熔化	渣硫分离不好
9				5	不能熔化	有固体夹 在渣中	能澄清分离
10				0	不能熔化	不能熔化	不能熔化
11	53	16.12	56.0	5	不能熔化	有固体夹 在渣中	渣硫分离不好
12				10	不能熔化	能澄清分离	---

2、液态硫化物在熔化后对固态炉料的浸染

铜在渣中损失的形态主要是化学（或电化学）溶解与机械夹带两种。尽管这两种损

失所占铜总损失的比率尚有许多争议，但机械夹带而引起的渣含铜损失是不容忽视的。夹带冰铜颗粒的尺寸可从几个毫米到 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 毫米不等。形成这些夹带的原因可能是：1、物料的喷溅与对流；2、返回转炉渣中夹带的冰铜珠；3、温度场不均匀使熔解的铜凝聚成细小颗粒；4、气泡的浮游而夹带入渣中的；5、由于硫化物良好的润湿性使它熔化后浸透到固体脉石的缝隙或包裹在固体表面，在固体炉料造渣后来不及沉降而夹带在渣中。A、B、BaIOkoB等人曾用X射线照像的方法拍摄过硫化物在固体氧化物中流散浸染的照片。证实了这种现象的存在。我们利用X射线电视技术进一步研究这种现象。

大家知道，形成冰铜的硫化物的熔化温度要低于形成炉渣的氧化物的熔化温度。在硫化物熔化后（ $1000 \sim 1050^\circ\text{C}$ ），在表面张力的作用下它们会汇集成大块冰铜相。但是，在固液界面还存在附着功 $W_{\text{附}}$ ，使硫化物粘附在固体脉石的表面。附着功可由下式计算，式中 $6g/m$ 为冰铜的表面张力； θ 为冰铜对固体物料的润湿角。当液体对固体有良

$$W_{\text{附}} = 6g/m (1 + \cos\theta)$$

好的润湿性时， θ 角较小， $W_{\text{附}}$ 较大，它们会在固体表面铺展或迅速渗透到固体的裂缝中去。我们测得冰铜（ Cu_2S 50%， FeS 50%，Wt%）的表面张力为340尔格/厘米²（ 1150°C ）、该组成的冰铜在 1150°C 下对铁橄榄石固态渣面的润湿角为 20° 。求得 $W_{\text{附}}$ 为659尔格/厘米²，对于纯氧化物，含铁冰铜的润湿角也不大，该组成冰铜在氧化镁上的润湿角为 57° 。冰铜的粘度通常也只有0.1~0.3泊左右，较好的流动性和较大的附着功使它熔化后能迅速在固体表面铺展或向固体的缝隙内渗透。X射线电视录像表明：熔化后的冰铜在固体渣面上的铺展只需十几秒钟的时间。在细粒炉渣中，熔化后的冰铜块只需几分钟就可以全部渗透到固态渣中。而且温度越高，它流散得越快。图1中给出了冰铜在渣中流散的X光照片示意图，这些铺展在固体物料表面或渗透到缝隙中的冰铜，在炉渣熔化以后，有许多来不及汇集就滞留在渣中了，其结果导致了渣中冰铜的乳浊化程度加剧，使渣含铜升高。这种现象往往会发生在反射炉的料坡上。

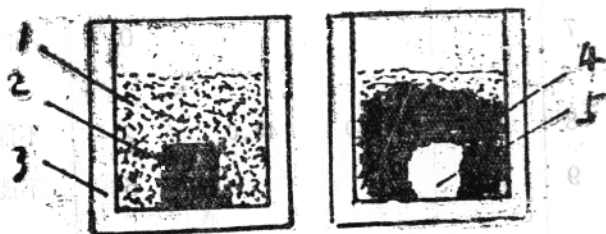


图1、冰铜在渣中流散示意图

- a、冰铜熔化之前；b、冰铜熔化以后
1) 固态炉渣；2 未熔化的冰铜块；
3) 坩埚 4) 流散后的冰铜与渣；
5) 冰铜流散后的空间

3、造渣过程中泡沫渣的形成。

在冰铜熔炼过程中，气相中的氧以及固态和液态氧化物与硫化物反应生成 SO_2 气体。如果这些反应发生时有液相存在，则会生成气泡。物料熔炼过程中的X线电视观察

表明：在炉渣开始形成至完全熔化这一阶段里，硫化物熔体与固态脉石、液态炉渣之间的反应十分激烈，同时生成大量 SO_2 气泡，在坩埚内形成泡沫状熔体。如果熔化后的炉渣粘度不大，生成的泡沫并不稳定，它们很快就破裂。一旦反应趋于平衡，没有气泡继续产生，熔体就平静下来，渣铁开始分离。若温度尚未达到使渣组成成为均匀液相的温度时，在熔体内还夹有固相，整个体系的表观粘度很大，加之又有硫作为表面活性物质的存在，则很容易形成较为稳定的泡沫状熔体层。在 1150°C 下熔炼高 Fe_3O_4 的炉料时就出现了这种现象。使渣铁不能很好分离。

渣—铁分离以后的平静熔池，若继续升高温度，渣中的磁性氧化铁会被冰铜相中的 FeS 进一步还原而生成 SO_2 气泡。X射线电视观察表明：当熔体的温度从 1100°C 不断上升时，在 1160°C 左右会产生大量的气泡，在坩埚里形成泡沫渣。在含 ZnO 和 Fe_3O_4 较高的炉渣中，泡沫渣的持续时间较长，可达一、二十分钟之久。常使熔体溢出坩埚、气泡产生时常常把界面上的冰铜带入渣中。只有当反应达到平衡，气泡不再产生后，泡沫渣层才逐渐消失。

在坩埚内插入石墨电极并接通交流电，模拟电炉生产的情况进行实验。从X射线电视屏幕上观察熔体的变化，结果表明：在不通电流或电流较小的情况下，熔体是平静的，石墨电极与炉渣间的反应并不明显，当电流加大到 $8\sim 12\text{A}$ 时。在渣与电极之间就会因激烈反应而产生大量气泡。在电极顶端以上的渣中形成泡沫渣层。图2画出了通电时熔渣中形成泡沫渣的示意图。这种现象在整个通电过程中一直维持着。停止供电泡沫渣才逐渐消失。

如将交流电改成直流电，则气泡仅在阳极上产生，由此可以推断它们主要是由渣中的氧与电极的碳反应而生成 CO 气泡，即：

$$\text{C} + (\text{O}^{2-}) - 2\text{e} = \text{CO}\uparrow$$

当然，由于电场和 CO 气泡的搅拌、使物质在熔体中的传输速率加快，也可促进渣中的硫与氧反应而生成 SO_2 气泡。

根据上述实验现象可以推断，在工业炉中也会不同程度地形成泡沫状熔体。在反射炉中很可能发生在料坡附近的熔体中，在那里将有气—液—固三相反应发生。白银熔池熔炼由于向熔体内鼓入气体，熔炼区里的熔体会带着大量的气泡进入澄清池。随着熔体朝放渣口流动，温度是不断升高的。这一过程会有新的气泡出现，所以气泡浮游的现象将不断发生。对白银炉工业炉渣的含铜分析表明，其炉渣表面层含铜量要高于渣层中部的含铜量，这是由表面悬浮物引起的。但是气泡的形成也加快了物质的传输速率，促使了渣中磁性氧化铁的还原，这种现象在电炉里尤为突出，电炉里不断产生的气泡实际上起了强力搅拌的作用。

4、气泡对冰铜珠的悬浮作用

上节讨论了气泡形成的现象，X射线电视观察还表明：在渣铁界面上形成的气泡常

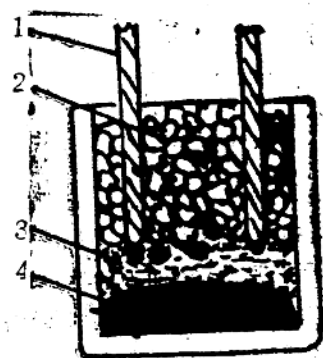


图2、形成泡沫渣示意图
1、电极；2、泡沫渣层
3、静止渣层；4、冰铜层。

常夹带冰铜进入渣相；另一方面，气泡穿过渣层时，可以捕集分散在渣中的细小冰铜颗粒并把它们带到渣面上汇集长大。人们曾对这些现象作过推测，我们的实验证实了这种现象在铜熔炼过程的确存在，Minto 等人曾分析了气泡夹带冰铜珠进入渣中的热力学条件。当浮游系数 $\Delta = 6g/s - 6g/m + 6s/m$ 大于零时，附着在气泡下部的冰铜珠是稳定的。已测得1200℃下白银现场的炼铜炉渣的表面张力 $6g/s$ 为294尔格/厘米²，冰铜（含铜35%）的表面张力为335尔格/厘米²，渣铜界面张力 $6s/m$ 为80尔格/厘米²，可求得浮游系数： $\Delta = 294 - 335 + 80 = 39$ （尔格/厘米²）

Elliotte 等人曾研究过合成的炼铜炉渣与冰铜的浮游系数，在他们研究的组成范围内 Δ 都大于零，表明在铜冰铜熔炼过程中气泡对冰铜的浮游是很难避免的。图3是在1200℃下拍摄和渣铜分离情况的X光照片，气泡夹带的冰铜珠在渣中悬浮近一个半小时也没有发现它们有明显运动的迹象。冰铜珠的直径约1~2mm，不同试样的X射线电视录像及X光照片的分析表明：气泡夹带冰铜在渣中可能出现如下几种情况，1、气泡较小，冰铜珠和附着的气泡受到渣的浮力小于重力对它们的作用，冰铜和气泡一起在渣中缓慢沉降，此时的沉降速度远小于仅考虑冰铜珠的尺寸而按斯托克斯公式计算的速度。2、气泡与冰铜珠受到的浮力几乎等于重力的作用。这种情况下，它们往往羁留在渣中，除非有外界的扰动来破坏这种平衡才会使它们运动。图3中的照片，反映的就是这种情况。3、气泡尺寸较大或冰铜珠较小，炉渣对它们的浮力足以使气泡把冰铜珠带到渣面上去。这种情况常常在气泡较多的时候出现。气泡上升到渣面以后，若炉渣粘度不大，气泡可以破离，它携带的冰铜珠则会留在渣面上并逐渐与其他漂浮在渣面上的冰铜珠汇集。当它的尺寸超过渣面所能悬浮冰铜珠的临界尺寸时，它就会沉降下去。照片中在渣面中央的黑色颗粒就是这种漂浮的冰铜珠。

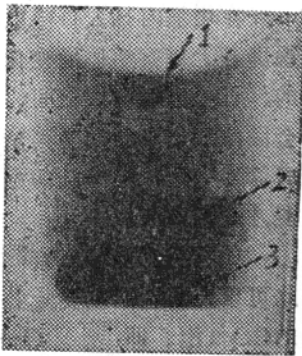


图3、1200℃下渣—铜分离X光照片

- 1、表面悬浮的冰铜珠
- 2、悬浮在渣中的气泡和冰铜
- 3、已沉降在坩埚底部的冰铜

漂浮在渣面上的冰铜珠的临界尺寸可按下述办法估算。设悬浮液滴（m相）在渣面上形成半球形，冰铜受到的浮力与表面张力 $6g/s$ 的投影与重力及界面张力 $6s/m$ 的投影形成平衡，则临界半径 $R_{临}$ 可表示为

$$R^2_{临} = 3(6g/s \cdot \cos\alpha - 6s/m \cdot \cos\theta) / g(\rho_m - \rho_s)$$

式中 g —重力加速度； ρ_m 、 ρ_s —冰铜和炉渣的密度。如果形成半球， θ 接近0°，组成一定，其它均为常数， $R_{临}$ 只与 α 角有关，已测得1200℃下白银现场冰铜密度 ρ_m 为4.38g/cm³，炉渣密度 ρ_s 为3.1g/cm³，若三相界面外渣面与水平面20°成角，可算得 $R_{临}$ 为0.22cm；当成30°角时 $R_{临}$ 为0.4cm从高温下X射线照片上测得悬浮冰铜的半径在0.26~0.46cm之间变化。在工业炉内，渣面虽从宏观上看可视为平面，但气泡把冰铜珠带到渣面上以后就引起渣面局部变形而成为凹月面，使冰铜漂浮在渣面上。

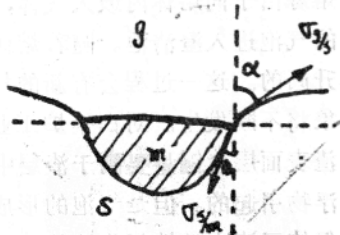


图4、漂浮物受力示意图

外力的搅动可促进悬浮的冰铜粒的聚集，也可破坏漂浮在渣面上冰铜珠的平衡。电视观察表明，通过向坩埚内鼓入惰性气体，可使尺寸较大的冰铜珠下沉但搅动仍无法使尺寸较小的冰铜珠下沉，但搅动仍无法使尺寸较小的冰铜珠下沉，这些冰铜珠仍附着在吹入的气泡下部。不过吹气可起捕集细散冰铜珠的作用，促使它们汇集长大，因而外力搅动减少冰铜悬浮的效果还是相当显著的，向含磁性氧化铁高的渣中吹入气体，在渣层上部会形成泡沫渣层。气泡搅拌对渣含铜的影响列在表 2 中。

吹入氮气搅拌渣层对渣含铜的影响 表 2

实 验 编 号	1	2	3
不吹气泡时渣含铜 Wt %	0.35	0.31	3.14
吹氮气30分钟后渣含铜%	0.21	0.25	0.52

这些结果说明吹入气泡搅拌渣层对降低渣含铜是有明显效果的。尤其是在夹带量很高的情况（3*试样）更是如此。在工业炉内鼓入气体进行搅拌目前尚未有成功的报道，根据我们实验情况预测，在使用富氧而有氮气产生的工厂，利用这部分氮气来搅拌渣层是会有经济效益的。在电炉里，由于电极与熔体的反应本身就产生大量气泡而形成强烈搅拌，对于贫化电炉来说是非常有益的。

三、结 束 语

用高温X射线透射技术对白银现场炉料熔化过程所做的研究表明：

- 1、只要熔炼区温度不低于1150℃，现有物料造低熔剂渣是可行的。
- 2、在铜冰铜熔炼过程中，金属的乳化有一部分是来自液态冰铜对固态 物料 的 浸染。
- 3、由于浮游系数大于零，在熔炼过程中均有气泡产生，气泡对冰铜珠的浮游作用是不可避免的，合理采用气泡搅拌有助于降低渣含铜。

高硅炼铜炉渣物理化学性质的研究

叶国瑞 贺家齐 贺泽全 张林

(东北工学院)

利用铜冰铜对黄金具有特别优异的溶解性能, 力争在铜冶炼厂多处理含金物料, 已成为我国增产黄金的重要手段。随着金矿资源的开发, 高硅金块矿的产量日增, 然而在熔炼中过多地处理此类矿石, 又没有合理的渣型时, 将由于渣含 SiO_2 升高而引起炉渣的物理化学性质恶化, 导致金属随渣损失增加, 甚至熔炼的正常制度受到破坏。因此研究含 SiO_2 高的 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系炉渣的物理化学性质, 可为炼铜厂选择合理渣型, 多处理含金物料提供理论依据。

本文采用内旋转式粘度计和成功地应用差热分析仪分别测定了含 SiO_2 在 34~42% 范围内的 $\text{MnO}-\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系炉渣的粘度和熔度。

本文还运用混料回归的数理统计方法, 处理了试验数据。获得下列不同温度下的粘度和熔度与炉渣组成的关系数字表达式:

$$\eta_{1150}^{\circ}\text{C} = 178.65 - 221.41R_1 - 196.36R_2 - 30.98R_3 + 101R_1R_2 \\ - 18R_1R_3 + 42R_2R_3 + 75R_1^2 - 89R_2^2 + 208R_3^2$$

$$\eta_{1200}^{\circ}\text{C} = 105.31 - 132.52R_1 - 107.9R_2 - 29.12R_3 + 50R_1R_2 \\ - 6R_1R_3 + 40R_2R_3 + 46R_1^2 + 50R_2^2 + 132R_3^2$$

$$\eta_{1250}^{\circ}\text{C} = 64.56 - 75.85R_1 - 74R_2 - 46.68R_3 + 33R_1R_2 \\ + 10R_1R_3 + 40R_2R_3 + 25R_1^2 + 39R_2^2 + 128R_3^2$$

$$\eta_{1300}^{\circ}\text{C} = 34.3 - 34.66R_1 - 45.54R_2 - 72.02R_3 + 16R_1R_2 \\ + 32R_1R_3 + 58R_2R_3 + 10R_1^2 + 30R_2^2 + 132R_3^2$$

及

$$T_w = 1266.3 - 623.87R_1 + 521.88R_2 + 592.94R_3 - 363R_1R_2 \\ - 126R_1R_3 - 226R_2R_3 + 333R_1^2 + 28R_2^2 - 232R_3^2$$

(下接23页)

硫化铜精矿造钼熔炼低熔剂渣型研究

黄克雄 孙铭良 李 晶 柳建设

(中南工业大学化学系)

一、前 言

在硫化矿火炼铜工艺的造钼熔炼过程中,为了得到较好的物理化学性能的炉渣,以降低熔炼弃渣中的铜含量,一般是采用 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 三元系相图中熔化温度低于 1150°C 组成区域的渣型。其主要组成范围是: SiO_2 34~45%; CaO 5~13%; FeO 30~40%。若原料中所含造渣成份的量不能满足造出熔点低、比重轻、粗度小的渣型要求时,往往通过配入一定数量的石英、石灰石或铁矿石等熔剂的方法来解决,经过长期的研究和生产实践,使这种熔炼技术已经成熟。

在现代火法炼铜新技术中,为了强化生产过程和节约能源,普遍采用富氧空气或工业纯氧进行造钼熔炼,反应体系中的氧位大为提高,从而使渣中的磁性氧化铁含量增多,必然引起渣含铜升高。在此情况下再也无法直接产出弃渣。为了回收渣中的铜,可采用炉渣电炉贫化或炉渣浮选的方法。既然有此后继工艺来降低弃渣中的铜含量,那么在造钼熔炼过程中采用高硅高钙渣型来降低渣含铜的方法就已失去了它的价值。取而代之的则是在保证熔炼工艺正常进行的前提下,尽可能采用自熔渣或低熔剂渣型。由于减少了熔剂加入量,使燃料单耗降低、设备生产能力(以金属量计)提高、渣量减少。

目前国内外许多铜熔炼新工艺都采用低 SiO_2 、低 CaO 、高 Fe 的低熔剂渣型,例如:铜崖冶炼厂闪速炉渣 $\text{SiO}_2/\text{Fe}=0.77$;梯敏斯三菱法熔炼炉渣 $\text{SiO}_2/\text{Fe}=0.80$;诺兰达铜冶炼厂诺兰达炉渣 $\text{SiO}_2/\text{Fe}=0.56$;直岛冶炼厂三菱法熔炼炉渣 $\text{SiO}_2/\text{Fe}=0.70$;我国贵溪冶炼厂闪速炉熔炼炉渣 $\text{SiO}_2/\text{Fe}=0.87$ 。白银炼铜法在采用富氧熔炼与炉渣浮选工艺情况下,也拟采用低 SiO_2 、低 CaO 的低熔剂渣型。

为了探索白银低 SiO_2 原料用低熔剂渣型的可行性及其对熔炼条件的基本要求,在实验室条件下,就简化了的合成炉渣的组成对炉渣熔化温度的影响进行了实验研究,分析了这种类型炉渣在熔炼温度下的粘度。用白银实际原料和熔剂模拟白银炼铜法熔池熔炼的特点,进行了低熔剂渣型造钼熔炼实验,研究了渣含铜及渣中磁性氧化铁与炉渣组成的关系。本研究结果不但对白银炼铜法富氧熔炼工业试验的渣型选择有一定的指导意义,而且对其它铜精矿造钼熔炼的渣型选择也有一定的参考价值。

※邹胜前、陈吉华参加部分实验。