

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2020.01.11

艾萨炼铜工艺钼滴粒径对电炉贫化的影响

李东波¹ 史谊峰² 刘承飞¹ 沈强华³ 程东杰³ 陈雯³

(1. 云南铜业股份有限公司 西南铜业分公司, 昆明 650000;

2. 云南铜业股份有限公司, 昆明 650000;

3. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 为了探究艾萨炼铜工艺钼滴粒径对电炉贫化的影响, 针对艾萨电炉渣采用扫描电镜 (SEM)、高温黏度仪、X 射线衍射 (XRD)、密度分析等手段分析得出电炉渣中铜的存在形式为铜铁硫化相和冰铜相, 硫化相平均粒径为 $5.26\ \mu\text{m}$, $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 时黏度为 $0.1004\ \text{Pa}\cdot\text{s}$, 硫化相及炉渣密度分别为 $4\ 738.4\ \text{kg}/\text{m}^3$ 和 $3\ 705.9\ \text{kg}/\text{m}^3$ 。运用斯托克斯沉降公式计算钼滴的沉降速度。结果表明, 当钼滴直径为 $5.26\ \mu\text{m}$ 时, 在 $1\ 180$ 、 $1\ 185$ 、 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下, 钼滴从熔渣中分离行程为 $914\ \text{mm}$ 时的沉降速度分别为 1.87 、 1.99 、 $2.23\ \text{mm}/\text{h}$, 其温度与沉降时间的线性回归方程式为: $Y=0.0184X-19.882$, 拟合度 $R^2=0.96802$, 在生产实践中需要钼滴粒径至少 $75\ \mu\text{m}$ 才能进行有效沉降。

关键词: 电炉渣; 钼滴; 黏度; 沉降速度

中图分类号: TF811

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854 (2020) -01-0057-05

Effect of the particle size of matte droplets in the ISA copper smelting process on the depletion of electric furnaces

LI Dong-bo¹ SHI Yi-feng² LIU Cheng-fei¹ SHEN Qiang-hua³ CHENG Dong-jie³ CHEN Wen³

(1. Southwest Copper Branch, Yunnan Copper Co. Ltd., Kunming 650000, China;

2. Yunnan Copper Co. Ltd., Kunming 650000, China;

3. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In order to investigate the effect of the particle size of the matte droplets of the ISA copper smelting process on the depletion of the electric furnace, scanning electron microscopy (SEM), high-temperature viscometer, X-ray diffraction (XRD), and specific gravity analysis were performed on the ISA electric slag. Copper exists in the copper-iron sulfide phase and matte phase. The average particle diameter of the sulfide phase is $5.26\ \mu\text{m}$, the viscosity at $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ is $0.1004\ \text{Pa}\cdot\text{s}$, and the specific gravity of the sulfide phase and slag is $4\ 738.4\ \text{kg}/\text{m}^3$ and $3\ 705.9\ \text{kg}/\text{m}^3$, respectively. The Stokes settlement formula is used to calculate the settling velocity of the matte droplet. The results show that when the diameter of matte droplet is $5.26\ \mu\text{m}$, the settling velocity of matte droplet is 1.87 , 1.99 and $2.23\ \text{mm}/\text{h}$ when the distance of matte droplet separation from slag is $914\ \text{mm}$ at $1\ 180$, $1\ 190$ and $1\ 200\ ^\circ\text{C}$, respectively. The linear regression equation between temperature and settling time is $Y=0.0184X-19.882$, and the fitting degree is $R^2=0.96802$. In production practice, matte droplet diameter is at least $75\ \mu\text{m}$ to be effectively precipitated.

Key words: electric furnace slag; matte droplet; viscosity; sedimentation speed

收稿日期: 2019-05-06

第一作者: 李东波, 硕士, 工程师, 主要从事铜冶炼研究。

E-mail: dbliwill@163.com

通信作者: 史谊峰; E-mail: 3168963848@163.com

20 世纪 90 年代艾萨炼铜技术出现在世界有色金属行业当中。云南铜业股份有限公司于 2002 年引入了艾萨炼铜工艺, 该工艺采用艾萨炉对铜精矿进行熔炼, 采用沉降电炉对艾萨熔炼渣进行贫化^[1]。目前该工艺采用高氧势、高冰铜品位的熔炼

方法,使得熔炼渣磁性氧化铁含量高,炉渣的性质严重恶化,渣含铜较高,为降低渣中铜损失,需要配套的沉降电炉对炉渣进行贫化处理^[2-3],但生产上难以掌握炉渣在沉降电炉中的沉降分离时间,人们对炉渣贫化时间判定困难,影响渣含铜和生产效率。由于炉渣在电炉中的流速较小,雷诺数 <2 ^[4-5],尺寸较小的金属和熔铈液滴可以作为刚性球体^[6-8],因此,当它们在电炉中静置沉降时,可采用斯托克斯(Stokes)沉降公式对电炉渣中硫化相颗粒在渣中的沉降速度进行计算^[9-12],该计算结果可以反映出沉降电炉的工作状态,指导工业生产实践制定合理的电炉操作制度,从而达到提高金属回收率的目的。因此,研究艾萨炼铜工艺铈滴尺寸对电炉贫化的影响,有助于掌握沉降电炉的工作状态,制定合

理的电炉管理制度,减少渣含铜,降低生产成本。基于此,本文以艾萨炼铜系统电炉渣为研究对象,采用各种先进的分析手段对其化学成分、主要物相、黏度等进行分析,并采用扫描电镜分析统计电炉渣中硫化相的粒度及其分布,在此基础上计算硫化相密度,并运用斯托克斯沉降公式计算不同温度条件下的电炉渣中铈滴沉降速度,分析铈滴粒度对铈滴沉降速度的影响,探讨电炉贫化能够从熔渣中有效分离的熔铈粒径大小。

1 电炉渣性质分析

1.1 化学成分

实验用电炉渣的主要化学成分见表1。

表1 电炉渣化学成分

Table 1 Chemical composition of electro-slag

成分	Cu	Fe	S	SiO ₂	As	Pb	Zn	Sb	Bi	Ni	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
含量	0.673	40.41	0.57	30.6	0.15	0.103	1.58	0.062	0.01	0.013	5.53	2.85	4.39

1.2 物相组成

电炉渣 XRD 检测结果如图1所示。扫描电镜分析结果如图2所示。

结合图1和图2分析结果可以看出,电炉渣中的物相主要为镁铁橄榄石和磁铁矿,二者总含量约占80%。渣中铜的主要存在形式为铜铁硫化相(铈滴)和冰铜相,镁也存在于磁铁矿中,约占1%~2%,磁铁矿中含铝约5%~7%。钙则存在于玻璃相中,含量约15%。

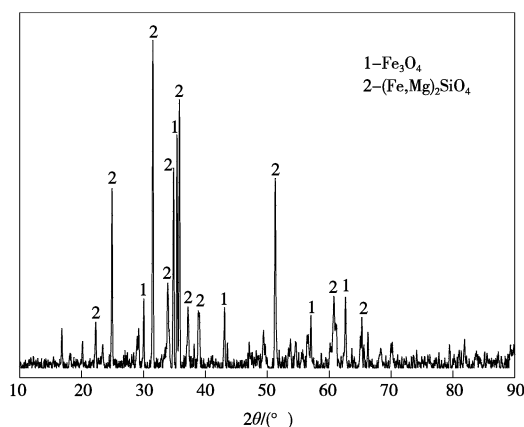


图1 电炉渣的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of the electric furnace slag analysis chart

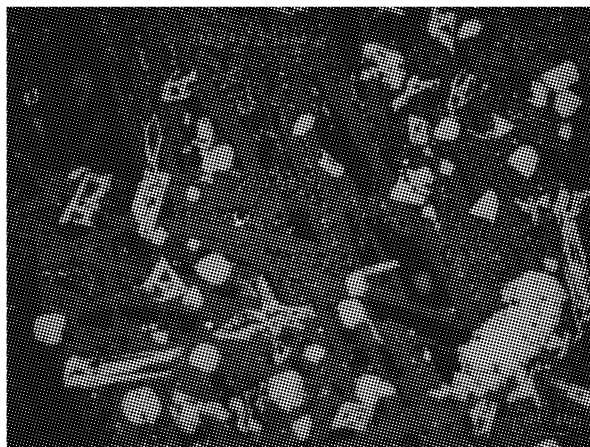
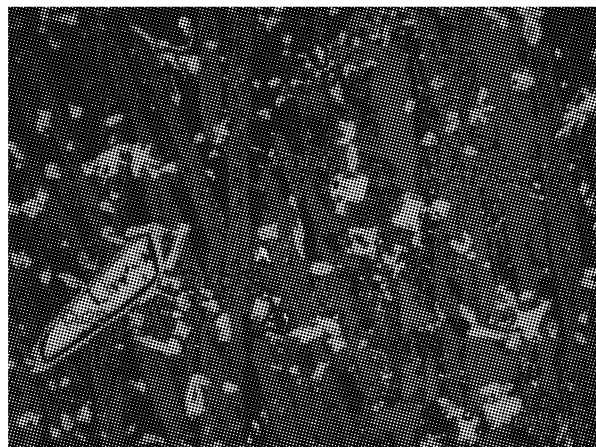


图2 电炉渣中扫描电镜图像

Fig. 2 SEM images of the electric furnace slag

1.3 硫化相的粒度统计

电炉渣中冰铜相及铜铁硫化相在扫描电镜下的粒度统计结果见表 2。由表 2 数据计算电炉渣中铜铁硫化相的平均粒度，结果为 $5.26 \mu\text{m}$ 。

表 2 电炉渣中冰铜相及铜铁硫化相的粒度统计结果

Table 2 Granularity statistics of ice-copper phase and copper-iron sulfide phase in electric furnace slag

粒级/ μm	<1	1~5	5~10	10~20	20~38	>38	合计
分布率/%	2.79	42.47	20.05	12.97	11.33	10.38	100.0

1.4 黏度

采用由美国生产的 THETA RHEOTRONIC II 高温黏度计对电炉渣的黏度进行检测。温度范围：室温~ $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ ，升温速率 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ，通入氩气做保护气体。实验通过浸入被测炉渣液中的转子持续旋转形成的扭矩来测量黏度值，扭矩与浸入样品中的转子被黏性拖拉形成的阻力成正相关，因而与黏度也成正相关，高温黏度计即是在高温状态下用转子测定熔体的黏度特性。炉渣样黏度测试结果如图 3 所示。

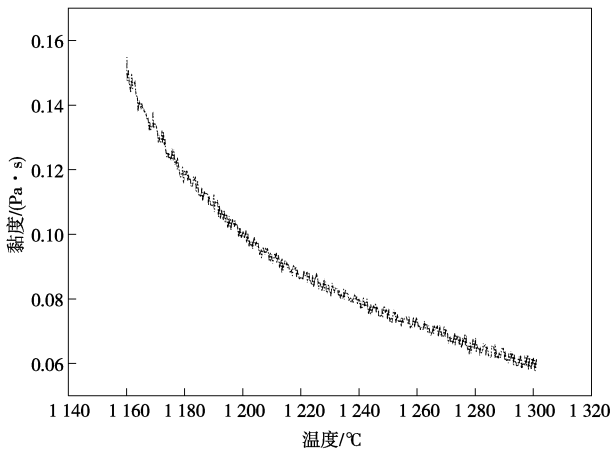


图 3 电炉渣黏度测试结果

Fig. 3 Results of the electric furnace slag viscosity test

从图 3 中可以看出，电炉渣的黏度随着温度的增加而降低，但降低幅度逐渐减小。当电炉渣的温度在 $1\ 180\sim 1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 波动，电炉渣黏度变化范围为 $0.119\ 5\sim 0.100\ 4\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

1.5 电炉渣比重及渣中硫化相密度计算

实验室采用电子密度计测得电炉渣密度 ρ_s 为 $3\ 705.9\ \text{kg}/\text{m}^3$ 。硫化相密度按照式 (1) 加和规则近似计算。

$$\rho_m = \sum [\varphi(M\%) \times \rho_M] \quad (1)$$

式中， ρ_m —硫化相密度， t/m^3 ； ρ_M —硫化相中主要物质的密度； $M\%$ —硫化相中主要物质的质量百分数。

渣中各主要硫化相的密度计算结果见表 3。

表 3 硫化相组分的密度

Table 3 Specific gravity of vulcanized phase components

组分	Cu_2S	FeS	Fe_3O_4
含量/%	1.64	77.67	20.69
密度/ $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	5\ 700	4\ 600	5\ 180

根据表 3 数据，结合式 (1)，可得出沉降电炉熔硫密度为： $\rho_m = 1.64\% \times 5700 + 77.67\% \times 4600 + 20.69\% \times 5180 = 4738.4\ (\text{kg}/\text{m}^3)$ 。

2 钨滴尺寸对钨滴沉降速度的影响分析

2.1 沉降公式

运用 Stokes 沉降公式 (式 2) 对电炉渣的沉降速度进行计算。

$$v = \frac{2gD_p^2(\rho_m - \rho_s)}{9\eta} \quad (2)$$

式中， v —沉降速度， m/s ； g —重力加速度， m/s^2 ； D_p —熔硫直径， m ； ρ_m —熔硫密度， kg/m^3 ； ρ_s —炉渣密度， kg/m^3 ； η —渣黏度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

2.2 温度对沉降速度的影响

根据电炉渣中硫滴平均直径为 $D_p = 5.26\ \mu\text{m}$ ， $\rho_m = 4738.4\ \text{kg}/\text{m}^3$ ， $\rho_s = 3705.9\ \text{kg}/\text{m}^3$ ，沉降距离 (即渣层厚度) $H = \text{渣层高度} - \text{冰铜高度} = 1\ 414\ \text{mm} - 500\ \text{mm} = 914\ \text{mm}$ ，计算不同温度下的沉降速度，结果见表 4。

表 4 钨滴直径为 $5.26\ \mu\text{m}$ 时的沉降速度和沉降时间

Table 4 Settling velocity and settling time with a diameter of $5.26\ \mu\text{m}$

温度/ $^\circ\text{C}$	黏度/ $(\text{Pa}\cdot\text{s})$	沉降速度/ $(\text{mm}\cdot\text{h}^{-1})$	沉降时间 /h
1\ 180	0.119\ 5	1.87	488.77
1\ 185	0.112\ 2	1.99	459.30
1\ 190	0.107	2.09	437.32
1\ 195	0.102\ 2	2.19	417.35
1\ 200	0.100\ 4	2.23	409.87

由表 4 可知，电炉渣中的铜铁硫化相颗粒在电炉中静置沉降阶段处于悬浮状态，排放炉渣时渣中硫化相易随渣层一同排放，造成了有价金属直接损失。对表 4 中温度与沉降时间进行线性回归拟

合^[13], 结果如图 4 所示。

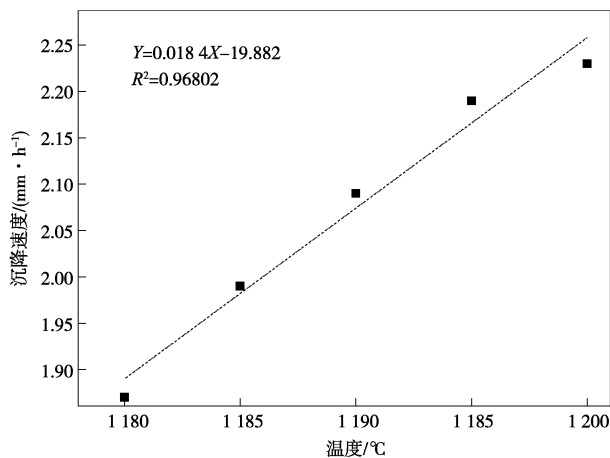


图 4 线性回归拟合结果

Fig. 4 Fitting result of linear regression

从图 4 可知, 对于钨滴平均粒径为 $5.26 \mu\text{m}$ 的电炉渣, 其温度与沉降时间的线性回归方程式为: $Y=0.0184X-19.882$, 拟合度 $R^2=0.96802$ 。由此公式可以计算出 $1180\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 内的钨滴沉降速度, 从而可为生产实践电炉渣沉降及排放制度进行理论指导。

2.3 粒径对沉降速度的影响

采用 Stokes 沉降公式对不同直径的钨滴, 在黏度 $0.1004 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 硫化相 4738.4 kg/m^3 , 电炉渣密度 3705.9 kg/m^3 条件下进行沉降速度计算, 结果见表 5。

表 5 不同粒径的钨滴沉降速度及分离时间
Table 5 Settling velocity and separation time of different droplet sizes

粒径 $D_p/\mu\text{m}$	沉降速度 $v/(\text{mm}\cdot\text{h}^{-1})$	沉降时间/h
1	0.81	1128.40
5	2.01	454.73
10	8.06	113.40
20	32.23	28.36
37.4	111.41	8.20
38	116.37	7.85
45	163.18	5.60
53	226.37	4.04
75	453.30	2.02

澄清时间按 2 h 计算, 结合表 5 可知, 比 $75 \mu\text{m}$ 更细小的硫化相沉降时间太长, 在渣中基本上处于悬浮状态, 在沉降电炉中未完全与渣分离就部分随炉渣从炉内排除。

对表 5 中粒径 D_p 和沉降速度 v 进行多项式回归拟合, 结果如图 5 所示。

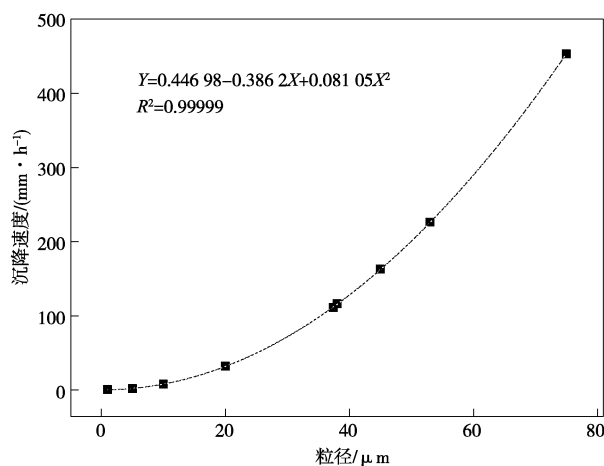


图 5 多项式回归拟合结果

Fig. 5 Fitting results of polynomial regression

从图 5 可知, 多项式回归拟合方程式为: $Y=0.44698-0.3862X+0.08105X^2$, 拟合度 $R^2=0.99999$, 拟合度好。结合表 5 和图 5 数据可以推断, 在生产实践中需要创造条件让渣中硫化相进行汇聚, 长大为大颗粒, 粒径至少 $75 \mu\text{m}$ 才能进行有效沉降。

4 结论

1) 电炉渣中有 80% 的镁铁橄榄石和磁铁矿, 铜的存在形式为铜铁硫化相 (钨滴) 和冰铜相, 磁铁矿中含镁约 1%~2%, 磁铁矿中含铝约 5%~7%, 玻璃相中含钙约 15%。硫化相平均粒径为 $5.26 \mu\text{m}$ 。

2) 熔钨密度 $\rho_m=4738.4 \text{ kg/m}^3$; 炉渣密度 ρ_s 为 3705.9 kg/m^3 ; 钨滴直径为 $5.26 \mu\text{m}$ 时在 1180 、 1185 、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 钨滴从熔渣中分离的行程为 914 mm 时的沉降速度分别为 1.87 、 1.99 、 2.23 mm/h 。

3) 对于钨滴平均粒径为 $5.26 \mu\text{m}$ 的电炉渣, 其温度与沉降时间的线性回归方程式为: $Y=0.0184X-19.882$, 拟合度 $R^2=0.96802$ 。对粒径 D_p 和沉降速度 v 进行多项式回归拟合, 拟合方程式为: $Y=0.44698-0.3862X+0.08105X^2$, 拟合度 $R^2=0.99999$ 。

4) 比 $75 \mu\text{m}$ 更细小的硫化相在渣中基本上处于悬浮状态, 研究结果表明在生产实践中需要钨滴粒径至少 $75 \mu\text{m}$ 才能进行有效沉降。

参考文献

[1] 李江涛, 张家靓. 沉降电炉渣体系的熔化温度

- 研究 [J]. 世界有色金属, 2016 (22): 88-90.
- LI J T, ZHANG J L. Investigation on the melting temperature of electric furnace slags [J]. World Nonferrous Metals, 2016 (22): 88-90.
- [2] 朱祖泽. 现代铜冶金学 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 1-4.
- ZHU Z Z. Modern copper metallurgy [M]. Beijing: Science Press, 2003: 1-4.
- [3] 彭容秋. 铜冶金 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 3-6.
- PENG Q R. Copper metallurgy [M]. Changsha: Central South University Press, 2004: 3-6.
- [4] 刘依, 聂德明. 密度不同的颗粒在流体中的沉降特性 [J]. 计算力学学报, 2018, 35 (5): 121-126.
- LIU Y, NIE D M. Characteristic of the settling particles with different density [J]. Chinese Journal of Computational Mechanics, 2018, 35 (5): 121-126.
- [5] 陈仲容. 雷诺数 (Re) 与流动 [J]. 昆明冶金高等专科学校学报, 1995 (1): 67-76.
- CHEN Z R. Reynolds number and flow [J]. Journal of Kunming Technical College of Metallurgy, 1995 (1): 67-76.
- [6] 常建忠, 张莹, 刘汉涛. 等温条件下球形颗粒沉降的轨迹特性 [J]. 过程工程学报, 2018, 18 (1): 29-34.
- CHANG J Z, ZHANG Y, LIU H T, et al. Trajectory characteristics of spherical particle sedimentation under isothermal conditions [J]. The Chinses Journal of Process Engineering, 2018, 18 (1): 29-34.
- [7] 毛威, 郭照立, 王亮. 热对流条件下颗粒沉降的格子 Boltzmann 方法模拟 [J]. 物理学报, 2013, 62 (8): 338-345.
- MAO W, GUO Z L, WANG L. Lattice Boltzmann simulation of the sedimentation of particles with thermal convection [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62 (8): 338-345.
- [8] 周丹, 张涛. 颗粒污泥沉降动力学模型研究 [J]. 环境污染与防治, 2008, 30 (3): 48-50.
- ZHOU D, ZHANG T. Study on dynamic model of granular sludge settlement [J]. Environmental Pollution & Control, 2008, 30 (3): 48-50.
- [9] 何静. 粉尘的沉降性能及粒度分析 [J]. 湖南有色金属, 1998 (2): 35-39.
- HE J. Descension property and particle-size analysis of particle [J]. Hunan Nonferrous Metals, 1998 (2): 35-39.
- [10] 郑其良, 钱志伟. 斯托克斯 (Stokes) 定律在混浊型饮料中的应用 [J]. 饮料工业, 1998 (1): 24-26.
- ZHENG Q L, QIAN Z W. Application of the stokes law in turbid beverages [J]. Beverage Industry, 1998 (1): 24-26.
- [11] 李爱芬, 王士虎, 王文玲. 地层砂粒在液体中的沉降规律研究 [J]. 油气地质与采收率, 2001, 8 (1): 79-82.
- LI A F, WANG S H, WANG W L. Study on settling rule of formation sand in the liquid fluids [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2001, 8 (1): 79-82.
- [12] 王龙, 李家春, 周济福. 黏性泥沙絮凝沉降的数值研究 [J]. 物理学报, 2010, 59 (5): 3315-3323.
- WANG L, LI J C, ZHOU J F. Numerical study of flocculation settling of cohesive sediment [J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59 (5): 3315-3323.
- [13] TANAKA H, UEJIMA S, ASAI K. Linear regression analysis with Fuzzy model [J]. Systems Man & Cybernetics IEEE Transactions on Systems Man and Cybernetics, 1982, 12 (6): 903-907.