

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2020.02.012

MgO 含量对艾萨炉炼铜渣熔点的影响

王 冲¹ 孔德颂¹ 李东波¹ 沈强华² 程东杰² 陈 雯²

(1. 云南铜业股份有限公司, 昆明 650000;

2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 针对艾萨炉炼铜过程中经常遇到的铜精矿原料 MgO 含量偏高的现象, 通过合成渣实验以及 FactSage 软件模拟探究 FeO-SiO₂-CaO-MgO 四元渣系中 MgO 含量对炉渣熔点的影响, 结合生产渣型给出优化建议。结果表明, 渣中 MgO 含量每增加 0.5 个百分点, 炉渣熔点会升高 9~10 ℃; MgO 含量从 1% 增加到 5%, 渣的液相面积从 10.75% 减小到 8.84%; MgO 含量在 2%~2.5% 时, 优化渣型为: Fe 36%~38%、SiO₂ 28%~30%、Fe₃O₄ 8.6%、CaO 3.5%~4%。

关键词: 艾萨炉渣; 熔点; 软件模拟; 渣液相面积

中图分类号: TF811

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854 (2020) 02-0062-05

Effect of MgO content on melting point of Isa furnace copper slag

WANG Chong¹ KONG De-song¹ LI Dong-bo¹ SHEN Qiang-hua² CHENG Dong-jie² CHEN Wen²

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

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

Abstract: Aiming at the phenomenon of high MgO content of copper concentrate raw materials often encountered in the copper smelting process of Isa furnace, the synthetic slag experiment and FactSage software simulation were used to investigate the MgO content of the FeO-SiO₂-CaO-MgO quaternary slag system to the melting point of the slag, and the optimization suggestions were given based on the production slag type. The results show that for every 0.5% increase of MgO content in the slag, the melting point of the slag will increase by 9-10 ℃; the MgO content increases from 1% to 5%, and the liquid phase area of the slag will decrease from 10.75% to 8.84%; when the MgO content is 2%-2.5%, the optimized slag types are: Fe 36%-38%, SiO₂ 28%-30%, Fe₃O₄ 8.6%, CaO 3.5%-4%.

Key words: Isa slag; melting point; software simulation; slag liquid area

炉渣渣型的优化, 能够降低企业生产成本, 解决当下生产中的炉渣熔化温度高、放渣困难等问题。云南铜业股份有限公司于 2002 年 5 月应用艾萨熔炼工艺^[1]。随着铜产量逐年增加, 优质铜资源供应短缺现象日趋突出, 近年来, 企业采购原料的选择性小, 购进的铜精矿含 MgO 普遍较高。炉渣中 MgO 含量较高时, 熔体中的镁会与铁和 SiO₂ 反

应, 在渣中形成铁镁橄榄石 (Fe、Mg)₂SiO₄, 造成炉渣熔点升高、流动性降低、黏度增大、炉身出现结瘤现象, 影响有价金属的回收和熔炼炉寿命^[2-4]。研究表明, 沉降电炉中渣含 MgO 高于 4% 时, 电炉渣温度将急剧上升, 要保证顺利作业, 渣中 MgO 的含量须严格控制在 4% 以下^[5]。目前, 实际生产过程中熔炼渣含 MgO 大多在 2%~2.5%, 要求控制炉温不超 1 200 ℃, 确保熔炼炉大修时间在计划内。

FactSage 软件拥有庞大的数据库及强大的计算能力^[6-10], 能够进行热力学数据模拟计算, 是冶

收稿日期: 2019-05-06

第一作者: 王冲, 博士, 教授级高工, 主要从事有色金属冶金技术及管理研究。E-mail: qyyt-wch@163.com

通信作者: 程东杰; E-mail: Deason_CHENG@163.com

金行业研究的重要辅助工具之一^[11]。本文通过采用对艾萨熔炼过程中的熔炼渣添加 MgO 方式,提高渣中 MgO 含量,分析 MgO 含量对炉渣熔点的影响,并运用 FactSage 软件计算炉渣熔点以及绘制 FeO-SiO₂-CaO-MgO 四元相图,分析 MgO 含量的变化对渣型变化的影响,为企业生产过程中 MgO 含量较高时调整渣型提供指导。

1 实验

1.1 原料

熔炼渣来自于生产取样,熔点为 1 163 ℃,主要化学成分见表 1。采用纯度 98% 的 MgO 试剂调整实验渣中 MgO 的含量。

表 1 熔炼渣的主要化学成分

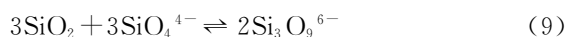
Table 1 Main compositions of the smelting slag /%										
成分	Cu	Fe	S	SiO ₂	As	Pb	Zn	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
含量	6.53	35.81	3.24	40.85	0.12	0.32	2.38	3.71	2.16	4.22

1.2 实验原理

熔融炉渣中的碱性氧化物在高温状态下发生离解,离解方程式为方程式 1~3。



酸性氧化物和复杂阴离子聚合与解体可发生反应,反应式为方程式 4~10。



Mg²⁺ 的离子半径为 0.078 nm, Fe²⁺ 的离子半径为 0.083 nm, 它们之间的配位数相同, Mg—O 的面间距为 0.211 nm, Fe—O 面间距为 0.215 nm, MgO 能与 FeO、2MgO·SiO₂、2FeO·SiO₂ 形成连续固熔体,也能够互相置换形成镁铁橄榄石 (Fe、Mg)₂·SiO₄。

1.3 实验方法

按照目标渣 MgO 含量 2%~5% 进行合成渣实验。首先,将熔炼渣粉碎并磨细至粒度为 -75 μm; 然后,向该渣中加入一定质量的 MgO

试剂,使其达到目标渣中的含量水平;将二者混合均匀并置于刚玉坩埚后送入马弗炉于 1 300 ℃ 下恒温 1 h 进一步合成炉渣。实验结束后,将坩埚敲碎取出合成渣样,粉碎磨细、制样、送分析。

根据原料渣中 MgO 的含量,100 g 目标渣中 MgO 含量按式 (11) 进行计算。

$$\frac{2.16 + X}{100 + X} = \frac{Y}{100} \quad (11)$$

式中, X—需要加入的 MgO 质量, g; Y—目标渣中 MgO 质量, g。

方便起见,按渣中 MgO 含量命名合成的目标渣名称,如“2.5% MgO 渣”指的是渣中 MgO 含量在 2.5% 左右的目标渣。

2 结果与讨论

2.1 MgO 含量对炉渣熔点的影响

2.1.1 合成渣实验结果与讨论

MgO 含量为 2%~5% 目标合成渣的主要成分和熔点见表 2。

表 2 渣中 MgO 含量对炉渣成分和性能的影响

Table 2 Effect of MgO content in slag on slag composition and performance /%						
	Fe	Cu	SiO ₂	MgO	CaO	熔点/℃
2% MgO 渣	35.81	6.53	40.85	2.16	3.71	1 163
2.5% MgO 渣	33.35	5.11	39.51	2.62	3.77	1 172
3% MgO 渣	33.17	3.45	41.82	3.18	3.70	1 180
3.5% MgO 渣	33.74	2.16	43.69	3.66	3.74	1 190
4% MgO 渣	33.74	1.82	43.63	4.16	3.69	1 199
4.5% MgO 渣	33.59	1.92	43.99	4.62	3.70	1 208
5% MgO 渣	33.77	1.80	41.25	5.12	3.66	1 218

由表 2 可知,渣中 MgO 含量越高,目标渣的熔点越高,渣中 MgO 含量每升高 0.5 个百分点,渣的熔点就升高 9~10 ℃。此外,由表 2 还可知,渣中 MgO 含量在 2%~4% 内,随着渣中 MgO 含量的升高,渣含 Cu 量逐渐降低,之后再增加渣中 MgO 含量,渣含 Cu 量变化不大;渣中 MgO 含量增加,炉渣的 Fe 含量及 SiO₂ 含量基本保持不变。

由于铜元素亲硫,铁元素亲氧^[12],因此铜在渣中的主要存在形态为辉铜矿 (Cu₂S) 和黄铜矿 (CuFeS₂),铁在渣中存在的主要形态为磁铁矿以及含镁铁橄榄石。由于熔炼渣的碱度,即 (MgO + FeO) / SiO₂ 值大于 1.15^[13],因此炉渣的类型为镁铁橄榄石型 (Fe、Mg)₂SiO₄。

2.1.2 FactSage 软件模拟实验结果与讨论

运用 FactSage 热力学软件中 Equilib 计算模块对原熔炼渣及合成的目标渣进行初液相温度模拟计算。FactSage 中的炉渣初液相温度可以理解为从低温到高温加热过程中的炉渣软化温度。FactSage 软件模拟时, 将其他含量进行固定, 只改变 MgO 的含量, 模拟结果见表 3。

表 3 初液相温度模拟结果

Table 3 Initial liquid phase temperature

	simulation results						/%
	Fe	Cu	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	MgO	CaO	熔点/℃
2%MgO 渣	35.81	8.43	8.6	27.54	2	2.94	1 122.37
2.5%MgO 渣	35.81	8.43	8.6	27.54	2.5	2.94	1 135.61
3%MgO 渣	35.81	8.43	8.6	27.54	3	2.94	1 142.12
3.5%MgO 渣	35.81	8.43	8.6	27.54	3.5	2.94	1 151.61
4%MgO 渣	35.81	8.43	8.6	27.54	4	2.94	1 160.64
4.5%MgO 渣	35.81	8.43	8.6	27.54	4.5	2.94	1 169.20
5%MgO 渣	35.81	8.43	8.6	27.54	5	2.94	1 177.31

从表 3 数据可以看出, 与表 2 中的数据一致, 渣中 MgO 含量每增加 0.5 个百分点, 初液相温度就升高 9~10 ℃, 说明采用 FactSage 热力学软件模拟可以初步判断渣中 MgO 含量对渣熔点的影响, 同时也验证了实验结果的准确性。

2.2 MgO 含量对炉渣液相面积的影响

经 Equilib 软件计算, 原熔炼渣在 1 200 ℃ 下的炉渣熔化量为 52.629%, 也就是说, 在冶炼过程中炉渣并不是完全熔化, 而是处于一种半熔融状态, 即低温玻璃相熔化呈液态, 携带着高温物质流动。炉渣融化量越大, 炉渣的黏度越低、熔点越低, 因此探究 MgO 含量对炉渣液相面积的影响能直观反映出 MgO 对炉渣熔点的影响。固定 MgO 含量为 1%、2%、3%、4%、5%, 温度设置为 1 000~2 500 ℃, 步长为 100 ℃, 压强为 1 atm, 不同 MgO 含量时 FeO-SiO₂-CaO 渣系的液相区域面积如图 1 所示。

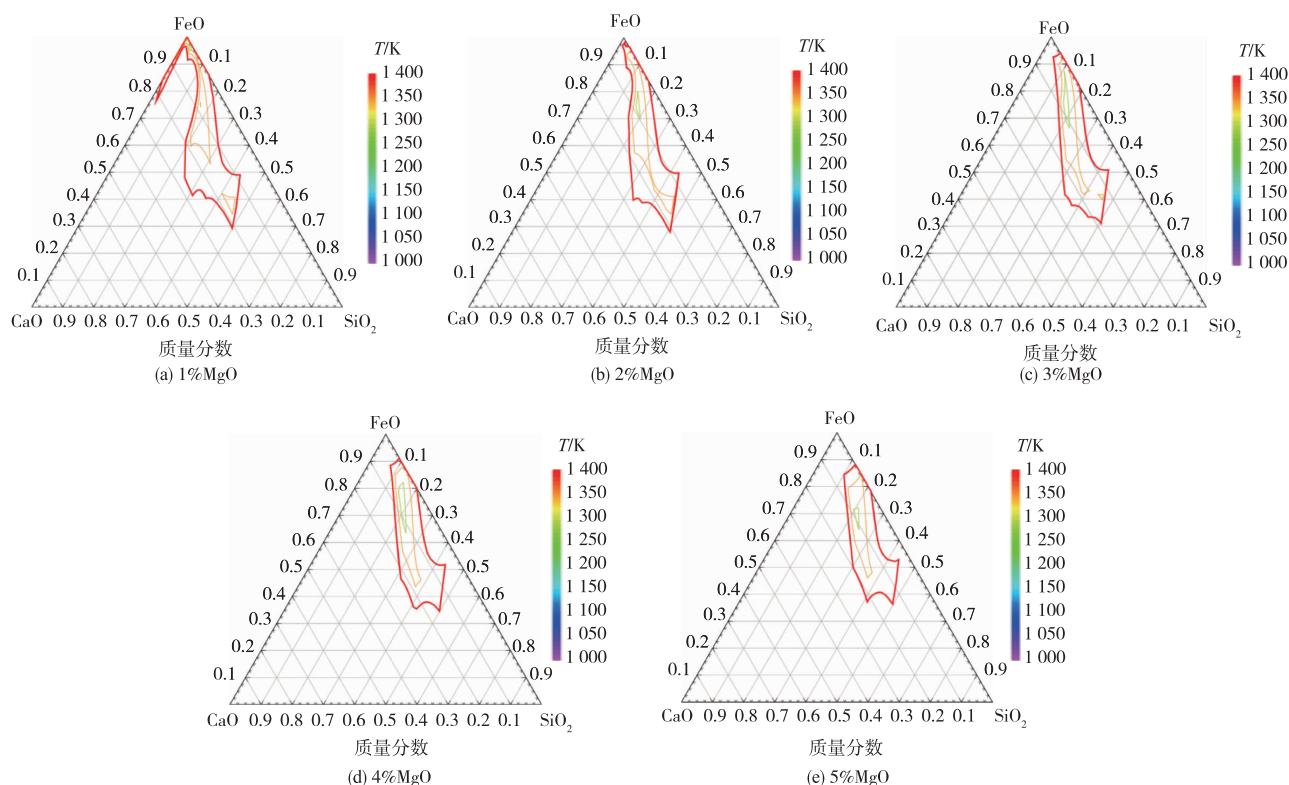


图 1 MgO 含量为 1%~5% 时渣的液相面积

Fig. 1 Liquid phase area of slag with MgO content of 1%-5%

从图 1 可以看出, 随着 MgO 含量的增加, FeO-SiO₂-CaO 渣系中渣的液相面积逐渐减小, 渣中 MgO 含量为 1%、2%、3%、4%、5% 时对应的液相面积分别为 10.75%、10.46%、10.34%、

9.52%、8.84%, 进一步说明随着渣中 MgO 含量的增加, 炉渣的熔点也在逐渐升高。

图 2 为 MgO 含量为 2% 的 FeO-SiO₂-CaO-MgO 四元渣系相图。

Four-Phase Intersection Points with A-Slag-liqu

- 1: Monoxide#1/Monoxide#2/a-(Ca, Sr)₂SiO₄
- 2: Monoxide#1/a'-(Ca, Sr, Ba)₂SiO₄/a-(Ca, Sr)₂SiO₄
- 3: CaSiO₃-Ps-wollastonl(s2)/a'-(Ca, Sr, Ba)₂SiO₄/a-(Ca, Sr)₂SiO₄
- 4: Ca₃Si₂O₇-Rankinite(s)/CaSiO₃-Ps-wollastonl(s2)/a'-(Ca, Sr, Ba)₂SiO₄
- 5: CaSiO₃-Ps-wollastonl(s2)/SiO₂-Tridymite(h)(s4)/Wollastonite
- 6: Monoxide#1/Olivine#1/a'-(Ca, Sr, Ba)₂SiO₄
- 7: Ca₃Si₂O₇-Rankinite(s)/Olivine#1/a'-(Ca, Sr, Ba)₂SiO₄
- 8: Ca₃Si₂O₇-Rankinite(s)/CaSiO₃-Ps-wollastonl(s2)/Melilite
- 9: Ca₃Si₂O₇-Rankinite(s)/Melilite/Olivine#1
- 10: CaSiO₃-Ps-wollastonl(s2)/Melilite/Wollastonite
- 11: Melilite/Olivine#1/Wollastonite
- 12: Clinopyroxene#1/SiO₂-Tridymite(h)(s4)/Wollastonite
- 13: Clinopyroxene#1/Olivine#1/Wollastonite
- 14: Clinopyroxene#1/Olivine#1/SiO₂-Tridymite(h)(s4)

A=FeO; B=CaO; C=SiO₂

W(A)	W(B)	W(C)	Melting point/℃
1: 0.396 67	0.474 96	0.128 69	1 464.13
2: 0.514 93	0.360 30	0.096 76	1 420.85
3: 0.027 44	0.527 26	0.445 30	1 413.75
4: 0.09425	0.475 47	0.430 28	1 350.23
5: 0.137 80	0.281 83	0.580 38	1 281.33
6: 0.408 27	0.308 49	0.283 24	1 266.57
7: 0.209 44	0.397 75	0.392 81	1 258.12
8: 0.202 88	0.394 76	0.402 36	1 256.48
9: 0.210 23	0.393 24	0.396 53	1 253.93
10: 0.274 71	0.316 95	0.408 34	1 232.76
11: 0.326 81	0.268 52	0.404 67	1 200.90
12: 0.267 98	0.209 39	0.522 64	1 181.16
13: 0.379 09	0.189 20	0.431 71	1 150.65
14: 0.404 31	0.126 70	0.468 99	1 147.93

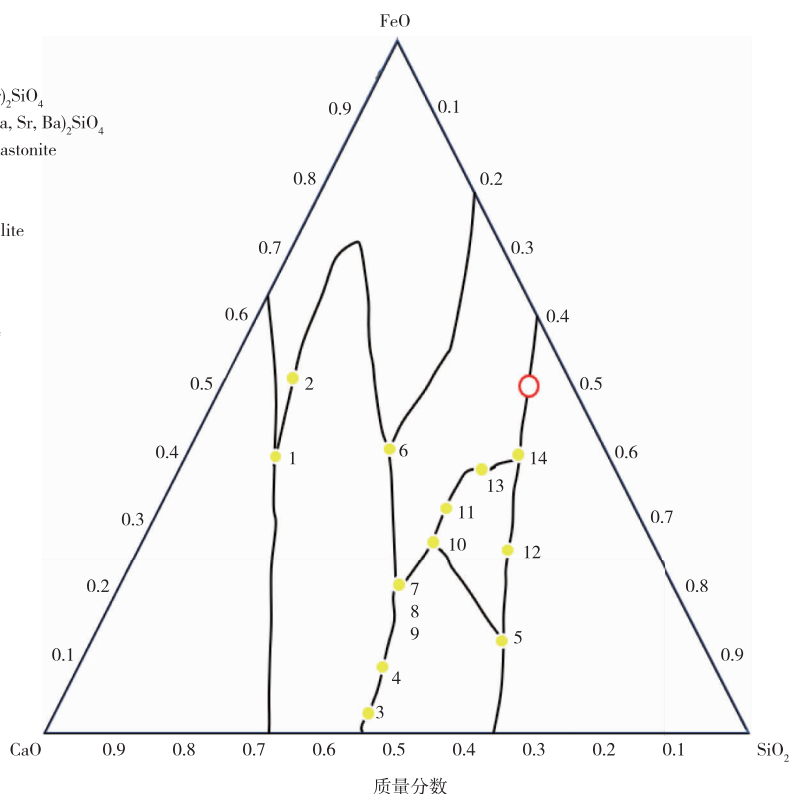


图 2 固定 MgO 含量为 2% 的 FeO-SiO₂-CaO-MgO 四元渣系相图

Fig. 2 Phase diagram of FeO-SiO₂-CaO-MgO quaternary slag system with fixed MgO content of 2%

从图 2 可以看出, 铁橄榄石的熔点约为 1 205 ℃, 随着 MgO 含量的增加, 熔点沿 2MgO · SiO₂、2FeO · SiO₂ 之间的连接线移动而升高, 到了 2MgO · SiO₂ 处, 熔点超过 1 400 ℃。目前云南铜业熔炼渣中 MgO 含量主要在 2%~2.5%, 所处的渣型为圆圈所处区域, 所产物相为橄榄石与石英石。以熔炼渣渣型 (表 1) 为基础, 要降低炉渣的熔点, 熔渣组成需要向点 14 方向靠拢, 根据指示增加 CaO 含量至 12.67%, 提高 SiO₂ 含量至 46.9%, 降低 FeO 含量至 40.4% 后, 可控制渣熔点在 1 148 ℃ 左右。实际生产中, 考虑到入炉物料成分、冶炼温度、控制渣量和对耐火材料的保护, 当 MgO 含量为 2%~2.5% 时, 优化渣型为: Fe 36%~38%、SiO₂ 28%~30%、Fe₃O₄ 8.6%、CaO 3.5%~4%, 在此渣型下炉渣的熔点可降低至 1 150 ℃, 能够满足生产。

3 结论

1) 艾萨炉炼铜过程中, 冶炼渣中的 MgO 含量对艾萨炉炼铜渣的熔点具有重要影响, 炉渣中的 MgO 含量每升高 0.5 个百分点, 炉渣熔点会升高 9~10 ℃。FactSage 软件模拟的结果与实验结果

一致。

2) FactSage 软件 Equilib 模块计算结果表明, MgO 含量从 1% 增加到 5%, 渣液相面积从 10.75% 减小到 8.84%, 反应出炉渣熔点的增加。

3) 根据 FeO-SiO₂-CaO-MgO 四元渣系相图, 指导生产中炉渣 MgO 含量在 2%~2.5% 时, 优化渣型为: Fe 36%~38%、SiO₂ 28%~30%、Fe₃O₄ 8.6%、CaO 3.5%~4%。

参考文献

- [1] 华宏全. 云铜艾萨熔炼技术应用浅析[J]. 矿冶工程, 2011, 31 (6): 88-91.
HUA H Q. Analysis of the application of Isa smelting technology in Yunnan copper corporation [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2011, 31 (6): 88-91.
- [2] 王爱民, 朱明辉, 白连强. 铜合成炉处理高杂铜精矿生产实践[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2009 (2): 18-20.
WANG A M, ZHU M H, BAI L Q. The plant practice of treating copper concentrate with high impurity element in copper synthesis flash smelting furnace [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2009 (2): 18-20.

- [3] 徐恒旭,王海峰,唐道文,等. MgO 含量对中钛高炉渣粘度及熔化性温度影响研究[J]. 现代机械, 2011 (4): 67-69.
XU H X, WANG H F, TANG D W, et al. The research about influence of MgO style content to medium titanium oxide content's BF slag melt performance [J]. Modern Machinery, 2011 (4): 67-69.
- [4] 何环宇,王庆祥,曾小宁. MgO 含量对高炉炉渣粘度的影响[J]. 钢铁研究学报, 2006, 18 (6): 11-13.
HE H Y, WANG Q X, ZENG X N, Effect of MgO content on BF slag viscosity [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2006, 18 (6): 11-13.
- [5] 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 (11): 88-90.
LI J T, ZHANG J L. Investigation on the melting temperature of electric furnace slags [J]. World Nonferrous Metals, 2016 (11): 88-90.
- [6] BALE C W, CHARTRAND P, DEGTROV S A, et al. FactSage thermochemical software and databases [J]. Calphad Computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry, 2002, 33 (2): 295-311.
- [7] BALE C W, BELISLE E, CHARTRAND P, et al. FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016 [J]. Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry, 2016, 54 (2): 35-53.
- [8] DYK J C V, WAANDERS F B, Benson S A, et al. Viscosity predictions of the slag composition of gasified coal utilizing FactSage equilibrium modelling [J]. Fuel, 2009, 88 (1): 67-74.
- [9] BALE C W, CHARTRAND P, DEGTROV S A, et al. FactSage thermochemical software and databases [J]. Calphad, 2002, 26 (2): 189-228.
- [10] 曹战民,宋晓艳,乔芝郁. 热力学模拟计算软件 FactSage 及其应用[J]. 稀有金属, 2008, 32 (2): 216-219.
CAO Z M, SONG X Y, QIAO Z Y. Thermodynamic modeling software FactSage and its application [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32 (2): 216-219.
- [11] 于海波,沈强华,刘大方,等. 运用 FactSage 计算 CaO 造渣剂对镁铬砖相结构的影响[J]. 矿冶, 2019, 28 (1): 52-54.
YU H B, SHEN Q H, LIU D F, et al. Using FactSage to calculate the effect of CaO slagging constituent on the phase structure of magnesia-chromium bricks [J]. Mining & Metallurgy, 2019, 28 (1): 52-54.
- [12] 华一新. 有色冶金概论[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
HUA Y X. Introduction to Nonferrous Metallurgy [M]. 2nd edition. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
- [13] 何焕华. 中国镍钴冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 159-160.
HE H H. China Nickel Cobalt Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 159-160.