



氧气底吹铜熔炼工艺分析及过程优化

郭学益¹, 王亲猛¹, 田庆华¹, ZHAO Bao-jun²

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. School of Chemical Engineering, The University of Queensland, Brisbane Qld 4072, Australia)

摘要:通过分析氧气底吹铜熔炼渣及铜锍, 结合冶金过程原理, 研究渣—铜锍间多组元含量的映射关系及熔炼过程优化。结果表明: 铜锍中 Cu、S、Fe 含量之间呈现出较强的相关性; 渣中 Cu、SiO₂、Fe 含量及渣型铁硅比 $m_{(Fe)}/m_{(SiO_2)}$ 相互之间也呈现出一定的相关性; 铜锍中 Cu、Fe、S 含量对渣中 S 含量的映射关系较为明显; 基于铜锍中 S、Cu 含量和渣中 S 含量, 或基于渣型铁硅比 $m_{(Fe)}/m_{(SiO_2)}$ 和铜锍品位都可对渣中 Cu 含量进行预测, 后者的准确度较高, 说明铜锍品位和渣型对渣中 Cu 含量有较大影响。

关键词: 铜冶金; 氧气底吹; 性能分析; 过程优化

中图分类号: TF811

文献标志码: A

氧气底吹炼铜技术具有我国自主知识产权^[1-2], 因其清洁高效的特点^[3], 国家工信部发文^[4-5]把该技术列为我国有色金属工业重点开发技术, 加强其推广和应用。该技术已先后成功应用于国内外多家铜冶炼企业^[6], 表现出高效、节能及环境友好等优势, 由此成为重要的应用理论研究对象。

氧气底吹炼铜技术因其工艺特性, 采用高铁硅比 $m_{(Fe)}/m_{(SiO_2)}$ 渣型, 生产高品位铜锍, 渣中 Cu 含量 3% 左右。为了优化底吹铜熔炼工艺, 有必要对底吹工业渣相和铜锍相中多组元相互作用行为及含量映射关系进行深入分析。YAZAWA^[7]、SERGEI 等^[8]、SRIDHAR 等^[9]、NAGAMORI 等^[10] 和 MACKEY 等^[11]对铜冶炼过程广义的组元行为、冶炼过程热力学、及炉渣相图进行了研究; 本文作者研究了氧气底吹炼铜机理模型^[12]、炉内氧势硫势梯度变化规律^[13]、底吹熔炼多组元造渣行为及渣型优化^[14]、造锍行为及组元含量映射关系^[15]; CHEN 等^[16]分析了氧气底吹铜熔炼渣及铜锍的微观形貌; SHUI 等^[17]研究了氧气底吹炉内熔体波动情况; GUI 等^[18]、刘建华等^[19]采用基于数据驱动的方法对闪速炼铜及转炉吹炼过程进行了模型预测及在线控制研究。目前, 有关针对底吹工业渣—锍中多组元相互作用行为及含量映射关系的研究还鲜见报道, 因此, 以期本研究成果为氧气底吹炼

铜过程工艺性能分析及过程优化提供理论指导。

1 研究方法

1.1 造锍熔炼

造锍熔炼在国内某铜厂的氧气底吹炉中进行, 炉体结构如图 1 所示。

根据配料比例, 不同成分的铜精矿混合配料后, 不经过磨细、干燥或制粒, 直接搭配一定量的石英砂熔剂, 经传送皮带连续地加入到炉内, 氧化反应和造渣反应激烈地进行, 并通过间歇式放渣、放铜锍, 使熔炼过程连续进行。入炉混合料成分如表 1 所列。

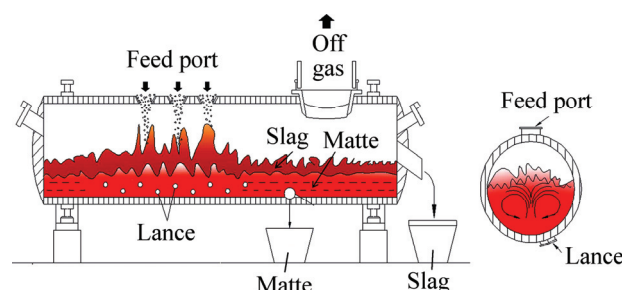


图 1 氧气底吹熔炼炉示意图

Fig. 1 Schematic diagram of BBS furnace

基金项目: 湖南有色研究基金重点项目(YSZN2013YJ01)

收稿日期: 2016-02-24; 修订日期: 2016-03-28

通信作者: 郭学益, 教授, 博士; 电话: 0731-88877863; 传真: 0731-88836207; E-mail: xyguo@csu.edu.cn

表1 混合矿料的化学成分

Table 1 Chemical composition of mixed ore (mass fraction, %)

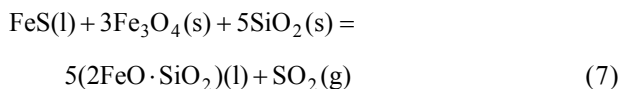
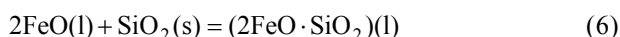
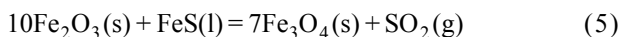
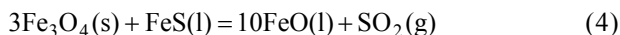
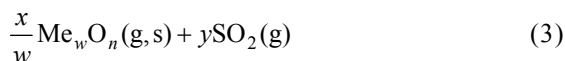
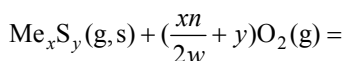
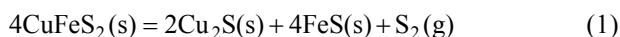
Cu	Fe	S	SiO ₂	CaO	H ₂ O	Others
24.62	23.40	26.72	13.44	1.45	7.51	2.86

氧气和空气通过炉体底部氧枪连续送入炉内的铜硫层,富氧浓度73%以上,氧枪内层输送氧气,外层输送空气对氧枪有降温保护作用,使氧枪周围形成“蘑菇头”^[12],主要成分为Fe₃O₄,可有效防止熔体对氧枪的侵蚀作用。

1.2 反应原理及理论函数式推导

铜硫中Cu、S、Fe等成分的质量分数为 $w_{[Cu]}$ 、 $w_{[Fe]}$ 、 $w_{[S]}$ 等,炉渣中SiO₂、Fe、Cu、S、CaO等成分的质量分数为 $w_{(SiO_2)}$ 、 $w_{(Fe)}$ 、 $w_{(Cu)}$ 、 $w_{(S)}$ 、 $w_{(CaO)}$ 等。

底吹炉内熔体温度高达1200℃,矿料落到炉渣熔体上面后,促使其中的部分高价硫化矿分解为低价硫化物和单质硫气体,硫化物进入熔体内部逐渐被氧化进行造钼和造渣反应,具体反应如式(1)~(7)所列。



底吹熔炼过程中含S组元和含O组元进行快速反应传质,其反应传质过程机理如图2所示。

铜硫是重金属硫化物的共熔体,其主要成分为Cu₂S和FeS,还含有少量的杂质及微量脉石成分。熔融铜硫中的Pb、Zn、Ni等重金属是以硫化物形态(PbS、ZnS、Ni₃S₂)存在,而铁除了以FeS_{1.08}形式(本实验中近似为FeS)存在外,还有微量以氧化物(FeO或Fe₃O₄)形态存在。

本研究中涉及的高品位铜硫中Cu的质量分数高达65%~75%,杂质成分非常少,可近似认为由Cu₂S和FeS组成,其熔体随温度变化过程符合Cu₂S-FeS二元系相图规律,如图3所示。

根据图3,在Cu₂S-FeS二元系中,铜硫组成可视为 $[xCu_2S + yFeS]$,则其组元含量关系为式(8)和(9)。

$$w_{[Cu]} + w_{[S]} + w_{[Fe]} = 100\% \quad (8)$$

式中: $w_{[Cu]}$ 、 $w_{[S]}$ 、 $w_{[Fe]}$ 分别为铜硫中Cu、S、Fe的质量分数。

$$\frac{M_S}{2M_{Cu}}w_{[Cu]} + \frac{M_S}{M_{Fe}}w_{[Fe]} = w_{[S]} \quad (9)$$

式中: M_{Cu} 、 M_S 、 M_{Fe} 分别为铜硫中Cu、S、Fe的相对原子质量。

联立式(8)和(9)可得出 $w_{[Cu]}$ 、 $w_{[Fe]}$ 和 $w_{[S]}$ 之间的理论函数关系式:

$$w_{[Fe]} = 63.48\% - 0.80w_{[Cu]} \quad (10)$$

$$w_{[S]} = 36.52\% - 0.20w_{[Cu]} \quad (11)$$

$$w_{[S]} = 20.18\% + 0.26w_{[Fe]} \quad (12)$$

炉渣是炉料中各种氧化物互相熔融而成的共熔体,主要的氧化物是FeO和SiO₂,其次是CaO、Al₂O₃和MgO等。

炉渣中还会机械夹带和溶解少量Cu₂S和Cu₂O,这是造成Cu在渣中损失的主要原因。底吹熔炼反应

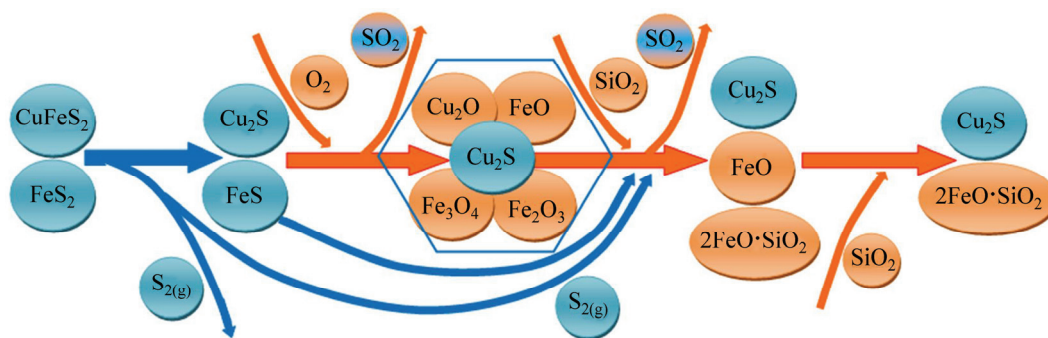
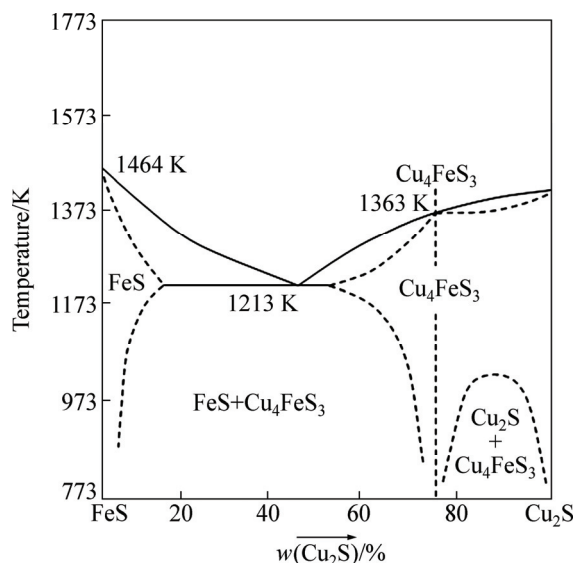
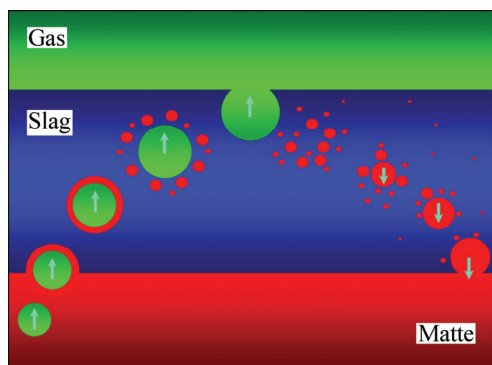


图2 底吹体系中O元素和S元素的反应传质模型

Fig. 2 Reaction mass transfer model of O and S elements in BBS process

图3 Cu₂S-FeS 二元系相图Fig. 3 Binary phase diagram of Cu₂S and FeS

产生的 SO₂ 气泡会有一层铜硫膜,当气泡由铜硫层上浮进入渣层,会把铜硫膜一起带入炉渣,铜硫膜破裂后会聚集沉降返回铜硫层,但仍有部分微小硫滴残留在渣中,造成铜硫的机械夹带损失,其过程机理如图4所示。炉渣中各组元含量的变化会极大影响其粘度、界面张力、密度等物理性质及氧势、硫势等化学性质,进而会影响 Cu 在渣中损失的形态及数量,因此优化炉渣组成对降低渣含铜尤为重要。

图4 SO₂ 气泡浮升作用机理Fig. 4 SO₂ bubble floating mechanism

1.3 数据分析方法

炉渣、铜硫经冷却、破碎、细磨、筛分、制样,测定样品中 Cu、Fe、S、SiO₂ 等成分的质量分数。每天采集上述数据持续 30 d,然后采用 Origin 软件分析数据相互之间的关联性(即映射关系),并通过分析实测数值与拟合公式的预测数值之间的绝对误差与相对

误差,评估数据相互之间的关联性强弱及预测准确性。分析过程中,对炉渣、铜硫中的主要组元含量,如 Cu、Fe、S、SiO₂ 等,分别设为自变量和因变量,进行单因素相关性分析,并取得相关函数关系式。

$$\text{炉渣: } w_{(j)} = \psi(w_{(i)}), i, j = \text{Cu, Fe, S, SiO}_2, \dots \quad (13)$$

$$\text{铜硫: } w_{[j]} = \psi(w_{[i]}), i, j = \text{Cu, Fe, S, SiO}_2, \dots \quad (14)$$

结合铜冶金过程原理,分析因变量影响自变量的内在机理关系,并增加响应因子数量,探索复合因素对目标变量的映射关系,进一步改进函数关系式。

$$\text{炉渣: } w_{(j)} = \varphi(w_{(i)}) + \phi(w_{(m)}) + \theta(w_{(n)}) + \dots$$

$$i, j, m, n, \dots = \text{Cu, Fe, S, SiO}_2, \dots \quad (15)$$

$$\text{铜硫: } w_{[j]} = \varphi(w_{[i]}) + \phi(w_{[m]}) + \theta(w_{[n]}) + \dots$$

$$i, j, m, n, \dots = \text{Cu, Fe, S, SiO}_2, \dots \quad (16)$$

2 结果与分析

2.1 铜硫相中多组元映射关系

Cu、S、Fe 是铜硫中的主要元素,因此主要分析 $w_{[\text{Cu}]}$ 、 $w_{[\text{S}]}$ 、 $w_{[\text{Fe}]}$ 三者之间的映射关系,如图5所示。

Fe 含量 $w_{[\text{Fe}]}$ 随 Cu 含量 $w_{[\text{Cu}]}$ 的增加而降低,且表现出较强的线性关性,线性相关系数 R^2 为 0.96; $w_{[\text{S}]}$ 随 $w_{[\text{Cu}]}$ 的增加而降低,也表现出较强的线性关性,线性相关系数 R^2 为 0.89; $w_{[\text{S}]}$ 随 $w_{[\text{Fe}]}$ 的增加而降低,对 $w_{[\text{S}]}$ 和 $w_{[\text{Fe}]}$ 进行线性拟合,线性相关系数 R^2 为 0.79。 $w_{[\text{Fe}]}$ 和 $w_{[\text{S}]}$ 对 $w_{[\text{Cu}]}$ 具有耦合作用关系,由于 $w_{[\text{S}]}$ 和 $w_{[\text{Fe}]}$ 本身具有较高的线性相关性,图中的 $w_{[\text{Fe}]}$ 、 $w_{[\text{S}]}$ 响应区间也呈现条形,分布区域比较窄,随着 $w_{[\text{Fe}]}$ 增加, $w_{[\text{S}]}$ 也增加, $w_{[\text{Cu}]}$ 降低,呈阶梯状分布,趋势明显。

实际数据和理论关系比较一致,但也存在一定误差,主要是因为实际铜硫中含有的 SiO₂、CaO、FeO、Fe₃O₄、PbS、ZnS、Ni₃S₂ 等杂质。

2.2 渣相中多组元映射关系

SiO₂ 和 FeO 是底吹工业渣的主要成分,其含量对渣中 Cu 含量有较大影响,因此重点分析 $w_{(\text{Cu})}$ 、 $w_{(\text{SiO}_2)}$ 、 $w_{(\text{Fe})}$ 、 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 间的映射关系,如图6所示。

$w_{(\text{SiO}_2)}$ 在 21.3%~27.8% 范围内, $w_{(\text{Cu})}$ 在 2.3%~2.8% 之间波动, $w_{(\text{Cu})}$ 整体上呈现出随 $w_{(\text{SiO}_2)}$ 的增加而降低的趋势; $w_{(\text{Fe})}$ 在 38%~42.3% 范围内, $w_{(\text{Cu})}$ 与 $w_{(\text{Fe})}$ 有一定的线性关系, $w_{(\text{Cu})}$ 呈现出随 $w_{(\text{Fe})}$ 的增加

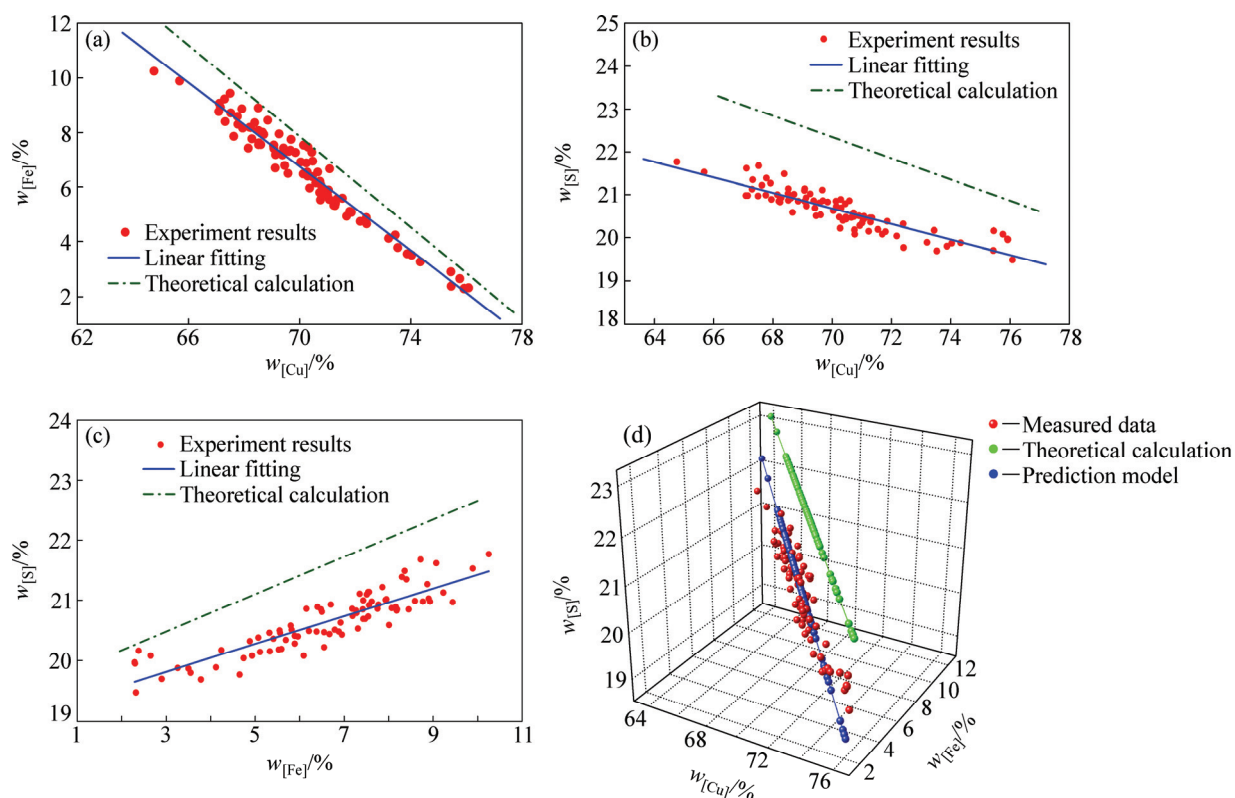


图5 铜铈中 Cu、Fe、S 含量之间的映射关系及分析

Fig. 5 Mapping relationship and analysis of $w_{[Cu]}$, $w_{[Fe]}$ and $w_{[S]}$ in matte: (a) $w_{[Cu]}-w_{[Fe]}$; (b) $w_{[Cu]}-w_{[S]}$; (c) $w_{[Fe]}-w_{[S]}$; (d) $w_{[Cu]}-w_{[Fe]}-w_{[S]}$

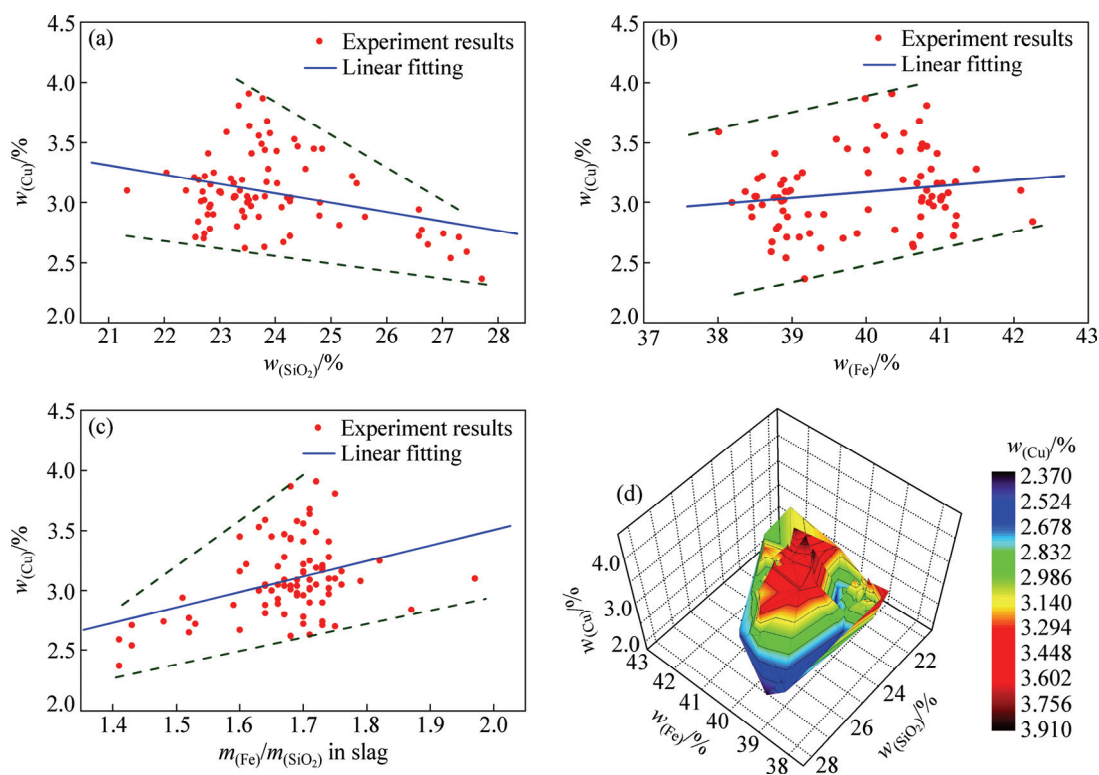


图6 渣中 Cu、Fe、SiO₂ 含量及 $m_{(Fe)}/m_{(SiO_2)}$ 之间的映射关系及分析

Fig. 6 Mapping relationship and analysis of $w_{(Cu)}$, $w_{(Fe)}$, $w_{(SiO_2)}$ and $m_{(Fe)}/m_{(SiO_2)}$ in slag: (a) $w_{(Cu)}-w_{(SiO_2)}$; (b) $w_{(Cu)}-w_{(Fe)}$; (c) $w_{(Cu)}-m_{(Fe)}/m_{(SiO_2)}$; (d) $w_{(Cu)}-w_{(Fe)}-w_{(SiO_2)}$

而增加的趋势;在 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 为 1.4~2.0 范围内, $w_{(\text{Cu})}$ 随 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 的增加而增加。 $w_{(\text{SiO}_2)}$ 和 $w_{(\text{Fe})}$ 对 $w_{(\text{Cu})}$ 的耦合作用规律较明显, 随 $w_{(\text{SiO}_2)}$ 升高、 $w_{(\text{Fe})}$ 降低, $w_{(\text{Cu})}$ 呈降低趋势; 随 $w_{(\text{SiO}_2)}$ 、 $w_{(\text{Fe})}$ 同时降低, 渣中的杂相含量会增加, 因此 $w_{(\text{Cu})}$ 升高。

2.3 渣相和铜锍两相间多组元映射关系

氧气底吹炼铜过程中炉渣和铜锍两相共存, 两相间的多组元存在一定的映射关系。

$w_{(\text{S})}$ 、 $w_{[\text{Cu}]}$ 、 $w_{[\text{Fe}]}$ 和 $w_{[\text{S}]}$ 之间的映射关系较为明显, 线性关系较强, 如图 7 所示。

当 $w_{[\text{Cu}]}$ 在 65%~76% 之间时, $w_{(\text{S})}$ 分布在 0.6%~1.4% 之间, $w_{(\text{S})}$ 整体上呈现出随 $w_{[\text{Cu}]}$ 的增加而降低的趋势; 当 $w_{[\text{Fe}]}$ 在 2.4%~10.2% 之间时, $w_{(\text{S})}$ 与 $w_{[\text{Fe}]}$ 的线性关系也较强, $w_{(\text{S})}$ 呈现出随 $w_{[\text{Fe}]}$ 的增加而增加的趋势; 当 $w_{[\text{S}]}$ 在 19.5%~21.8% 之间时, $w_{(\text{S})}$ 随 $w_{[\text{S}]}$ 的增加而增加。 $w_{[\text{Cu}]}$ 和 $w_{[\text{Fe}]}$ 对 $w_{(\text{S})}$ 的耦合作用规律也较明显, 由于 $w_{[\text{Fe}]}$ 和 $w_{[\text{Cu}]}$ 本身具有较高的线性相关性, 图中的 $w_{[\text{Fe}]}$ 、 $w_{[\text{Cu}]}$ 响应区间也呈现条形, 分布区域比较窄, 随 $w_{[\text{Cu}]}$ 升高、 $w_{[\text{Fe}]}$ 降低, $w_{(\text{S})}$ 会降低, 呈阶梯状分布, 趋势明显。

图 8 所示为 $w_{[\text{Cu}]}$ 和 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 对 $w_{(\text{S})}$ 的耦合映射

关系, 响应曲面的趋势较明显。

由图 8 可以看出, $w_{[\text{Cu}]}$ 和 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 的对 $w_{(\text{S})}$ 有一定耦合作用, 在 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 为 1.4~2.0 范围内, 随 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 的增加, $w_{(\text{S})}$ 基本不变, 对应的图形呈等值带状; 但随 $w_{[\text{Cu}]}$ 的增加, $w_{(\text{S})}$ 减小的趋势很明显, 呈阶梯状递减。

造成该现象的主要原因有两个:

1) S 在渣中存在的形态主要是 Cu_2S 和 FeS , 铜锍相通过溶解和机械夹带作用进入炉渣, 以致渣中铜锍滴的成分与铜锍层中的成分基本一致, 因此 $w_{(\text{S})}$ 与 $w_{[\text{Cu}]}$ 会表现出较大的相关性, 如图 7(a) 中所示。

2) 在氧气底吹炼铜过程中 $w_{[\text{Cu}]}$ 和 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 是两个独立的操作参数, 相关性较弱, 如图 9(a) 所示, 通过鼓氧量调节 $w_{[\text{Cu}]}$ 大小, 通过配料调节 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$, 虽然鼓氧量增大时, $w_{[\text{Cu}]}$ 升高, 更多的 Fe 被氧化产于造渣, $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 应相应的增大, 但配料的过程会加入更多 SiO_2 , 使 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 维持在理想范围。另外, $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 与 $w_{[\text{S}]}$ 相关性也不大, 如图 9(b) 所示。

除了上述的多组元因间映射关系外, 其他组元之间也存在着一一定的内在联系, 具体如图 10 所示。

由于上述其他组元之间的映射关系不是很明显, 因此本文中不做进一步细化分析。

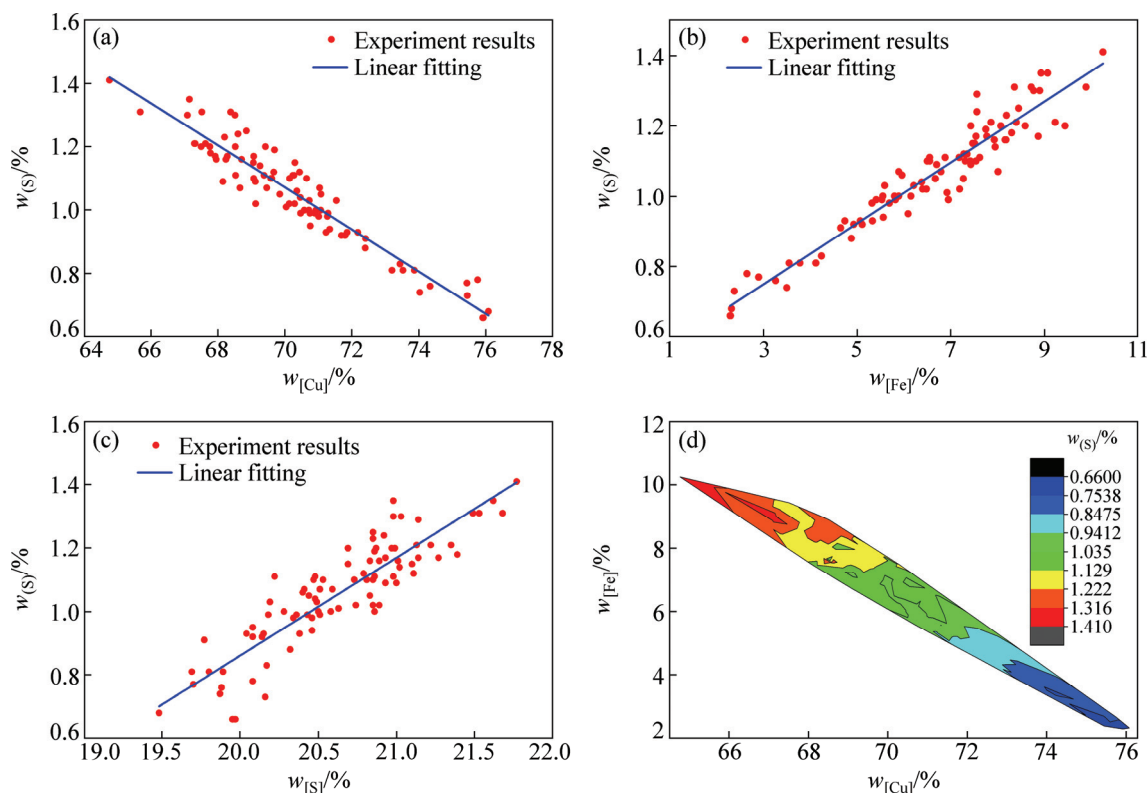


图 7 渣中 S 含量及铜锍中 Cu、Fe 和 S 含量之间的映射关系

Fig. 7 Mapping relationship of $w_{(\text{S})}$, $w_{[\text{Cu}]}$, $w_{[\text{Fe}]}$ and $w_{[\text{S}]}$: (a) $w_{(\text{S})}$ - $w_{[\text{Cu}]}$; (b) $w_{(\text{S})}$ - $w_{[\text{Fe}]}$; (c) $w_{(\text{S})}$ - $w_{[\text{S}]}$; (d) $w_{(\text{S})}$ - $w_{[\text{Cu}]}$ - $w_{[\text{Fe}]}$

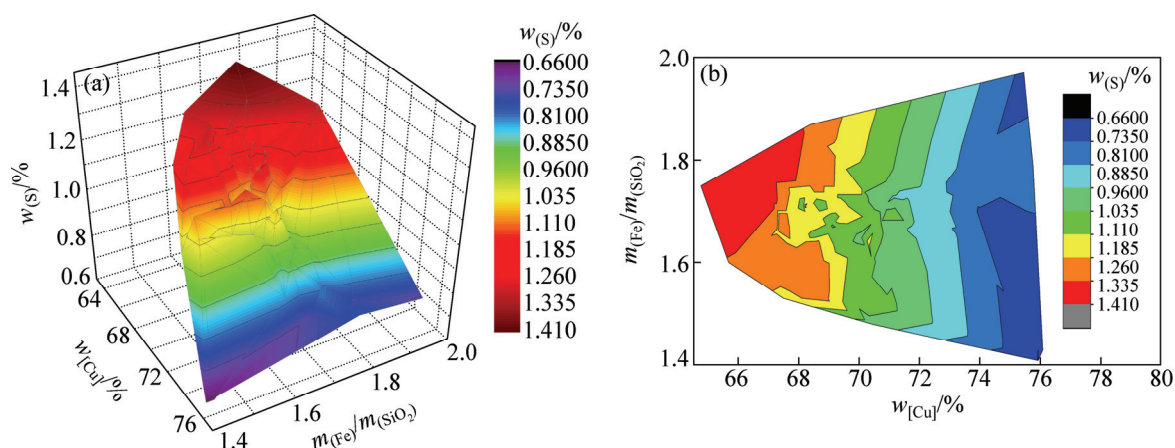


图8 $w_{[Cu]}$ 和 $m_{(Fe)}/m_{(SiO_2)}$ 对 $w_{(S)}$ 的耦合映射关系

Fig. 8 Coupling mapping relationship of $w_{(S)}-w_{[Cu]}-m_{(Fe)}/m_{(SiO_2)}$: (a) Three-dimensional diagram; (b) Contour diagram

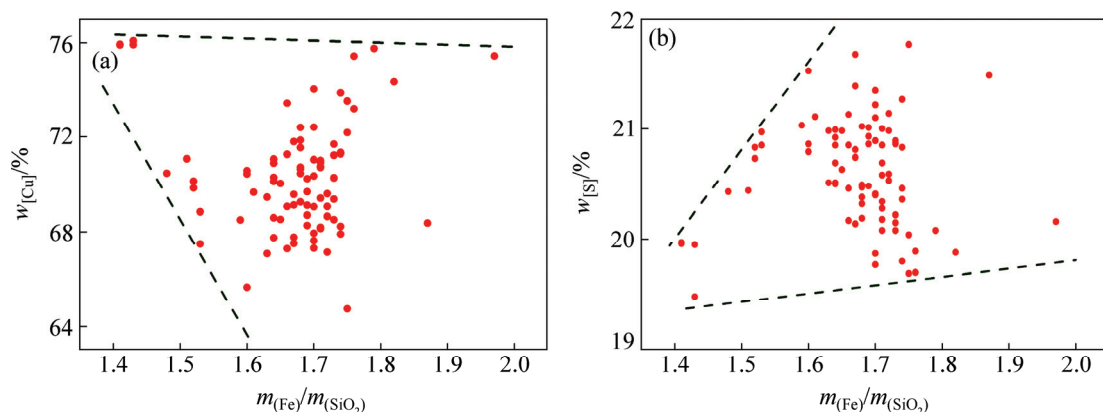


图9 渣中 $m_{(Fe)}/m_{(SiO_2)}$ 与铜铈中Cu、S含量之间的映射关系及分析

Fig. 9 Mapping relationship and analysis of $w_{[Cu]}$, $w_{[S]}$ and $m_{(Fe)}/m_{(SiO_2)}$: (a) $w_{[Cu]}-m_{(Fe)}/m_{(SiO_2)}$; (b) $w_{[S]}-m_{(Fe)}/m_{(SiO_2)}$

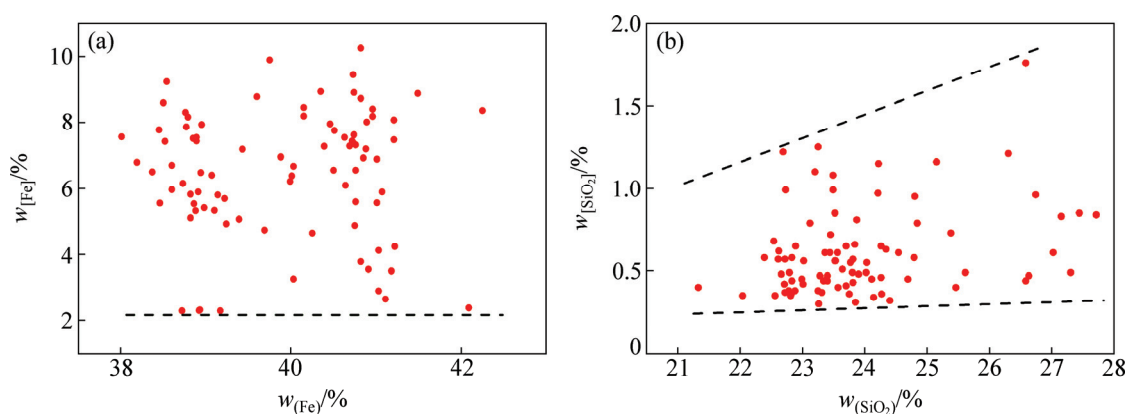


图10 组元间其他次要映射关系图

Fig. 10 Other secondary mapping relationship of multicomponent content: (a) $w_{[Fe]}-w_{(Fe)}$; (b) $w_{[SiO_2]}-w_{(SiO_2)}$

2.4 多组元行为预测与过程优化

2.4.1 基于 $w_{(S)}$ 预测 $w_{(Cu)}$

Cu在渣中存在的形态主要是 Cu_2S 和 Cu_2O ，在铜铈品位波动不大的情况下，渣中 $w_{(Cu)}$ 和 $w_{(S)}$ 应有一定

的相关性。

图11所示为 $w_{(S)}$ 与 $w_{(Cu)}$ 的映射关系及模型预测图，图中 $w_{(S)}$ 与 $w_{(Cu)}$ 呈现二次线性关系，相关系数 R^2 为0.36， $w_{(S)}$ 随 $w_{(Cu)}$ 的增加而增大，印证了上述推断。

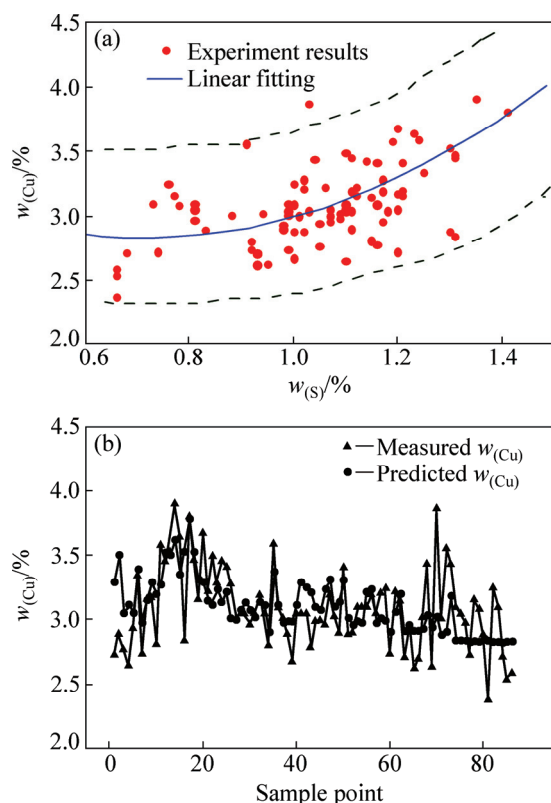


图 11 渣中 Cu、S 含量的映射关系及模型预测图

Fig. 11 Mapping relationship and model prediction of $w_{\text{Cu}}-w_{\text{S}}$: (a) $w_{\text{Cu}}-w_{\text{S}}$; (b) Comparison of predicted data and measured data

2.4.2 基于 w_{S} 、 w_{Cu} 和 w_{S} 预测 w_{Cu}

由于铜铈在渣中的损失原因主要是机械夹带及溶解作用, Cu 在渣中存在的形态主要是 Cu_2S 和 Cu_2O , 且渣中铜铈滴的成分与铜铈层中的成分近似, 应可以通过 w_{S} 、 w_{Cu} 和 w_{S} 预测 w_{Cu} 。具体运算方法如式(17)所示:

$$w_{\text{Cu}} = w_{\text{Cu}} \frac{w_{\text{S}}}{w_{\text{S}}} \quad (17)$$

通过式(17)对 w_{Cu} 进行预测分析, 其预测值、测试值及绝对误差如图 12 所示, w_{Cu} 预测值分布在 2.7%~4.7% 之内, 预测值与测试值整体趋势一致, 但其绝对误差在 -0.4%~0.8% 之间, 误差较大, 预测准确度较低。

为了进一步分析上述预测方法误差较大的原因, 将铜铈品位作为自变量, 绝对误差作为因变量, 作图 13。从图 13 可以看出绝对误差的分布规律: 随着铜铈品位的升高, 绝对误差由正值变为负值, 且呈逐渐变化过程, 其原因应该是随着铜铈品位升高, 炉渣的氧势升高, 该渣型对氧化物的亲和力变大, 铜在渣中的

损失形态 Cu_2S 和 Cu_2O 的比例发生变化, 以 Cu_2O 形式损失的量增多, 以致在高品位铜铈时以式(17)预测的 w_{Cu} 比实际值偏低。

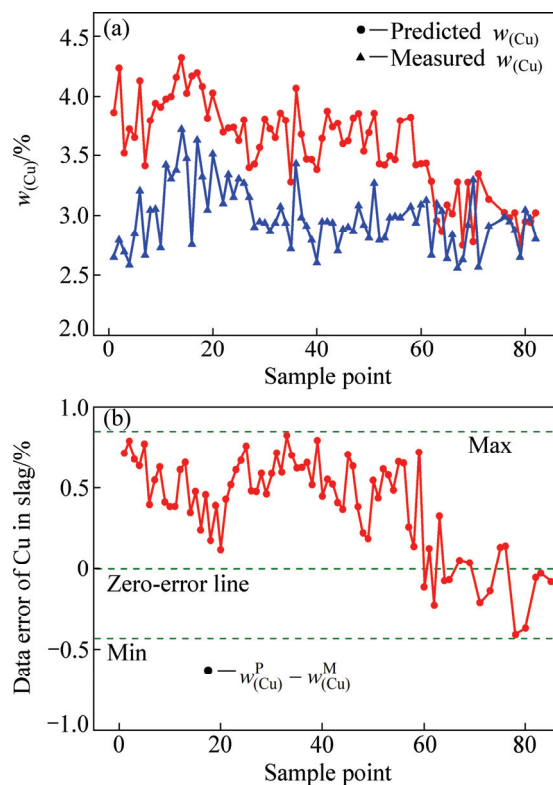


图 12 渣中 Cu 含量的预测值、测试值及式(17)的绝对误差

Fig. 12 w_{Cu} predicted data, measured data and absolute error of equation (18): (a) Comparison of predicted data and measured data w_{Cu} ; (b) Absolute error

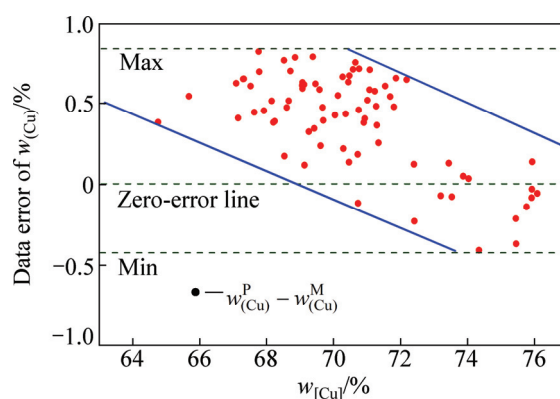


图 13 铜铈品位与式(17)的绝对误差的关系

Fig. 13 Relationship between matte grade and equation (17) absolute error

2.4.3 基于 $m_{\text{Fe}}/m_{\text{SiO}_2}$ 和 w_{Cu} 预测 w_{Cu}

鉴于 2.4.2 节分析, 有必要同时引入渣型 $m_{\text{Fe}}/m_{\text{SiO}_2}$ 和铜铈品位 w_{Cu} 因子, 建立复合映射

函数, 对 $w_{(\text{Cu})}$ 进行预测分析及熔炼过程的优化。

通过对样本中的 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 、 $w_{[\text{Cu}]}$ 和 $w_{(\text{Cu})}$ 三因素拟合, 得出函数关系式(18):

$$w_{(\text{Cu})} = 42.70 + 1.05 \times 10^{-2} \times w_{[\text{Cu}]}^2 - 1.55w_{[\text{Cu}]} - 5.56 \times (m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)})^2 + 19.83m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)} \quad (18)$$

通过式(18)对 $w_{(\text{Cu})}$ 进行预测分析, 其预测值、测试值及绝对误差如图 14 所示, $w_{(\text{Cu})}$ 预测值分布在 2.7%~3.7% 之内, 预测值与测试值整体趋势较一致, 绝对误差在 -0.5%~0.5% 之间, 误差较小, 因此能通过式(18)对 $w_{(\text{Cu})}$ 进行较准确的预测, 同时也验证了铜铈品位和渣型的选择均对渣中 Cu 含量有较大影响。

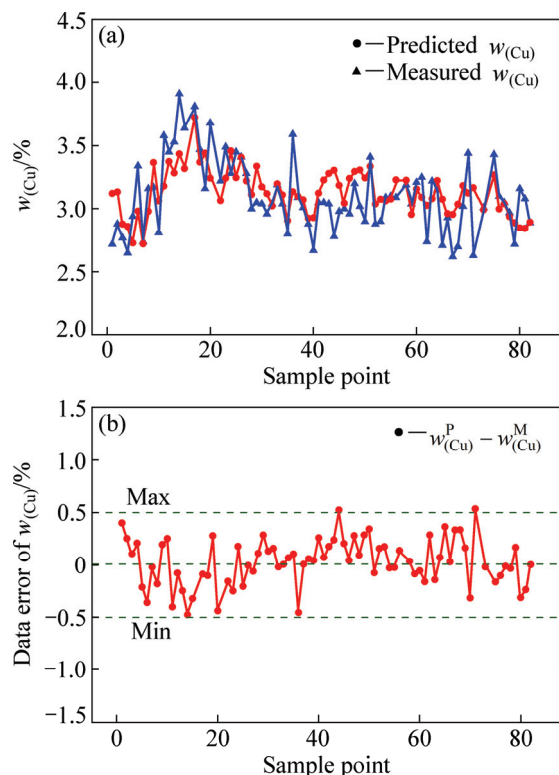


图 14 渣中 Cu 含量的预测值、测试值及式(18)的绝对误差

Fig. 14 $w_{(\text{Cu})}$ predicted data, measured data and absolute error of equation (18): (a) Comparison of predicted data and measured data $w_{(\text{Cu})}$; (b) Absolute error

2.4.4 基于铜铈品位和渣型选择优化氧气底吹炼铜过程

经 2.4.3 节分析, 铜铈品位和渣型的选择均对渣中 Cu 含量有较大影响, 因此, 有必要就 $w_{[\text{Cu}]}$ 和 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 二因子对 $w_{(\text{Cu})}$ 的耦合作用进行深入分析, 并优化氧气底吹炼铜过程。图 15 所示为 $w_{[\text{Cu}]}$ 和 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 对 $w_{(\text{Cu})}$ 的耦合作用关系。

从图 15 中可见耦合规律较明显, 样本数据空间

内, 不同 $w_{(\text{Cu})}$ 对应的区域有明显差异。 $w_{[\text{Cu}]}$ 高于 70% 时, 随 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 的降低, $w_{(\text{Cu})}$ 呈降低趋势; $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 高于 1.8 时, 随 $w_{[\text{Cu}]}$ 的降低, $w_{(\text{Cu})}$ 呈降低趋势。

$w_{[\text{Cu}]}$ 和 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 响应空间内明显分化为 $w_{(\text{Cu})} > 3.2\%$ 和 $w_{(\text{Cu})} < 3\%$ 两个主要区域, 如图 16 所示。

由图 16 可知, 氧气底吹炼铜过程中, 区域 C_1 和

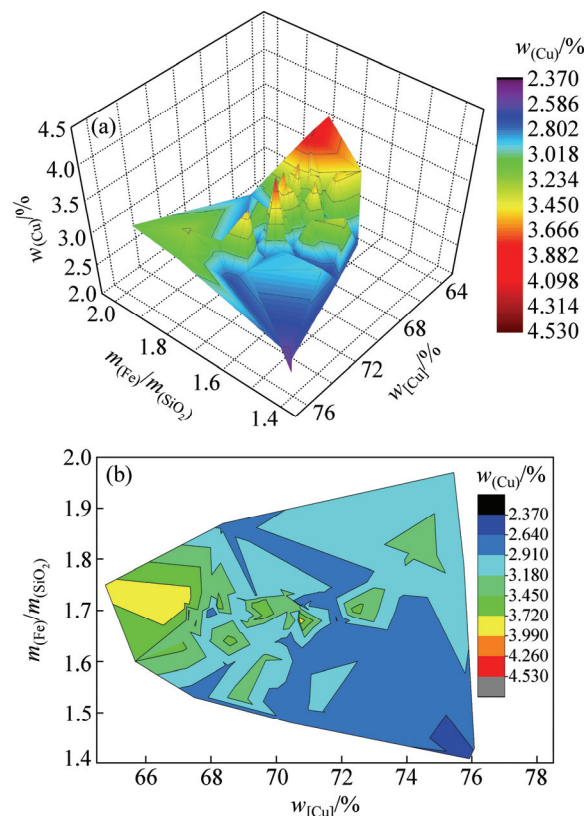


图 15 $w_{[\text{Cu}]}$ 和 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 对 $w_{(\text{Cu})}$ 的耦合作用关系

Fig. 15 Coupling mapping relationship of $w_{(\text{Cu})} - w_{[\text{Cu}]} - m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$: (a) Three-dimensional diagram; (b) Contour diagram

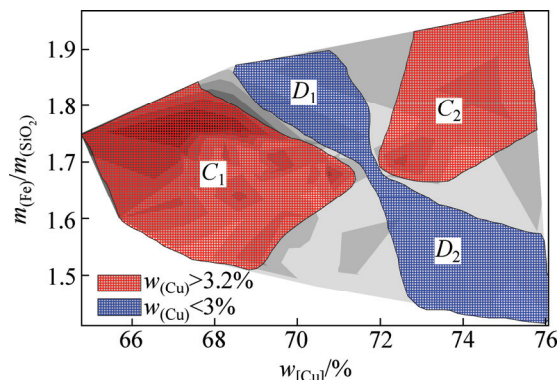


图 16 $w_{[\text{Cu}]}$ 和 $m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$ 对 $w_{(\text{Cu})}$ 的耦合关系分析与优化

Fig. 16 Analysis and optimization of coupling mapping relationship of $w_{(\text{Cu})} - w_{[\text{Cu}]} - m_{(\text{Fe})}/m_{(\text{SiO}_2)}$

C_2 所对应的 $w_{[Cu]} - m_{(Fe)} / m_{(SiO_2)}$ 下, $w_{(Cu)} > 3.2\%$, 且随着 $w_{[Cu]}$ 和 $m_{(Fe)} / m_{(SiO_2)}$ 继续同时增大, $w_{(Cu)}$ 会进一步增大; 若在较高的 $m_{(Fe)} / m_{(SiO_2)}$ 条件下, 满足 $w_{(Cu)} < 3\%$, 那么生产的铜铈品位不能太高 ($w_{[Cu]} < 71\%$), 对应图中 D_1 区域; 若生产高品位的铜铈, $w_{[Cu]} > 73\%$, 甚至 76% 以上, 且同时满足 $w_{(Cu)} < 3\%$, 则渣型选择 $m_{(Fe)} / m_{(SiO_2)} < 1.6$, 对应图中 D_2 区域。

对于氧气底吹炼铜工艺, D_1 区域 $m_{(Fe)} / m_{(SiO_2)}$ 较高, 适合造铈熔炼; D_2 区域 $w_{[Cu]}$ 较高, 适合生产高品位铜铈, 其延伸区域也适合铜铈底吹吹炼。因此, 氧气底吹连续炼铜工艺中的熔炼工序及连续吹炼工序可分别在 D_1 区域和 D_2 区域进行, 或熔炼工序及连续吹炼工序都在 D_2 区域进行。

3 结论

1) 工业铜铈中的 $w_{[Cu]}$ 、 $w_{[S]}$ 、 $w_{[Fe]}$ 三者彼此之间的呈现出较强的线性关系, 且 $w_{[Fe]}$ 和 $w_{[S]}$ 对 $w_{[Cu]}$ 具有一定的耦合作用关系。随着 $w_{[Fe]}$ 增加, $w_{[S]}$ 也增加, $w_{[Cu]}$ 降低, 呈阶梯状分布。工业渣的主要组元 $w_{(Cu)}$ 、 $w_{(SiO_2)}$ 、 $w_{(Fe)}$ 、 $m_{(Fe)} / m_{(SiO_2)}$ 之间也呈现出一定的相关性, 趋势明显。

2) 工业渣和铜铈中的多组元间呈现一定的相关性, 其中 $w_{[Cu]}$ 、 $w_{[Fe]}$ 和 $w_{[S]}$ 对 $w_{(S)}$ 的映射关系较为明显, 线性关系较为强。基于 $w_{[S]}$ 、 $w_{[Cu]}$ 和 $w_{(S)}$, 或基于 $m_{(Fe)} / m_{(SiO_2)}$ 和 $w_{[Cu]}$ 都可以对 $w_{(Cu)}$ 进行预测, 后者的准确性较强, 说明了铜铈品位和渣型对渣中 Cu 含量有较大影响。

REFERENCES

[1] 胡立琼, 李 栋. 氧气底吹熔炼炉的开发与应用[J]. 有色设备, 2011(1): 33-37.
HU Li-qiong, LI Dong. Development and application of oxygen bottom blowing melting furnace[J]. Non-Ferrous Metallurgical Equipment, 2011(1): 33-37.

[2] 梁帅表, 陈知若. 氧气底吹炼铜技术的应用与发展[J]. 有色冶金节能, 2013(2): 16-19.
LIANG Shuai-biao, CHEN Zhi-ruo. Application and development of oxygen bottom-blowing copper smelting technology[J]. Energy Saving of Non-ferrous Metallurgy, 2013(2): 16-19.

[3] 申殿邦. 氧气底吹炼铜新工艺[EB/OL]. [2012-01-31]. <http://www.cmra.cn/a/33333/2012/0131/228221.html>.
SHEN Dian-bang. New process of copper smelting with oxygen

enriched bottom blowing technology[EB/OL]. [2012-01-31]. <http://www.cmra.cn/a/33333/2012/0131/228221.html>.

[4] 中华人民共和国工业和信息化部. 有色金属工业“十二五”发展规划[EB/OL]. [2012-01-30]. <http://www.miit.gov.cn/n11293472/n11293832/n11293907/n11368223/14447635.html>.
Ministry of industry and information technology of the people's republic of China. Non-ferrous metals industry twelfth five-year development plan [EB/OL]. [2012-01-30]. <http://www.miit.gov.cn/n11293472/n11293832/n11293907/n11368223/14447635.html>.

[5] 中华人民共和国工业和信息化部. 铜冶炼行业规范条件[EB/OL]. [2014-04-28]. <http://www.miit.gov.cn/n11293472/n11293832/n12845605/n13916898/15976630.html>.
Ministry of industry and Information Technology of the People's Republic of China. Copper smelting industry norms conditions [EB/OL]. [2014-04-28]. <http://www.miit.gov.cn/n11293472/n11293832/n12845605/n13916898/15976630.html>.

[6] 陈知若. 底吹炼铜技术的应用[J]. 中国有色冶金, 2009(5): 16-22.
CHEN Zhi-ruo. The application of oxygen bottom-blown bath smelting of copper[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2009(5): 16-22.

[7] YAZAWA A. Thermodynamic considerations of copper smelting[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1974, 13(3): 443-453.

[8] SERGEI A D, ARTHUR D P. A thermodynamic database for copper smelting and converting[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1999, 30(4): 661-669.

[9] SRIDHAR R, TOGURI J M, SIMEONOV S. Copper losses and thermodynamic considerations in copper smelting[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1997, 28(2): 191-200.

[10] NAGAMORI M, MACKEY P J. Thermodynamics of copper matte converting: Part 1. Fundamentals of the Noranda process[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1978, 9(3): 255-265.

[11] MACKEY P J. The physical chemistry of copper smelting slags—A review[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1982, 21(3): 221-260.

[12] 郭学益, 王亲猛, 廖立乐, 田庆华, 张永柱. 铜富氧底吹熔池熔炼过程机理及多相界面行为[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(5): 28-34.
GUO Xue-yi, WANG Qin-meng, LIAO Li-le, TIAN Qing-hua, ZHANG Yong-zhu. Mechanism and multiphase interface behavior of copper sulfide smelting in oxygen-enriched bottom blowing furnace[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2014, 5(5): 28-34.

[13] 郭学益, 王亲猛, 田庆华, 张永柱. 基于区位优势硫势梯度变化下铜富氧底吹熔池熔炼非稳态多相平衡过程[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(4): 1072-1079.
GUO Xue-yi, WANG Qin-meng, TIAN Qing-hua, ZHANG

- Yong-zhu. Non-steady multiphase equilibrium process of copper oxygen-enriched bottom blowing bath smelting with gradual change of oxygen and sulfur potential of different positions in furnace[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(4): 1072–1079.
- [14] 王亲猛, 郭学益, 田庆华, 廖立乐, 张永柱. 氧气底吹铜熔炼渣中多组元造渣行为及渣型优化[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1678–1686.
- WANG Qin-meng, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, LIAO Li-le, ZHANG Yong-zhu. Multicomponent slagging behavior and constitution optimization of slag in copper oxygen bottom blowing bath smelting process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(6): 1678–1686.
- [15] 王亲猛, 郭学益, 廖立乐, 田庆华, 张永柱. 氧气底吹炼铜多组元造渣行为及组元含量的映射关系[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(1): 188–196.
- WANG Qin-meng, GUO Xue-yi, LIAO Li-le, TIAN Qing-hua, ZHANG Yong-zhu. Multicomponent matte forming behavior and content mapping relationship in copper oxygen bottom blowing bath smelting process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(1): 188–196.
- [16] CHEN Mao, CUI Zhi-xiang, ZHAO Bao-jun. Slag chemistry of bottom blown copper smelting furnace at Dongying Fangyuan[C]//Orlando, FL, USA: The Minerals, Metals & Materials Society, 2015: 257–264.
- [17] SHUI Liang, CUI Zhi-xiang, MA Xiao-dong, RHAMDHANI M A, NGUYEN A V, ZHAO Bao-jun. Mixing phenomena in a bottom blown copper smelter: A water model study[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46: 1218–1225.
- [18] GUI Wei-hua, WANG Ling-yun, YANG Chun-hua, XIE Yong-fang, PENG Xiao-bo. Intelligent prediction model of matte grade in copper flash smelting process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(15): 1075–1081.
- [19] 刘建华, 桂卫华, 谢永芳, 王雅琳, 蒋朝辉. 基于投影寻踪回归的铜闪速熔炼过程关键工艺指标预测[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(11): 3255–3260.
- LIU Jian-hua, GUI Wei-hua, XIE Yong-fang, WANG Ya-lin, JIANG Zhao-hui. Key process indicators predicting for copper flash smelting process based on projection pursuit regression[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(11): 3255–3260.

Analysis and optimization of oxygen bottom blowing copper smelting process

GUO Xue-yi¹, WANG Qin-meng¹, TIAN Qing-hua¹, ZHAO Bao-jun²

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemical Engineering, The University of Queensland, Brisbane Qld 4072, Australia)

Abstract: Slag-matte multiphase multicomponent mapping relationship and process optimization were investigated by analyzing industrial slag and matte in oxygen bottom blowing copper bath smelting process (BBS), combined with metallurgical process principles. The results show that $w_{[Cu]}$, $w_{[S]}$ and $w_{[Fe]}$ in matte have strong linear correlation. $w_{(Cu)}$, $w_{(SiO_2)}$, $w_{(Fe)}$ and $m_{(Fe)}/m_{(SiO_2)}$ in slag have certain correlation. Slag-matte multicomponent also has certain correlation, and the correlations of $w_{(S)}-(w_{[Cu]}, w_{[Fe]}, w_{[S]})$ are obvious. Using $w_{[S]}$, $w_{[Cu]}$ and $w_{(S)}$ can predict $w_{(Cu)}$, as well as using $m_{(Fe)}/m_{(SiO_2)}$ and $w_{[Cu]}$, but the later has higher accuracy. It shows that matte grade and slag type have deep effect on cooper in slag.

Key words: copper smelting; oxygen bottom blowing; performance analysis; process optimization

Foundation item: Project (YSZN2013YJ01) supported by the Hunan Nonferrous Metals Research Fund, China

Received date: 2016-02-24; **Accepted date:** 2016-03-28

Corresponding author: GUO Xue-yi; Tel: +86-731-88877863; E-mail: xyguo@csu.edu.cn

(编辑 何学锋)