



铜富氧强化熔炼过程伴生铅锌元素 多相分配行为调控研究

王松松^{1,2}, 王亲猛^{1,2}, 田庆华^{1,2}, 郭学益^{1,2}, 王 智³, 侯 鹏³, 彭国敏⁴

(1. 中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 有色金属资源循环利用国家地方联合工程研究中心, 长沙 410083;

3. 东营方圆有色金属有限公司, 东营 257091;

4. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司, 三门峡 472000)

摘 要: 富氧底吹炼铜是一种典型的现代强化炼铜工艺。基于已建立的富氧底吹铜熔炼多相平衡模型, 采集了国内某底吹炼铜厂实际生产数据对其进行验证, 利用验证后模型对铜富氧底吹强化熔炼过程进行模拟计算, 研究了入炉物料成分(Cu、Fe、S)和工艺参数(铜铈品位、富氧浓度、氧矿比)变化对伴生元素 Pb、Zn 分配行为的影响。结果表明: 提高入炉物料中 Cu 含量或降低 Fe、S 含量, 适当提高铜铈品位、富氧浓度和氧矿比, 有利于 Pb、Zn 伴生元素向炉渣中定向分离; 为提高 Pb、Zn 脱除率, 建议调控入炉物料中 Cu、Fe、S 含量分别为 25%~26%、16%~19%、27%~28.5%, 控制铜铈品位、富氧浓度、氧矿比分别为 72%~73.5%、80%~81%、166~168 N·m³/t。

关键词: 富氧强化; 铜熔炼; 多相平衡; 伴生元素; 分配行为

文章编号: 1004-0609(2021)-xx- -

中图分类号: TF811

文献标志码: A

引文格式: 王松松, 王亲猛, 田庆华, 等. 铜富氧强化熔炼过程伴生铅锌元素多相分配行为调控研究[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(x): xxxx-xxxx. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36641

WANG Song-song, WANG Qin-meng, TIAN Qing-hua, et al. Study on multiphase distribution behavior regulation of lead and zinc in oxygen-enriched intensified copper smelting process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(x): xxxx-xxxx. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36641

自 20 世纪 60 年代以来, 世界铜火法冶金技术发展迅猛^[1], 以高富氧浓度、高铜铈品位为特征的现代强化铜熔炼工艺, 逐步替代高污染、高能耗、低熔炼强度的传统熔炼技术^[2]。富氧底吹作为我国自主创新的典型铜富氧强化熔炼工艺, 因其原料适应性广、综合能耗低、有价金属回收率高等优点^[3-4], 已在国内建成十余条生产线, 2019 年富氧底吹炼铜工艺精炼铜产量占我国矿产精炼铜 20% 以上^[5-6], 展示了良好的应用前景。富氧熔炼提高了冶炼强度和生产效率, 同时导致杂质元素分配调控、工艺参数控制等难度增加^[7]。随着铜冶炼原料

成分日益复杂, 入炉伴生元素种类多、含量高, 其分配行为严重影响产品质量、作业环境和有价元素回收率^[8-9]。面对我国愈加严格的环保标准, 复杂铜资源富氧底吹熔炼过程中伴生元素分配行为值得关注^[10-11]。

富氧底吹铜熔炼过程属于典型的多相多场耦合复杂反应体系, 在实验室中开展实验难以重现实际生产环境中的真实条件, 研究结果对实际生产指导效果有限^[12]。随着计算机技术的发展, 通过计算机模拟的方法研究高温冶金过程成为可行的手段^[13-16]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51904351, 51620105013); 中南大学创新驱动资助项目(2020CX028); 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1902500, 2019YFC1907400); 湖南省重点研发计划资助项目(2019SK2061)

收稿日期: 2020-10-23; **修订日期:** 2021-03-22

通信作者: 王亲猛, 副教授, 博士; 电话: 0731-88876255; E-mail: qmwang@csu.edu.cn

本文基于富氧底吹炼铜多相平衡原理,利用已建立的热力学模型和软件,研究了富氧底吹铜熔炼过程,入炉物料成分和工艺参数对典型伴生元素 Pb、Zn 分配行为的影响规律,优化生产工艺,强化熔炼过程,提高复杂资源处理能力,实现 Pb、Zn 元素向炉渣中定向富集,为从炉渣中梯级分离回收 Pb、Zn 金属元素奠定基础^[17-18]。

1 富氧底吹多相平衡数学模型

1.1 数学模型建立

基于富氧底吹铜熔炼机理与工艺特性^[19]、以及最小吉布斯自由能原理,建立了富氧底吹炼铜多相平衡模型^[20],自主开发了富氧底吹炼铜模拟软件 (SKS Simulation Software, 简称“SKSSIM”)^[12]。利用该软件研究了富氧底吹熔炼过程中,伴生有价金属 Au、Ag 以及杂质元素 As 反应机理及分配行为^[21-22],证明了该软件可靠性,可有效模拟富氧底吹炼铜过程中元素分配行为及规律,优化工艺参数,为实际生产提供理论指导。

在包含多相、多组分以及化学反应的火法冶金过程中,多相间由于机械搅拌、澄清分离不彻底而

存在机械悬浮现象^[23-25],Pb、Zn 在铜铈和炉渣中除化学溶解外,还存在机械夹杂。 $[\text{Me}/\text{MeS}/\text{MeO}]_{\text{mt}}$ 、 $\langle \text{Me}/\text{MeS}/\text{MeO} \rangle_{\text{sl}}$ 、 $(\text{Me}/\text{MeS}/\text{MeO})_{\text{g}}$ 分别表示铜铈、炉渣、烟气中含金属 Me 的单质/化合物,Me 指金属 Pb、Zn,具体存在形式如表 1 所示。表 1 中 Pb、Zn 单质/化合物为高温冶炼过程,热态铜铈、炉渣、烟气中假设存在形式^[26-28],其在冷却过程中会进一步发生化学反应,因此与冷态冶炼产物中 Pb、Zn 化学物相存在差异。

1.2 模型验证

1) 入炉物料成分及工艺参数

采集国内某炼铜厂底吹熔炼炉入炉精矿成分和熔炼工艺参数,如表 2、表 3。以此为基准条件,利用建立的富氧底吹炼铜多相平衡模型进行模拟计算,验证模型的精确性和可靠性。

2) 模拟结果与生产数据对比

多相平衡计算铜铈、炉渣成分与实际生产样品检测结果对比如表 3、表 4。

由表 3、表 4 可知,模拟结果与生产值吻合良好,证明了多相平衡热力学模型可靠性。铜熔炼过程伴生元素 Pb 主要进入铜铈相,三相分配比例为

表 1 富氧底吹熔炼产物中含 Pb、Zn 化合物

Table 1 Substances of contains Pb or Zn

Elements	Matte		Slag		Gas
	Dissolution	Entrainment	Dissolution	Entrainment	
Pb	$[\text{Pb}]_{\text{mt}}, [\text{PbS}]_{\text{mt}}$	$[\text{PbO}]_{\text{mt}}$	$\langle \text{PbO} \rangle_{\text{sl}}$	$\langle \text{Pb} \rangle_{\text{sl}}, \langle \text{PbS} \rangle_{\text{sl}}$	$(\text{PbS})_{\text{g}}, (\text{PbO})_{\text{g}}$
Zn	$[\text{ZnS}]_{\text{mt}}$	$[\text{ZnO}]_{\text{mt}}$	$\langle \text{ZnO} \rangle_{\text{sl}}$	$\langle \text{ZnS} \rangle_{\text{sl}}$	$(\text{Zn})_{\text{g}}, (\text{ZnS})_{\text{g}}$

表 2 富氧底吹铜熔炼入炉物料成分

Table 2 Actual compositions of mixed concentrates a copper smelting plant (mass fraction)

Cu	Fe	S	Pb	Zn	As	Bi	Sb	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Au*	Ag*	Others
25.06	24.44	28.22	0.88	2.17	0.26	0.081	0.047	12.31	1.19	3.35	1.22	1.65	140.18	0.76

*: g/t

表 3 富氧底吹铜熔炼工艺操作参数

Table 3 Operation parameters from a copper smelting plant

Process operation parameters		Production data	
Mixed concentrate rate/(t·h ⁻¹)	185	Concentrations of enriched oxygen/%	80.45
Moisture in concentrate/%	6.47	Oxygen/feed ratio/(N·m ³ ·t ⁻¹)	150.77
Oxygen flowrate (N·m ³ ·h ⁻¹)	29865	Oxygen utilization rate/%	99
Air flowrate (N·m ³ ·h ⁻¹)	9824		

表 4 铜铈和炉渣成分模拟计算数据同工业生产数据对比表

Table 4 Calculation results and industrial data of matte and slag composition

Composition/%	Cu	Fe	S	Pb	Zn	SiO ₂
Calculation matte	70.24	4.76	20.17	1.37	0.91	0.78
Production matte	70.29	4.84	20.14	1.40	0.91	0.99
Calculation slag	3.36	43.22	0.79	0.54	2.79	22.75
Production slag	3.37	43.38	0.81	0.55	2.84	22.85

表 5 微量杂质元素分配模拟计算数据同工业生产数据对比表

Table 5 Calculation results and industrial data of the distribution of minor elements

Distribution rate of elements/%	Pb		Zn	
	Calculation data	Production data	Calculation data	Production data
Matte	51.74	53.03	13.85	13.98
Slag	32.56	31.31	67.78	68.03
Gas	15.70	15.66	18.37	17.99

51.74%、32.56%、15.70%。Zn 主要进入炉渣相，三相分配比例为 13.85%、67.78%、18.37%。

2 入炉物料成分对伴生元素分配行为的影响

以表 1、表 2 中所示的物料成分和工艺参数为基准条件，通过调整 Cu、Fe、S 等物料成分和铜铈品位、富氧浓度、氧矿比等工艺参数，考察伴生元素 Pb、Zn 在铜铈、炉渣、烟气三相中化合物质量、元素含量、分配比例变化趋势。

2.1 物料中 Cu 含量

物料中 Cu 含量从 15.06%升高至 27.26%，为保证总物料量不变，相应减少其它元素含量，保持基准操作工艺参数不变，研究 Cu 含量变化对伴生杂质金属 Pb、Zn 多相分配行为的影响。

图 1 所示为物料中 Cu 含量变化，对铜铈、炉渣、烟气中 Pb、Zn 化合物质量的影响。随着物料中 Cu 含量增加，进入系统中 Pb、Zn 总量分别由 1.84 t、4.55 t 降低至 1.58 t、3.90 t；铜铈中[PbS]mt、[ZnS]mt 和烟气中(PbS)g、(Zn)g 质量逐渐降低，变化范围分别为 0.29~1.50 t、0.16~2.98t、0.11~0.41 t、0.49~0.89 t；渣中<PbO>sl、<ZnO>sl 质量分别从 0.09 t、1.93 t 增加至 1.16 t、4.00 t；铜铈、炉渣和烟气中其它化合物含量较低，其中[PbO]mt、[ZnO]mt、(PbO)g 质量缓慢升高，(ZnS)g 质量逐渐降低，

[Pb]mt、<PbS>sl、<ZnS>sl、<Pb>sl 质量先增加后减少。这是因为物料中 Cu 含量增加，使铜铈品位升高、氧化气氛增强，以[PbS]mt、(PbS)g 等硫化物形式存在的 Pb，被氧化为<PbO>sl、(PbO)g 等氧化物分别进入炉渣和烟气相，以金属单质和硫化态形式存在的 Zn、ZnS 被大量氧化为<ZnO>sl 进入渣中。

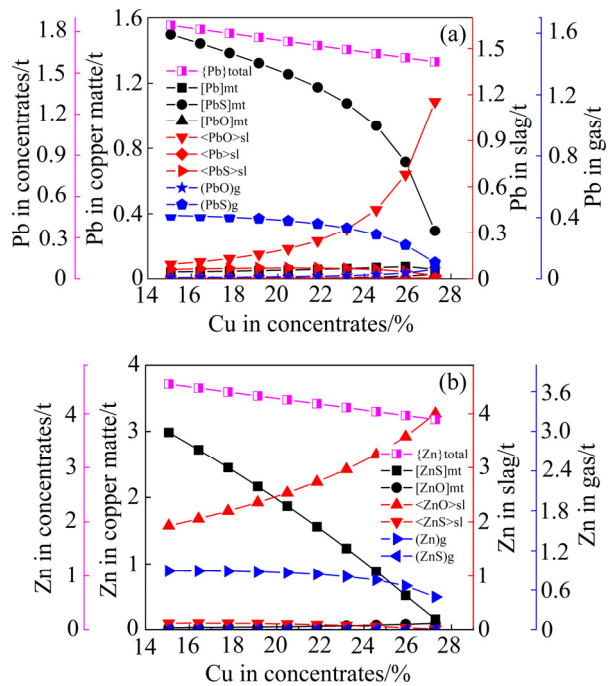


图 1 物料中 Cu 含量变化对 Pb、Zn 总量和三相中 Pb、Zn 化合物质量影响

Fig. 1 Content of Cu in concentrates against the content of minor elements in concentrates and the substances of contains minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

图 2 所示为物料中 Cu 含量变化, 对 Pb、Zn 三相元素含量的影响。随着物料中 Cu 含量升高, 铜铈中 Pb、Zn 含量从 2.30%、3.48% 逐渐降低至 0.55%、0.29%, 炉渣中 Pb、Zn 含量逐渐升高, 变化范围分别为 0.15%~1.09%、1.75%~3.24%, 烟气中 Pb、Zn 含量呈缓慢降低趋势, 变化范围分别为 0.36%~0.16%、0.89%~0.54%。这是因为 Cu 含量升高, 导致炉内氧化气氛增强, Pb、Zn 被大量氧化, 以氧化态形式进入炉渣相中。

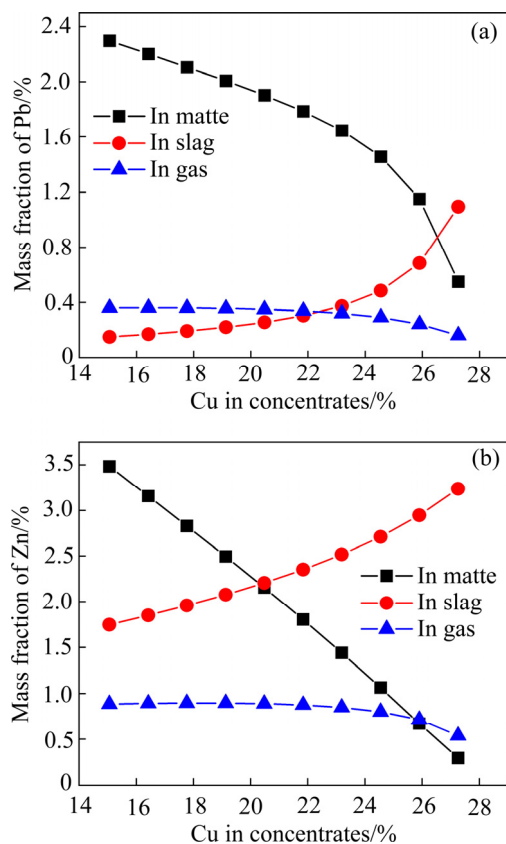


图 2 物料中 Cu 含量对三相中 Pb、Zn 元素含量影响

Fig. 2 Content of Cu in concentrates against the mass fraction of minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

图 3 所示为物料中 Cu 含量变化, 对 Pb、Zn 三相分配比例的影响。随着物料中 Cu 含量增加, 铜铈和烟气 Pb 中分配比例分别从 72.63%、19.75% 降低至 21.45%、9.36%, Zn 分配比例分别从 44.53%、19.66% 降低至 4.65%、12.62%, Pb、Zn 逐渐向渣中富集, 最高至 69.19%、82.73%。综合考虑渣中铜损失, Pb 和 Zn 向渣中定向富集率, 建议控制入炉物料含 Cu 25~26%。

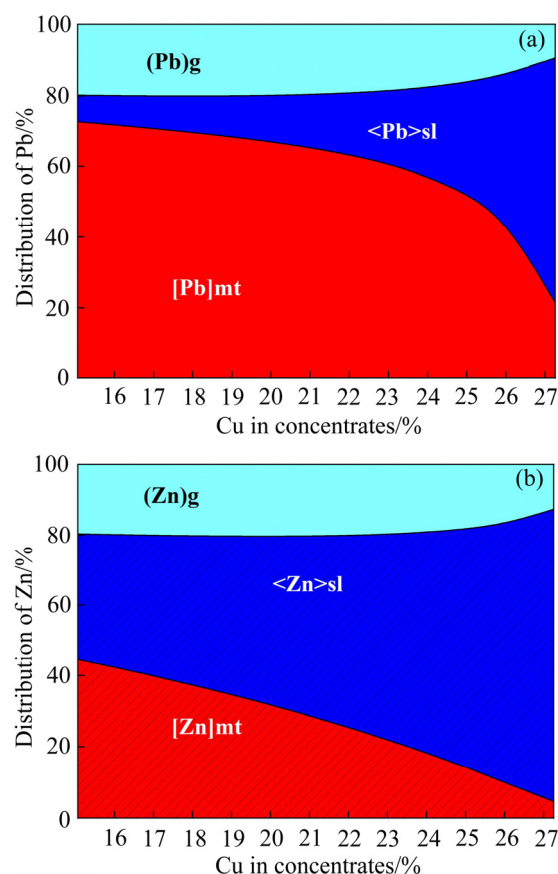


图 3 物料中 Cu 含量对三相中 Pb、Zn 分配比例影响

Fig. 3 Content of Cu in concentrates against distribution ratio of minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

2.2 物料中 Fe 含量

维持基准操作工艺参数不变, 调整物料中 Fe 含量从 14.44% 升高至 34.44%, 其它成分相应变化, 研究 Fe 含量变化对伴生杂质金属 Pb、Zn 多相分配行为的影响。

图 4 所示为物料中 Fe 含量变化, 对铜铈、炉渣、烟气中 Pb、Zn 化合物质量的影响。随着物料中 Fe 含量升高, 进入系统中 Pb、Zn 总量分别由 1.84 t、4.55 t 降低至 1.41 t、3.48 t; 铜铈中 [PbS]mt、[ZnS]mt 质量分别从 0.61 t、0.39 t 升高至 0.85 t、0.81 t; 烟气中 (PbS)g 质量先升高至 0.27 t 后逐渐降低到 0.23 t、(Zn)g 质量从 0.92 t 持续降低至 0.51 t; 炉渣和烟气中 <PbO>sl、(PbO)g、<ZnO>sl 等氧化物生成减少, <PbO>sl、<ZnO>sl 质量变化范围 0.37~0.96 t、2.93~4.04 t, (PbO)g 质量变化范围 0.01~0.08 t; 铜铈、炉渣和烟气中其它化合物质量较低, 其中 [Pb]mt、[PbO]mt、[ZnO]mt、<Pb>sl、(PbO)g 质量缓慢降低, <PbS>sl、<ZnS>sl 质量逐渐升高, (ZnS)g

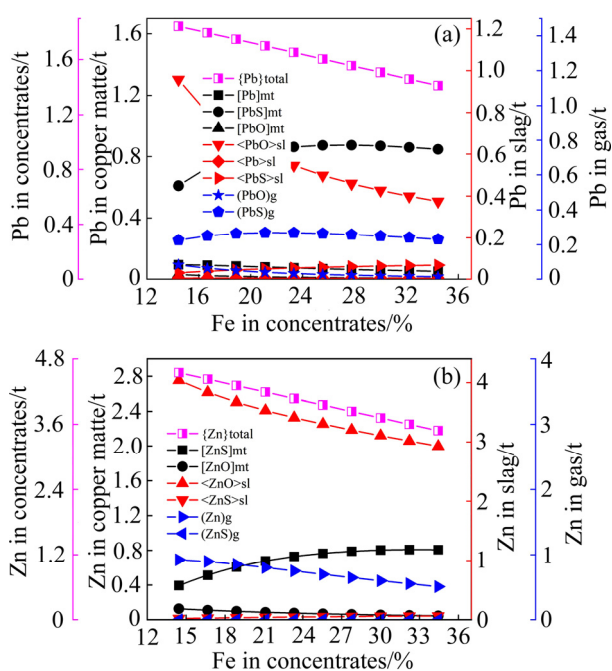


图 4 物料中 Fe 含量对三相中 Pb、Zn 化合物质量影响
Fig. 4 Content of Fe in concentrates against content of minor elements in concentrates and substances of contains minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

质量缓慢升高又逐渐降低。这是因为 Fe 含量升高, 导致铜铈品位降低, 氧化气氛减弱, Pb、Zn 的氧化物含量降低, 硫化物增加。由于物料中 Pb、Zn 总量随着 Fe 含量升高相应降低, 导致烟气中 (PbS)g 先升高后降低。

图 5 所示为物料中 Fe 含量变化, 对 Pb、Zn 三相元素含量的影响。随着物料中 Fe 含量升高, Pb、Zn 在铜铈相中含量逐渐从 0.98%、0.55% 升高至 1.41%、1.03%, 在炉渣相中含量显著降低, 变化范围 0.35%~1.14%、2.08%~4.06%, 烟气中 Pb、Zn 含量基本保持不变, 这是因为物料中 Fe 含量升高时, Cu、S 含量相应降低, 导致铜铈品位和铜铈量降低、渣量升高。

图 6 所示为物料中 Fe 含量变化, 对 Pb、Zn 三相分配比例的影响。随着物料中 Fe 含量升高, 铜铈中 Pb 分配比例从 35.29% 升高至 55.91%, 炉渣中分配比例从 49.95% 降低至 29.01%; Fe 含量变化对 Zn 三相分配比例的影响不明显, 随着物料中 Fe 含量增加, 铜铈中 Zn 更不容易挥发到烟气相中, 约 70% Zn 分布于炉渣中。综合考虑铜铈和炉渣产量, 以及 Pb、Zn 脱除效率, 建议控制物料含 Fe 16%~19%。

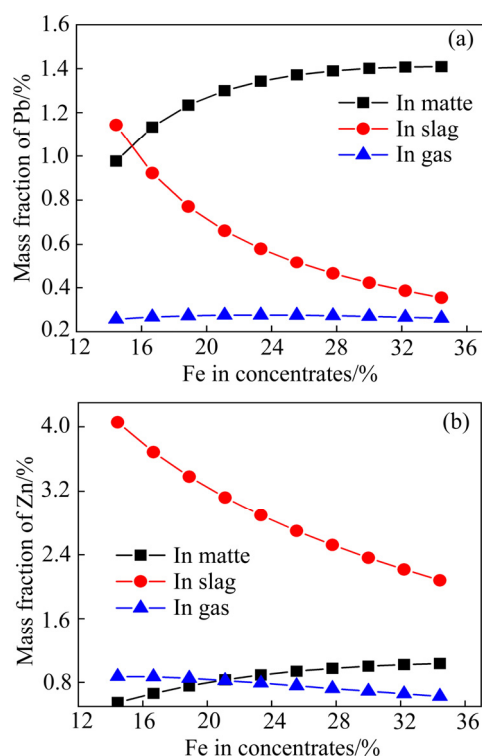


图 5 物料中 Fe 含量对三相中 Pb、Zn 元素含量影响
Fig. 5 Content of Fe in concentrates against the mass fraction of minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

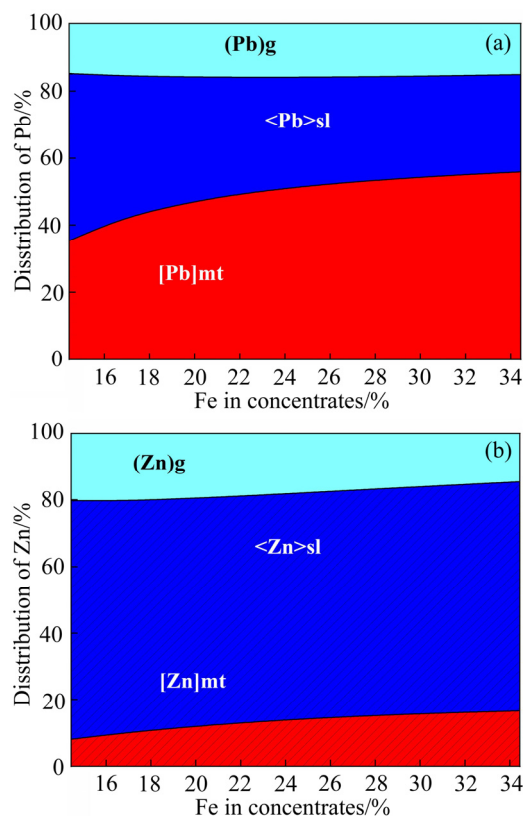


图 6 物料中 Fe 含量对三相中 Pb、Zn 分配比例影响
Fig. 6 Content of Fe in concentrates against distribution ratio of minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

2.3 物料中 S 含量

维持基准操作工艺参数不变, 调整物料中 S 含量变化范围 26.52%~40.22%, 其它成分相应变化, 研究 S 含量变化对伴生杂质金属 Pb、Zn 多相分配行为的影响。

图 7 所示为物料中 S 含量变化, 对铜铈、炉渣、烟气中 Pb、Zn 化合物质量的影响。随着 S 含量升高, 进入系统中 Pb、Zn 总量分别由 1.66 t、4.11 t 降低至 1.35 t、3.34 t; 铜铈 Pb、Zn 硫化物质量增加, 变化范围分别为 0.39~1.24 t、0.21~3.10 t; 炉渣中 Pb、Zn 氧化物质量从 1.13 t、4.17 t 减少至 0.02 t、0.66 t, 这是因为入炉物料中 S 含量升高, 熔炼体系中硫势增强; 由于物料中 Pb、Zn 总量降低, 且 Zn 还原顺序为 $\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{ZnS}$, 所以烟气中 (PbS)g、(Zn)g 质量先从 0.13 t、0.53 t 升高至 0.32 t、0.82 t, 又缓慢降低至 0.24 t、0.68 t; 铜铈、炉渣和烟气中其它化合物质量较低, 其中 [PbO]mt、[ZnO]mt、(PbO)g 质量缓慢降低, (ZnS)g 质量逐增加, [Pb]mt、<Pb>sl、<Pb>sl、<ZnS>sl 质量先缓慢升高又逐渐降低。

图 8 所示为物料中 S 含量变化, 对 Pb、Zn 三相元素含量的影响。随着物料中 S 含量升高, 铜铈

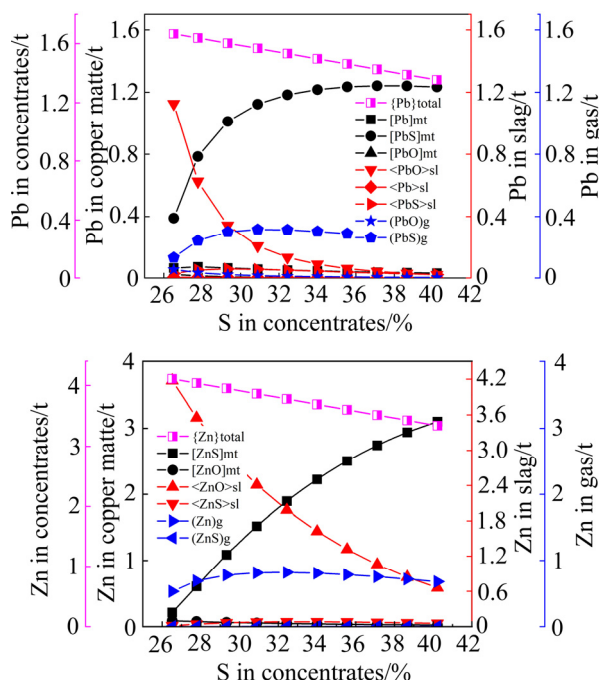


图 7 物料中 S 含量对三相中 Pb、Zn 化合物质量影响
Fig. 7 Content of S in concentrates against content of minor elements in concentrates and substances of contains minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

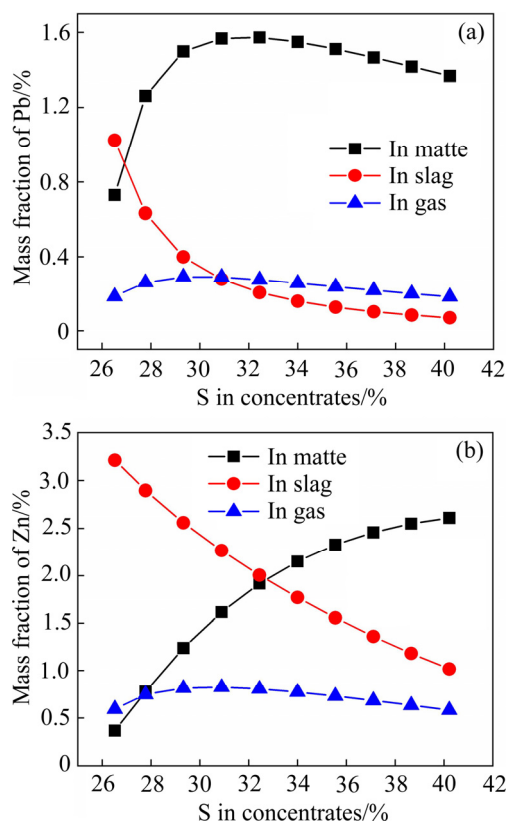


图 8 物料中 S 含量对三相中 Pb、Zn 元素含量影响
Fig. 8 Content of S in concentrates against mass fraction of minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

中 Pb 含量先从 0.73% 升高至 1.57%, 又缓慢降低到 1.37%, Zn 含量从 0.37% 持续升高至 2.61%, 炉渣中 Pb、Zn 含量分别从 1.02%、3.21% 降低至 0.07%、1.02%, 烟气中 Pb、Zn 含量先从 0.19%、0.59% 升高到 0.29%、0.82% 又缓慢降低至 0.18%、0.58%。这是因为 S 含量升高时, 熔炼体系中铜铈品位降低、硫化气氛增强, 使铜铈和烟气中以硫化物形式存在的 Pb、Zn 升高, S 含量进一步升高时, 铜铈和烟气产量升高, “稀释”了铜铈和烟气中的 Pb、Zn 含量。且增加物料含 S 时, 体系硫势变化较 Fe 含量增加明显, 因此三相中 Pb、Zn 变化更明显。

图 9 所示为物料中 S 含量变化, 对 Pb、Zn 三相分配比例的影响。随着物料中 S 含量升高, Pb、Zn 逐渐向铜铈中富集至 81.28%、62.76%, 炉渣中分配比例从 64.51%、81.87% 减少至 2.87%、16.94%, 烟气中 Pb、Zn 分配比例缓慢升高。综合考虑铜铈和烟气产量, 建议控制入炉物料中 S 含量 27%~28.5%。

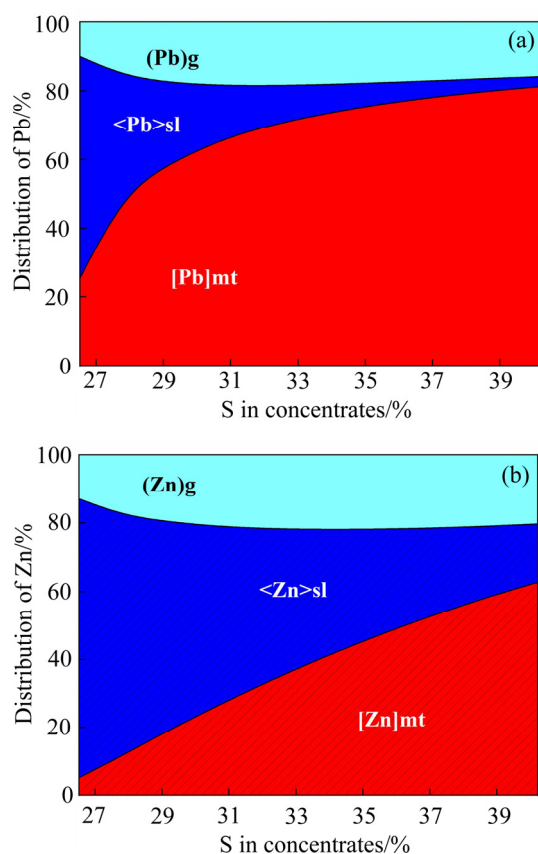


图 9 物料中 S 含量对三相中 Pb、Zn 分配比例影响

Fig. 9 Content of S in concentrates against distribution ratio of minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

3 工艺参数对伴生元素分配行为的影响

3.1 铜铋品位

在基准入炉物料成分条件下, 维持氧浓 80.45%, 调整氧气和空气鼓入速率, 探究铜铋品位变化(57.73~73.92%), 对伴生元素 Pb、Zn 多相分配行为的影响。

图 10 所示为铜铋品位变化, 对铜铋、炉渣、烟气中 Pb、Zn 化合物质量的影响。随着铜铋品位升高, 进入系统中 Pb、Zn 总量分别为 1.63 t、4.01 t 维持不变; 熔炼体系中氧势、温度升高, 铜铋和烟气中[PbS]mt、(PbS)g、[ZnS]mt、(Zn)g 被大量氧化为<PbO>sl、(PbO)g、<ZnO>sl 进入烟气和炉渣中, 铜铋[PbS]mt、[ZnS]mt 质量变化范围 0.45~1.38 t、0.25~2.50 t, 烟气中(PbS)g、(Zn)g 质量变化范围分别为 0.25~0.16 t、0.59~0.68 t, 炉渣中<PbO>sl、

<ZnO>sl 质量变化范围为 0.11~1.00 t、1.93~3.95 t, 烟气中(PbO)g 质量变化范围 0.01~0.05 t; 铜铋、炉渣和烟气中其它化合物质量较低, 其中[Pb]mt、<Pb>sl、<PbS>sl 质量先升高后降低, [PbO]mt、[ZnO]mt、(PbO)g 质量缓慢升高, <ZnS>sl、(ZnS)g 质量逐渐降低。由于 PbS 易挥发, 随着体系温度升高, 迅速进入烟气中, 使烟气中(PbS)g 质量呈小幅升高又迅速降低的趋势。而 Zn 氧化顺序为 ZnS→Zn→ZnO, 在较低氧势下, ZnS 被氧化为 Zn, 使得 Zn 含量先缓慢升高, 随着氧势增强, Zn 被进一步氧化为 ZnO, 因此气相中 Zn 含量又缓慢降低。

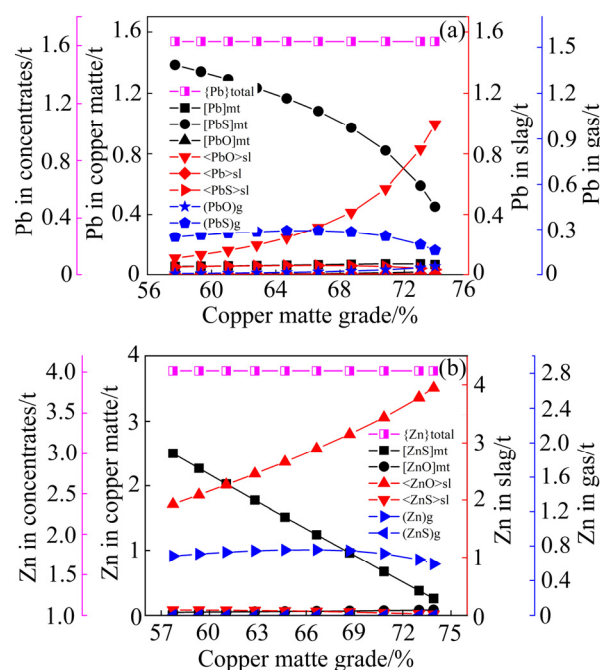


图 10 铜铋品位对三相中 Pb、Zn 化合物质量影响

Fig. 10 Copper matte grade against content of minor elements in concentrates and substances of contains minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

图 11 所示为铜铋品位变化, 对 Pb、Zn 三相元素含量的影响。随着铜铋品位增加, 铜铋中 Pb、Zn 元素含量分别从 1.63%、2.24%逐渐降低至 0.83%、0.42%, 炉渣中 Pb、Zn 元素含量从 0.18%、1.92% 升高 0.94%、3.13%, 而烟气中 Pb、Zn 元素含量小幅度下降, 变化范围分别为 0.20%~0.28%、0.61%~0.85%。这是因为改变生产条件导致熔炼氧势、温度和铜铋品位升高, 使铜铋和烟气中的 Pb、Zn 大量氧化入渣。

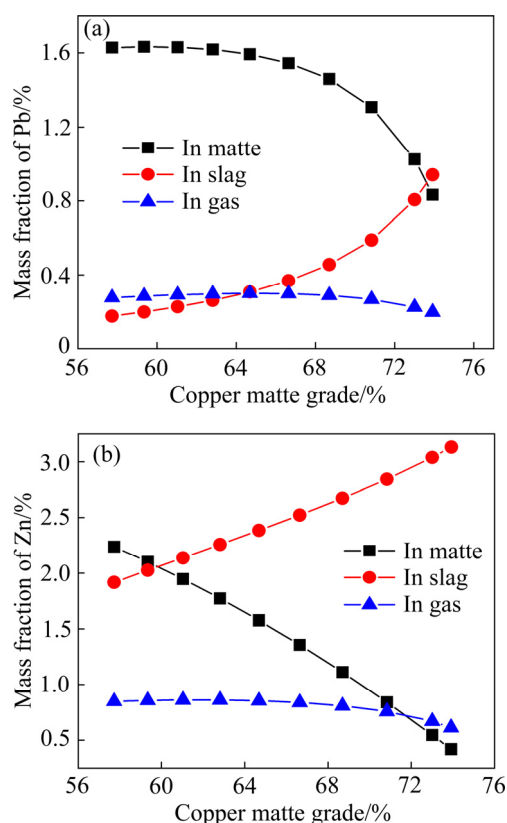


图 11 铜铈品位对三相中 Pb、Zn 元素含量影响

Fig. 11 Copper matte grade against mass fraction of minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

图 12 所示为铜铈品位变化, 对 Pb、Zn 三相分配比例的影响。随着铜铈品位提高, Pb、Zn 逐渐向炉渣中富集, 铜铈相中 Pb、Zn 分配比例从 77.12%、42.83%降低至 29.34%、5.98%, 烟气中 Pb、Zn 分配比例变化较小, 约为 15%、18%。综合考虑渣含铜和 Pb、Zn 向渣中定向富集率, 建议控制铜铈品位 72%~73.5%。

3.2 富氧浓度

在基准入炉物料成分条件下, 调节氧气鼓入速率, 富氧浓度从 65.45%升高至 81.25%, 探究了富氧浓度变化对伴生元素 Pb、Zn 多相分配行为的影响。

图 13 所示为富氧浓度变化, 对铜铈、炉渣、烟气中 Pb、Zn 化合物质量的影响。随着富氧浓度增加, 进入系统中 Pb、Zn 总量分别为 1.63 t、4.01 t 维持不变; 铜铈中 Pb、Zn 硫化物质量分别从 1.66 t、4.50 t 降低至 0.41 t、0.23 t; 烟气中 Pb 硫化物和 Zn 单质质量先增加至 0.29 t、0.76 t, 又迅速降低减

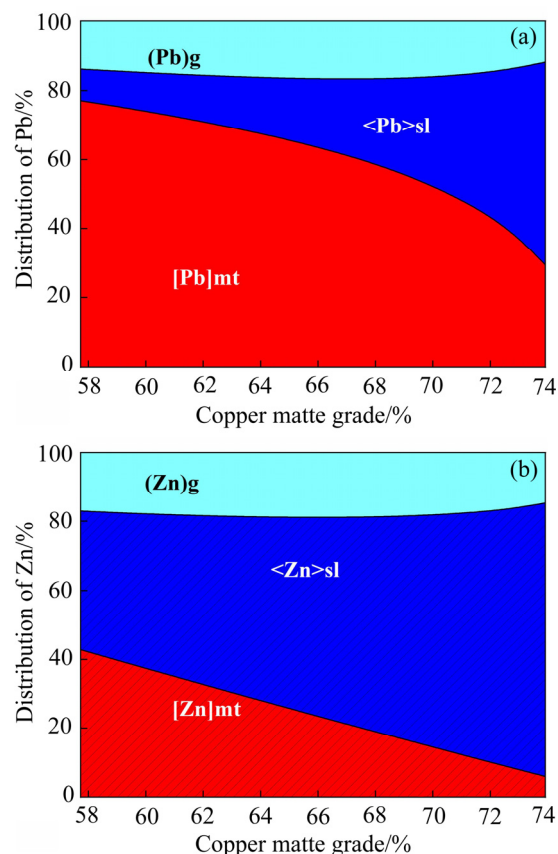


图 12 铜铈品位对三相中 Pb、Zn 分配比例影响

Fig. 12 Copper matte grade against distribution ratio of minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

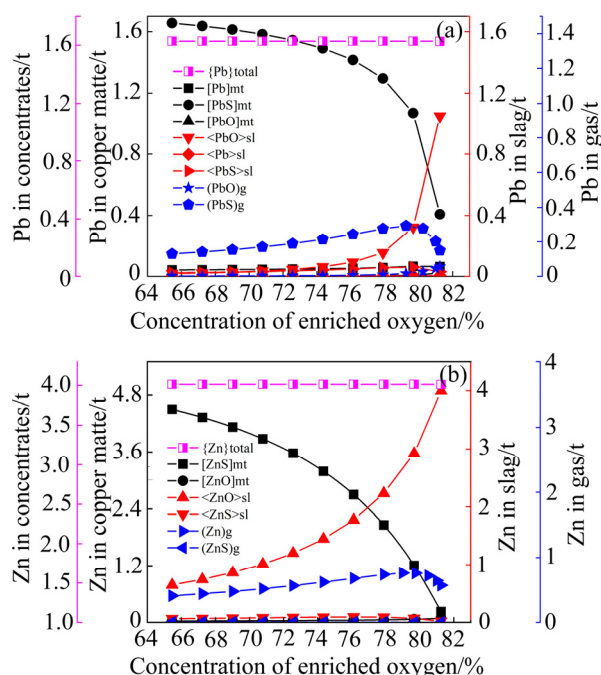


图 13 富氧浓度对三相中 Pb、Zn 化合物质量影响

Fig. 13 Concentration of enriched oxygen against content of minor elements in concentrates and substances of contains minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

少; 渣中氧化物质量逐渐增加至 1.05 t、4.00 t; 铜铈、炉渣和烟气中其它化合物含量较低, 其中 $[Pb]_{mt}$ 、 $[PbO]_{mt}$ 、 $[ZnO]_{mt}$ 、 $\langle Pb \rangle_{sl}$ 、 $(PbO)_g$ 质量缓慢升高, $\langle PbS \rangle_{sl}$ 、 $\langle ZnS \rangle_{sl}$ 、 $(ZnS)_g$ 质量先升高再降低。其原因与铜铈品位变化类似, 主要是体系氧势、熔炼温度升高, 使 Pb、Zn 被氧化入渣。

图 14 所示为富氧浓度变化, 对 Pb、Zn 三相元素含量的影响。随着富氧浓度升高, 铜铈中的 Pb 先缓慢升高到 1.63%, 又迅速下降至 0.77%, 铜铈中 Zn 含量从 2.92% 持续下降至 0.39%, 炉渣中 Pb、Zn 含量分别从 0.06%、0.92% 升高至 0.98%、3.16%, 烟气中 Pb、Zn 含量先分别从 0.18%、0.65% 升高至 0.30%、0.86%, 后又降低到 0.19%、0.59%。这是因为铜铈产量随富氧浓度升高而大幅减少, 增加了 Pb 在铜铈中的浓度, 随着 Pb、Zn 被大量氧化入渣, 铜铈中的 Pb 含量开始下降; 烟气中 Pb 存在形式为 PbO、PbS, 前者随着富氧浓度的升高而增加, 后者则逐渐降低, 因此烟气中 Pb 含量先缓慢升高又逐渐降低。烟气中 Zn 含量随着 $(Zn)_g$ 先增加后减少, 呈现先缓慢升高又逐渐降低的趋势。

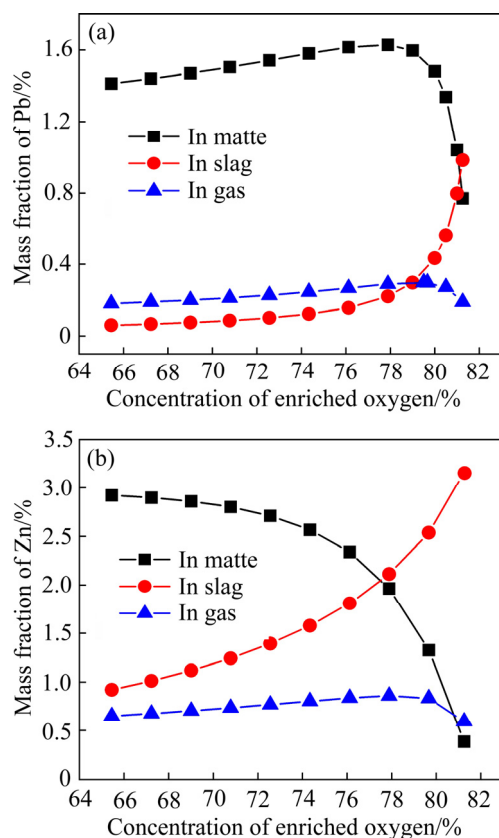


图 14 富氧浓度对三相中 Pb、Zn 元素含量影响

Fig. 14 Concentration of enriched oxygen against mass fraction of minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

图 15 所示为富氧浓度变化, 对 Pb、Zn 三相分配比例的影响。随着富氧浓度增加, Pb、Zn 主要富集在炉渣中, 变化范围分别为 2.26%~61.81%、13.97%~80.32%, 铜铈中分配比例从 90.73%、75.83% 降低至 26.99%、5.47%, 而烟气中 Pb、Zn 分配比例先缓慢升高至 16.68%、18.93%, 又迅速下降到 11.20%、14.21%。综合考虑渣含铜和 Pb、Zn 脱除率, 建议控制富氧浓度 80%~81%。

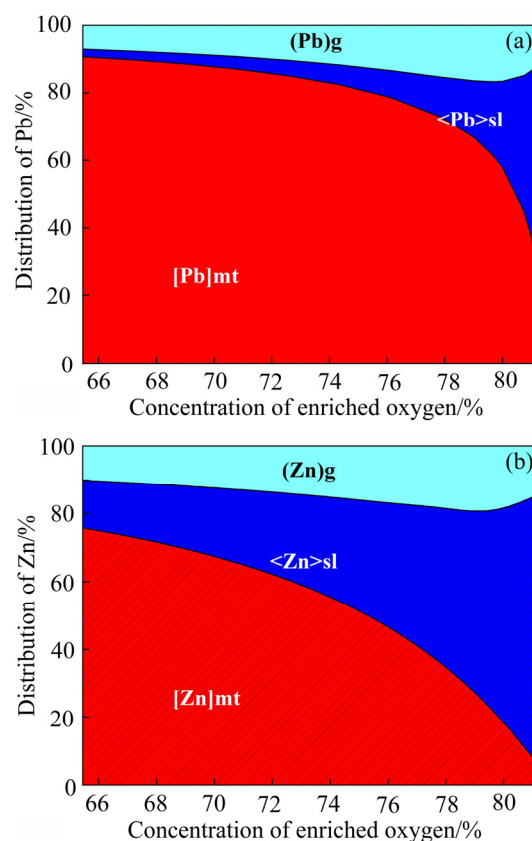


图 15 富氧浓度对三相中 Pb、Zn 分配比例影响

Fig. 15 Concentration of enriched oxygen against distribution ratio of minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

3.3 氧矿比

在基准入炉物料成分条件下, 调节物料加入速率, 氧矿比从 $136.42 \text{ N}\cdot\text{m}^3/\text{t}$ 升高至 $168.42 \text{ N}\cdot\text{m}^3/\text{t}$, 探究了氧矿比变化对伴生元素 Pb、Zn 多相分配行为的影响。

图 16 所示为氧矿比变化, 对铜铈、炉渣、烟气中 Pb、Zn 化合物质量的影响。随着氧矿比的升高, 进入系统中 Pb、Zn 总量分别从 1.93 t、4.75t 降低至 1.56 t、3.85 t; 体系氧势升高, 因此铜铈和

烟气中 $[\text{PbS}]_{\text{mt}}$ 、 $(\text{PbS})_{\text{g}}$ 、 $[\text{ZnS}]_{\text{mt}}$ 、 $(\text{Zn})_{\text{g}}$ 被大量氧化为 $\langle\text{PbO}\rangle_{\text{sl}}$ 、 $(\text{PbO})_{\text{g}}$ 、 $\langle\text{ZnO}\rangle_{\text{sl}}$ 进入烟气和炉渣中,铜铈中 $[\text{PbS}]_{\text{mt}}$ 、 $[\text{ZnS}]_{\text{mt}}$ 质量分别从 1.56 t、2.56 t 降低至 0.50 t、0.30 t,烟气中 $(\text{PbS})_{\text{g}}$ 、 $(\text{Zn})_{\text{g}}$ 质量分别从 0.32 t、0.85 t 降低至 0.18 t、0.59 t,炉渣中 $\langle\text{PbO}\rangle_{\text{sl}}$ 、 $\langle\text{ZnO}\rangle_{\text{sl}}$ 质量变化范围 0.17~0.87 t、2.56~3.70 t,烟气中 $(\text{PbO})_{\text{g}}$ 质量变化范围 0.01~0.05 t;铜铈、炉渣和烟气中其它化合物含量较低,其中 $[\text{Pb}]_{\text{mt}}$ 、 $\langle\text{Pb}\rangle_{\text{sl}}$ 、 $\text{PbS}\rangle_{\text{sl}}$ 质量先升高又降低, $[\text{PbO}]_{\text{mt}}$ 、 $[\text{ZnO}]_{\text{mt}}$ 、 $(\text{PbO})_{\text{g}}$ 质量缓慢升高, $\langle\text{ZnS}\rangle_{\text{sl}}$ 、 $(\text{ZnS})_{\text{g}}$ 质量逐渐降低。

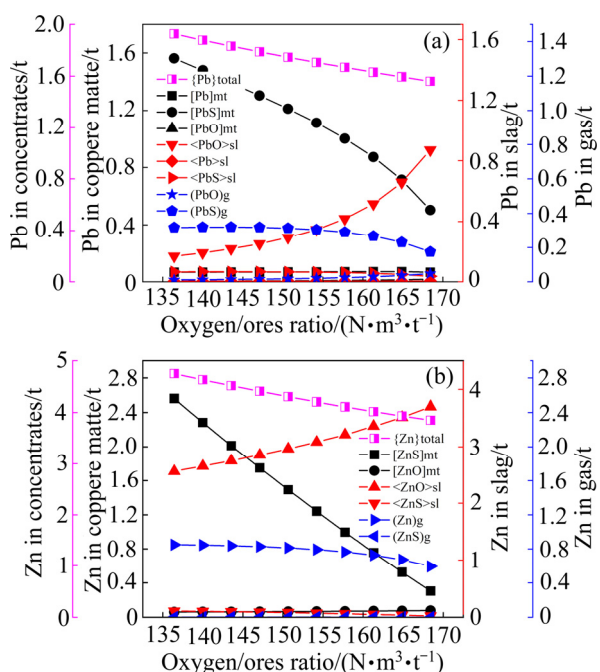


图 16 氧矿比对三相中 Pb、Zn 化合物质量影响

Fig. 16 Oxygen/ores ratio against content of minor elements in concentrates and substances of contains minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

图 17 所示为氧矿比变化,对 Pb、Zn 三相元素含量的影响。随着氧矿比增加,铜铈中 Pb、Zn 元素含量分别从 1.63%、2.03% 逐渐降低至 0.94%、0.48%,炉渣中 Pb、Zn 元素含量分别从 0.21%、2.07% 升高到 0.87%、3.08%,而烟气中 Pb、Zn 含量小幅度下降,变化范围分别为 0.21%~0.29%、0.64%~0.86%。这是因为改变生产条件导致熔炼氧势、温度和铜铈品位提高,使铜铈和烟气中的 Pb、Zn 大量氧化入渣。

图 18 所示为氧矿比变化,对 Pb、Zn 三相分配比例的影响。随着氧矿比提高,Pb、Zn 逐渐向炉渣

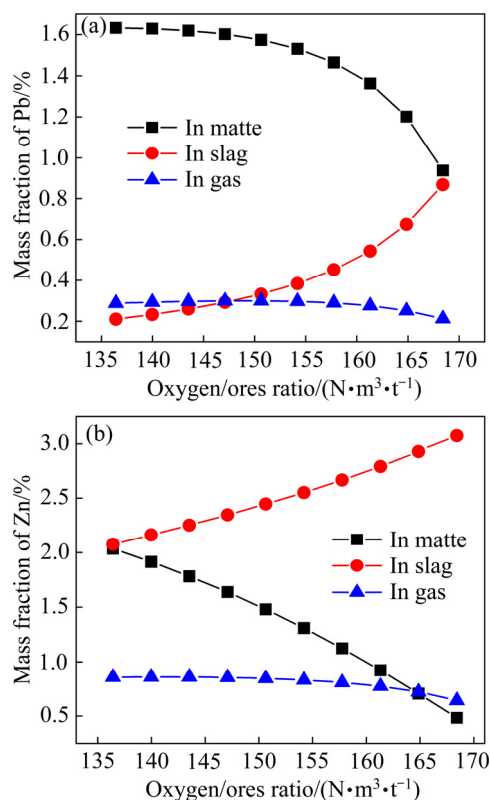


图 17 氧矿比对三相中 Pb、Zn 元素含量影响

Fig. 17 Oxygen/ores ratio against mass fraction of minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

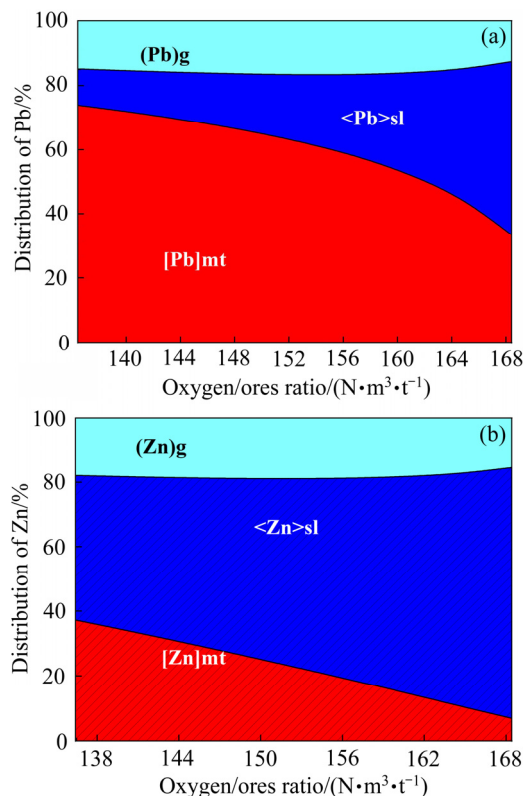


图 18 氧矿比对三相中 Pb、Zn 分配比例影响

Fig. 18 Oxygen/ores ratio against distribution ratio of minor elements in smelting products: (a) Pb; (b) Zn

中富集,变化范围为 11.25%~54.10%、44.89%~77.66%,铜铈和烟气相中 Pb 分配比例从 73.92%、14.83%降低至 33.34%、12.55%,Zn 分配比例从 37.24%、17.87%降低至 6.95%、15.39%。综合考虑渣含铜和 Pb、Zn 脱除率,建议控制氧矿比 166~168 N·m³/t。

4 结论

1) 以国内某底吹炼铜厂实际生产数据为基准条件,利用已建立的富氧底吹多相平衡热力学模型进行仿真计算,计算结果与工业生产数据吻合良好,证明了模型精确性和可靠性,可有效模拟富氧底吹铜熔炼过程中 Pb、Zn 元素分配行为。

2) 入炉物料中 Cu 含量、铜铈品位、富氧浓度和氧矿比升高,熔炼体系中温度升高、氧势增强,铜铈和烟气中 Pb、Zn 硫化物和单质因被大量氧化入渣;相反地,提高物料中 Fe、S 含量,熔炼铜铈品位和氧势降低,铜铈和烟气中 Pb、Zn 硫化物含量增加,渣中 Pb、Zn 氧化物含量降低。

3) 提高物料中 Cu 含量,降低 Fe、S 含量,升高熔炼铜铈品位、富氧浓度和氧矿比,有利于 Pb、Zn 向渣中定向分配,但熔炼体系氧势增加,将导致炉渣性质变差、渣中铜损失增加;综合考虑,建议调控入炉物料成分 Cu、Fe、S 分别为 25%~26%、16%~19%、27%~28.5%,控制铜铈品位、富氧浓度、氧矿比分别为 72%~73.5%、80%~81%、166~168 N·m³/t。

REFERENCES

- [1] 彭容秋. 铜冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004.
PENG Rong-qiu. Extraction of copper[M]. Changsha: Central South University of Press, 2004.
- [2] 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 Jun. Advances in copper smelting and converting process and technical upgrading in Chinese smelters[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(8): 1-10.
- [3] 蒋继穆. 采用氧气底吹炉连续炼铜新工艺及其装置[J]. 中国金属通报, 2008(17): 33-35.
JIANG Ji-mu. New technology and device for continuous copper smelting using oxygen bottom blowing furnace[J]. China Metal Bulletin, 2008(17): 33-35.
- [4] 贾文清. 浅析氧气底吹炼铜新工艺的产业化应用[J]. 现代制造技术与装备, 2015(6): 109-110.
JIA Wen-qing. Industrial application of new technology of oxygen bottom blowing smelting[J]. Modern Manufacturing Technology and Equipment, 2015(6): 109-110.
- [5] 2019 年 1~12 月有色金属产品产量汇总表[EB/OL]. [2020-10-15].
<http://www.chinania.org.cn/html/hangyetongji/tongji/2020/0120/37014.html>.
Summary table of output of non-ferrous metal products from January to December 2019[EB/OL]. [2020-10-15].
<http://www.chinania.org.cn/html/hangyetongji/tongji/2020/0120/37014.html>.
- [6] LIU Zhi-hong, XIA Long-gong. The practice of copper matte converting in China[J]. Mineral processing and extractive metallurgy-transactions of the institutions of mining and metallurgy, 2019, 128(1/2): 117-124.
- [7] 刘燕庭, 杨天足, 李明周. 铅富氧侧吹氧化熔池熔炼相平衡计算模型[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(11): 2609-2619.
LIU Yan-ting, YANG Tian-zu, LI Ming-zhou. Phase equilibrium model for lead oxygen-enriched side-blown oxidation bath smelting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(11): 2609-2619.
- [8] TASKINEN P, JOKILAAKSO A, LINDBERG D, et al. Modelling copper smelting the flash smelting plant, process and equipment[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy, 2020, 129(2): 207-220.
- [9] 袁永锋, 刘素红. 底吹连续炼铜过程中砷的走向及控制[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(2): 37-40.
YUAN Yong-feng, LIU Su-hong. Distribution and removal of arsenic in the process of bottom-blowing continuous copper smelting[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(2): 37-40.
- [10] 曲胜利, 董淮勤, 陈涛. 富氧底吹熔炼处理复杂铜精矿过程中杂质元素的分布与走向[J]. 中国有色冶金, 2016, 45(3): 22-24.
QU Sheng-li, DONG Zhun-qin, CHEN Tao. Distribution and trend of impurity elements during refractory copper concentrate treatment by oxygen-enriched bottom-blowing smelting process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2016, 45(3): 22-24.

- [11] 刘志宏. 中国铜冶炼节能减排现状与发展[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(5): 1–12.
- LIU Zhi-hong. Current situation and development of energy saving and waste reduction in Chinese copper smelting industry[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2014, 5(5): 1–12.
- [12] 郭学益, 王松松, 王亲猛, 等. 氧气底吹炼铜模拟软件 SKSSIM 开发与应用[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(4): 1–6.
- GUO Xue-yi, WANG Song-song, WANG qin-meng, et al. Development and application of oxygen bottom blowing copper smelting simulation software SKSSIM[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(4): 1–6.
- [13] LI Ming-zhou, ZHOU Jie-min, TONG Chang-ren, et al. Thermodynamic modeling and optimization of the copper flash converting process using the equilibrium constant method[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(4): 1794–1807.
- [14] SHISHIN D, HIDAYAT T, DECTEROV S, et al. Thermodynamic modelling of liquid slag-matte-metal equilibria applied to the simulation of the Peirce-Smith converter[C]// 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts. Springer International Publishing AG, 2016: 1379–1388.
- [15] 陈霖, 王振虎, 陈威, 等. 富氧底吹炼铅氧化熔炼元素分配热力学模拟[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(9): 1–6.
- CHEN Lin, WANG Zhen-hu, CHEN Wei, et al. Thermodynamic simulation on elements distribution of lead concentrate oxidative smelting in oxygen-rich bottom-blow smelting process[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2018(9): 1–6.
- [16] 刘燕庭, 杨天足, 李明周. 铅富氧侧吹氧化熔炼多元多相平衡分析[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(5): 1110–1118.
- LIU Yan-ting, YANG Tian-zu, LI Ming-zhou. Multielement and multiphase equilibrium analysis of lead oxygen-enriched side-blown oxidation smelting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(5): 1110–1118.
- [17] LI Si-wei, PAN Jian, ZHU De-qing, et al. A novel process to upgrade the copper slag by direct reduction-magnetic separation with the addition of Na_2CO_3 and CaO [J]. Powder Technology, 2019, 347: 159–169.
- [18] 刘占华, 陈文亮, 丁贵银, 等. 铜渣转底炉直接还原回收铁锌工艺研究[J]. 金属矿山, 2019(5): 183–187.
- LIU Zhan-hua, CHEN Wen-liang, DING Yin-gui, et al. Study on recovery of iron and zinc from copper slag by direct reduction process in rotary hearth furnace[J]. Metal Mine, 2019(5): 183–187.
- [19] 郭学益, 王亲猛, 廖立乐, 等. 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, et al. Mechanism and multiphase interface behavior of copper sulfide concentrate smelting in oxygen-enriched bottom blowing furnace[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2014, 5(5): 28–34.
- [20] WANG Qin-meng, GUO Xue-yi, WANG Song-song, et al. Multiphase equilibrium modeling of oxygen bottom-blown copper smelting process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(11): 2503–2511.
- [21] WANG Qin-meng, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, et al. Reaction mechanism and distribution behavior of arsenic in the bottom blown copper smelting process[J]. Metals, 2017, 7(8): 302.
- [22] 郭学益, 王松松, 王亲猛, 等. 造锍捕金机理及富氧熔炼过程贵金属分配行为[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(12): 2951–2962.
- GUO Xue-yi, WANG Song-song, WANG Qin-meng, et al. Mechanism of gold collection in matte and distribution behavior of precious metals in oxygen-enriched smelting process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(12): 2951–2962.
- [23] RUSEN A, GEVECI A, TOPKAYA Y A, et al. Effects of some additives on copper losses to matte smelting slag[J]. JOM, 2016, 68(9): 2323–2331.
- [24] CHENG Xiang-feng, CUI Zhi-xiang, CONTRERAS L, et al. Matte entrainment by SO_2 bubbles in copper smelting slag[J]. JOM, 2019, 71(5): 1897–1903.
- [25] NAGAMORI M, MACKEY P J. Thermodynamics of copper matte converting: Part I. Fundamentals of the noranda process[J]. Metallurgical Transactions B, 1978, 9(3): 255–265.
- [26] TAN Peng-fu, ZHANG Chuan-fu. Computer model of copper smelting process and distribution behaviors of accessory elements[J]. Journal of Central South University of Technology, 1997, 4(1): 36–41.
- [27] BACEDONI Mar I A, MORENO-VENTAS Ignacio, R I OS Guillermo. Copper flash smelting process balance modeling[J]. Metals, 2020, 10(9): 1229.

[28] KOMKOV A A, KAMKIN R I. Mathematical model of behavior of impurities under the conditions of reducing

bubble processing of copper smelting slags[J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2010, 51(1): 26–31.

Study on multiphase distribution behavior regulation of lead and zinc in oxygen-enriched intensified copper smelting process

WANG Song-song^{1,2}, WANG Qin-meng^{1,2}, TIAN Qing-hua^{1,2}, GUO Xue-yi^{1,2},
WANG Zhi³, HOU Peng³, PENG Guo-min⁴

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

2. National & Regional Joint Engineering Research Center of Nonferrous Metal Resources Recycling, Changsha 410083, China;

3. Dongying Fangyuan Nonferrous Metals Co., Ltd., Dongying 257091, China;

4. Henan Zhongyuan Gold Smelter Co., Ltd., Shanmenxia 472000, China)

Abstract: The oxygen-enriched bottom blowing copper smelting is a typical modern intensified copper smelting process. The established multi-phase equilibrium model of oxygen-enriched bottom blowing copper smelting was verified with industrial production data. The verified model was used to calculate the influence of the concentrate composition (Cu, Fe, S) and process parameters (copper matte grade, oxygen-enriched concentration, oxygen-ore ratio) on the distribution behavior of minor elements. The results show that increasing the content of Cu or reducing the content of Fe and S in the concentrate, and appropriately increasing the copper matte grade, oxygen-enriched concentration and oxygen-ore ratio are beneficial to Pb and Zn into the slag; In order to improve the removal rate of Pb and Zn, it is recommended to adjust the Cu, Fe, and S content in the concentrate to 25%–26%, 16%–19%, 27%–28.5% respectively, and control the copper matte grade, oxygen enrichment concentration, and oxygen ore ratio to 72%–73.5%, 80%–81%, and 166~168 N·m³/t respectively.

Key words: oxygen-enriched intensified; copper smelting; multi-phase; minor elements; distribution behavior

Foundation item: Projects(51904351, 51620105013) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2020CX028) supported by the Innovation Driven Projects of Central South University; Projects(2018YFC1902500, 2019YFC1907400) supported by the National Key R&D Program of China; Project(2019SK2061) supported by the Key Research and Development Projects of Hunan Province

Received date: 2020-10-23; **Accepted date:** 2021-03-22

Corresponding author: WANG Qin-meng; Tel: +86-731-88876255; E-mail: qmwang@csu.edu.cn

(编辑)