

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.05.002

高硅氧化铜矿还原熔炼渣黏度研究及 Iida 模型应用

杨必文¹, 王海北¹, 张登高¹, 郑朝振^{1,2}, 李强¹, 王子豪¹

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;

2. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 针对刚果(金)某高硅、低铁氧化铜矿还原熔炼过程渣铜分离困难、铜收得率低等问题, 研究了配加不同 CaO 和 FeO 含量对还原熔炼渣黏度的影响规律, 并在此基础上优化了 Iida 黏度预测模型, 为实现 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO 渣系黏度的精准控制提供支撑。结果表明, 该熔炼渣黏度随 CaO 和 FeO 含量的增加而逐渐下降。调控终渣碱度大于 0.5、FeO 含量大于 3%, 可有效改善熔炼渣黏度。利用优化后的 Iida 黏度预报模型可在较大成分与温度范围内进行本体系熔渣黏度的预测, 预报相对误差在 10% 以内。

关键词: 氧化铜矿; 还原熔炼; 高硅低铁渣; 黏度模型

中图分类号: TF811

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2022)05-0008-06

Research on Viscosity of Reductive Smelting Slag of High Silicon Copper Oxide Ore and Application of Iida Model

YANG Bi-wen¹, WANG Hai-bei¹, ZHANG Deng-gao¹,
ZHENG Chao-zhen^{1,2}, LI Qiang¹, WANG Zi-hao¹

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: To address the difficulty of slag-copper separation and low copper recovery of an oxide copper ore with high-silicon and low-iron in DR Congo, effects of CaO and FeO addition on viscosity of reduction smelting slag were investigated. The Iida viscosity prediction model was optimized based on the research result to support accurate control of viscosity of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO slag system. The results show that the melting slag viscosity drops gradually with increasing of content of CaO and FeO. The viscosity of slag can be effectively improved by regulating the basicity of final slag of 0.5 above and FeO content of 3% above. The modified Iida model can properly predict the viscosity of this slag system over a wide range of temperature and composition, and the relative error of forecast is within 10%.

Key words: copper oxide; reduction smelting; slag with high-silicon and low-iron; viscosity model

近年来, 我国铜需求量逐步增长, 国内可开采铜矿愈来愈少, 对外依存度上升到 70% 左右^[1]。刚果

(金)氧化铜矿资源丰富, 具有高硅、低铁的特性, 其还原熔炼渣和硫化铜矿精炼渣有较大差异^[2-3]。不

收稿日期: 2021-12-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1900303)

作者简介: 杨必文(1989-), 男, 博士, 工程师; 通信作者: 王海北(1972-), 男, 博士, 正高级工程师

同于精炼铜渣的 $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ 系,该熔渣为 $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系, SiO_2 含量高达70%,几乎不含 FeO_x 。因而需在熔炼过程中加入石灰或铁矿石进行中和,改善熔渣性质,提高熔炼效果。

熔渣黏度和渣铜两相间的传质速率密切相关,适宜的熔渣黏度能提高渣和铜的分离程度,进而提高铜收得率^[4-5]。王玲等^[6]研究火法炼铜渣中铜的赋存状态时发现,较低的熔渣黏度有利于铜的沉降。张家靛等^[7]研究了 Ca-Si-Mg-Al-Fe-O 系铜渣的黏度,发现高铁系铜渣中增加 CaO 、 MgO 、 SiO_2 含量均会增加炉渣黏度,主要是因为固相颗粒的增多引起熔渣流动性变差。孙雪玮等^[8]研究精炼铜渣的贫化效果时发现,增加碱度有利于降低铜渣的黏度,促进铜和铁的高效回收。徐翔等^[9]研究了添加剂对 Fe-Si-O 系铜渣黏度的影响,发现铜渣黏度随 CaO 含量的增加先降低后增加,在7%时取得极小值。石瑀等^[10]研究含 $\text{Fe}_3\text{O}_4>30\%$ 的铁硅铜渣的黏度时指出,渣中加入少量 $\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$,能有效降低熔渣黏度,促进夹杂铜的沉降。

以上研究主要针对铁硅系铜渣,其研究成果不能直接指导高硅氧化铜矿的还原熔炼。该铜矿还原熔炼生成铜渣的黏度与常见铜渣存在较大差异,熔点高、流动性差,渣铜分离难度大,需在熔炼时加入助熔剂优化熔渣性能。本文通过对某高硅氧化铜矿焦炭还原熔炼试验后的熔渣黏度进行测量,并根据测量数据对Iida黏度模型的参数进行优化,得到合适本体系熔渣的黏度预报模型,为该氧化铜矿火法还原熔炼渣型设计提供依据。

1 试验原料及方案

1.1 样品准备

使用刚果(金)某高硅氧化铜矿焦炭还原熔炼后炉渣作为本试验的原料。破碎后使用电磁粉碎机磨细至全部通过200目标标准筛。混匀,并置于干燥箱中200℃干燥,备用。炉渣具体成分见表1,试样1~7用于研究二元碱度(B)的影响,试样3和试样8~12用于研究 FeO 含量的影响。其中 $B=\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ 。

1.2 测量步骤

采用如图1所示的RTW-10型熔体综合物性测定仪测定氧化铜还原熔炼渣的黏度。炉体用硅钼棒加热,采用程序控温仪自动控温,最高可达1600℃。黏度测定原理为旋转柱体法,旋转内柱体(转头)为钼材料。

表1 氧化铜矿还原熔炼渣的主要成分
Table 1 Main components of slag after copper oxide ore reduction smelting

编号	质量分数/%						碱度 B
	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO	SiO_2	Cu_2O	
1	19.02	5.48	7.33	1.18	61.50	0.72	0.31
2	23.34	5.12	6.99	1.18	57.26	0.84	0.41
3	28.63	5.10	6.52	1.12	55.70	0.75	0.51
4	32.81	4.65	6.41	0.66	53.97	0.28	0.61
5	34.96	4.52	5.97	0.33	49.31	0.32	0.71
6	37.54	4.49	5.86	0.87	46.12	0.29	0.81
7	40.28	4.31	5.44	0.72	43.79	0.26	0.92
8	26.89	5.27	6.79	2.73	53.61	0.67	0.50
9	27.04	5.13	6.47	3.64	53.26	0.84	0.51
10	26.07	5.24	6.35	5.82	51.65	0.91	0.50
11	25.27	5.16	6.42	7.36	50.84	1.37	0.50
12	24.76	4.92	6.39	8.88	49.41	2.12	0.50

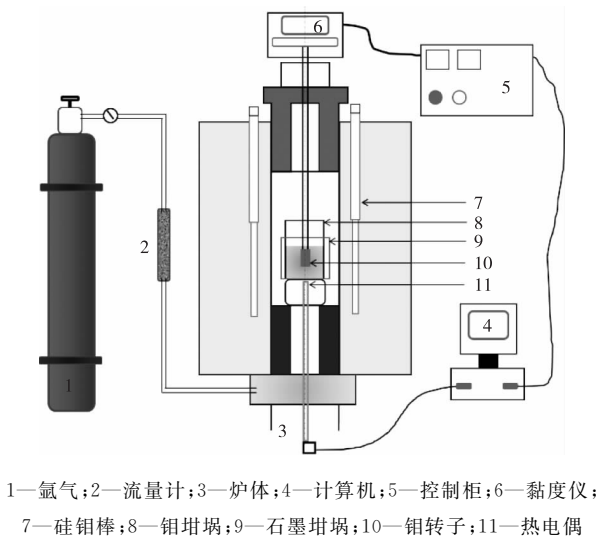


图1 黏度测试装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of viscosity testing device

称取140 g待测渣样,压实后置于钼坩埚内,持续通入2 L/min氩气保护;升温至1500℃后保温20 min;待渣样完全熔化后,放下转子,开始测定熔体黏度;在降温过程中,每10℃读取一个黏度值,直到黏度大于5.5 Pa·s或温度降至1350℃时,提起转子,结束测量。

2 结果与讨论

2.1 试验结果

二元碱度 B 和 FeO 含量对熔炼渣黏度的影响如图2所示。随着碱度和 FeO 的增加,熔渣黏度整体均呈下降趋势。从图2a可看出,温度小于1400℃

时,熔渣黏度较高,且随着碱度的增加下降明显,这是因为,该温度条件下,熔渣含有 SiO_2 固相,加入 CaO 生成了低熔点物质,固相减少,黏度下降。而当温度超过 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 后,黏度小于 $2\text{ Pa}\cdot\text{s}$,且和 $1\,490\text{ }^\circ\text{C}$ 时的黏度相差不大,表明温度大于 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 后,炉渣中固相极少,此时呈完全熔融状态。 CaO

作为碱性氧化物,提供自由 O^{2-} , Si-O-Si 正四面体的网状结构被破坏,从复杂的岛状结构逐渐向简单的单聚体结构转变,熔渣黏度下降。由图 2b 可知, FeO 的作用与 CaO 相似,小于 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,黏度随 FeO 的增加迅速下降;大于 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 时,黏度随 FeO 的加入略有下降。

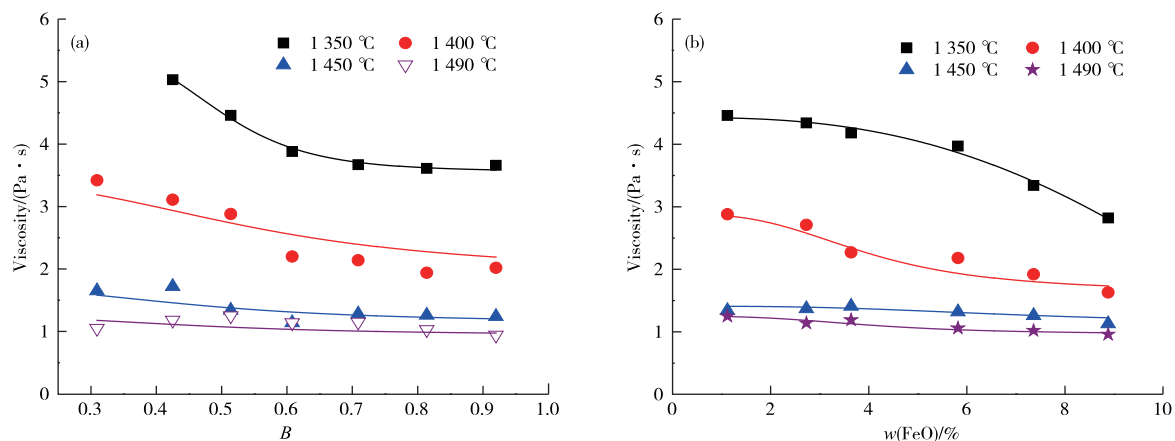


图 2 碱度(a)和 FeO 含量(b)对熔渣黏度的影响

Fig. 2 Effects of basicity (a) and FeO content (b) on slag viscosity

进一步分析熔渣黏度和温度的关系。根据 Arrhenius 定律^[11-12],有:

$$\mu = A_{\mu} \exp\left(\frac{E_{\mu}}{RT}\right) \quad (1)$$

式中, μ 为熔渣黏度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$); A_{μ} 为指前因子 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$); E_{μ} 为黏流活化能 (J/mol); R 为理想

气体常数 ($8.314\,5\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T 为绝对温度 (K)。

由公式(1)可知,熔渣黏度的自然对数值与温度的倒数成正比,即 $\ln \mu = \ln A_{\mu} + E_{\mu}/RT$,根据温度对应的黏度测量值,通过线性拟合(如图 3 所示),可求得 A_{μ} 、 E_{μ} ,结果见表 2。

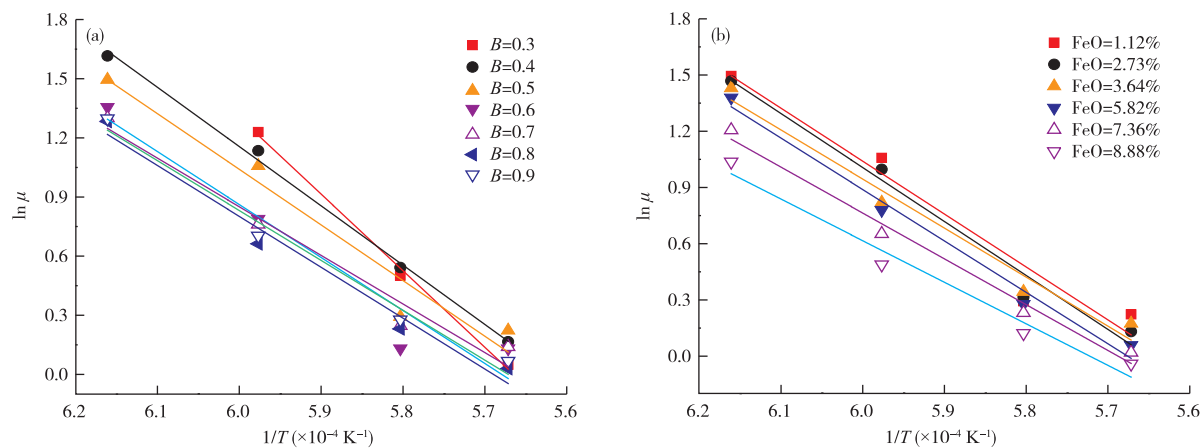


图 3 不同碱度(a)和 FeO 含量(b)时熔渣黏度和温度的关系

Fig. 3 Relationships between slag viscosity and temperature under different basicity (a) and FeO content (b)

表 2 指前因子(A_μ)和黏流活化能(E_μ)的计算结果

Table 2 Calculation results of finger front factor (A_μ) and viscous flow activation energy (E_μ)			
编号	$A_\mu/(\times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{s})$	$E_\mu/(\times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})$	r
1	0.027 3	3.232	0.998
2	4.58	2.502	0.999
3	12.41	2.348	0.975
4	23.31	2.236	0.967
5	86.99	2.052	0.984
6	41.46	2.148	0.989
7	58.11	2.105	0.991
8	85.59	2.395	0.990
9	38.88	2.176	0.988
10	17.22	2.281	0.993
11	90.80	2.034	0.993
12	306.20	1.845	0.987

黏流活化能越大,则熔渣黏度受温度的影响越大^[13]。图 4 为 E_μ 与 B 和 FeO 含量的关系。可以看出,随着碱度的增加,黏流活化能下降,并趋于平缓;随着 FeO 含量的增加,黏流活化能先上升后下降。根据工业熔炼的要求,应选择黏度随温度变化波动较小的渣型,即控制终渣碱度大于 0.5,FeO 含量大于 3% 较合适。

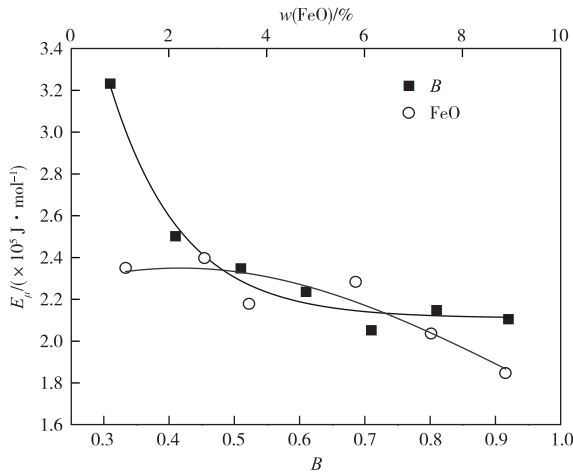


图 4 碱度 B 和 FeO 含量对熔渣黏流活化能(E_μ)的影响
Fig. 4 Effects of B and FeO content on viscous flow activation energy (E_μ)

2.2 Iida 黏度预测模型的选择

黏度预报模型根据熔渣体系确定模型参数后,可对体系内不同组分的熔渣黏度进行预报,有助于获得合适熔炼的温度和炉渣组分范围。Iida 认为,熔渣的各种复杂结构变化对熔渣黏度带来影响,并提出碱度相关参数 B_i ^[14-16]。黏度模型详见式(2)~(4)。

$$\ln \mu = \ln A\mu_0 + \frac{E}{B_i} \tag{2}$$

$$\mu_0 = \sum \mu_{0i} x_i \tag{3}$$

$$B_i = \frac{\sum (\alpha_i w_i)_{\text{碱性氧化物}}}{\sum (\alpha_i w_i)_{\text{酸性氧化物}} + \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} w_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \tag{4}$$

式中, μ_0 为组元互不影响时熔渣的理想黏度; A 、 E 均为温度的函数,与熔渣体系有关; μ_{0i} 为氧化物 i 的黏度,详见表 3; x_i 为氧化物 i 的摩尔分数; α_i 为与 B_i 相关的氧化物 i 的系数; w_i 为氧化物 i 的质量分数。

表 3 氧化物的黏度 μ_{0i} 及碱度参数 α_i

Table 3 Viscosity (μ_{0i}) and basicity parameter (α_i) of some oxides		
氧化物名称	$\mu_{0i}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	α_i
CaO	$0.137\text{exp}(8664.4/T)$	1.53
SiO ₂	$0.132\text{exp}(5613.5/T)$	1.48
MgO	$0.147\text{exp}(9393.1/T)$	1.51
Al ₂ O ₃	$0.148\text{exp}(6679.5/T)$	0.10
FeO	$0.269\text{exp}(4349.8/T)$	0.96

有关 Cu_2O 的 μ_{0i} 和 α_i 文献中暂无报道,考虑到 Cu_2O 与 FeO 在性质上的相似性,以 FeO 的系数代替,则本体系熔渣 B_i 如式(5)所示:

$$B_i = \frac{\alpha_{\text{CaO}} w_{\text{CaO}} + \alpha_{\text{MgO}} w_{\text{MgO}} + \alpha_{\text{FeO}} (w_{\text{FeO}} + w_{\text{Cu}_2\text{O}})}{\alpha_{\text{SiO}_2} w_{\text{SiO}_2} + \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} w_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \tag{5}$$

根据式(2)可知,当熔渣体系确定,温度一定时,系数 A 和 E 不变。则一定温度下, $\ln(\mu/\mu_0)$ 与 $1/B_i$ 呈线性相关,通过直线拟合,可求得不同温度下的 A 与 E 值,如图 5 所示。

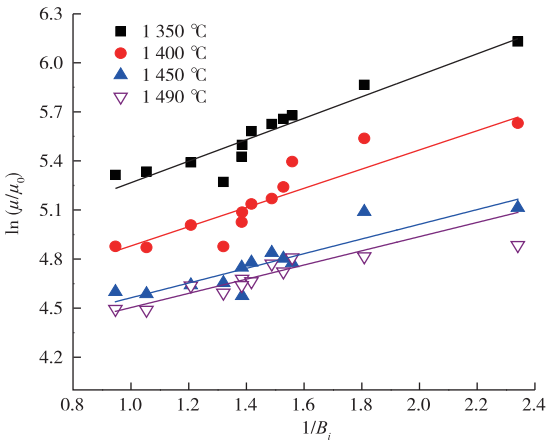


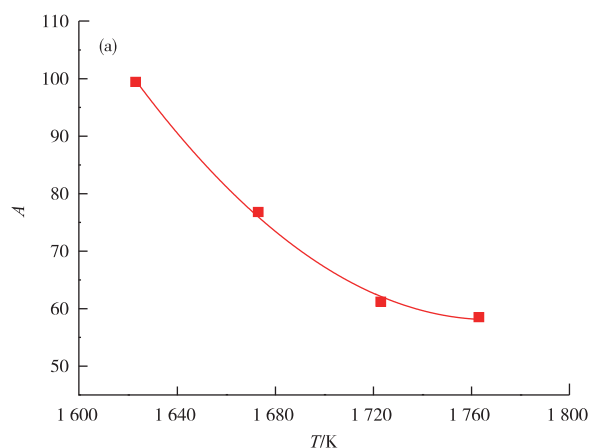
图 5 不同温度下 $\ln(\mu/\mu_0)$ 与 $1/B_i$ 的线性关系
Fig. 5 Linearity of $\ln(\mu/\mu_0)$ versus $1/B_i$ at different temperatures

A 与 E 表示为绝对温度的二次多项式,对本体系熔渣不同温度下的 A 与 E 进行二次项拟合,如图 6

所示。得到适合本体系的参数 A 与 E 的表达式:

$$A = 1.9712 \times 10^{-3} T^2 - 6.9714 T + 6221.7431 \quad (6)$$

$$E = 5.2041 \times 10^{-6} T^2 - 1.9391 \times 10^{-2} T + 18.4355 \quad (7)$$



2.3 模型验证

为验证优化参数 A 和 E 后的 Iida 黏度模型的可靠性,对表 1 中炉渣样品的黏度进行计算,并与测试结果进行对比。同时补充了相同操作下扩展熔渣组成的黏度测试,成分详见表 4。

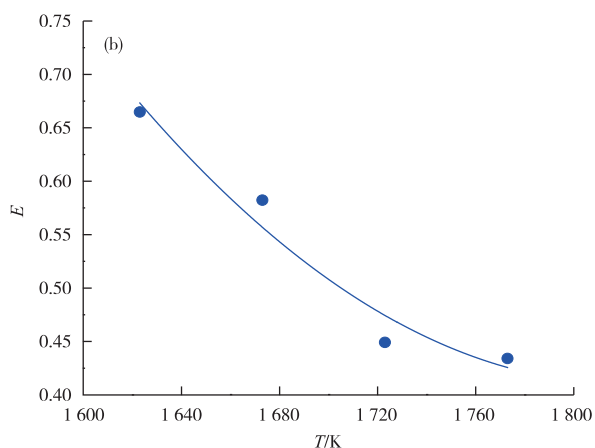


图 6 参数 A (a)和 E (b)与温度的关系

Fig. 6 Relationships between parameters A (a) and E (b) with temperature

表 4 黏度扩展测试的熔炼渣成分

Table 4 Compositions of melting slag for more viscosity test

编号	质量分数/%						碱度 B
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Cu ₂ O	
a	31.11	4.51	5.96	2.38	51.28	0.51	0.61
b	30.34	4.62	6.13	3.99	49.77	0.46	0.61
c	30.53	4.47	5.92	5.47	50.18	0.32	0.60
d	29.02	4.42	5.75	7.28	48.21	1.53	0.60
e	27.94	4.57	5.86	9.02	46.40	2.21	0.60
f	43.12	4.37	6.07	1.21	41.97	0.37	1.03
g	44.61	4.24	6.22	0.94	39.84	0.46	1.12
h	46.54	4.33	5.95	1.09	37.86	0.52	1.23

并计算了 NPL 模型、Riboud 模型和 Kim 模型的黏度值,结果如图 7a 所示。由图 7a 计算结果与

试验值对比可知,使用 Iida 模型计算的黏度值与试验值更为接近,预报结果更为准确。NPL 模型的计算结果偏大,Riboud 模型的计算结果偏小,Kim 模型的计算结果在温度较高时预报比较准确,温度较低时偏小。进一步对 4 种模型在不同温度下的预报误差进行分析(式 8),取平均值,如图 7b 所示。

$$\bar{\delta} = \frac{\sum \delta}{n} = \sum \left(\frac{|\text{计算值} - \text{实验值}|}{\text{实验值}} \times 100\% \right) / n \quad (8)$$

使用 Iida 模型进行预报,在 1 350、1 400、1 450、1 490 °C 的平均误差分别为 10.32%、7.96%、6.94%、8.37%,能较好预报本体系熔渣黏度。

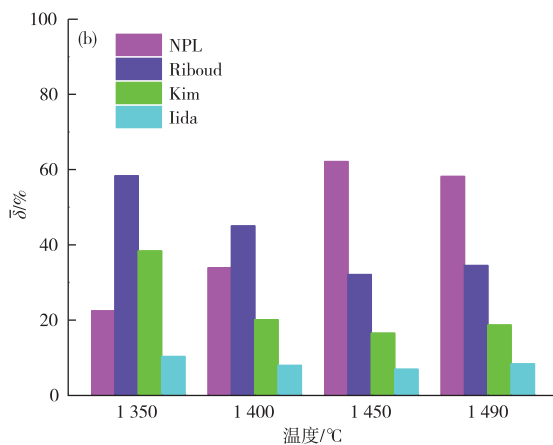
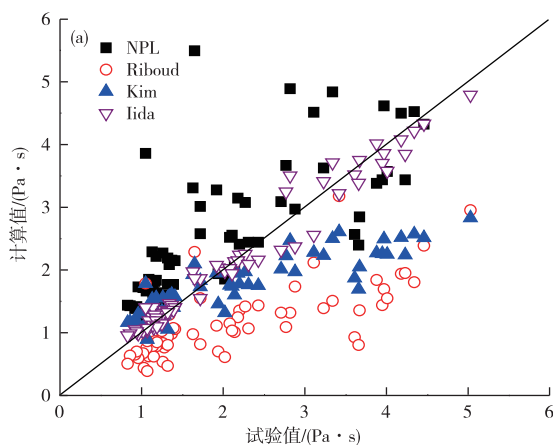


图 7 各黏度模型预报结果的比较

Fig. 7 Comparison of forecast results for each viscosity model

3 结论

1)高硅氧化铜还原熔炼渣为 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 五元渣系,其黏度随 CaO 和 FeO 含量的增加而下降。

2)本研究的熔渣黏流活化能随碱度的增大而下降,随 FeO 含量的增加先上升后下降。通过优化熔炼工艺调控终渣碱度大于 0.5, FeO 含量大于 3% 较合适,此时熔渣黏度随温度变化波动较小。

3)根据熔渣黏度的实测值对 Iida 模型的参数 A 和 E 进行了优化,据此计算的黏度值与试验值吻合较好,预报相对误差在 10% 以内,能较好预报本体系熔渣黏度。

参考文献

- [1] 李鹏远,周平,唐金荣,等.中国铜矿资源供应风险识别与评价:基于长周期历史数据分析预测法[J].中国矿业,2019,28(7):44-51.
LI P Y, ZHOU P, TANG J R, et al. Identification and evaluation of copper supply risk for China: Using method of long-term historical data analysis[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(7): 44-51.
- [2] 苏凤来,杨必文,张登高,等.刚果(金)某氧化铜精矿还原熔炼渣物化性能研究[J].有色金属(冶炼部分),2021(6):18-24.
SU F L, YANG B W, ZHANG D G, et al. Research on physical and chemical properties of reduction smelting slag of a copper oxide concentrate in Democratic Republic of Congo[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(6): 18-24.
- [3] 张兴勋,康锦程,谭希发,等.刚果(金)某铜钴资源综合利用生产调试总结[J].有色金属(冶炼部分),2020(7):20-25.
ZHANG X X, KANG J C, TAN X F, et al. Production debugging summary of copper and cobalt resource comprehensive utilization in Congo (DRC)[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(7): 20-25.
- [4] 汪金良,王龙君.覆铜板废边角料熔炼渣黏度研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(3):23-27.
WANG J L, WANG L J. Research on viscosity of smelting slag of copper clad laminate scrap[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(3): 23-27.
- [5] KUCHARSKI M, SAK T, MADEJ P, et al. A study on the copper recovery from the slag of the Outokumpu direct-to-copper process[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2013, 45(2): 590-602.
- [6] 王玲,李广建,张文娟,等.富氧底吹粗铜熔炼渣中铜的赋存状态研究[J].有色金属(冶炼部分),2019(9):97-102.
WANG L, LI G J, ZHANG W J, et al. Mineralogical study of copper loss in oxygen bottom blown smelting slag[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(9): 97-102.
- [7] 张家靛,杨旭,张建坤,等.铜渣组分含量对渣钨高温沉降分离效果的影响[J].中国有色金属学报,2019,29(8):1712-1720.
ZHANG J L, YANG X, ZHANG J K, et al. Influence of slag contents on sedimentation separation of slag and matte at high temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(8): 1712-1720.
- [8] 孙雪玮,王杨,胡建杭.利用熔融分步还原法优化铜渣贫化效果及渣型结构[J].材料导报,2019,33(专辑2):505-511.
SUN X W, WANG Y, HU J H. The dilution effect and slag shape structure of copper slag optimized by melting step reduction method[J]. Materials Review, 2019, 33(Z2): 505-511.
- [9] 徐翔,刘大方,李博.添加剂 CaO 、 Al_2O_3 和 Cu_2O 对铜渣黏度的影响[J].中国有色冶金,2021,50(2):14-19.
XU X, LIU D F, LI B. Effect of additives CaO , Al_2O_3 and Cu_2O on the viscosity of copper slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(2): 14-19.
- [10] 石璐,李博,戴广平,等.硼酸钙对铜渣中夹杂铜沉降效果的影响[J].过程工程学报,2019,19(3):553-559.
SHI Y, LI B, DAI G P, et al. Effect of calcium borate on sedimentation of copper inclusions in copper slag[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(3): 553-559.
- [11] 耿浩然,孙春静,杨中喜,等.金属熔体黏度与结构相关性的分子动力学模拟[J].物理学报,2006,55(3):1320-1324.
GENG H R, SUN C J, YANG Z X, et al. Molecular dynamics simulation of the correlation between the viscosity and structure of liquid metal[J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(3): 1320-1324.
- [12] BEHERA R C, MOHANTY U K. Effect of oxide fluxes on the viscosity of molten aluminothermic ferrochrome slags[J]. ISIJ International, 2001, 41(8): 827-833.
- [13] ZHANG G, ZHEN Y, CHOU K. Influence of TiC on the viscosity of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiC}$ suspension system[J]. ISIJ International, 2015, 55(5): 922-927.
- [14] KHANDELWAL D, SANAPALA V. Measurement of viscosity of high alumina blast furnace slags by statistical approach[D]. Rourkela: National Institute of Technology Rourkela, 2015.
- [15] SUKENAGA S, NAGAHISA T, GONDA Y, et al. Viscosity of iron oxides containing multicomponent slags[J]. Tetsu to Hagane, 2010, 96(8): 469-474.
- [16] IIDA T, SAKAI H, KITA Y, et al. An equation for accurate prediction of the viscosities of blast furnace type slags from chemical composition[J]. ISIJ International, 2000, 40(Suppl): S110-S114.