

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.06.001

四氧化三铁在造钼熔炼铁橄榄石炉渣中的行为

曹舒恒,夏隆巩,刘志宏

(中南大学 冶金与环境学院,长沙 410083)

摘要:造钼熔炼是火法炼铜的关键工序,通常采用铁橄榄石炉渣体系($\text{SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-MO}$, M代表金属)。系统讨论了四氧化三铁的性质、生成、溶解、析出、作用,以及危害与其消除方法等,并指出以往“在造钼熔炼中,四氧化三铁熔点高、黏度大,其生成将对造钼熔炼过程产生严重不利影响”这一观点是不全面的。在造钼熔炼中,四氧化三铁的生成及过饱和析出与温度、炉渣 Fe/SiO₂质量比、体系中 FeS 和 Cu₂S 活度、SO₂分压等因素相关;Fe(III)在炉渣中的溶解度决定于渣温。四氧化三铁过饱和析出于炉渣中后,炉渣黏度应按 Einstein-Roscoe 公式计算。此外,还对不同熔炼方法中炉渣温度和 Fe/SiO₂质量比不同的原因进行了分析。

关键词:火法炼铜;四氧化三铁;造钼熔炼;铁橄榄石炉渣;炉渣黏度

中图分类号:TF811 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2024)06-0001-07

Behavior of Fe₃O₄ in Fayalite Slag during Pyrometallurgical Copper Smelting

CAO Shuheng, XIA Longgong, LIU Zhihong

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Matte smelting is the key process of pyrometallurgical copper smelting, usually using the fayalite slag system ($\text{SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-MO}$, M represents metal). The properties, formation, dissolution, precipitation and action of ferric oxide (Fe_3O_4), as well as the harm and its elimination methods were systematically discussed. It is also pointed out that the previous view “in matte smelting, ferric oxide has high melting point and high viscosity, and its generation will have a serious adverse effect on matte smelting process” is not comprehensive. In matte smelting, the formation and supersaturation precipitation of Fe_3O_4 are related to factors such as temperature, mass ratio of Fe/SiO₂ in slag, activity of FeS and Cu₂S, and partial pressure of SO₂. The solubility of Fe(III) in slag is determined by the slag temperature. After the supersaturated ferric oxide precipitates into the slag, the viscosity of slag should be calculated according to Einstein-Roscoe formula. In addition, the reasons why the slag temperature and Fe/SiO₂ mass ratio are different in different smelting methods were analyzed.

Key words: pyrometallurgical copper smelting; Fe_3O_4 ; matte smelting; fayalite slag; slag viscosity

1 造钼熔炼过程

目前,世界上约 85% 的精炼铜采用火法生产。

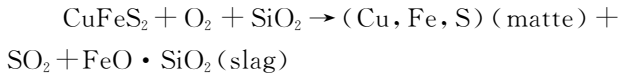
火法炼铜工艺由造钼熔炼、吹炼、火法精炼和电解精炼等主要工序组成^[1]。造钼熔炼是将硫化铜精矿中的铜以 Cu₂S 的形态富集到铜钼中,该过程完成了

收稿日期:2024-01-02

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC3901604)

作者简介:曹舒恒(1998-),男,博士研究生;通信作者:刘志宏(1963-),男,博士,二级教授,博士生导师

全部脉石和绝大部分铁、硫的脱除以及伴生稀贵金属的富集^[2]。造钼熔炼属于氧化熔炼过程,氧势大致在 $10^{-7} \sim 10^{-10}$ MPa,其大小主要取决于冰铜品位。过程主要采用闪速炉、强化熔池熔炼炉(富氧底吹、双侧吹、浸没式顶吹、三菱法等)^[3-5]。造钼熔炼过程发生的化学反应^[6]为:



2 铁橄榄石炉渣体系

铜矿脉石成分主要是 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 和

MgO ,且以 SiO_2 为主^[7]。因此,即使不添加熔剂,在铜造钼熔炼实践中也会形成铁硅渣。这部分铁硅渣也可称为铁硅酸盐炉渣,在炉渣缓冷过程中,铁橄榄石($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)往往会从熔体中析出,而由于铁橄榄石在炉渣中的含量较高,铁硅渣通常也被称为铁橄榄石炉渣^[8]。铁橄榄石炉渣体系的基本组成为 $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$,造钼熔炼过程中采用的铁橄榄石型炉渣可以用 $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-MO}$ 体系表示,其中 MO 表示 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 等金属氧化物^[9]。工业上典型铜冶炼厂的熔炼炉渣成分表如表 1 所示^[10]。

表 1 典型铜冶炼厂的熔炼炉渣成分

Table 1 Smelting slag composition of typical industrial copper smelters											/%
序号	T _{Fe}	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	Cu	Zn	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	Fe/SiO ₂	
Slag 1	38.0	11.8	29.7	0.53	4.7	1.2	—	—	1.2	1.28	
Slag 2	39.0	10.8	37.1	0.62	—	1.7	1.6	4.72	1.1	1.05	
Slag 3	38.2	20.0	23.1	5.0	4.8	1.5	1.5	5.0	1.7	1.65	
Slag 4	37.1	8.0	32.3	0.5	—	7.8	—	2.2	—	1.15	

注:—表示未检。

在高温熔体中,表 1 中出现的部分金属氧化物如 CaO 、 MgO 、 FeO_x 等在炉渣中会离解为金属阳离子(M^{n+})和氧阴离子(O^{2-}),氧阴离子破坏(SiO_2)_n 聚合体网状结构,即去聚合化,示意图如图 1 所示^[11]。

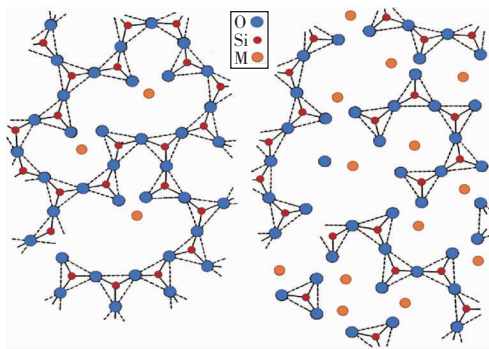


图 1 SiO₂ 三维网状结构的去聚合化示意图

Fig. 1 Schematic diagram of depolymerization of SiO₂ three-dimensional network structure

3 四氧化三铁的基本性质

从表 1 可以看出,铜熔炼炉渣中铁有一部分以 Fe^{3+} 存在,即一般所说的 Fe_3O_4 。 Fe_3O_4 矿物名称为磁铁矿,属立方晶系,反尖晶石结构,结构式为: $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$,一个 Fe_3O_4 晶胞含有 8 个 $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ ^[12],晶体结构图如图 2 所示^[13]。

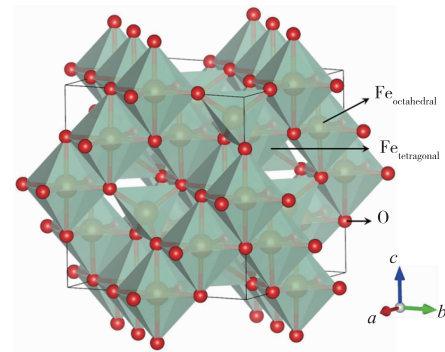


图 2 Fe₃O₄ 晶体结构^[13]

Fig. 2 Fe₃O₄ crystal structure^[13]

其实,在液态炉渣中,所谓的“ Fe_3O_4 ”,也是以 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 O^{2-} 形态存在的, Fe^{3+} 的存在,会使炉渣熔点(固态铁橄榄石炉渣主要组成是玻璃体,严格意义上讲,它的熔化温度,是一个温度区间而非某一特定温度点)升高^[14-15]。因此, Fe_3O_4 作为铁橄榄石炉渣的重要组元,一直是铜冶炼工作者关注的重点物相,其含量与铁橄榄石炉渣的熔化温度密切相关,表 2 为不同体系氧势($P(\text{O}_2)$)、不同 Fe/SiO_2 质量比、不同温度下铁橄榄石炉渣熔体的黏度^[16]。从表 2 可以看出,随着 Fe/SiO_2 质量比增大,铁橄榄石炉渣熔体的黏度减小;提高温度,铁橄榄石炉渣熔体的黏度减小;但随着氧势增大,在高温下,黏度变化并不明显。因此可以说明,只要提高渣温,渣中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 并不会增大炉渣黏度。

表 2 不同 Fe/SiO₂ 质量比、体系氧势和温度下铁橄榄石炉渣熔体的黏度

Table 2 Viscosities of ferriolivine slag melt under different Fe/SiO₂ mass ratio, oxygen potential and temperature

Fe/SiO ₂ 质量比	/(Pa·s)							
	P(O ₂)=10 ⁻⁸ MPa		P(O ₂)=10 ⁻¹⁰ MPa		P(O ₂)=10 ⁻¹¹ MPa		P(O ₂)=10 ⁻¹² MPa	
	1 250 °C	1 300 °C	1 250 °C	1 300 °C	1 250 °C	1 300 °C	1 250 °C	1 300 °C
1.29	—	0.104	—	0.109	—	—	0.139	0.114
1.44	0.104	0.096	—	0.097	0.128	0.101	—	0.103
1.62	0.076	0.060	0.070	0.060	0.069	0.061	0.071	0.063
1.71	—	0.052	0.058	—	0.058	0.051	0.060	0.052
1.81	—	0.049	—	—	0.067	0.053	0.092	0.070
1.93	—	0.047	0.052	0.049	0.049	0.046	0.051	0.050
2.05	0.043	0.041	0.048	0.042	0.049	0.043	0.050	0.044
2.34	—	0.036	0.055	0.044	0.046	0.039	0.048	0.044
2.68	—	0.030	—	—	—	—	0.037	0.032

图 3 是 Fe-O 相图,可以看出,Fe₃O₄ 高温下会分解,且无对应液相生成,因此,对于 Fe₃O₄ 这个物相而言,并没有熔点,也没有黏度这一说法。

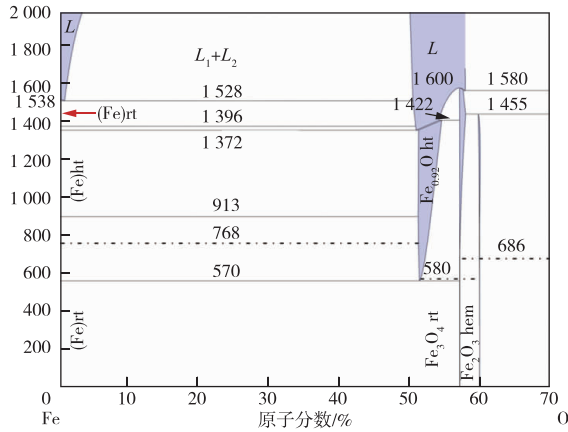


图 3 Fe-O 相图

Fig. 3 Fe-O phase diagram

4 四氧化三铁在造钼熔炼中的生成、溶解与过饱和析出

在造钼熔炼过程中,体系的氧势与铜熔炼炉渣中 Fe₃O₄ 的形成有关,此处体系的氧势与工业上的熔炼工艺富氧浓度不同,它是指造钼熔炼体系中,气相、钼相和渣相三相平衡时,气相中的氧分压(P(O₂))。体系氧势往往与冰铜品位和渣中 Fe₃O₄ 的活度等相关,而 Fe₃O₄ 的活度又与炉渣 Fe/SiO₂ 质量比相关^[17]。因在闪速熔炼沉淀池中,或三菱法渣、钼分离电炉中,气、钼和渣三相是近平衡的,而在除三菱法外其他所有熔池熔炼方法中,由于固体炉料不断加入熔体中,形成气、钼、渣和固相体系,其中 FeS 和 Cu₂S 的活度为 1.0^[18]。所以,不能用传统的三相体系热力学分析方法来分析 Fe₃O₄ 的问题,更不

能用这种“伪分析方法”所得数据,与生产数据进行比对,以证明其分析结果的可信。

在造钼熔炼过程中,大致的氧势范围约为 10⁻¹⁰~10⁻⁶ MPa(白冰铜(Cu₂S)转化为金属铜的点)。冶炼过程中,随着氧势升高,硫势降低,Fe₃O₄ 活度增大,也就是体系中 Fe₃O₄ 含量增大,而在 Fe₃O₄ 未过饱和析出前,是指炉渣熔体内 Fe³⁺/(Fe²⁺+Fe³⁺) 比值增大^[19]。

然而,析出的 Fe₃O₄ 在高温、低氧势下有可能被分解^[20]。在熔炼过程中,硫化物如 FeS 和 Cu₂S 均能分解 Fe₃O₄,且 FeS 分解 Fe₃O₄ 反应的热力学趋势更强。Fe₃O₄ 被 FeS 和 Cu₂S 分解的反应,受温度、FeS 和 Cu₂S 活度、FeO 活度、SO₂ 分压等因素影响。Fe₃O₄ 生成和分解反应平衡常数与温度的关系如图 4 所示。

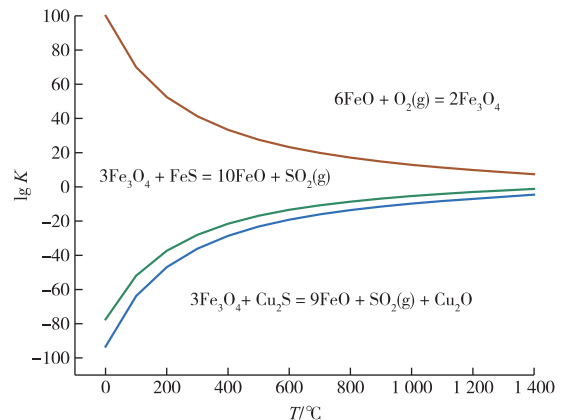


图 4 Fe₃O₄ 生成和分解反应平衡常数与温度关系^[21]

Fig. 4 Relationship between equilibrium constants and temperature of the formation and decomposition reaction of Fe₃O₄^[21]

从图 4 明显可以看出,随着温度升高,Fe₃O₄ 分

解反应的平衡常数增大,而 Fe_3O_4 生成反应的平衡常数减小。温度高、 FeS 和 Cu_2S 活度大、 FeO 活度低、 SO_2 分压低均有利于其分解^[22]。不同的是,在熔池熔炼过程中,熔体中不断混入固体炉料, FeS 和 Cu_2S 活度近似为 1.0; 闪速熔炼沉淀池中冰铜、炉渣和气相处于近平衡状态, FeS 和 Cu_2S 活度小于

1.0。而烟气 SO_2 分压主要取决于富氧浓度,一般不可调节。在铁橄榄石炉渣中, FeO 活度与 Fe/SiO_2 质量比成正相关关系,而降低 FeO 活度,即添加 SiO_2 ,能降低 Fe_3O_4 活度^[23]。

在高温下,部分 Fe_3O_4 也会溶解在炉渣中或从炉渣中析出,图 5 是 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 相图。

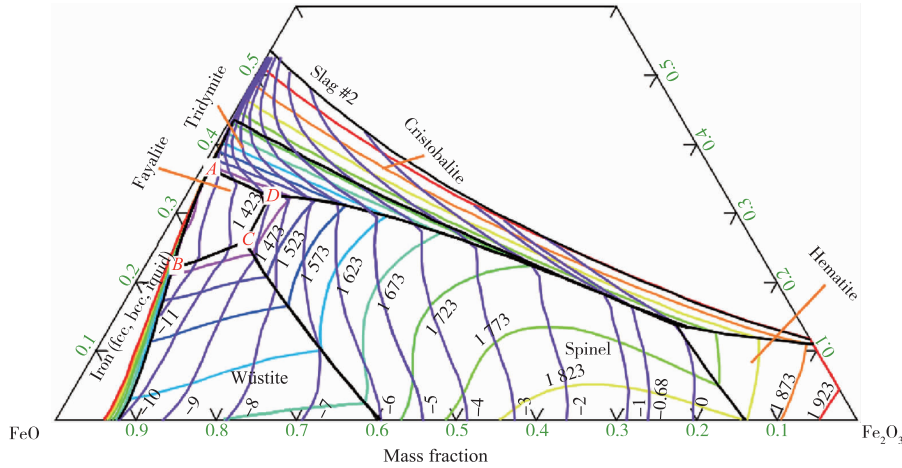


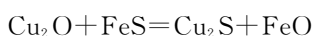
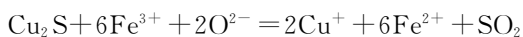
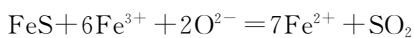
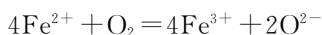
图 5 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元相图

Fig. 5 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ternary phase diagram

图 5 中有一组等氧势线和一组等温线,等温线所围成的 ABCD 四边形,即为该温度下液态炉渣区域。超出该区域,在不同氧势条件下,分别可能析出固态铁、方铁矿、磁铁矿和磷石英。 Fe_3O_4 在铁橄榄石炉渣熔体中的溶解度随温度升高而增大。如果当 Fe_3O_4 活度大而炉渣温度低时, Fe_3O_4 有可能过饱和析出,或在某些渣温偏低的区域析出^[24]。

5 四氧化三铁在造钼熔炼中的作用、危害及其消除措施

Fe_3O_4 的存在对铜熔炼过程中的化学反应、设备、炉渣性质、熔炼效率等均存在不同程度的影响或作用^[25-26]。在熔池熔炼过程中, Fe_3O_4 (实质上,在炉渣熔融状态下,应是 Fe^{3+}) 的生成,起到了传递氧气、促进造钼熔炼反应的作用。这在浸没式顶吹工艺(TSL)反应机理研究中有明确的说明,具体反应机理如下列方程式^[27]所示:



除此之外,在某些熔池熔炼方法中,如富氧底吹, Fe_3O_4 的过饱和析出,起到了保护炉衬和形成“蘑

菇头”保护喷枪的作用^[28]。在造钼熔炼中, Fe_3O_4 的生成对炉渣黏度的影响分为两种情况:

第一,炉渣温度较高且 Fe_3O_4 未过饱和析出的情况下, Fe_3O_4 在铁橄榄石炉渣熔体中以 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 O^{2-} 形态存在,炉渣呈液态,其黏度并无显著变化,或者还有一定程度的降低,且此时炉渣黏度(η)的计算公式为:

$$\eta = A \times \exp(E_\eta/RT)$$

式中, A 为黏度常数($\text{Pa} \cdot \text{s}$); R 为气体常数; T 为温度(K); E_η 为黏性活化能(J/mol)^[29-30]。

第二, Fe_3O_4 过饱和析出,部分以固体颗粒状存在于铁橄榄石炉渣熔体中,炉渣的黏度采用 Einstein-Roscoe 公式计算:

$$\eta = \eta_0 (1 - f)^{2.5}$$

式中, η 和 η_0 分别为含颗粒和不含颗粒熔体黏度($\text{Pa} \cdot \text{s}$); f 为熔体中颗粒的百分数(%)。

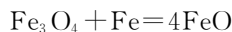
由此可见,当熔体中存在固体颗粒时,可以使炉渣的黏度增大^[31]。

Fe_3O_4 过饱和析出会对冶炼造成一定程度的危害:第一, Fe_3O_4 的过饱和析出会使炉渣黏度增大,并可能在炉渣与冰铜相间形成隔膜,影响冰铜的聚集、沉降,更多冰铜颗粒夹杂于炉渣中,使渣含铜增高^[32];第二,黏度增大也会导致熔炼过程中产生的

气体难以从熔体中逸出,从而形成泡沫渣,造成重大事故^[33];第三,Fe₃O₄的过饱和析出可能会在炉膛内某些部位沉积,影响炉子正常工作^[34]。

目前针对Fe₃O₄过饱和析出采用的消除方法一般分为三种:第一,提高渣温^[35];第二,降低氧势^[36];第三,加入金属铁棒等还原剂,使其溶解^[37]。高温低氧势下,Fe₃O₄更易分解,且Fe₃O₄在铁橄榄石炉渣熔体中主要以Fe²⁺、Fe³⁺、O²⁻形态存在液态

炉渣中。加入金属铁棒等,则是利用其还原性将Fe₃O₄分解,反应机理如下:



6 不同熔炼方法对比

目前我国应用广泛的几种造锬熔炼方法,其渣温、炉渣Fe/SiO₂质量比和渣含铜差别很大。具体参数如表3所示^[7,38]。

表3 国内不同铜熔炼方法工艺参数

Table 3 Process parameters of different copper smelting methods in China

熔炼方法	渣温/℃	富氧浓度/%	Fe/SiO ₂ 质量比	冰铜品位/%	渣含铜/%	SO ₂ 浓度/%	烟尘率/%	渣含Fe ₃ O ₄ /%
闪速熔炼	1 280~1 300	75~85	1.2~1.4	60~72	1.2~1.8	35~55	4~8	8~12
奥斯麦特(Ausmelt)	1 250	55~60	~1.4	55~60	0.7~1.0	30	~2.5	5~6
艾萨(ISA)	1 250	60	1.2	60	0.65	30	2~3	5~6
富氧底吹	1 180~1 200	70~75	1.8~2.2	65~75	3.5~5.0	30	2	8~10
瓦纽科夫(Vaniukov)	1 280~1 300	80~85	1.8~2.0	74~76	1.8~2.2	~35	1~2	~12

注:奥斯麦特和艾萨法的渣含铜为电炉贫化后数据,其余方法为熔炼炉排出渣含铜数据。

由于具体熔炼方法的差异,不同熔炼方法下Fe₃O₄的含量及行为也有所不同。闪速熔炼冶炼工艺中,冰铜、炉渣和气相是近平衡的,使Fe₃O₄分解FeS和Cu₂S的活度决定于冰铜品位,这种方法只能在高渣温、较低的Fe/SiO₂质量比下操作,否则Fe₃O₄过饱和析出,可能在炉膛内某些区域形成炉结或在渣层与冰铜层间形成隔膜,导致渣锬分离困难。富氧底吹则由于炉型特点,在低渣温(1 150~1 200 ℃)、高Fe/SiO₂质量比下操作,尽管炉料不断加入熔体,FeS和Cu₂S活度约等于1,但炉渣中Fe₃O₄含量仍高达10%左右(质量分数,下同),且处于过饱和状态,加之渣锬沉淀分离条件不好,因此渣含铜偏高;Fe₃O₄沉淀于炉衬,和以蘑菇头状沉淀于喷枪出口,起到保护炉衬和喷枪及枪口砖的作用。奥斯麦特和艾萨这两种工艺方法炉内不能实现渣锬分离,配置有电炉或燃料加热炉,以实现渣锬分离,而且冰铜品位不高,FeS和Cu₂S活度约等于1,其渣含Fe₃O₄约为5%~6%。瓦纽科夫和其他熔池熔炼方法一样,FeS和Cu₂S活度约等于1,但由于冰铜品位较高,渣中Fe₃O₄含量约为12%,但渣温高,远未达到饱和。

7 结论

1)在以往许多著作和论文中所阐述的,“在造锬熔炼中,四氧化三铁熔点高,黏度大,其生成将对造锬熔炼过程产生严重不利影响”这一观点,是不全面的,至少在语言逻辑上是不严谨的。在造锬熔炼温度下,四氧化三铁不会单独熔化,也就无所谓黏度。

2)造锬熔炼中,随体系氧势升高,炉渣中Fe(III)含量增高,在渣温较低的情况下,四氧化三铁可能会过饱和析出。在炉渣中存在四氧化三铁固体颗粒时,炉渣黏度应按Einstein-Roscoe公式计算: $\eta = \eta_0(1-f)^{-2.5}$ 。

3)在造锬熔炼中,四氧化三铁的生成及过饱和析出,与温度、炉渣Fe/SiO₂质量比、体系中FeS和Cu₂S活度、SO₂分压等因素相关。造锬熔炼中,Fe(III)的生成和四氧化三铁的过饱和析出,有其有利的一面,如在熔池熔炼中传递氧,保护炉衬和喷嘴等,也有其不利的一面,如形成炉结和隔膜,造成渣锬分离困难,渣含铜高,乃至导致泡沫渣的生成。

4)在我国应用广泛的几种造锬熔炼工艺中,熔炼温度(渣温)和炉渣铁硅质量比相差悬殊,这主要是由于炉型、加料方式、熔炼反应模式不同所决定的。

参考文献

- [1] 彭容秋. 重金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004.
PENG R Q. Heavy metal metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2004.
- [2] 彭容秋. 铜冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004.
PENG R Q. Copper metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2004.
- [3] 肖纯. 铜造锬熔炼工艺的选择及发展方向[J]. 铜业工程, 2006(4): 32-36.
XIAO C. Selection and development direction of copper matte smelting process[J]. Copper Engineering, 2006(4):

- 32-36.
- [4] MATOUSEK J W. Oxidation potentials in matte smelting of copper and nickel[J]. JOM, 2014, 66(9): 1670-1676.
- [5] YAZAWA A. Thermodynamic considerations of copper smelting[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1974, 13(3):443-453.
- [6] SCHLESINGER M E, SOLE K C, DAVENPORT W G, et al. Extractive metallurgy of copper[M]. 5th ed. Oxford, UK: Elsevier, 2021.
- [7] MOSKALYK R R, ALFANTAZI A M. Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(10):893-919.
- [8] POTYSZ A, VAN HULLEBUSCH E D, KIERCZAK J, et al. Copper metallurgical slags-current knowledge and fate; a review[J]. Critical Reviews In Environmental Science and Technology, 2015, 45(22):2424-2488.
- [9] 甘文. 铜熔渣渣型调控理论分析与实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
GAN W. Theoretical analysis and experimental research on the regulation of copper slag type[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [10] MACKEY P J. The physical chemistry of copper smelting slags; a review[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1982, 21(3):221-260.
- [11] TURKDOGEN E T. Fundamentals of steelmaking[M]. London, UK: Institute of Materials, 1996.
- [12] EVANS R C. An introduction to crystal chemistry[M]. 2nd ed. Cambridge, UK: CUP Archive, 1966.
- [13] MOMMA K, IZUMI F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data[J]. Journal of Applied Crystallography, 2011, 44(6):1272-1276.
- [14] ZHANG H W, SUN L, FU L, et al. Elemental behaviors of molten FeO-SiO₂-Fe₃O₄-based copper slags[J]. JOM, 2019, 71:1997-2002.
- [15] XIAO W B, YAO S W, ZHOU S W, et al. Evolution of the structure and viscosity of copper slag during metallization-reduction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 903: 163751. DOI: 10. 1016/j. jallcom. 2022. 163751.
- [16] KAIURA G H, TOGURI J M, MARCHANT G. Viscosity of fayalite-based slags[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1977, 16(1):156-160.
- [17] 叶钟林, 朱云锋, 张海培, 等. 铜富氧熔炼生产高品位冰铜过程热力学分析[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2022, 47(4):1-7, 54.
YE Z L, ZHU Y F, ZHANG H P, et al. A thermodynamic study of copper oxygen-riched smelting process to produce high-grade matte[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2022, 47(4):1-7, 54.
- [18] 郭学益, 王亲猛, 田庆华, 等. 基于区位氧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 X Y, WANG Q M, TIAN Q H, et al. Non-steady multiphase equilibrium process of copper oxygen-enriched bottom blowing bath smelting with gradual change of oxygen and sulfur potential of different positions infurnace[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(4):1072-1079.
- [19] 蒋龙奎. Fe³⁺/Fe²⁺的变化对铜渣中磁铁矿析出的影响[C]//中国金属学会. 第七届(2009)中国钢铁年会大会论文集. 北京: 冶金工业出版社, 2009:6.
JIANG L K. The effect of Fe³⁺/Fe²⁺ changes on the precipitation of magnetite in copper slag[C]//Chinese Society of Metals. Proceedings of the 7th (2009) China Steel Annual Conference. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009:6.
- [20] SHISHIN D, HIDAYAT T, JAK E, et al. Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu-Fe-O system[J]. Calphad, 2013, 41:160-179.
- [21] SMITH W R. HSC chemistry for Windows, 2. 0[J]. Journal of Chemical Information and Computer Sciences, 1996, 36(1):151-152.
- [22] GOTO M, HAYASHI M. Mitsubishi continuous process[M]. Tokyo: Mitsubishi Materials Cooperation, 2002.
- [23] 郭先健. 铜火法冶金炉渣化学及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2023.
GUO X J. Copper pyrometallurgical slag chemistry and its application[M]. Beijing: Science Press, 2023.
- [24] HIDAYAT T, SHISHIN D, DECTEROV S A, et al. Experimental study and thermodynamic re-optimization of the FeO-Fe₂O₃-SiO₂ system[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2017, 38:477-492.
- [25] FERNÁNDEZ-CALIANI J C, MORENO-VENTAS I, BACEDONI M, et al. Mineral chemistry and phase equilibrium constraints on the origin of accretions formed during copper flash smelting[J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2017, 34:36-43.
- [26] YE Z, ZHANG H, CHEN Q, et al. Effect of slag properties on copper loss in copper slag[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2022, 75(8):1957-1965.
- [27] SANO N, TSUKIHASHI F. Thermodynamics of redox

- equilibrium in slags[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2001, 20(3/4): 263-268.
- [28] 王书晓, 余跃, 温治, 等. 蘑菇头对铜底吹炉内气液流动影响数值模拟研究[J]. *中国有色冶金*, 2018, 47(2): 23-27, 43.
- WANG S X, YU Y, WEN Z, et al. Numerical simulation study on the influence of mushroom head on gas-liquid flow in bottom-blowing copper smelting furnace[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2018, 47(2): 23-27, 43.
- [29] 王习东, 包宏, 李文超. 一种新的多元金属熔体粘度预报模型[J]. *金属学报*, 2001, 37(1): 52-56.
- WANG X D, BAO H, LI W C. A new model to predict the viscosity of multi-component metallic melts[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(1): 52-56.
- [30] 成国光, 吴洁. 冶金熔体粘度计算模型[C]//全国冶金反应工程学学术会议论文集. 沈阳: 东北大学, 1998.
- CHENG G G, WU J. A calculation model for melt viscosity in metallurgy[C]//National Academic Conference on Metallurgical Reaction Engineering. Shenyang: Northeastern University, 1998.
- [31] 安卓卿, 张延玲, 李琦. 颗粒对流体粘度的影响[C]//中国金属学会特钢年会. 南京, 2013: 375-385.
- AN Z Q, ZHANG Y L, LI Q. The influence of particles on fluid viscosity[C]//Annual Meeting of Special Steel of the Chinese Society of Metals. Nanjing, 2013: 375-385.
- [32] ŠUTALO I D, HARRIS J A, JORGENSEN F R A, et al. Modeling studies of fluid flow below flash-smelting burners including transient behavior[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1998, 29: 773-784.
- [33] 赵荣升. 奥斯麦特炉生产高品位冰铜的探究[J]. *有色冶金设计与研究*, 2016, 37(5): 38-42.
- ZHAO R S. The discussion and research of Ausmelt furnace for high grade matte production[J]. *Nonferrous Metals Engineering & Research*, 2016, 37(5): 38-42.
- [34] 李东波, 杨堃, 刘式刚. 艾萨炉炼铜熔体中 Fe_3O_4 的影响及其控制[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2014(2): 9-12.
- LI D B, YANG K, LIU S G. Effect and control of Fe_3O_4 in ISA copper smelting[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2014(2): 9-12.
- [35] SHISHIN D, JAK E, DECTEROV S A. Thermodynamic assessment and database for the Cu-Fe-O-S system[J]. *Calphad*, 2015, 50: 144-160.
- [36] KHVAN A V, FABRICHNAYA O B, SAVINYKH G, et al. Thermodynamic assessment of the Cu-Fe-O system[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2011, 32: 498-511.
- [37] ZHANG H P, LI B, WEI Y G, et al. Reduction of magnetite from copper smelting slag in the presence of a graphite rod[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2020, 51: 2663-2672.
- [38] 衷水平, 陈杭, 林泓富, 等. 我国铜熔炼工艺简析[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2017(11): 1-8.
- ZHONG S P, CHEN H, LIN H F, et al. Brief analysis on copper smelting process in China[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2017(11): 1-8.