

文章编号:1674-9669(2020)01-0015-05 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2020.01.003

引文格式:谢文东,陈雯,张周,等.制备铁硫合金消除沉降电炉炉结的方法[J].有色金属科学与工程,2020,11(1):15-19.

制备铁硫合金消除沉降电炉炉结的方法

谢文东, 陈雯, 张周, 彭忠平, 沈强华

(昆明理工大学冶金与能源工程学院,昆明 650093)

摘要:火法炼铜过程中,将铜熔炼过程中产出的熔炼渣和铋的混合熔体送入沉降电炉进行渣铋的澄清分离,该过程不可避免的形成炉结。文中归纳了现有消除炉结的各种方法及其利弊,创新性的提出了用 Fe_2O_3 、硫铁矿(主要成分 FeS_2)和焦炭混合制备铁硫合金并用来消除炉结的新方法。通过Fe-S二元系相图分析了铁硫合金性能,考察了制备过程中制备温度、保温时间和硫含量对铁硫合金密度的影响。结果表明,当硫含量35%(指原子百分比,下同)时,铁硫合金较优的制备温度为1350℃、保温时间为30 min;在较优制备温度和保温时间下,硫含量在32%~41%之间时,制备的铁硫合金能满足消除炉结要求。

关键词:火法炼铜;消除炉结;相图;铁硫合金

中图分类号:TF805.1 文献标志码:A

Study on the preparation of Fe-S alloy to eliminate the furnace accretions of settling electric furnace

XIE Wendong, CHEN Wen, ZHANG Zhou, PENG Zhongping, SHEN Qianghua

(Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract:Furnace accretions are inevitably formed in the separation of smelting slag and matte, which are produced in the copper smelting by fire, when their melt is settling in the electric furnace. All existing methods of eliminating furnace accretions as well as the advantages and disadvantages of these methods are summarized and a new method of using Fe-S alloy prepared by Fe_2O_3 , pyrite (main component FeS_2) and coke to eliminate furnace accretions is also included in this paper. The phase diagram of Fe-S binary system is used to analyze the properties of Fe-S alloy. The effects of preparation temperature, holding time and sulfur content on the density of Fe-S alloy are investigated. The results show that when the sulfur content is 35%(atom percentage, the same below), the best preparation temperature is 1350℃ and the best holding time is 30 min; Under the best preparation temperature and holding time, if the sulfur content is between 32% and 41%, then the prepared Fe-S alloy can effectively eliminate furnace accretions.

Keywords:copper smelting by fire;eliminating furnace accretions;phase diagram;Fe-S alloy

以硫化铜矿为原料炼铜,实质上是脱硫除铁及氧化物脉石聚集的过程。传统的冶炼方法采用电炉、鼓风炉、反射炉熔炼等,由于冶炼的强度低、体系的氧势较低,磁性氧化铁的危害并不突出^[1-2]。强氧化熔炼是

现代铜冶金的发展趋势,该体系冶炼强度大、氧势高、铜铋品位高,熔炼渣中磁性氧化铁的含量高,致使渣含铜升高和形成炉结等不利因素^[3]。炉渣的 Fe_3O_4 含量较高,导致炉渣熔点高达1570℃,炉渣的黏度也

因此升高,这将恶化渣与硫的沉清分离^[4]。当熔炼渣送入沉降电炉,熔体中的 Fe_3O_4 会部分析出并沉于炉底形成炉结,降低了沉降电炉的有效容积^[5-7]。炉结的组成主要是磁性氧化铁,同时还含有部分镁铝尖晶石和铜镍钴的氧化物^[8]。

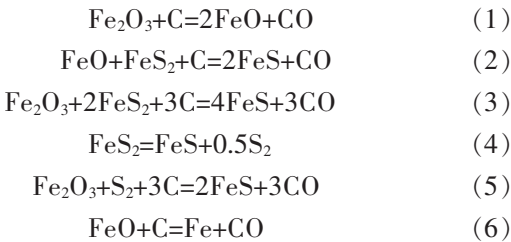
传统的消除炉结方法采用还原硫化技术,向熔池中加入黄铁矿、高品质铜精矿、碳化硅、焦炭、煤、生铁、硅铁、油类、天然气、碱性或者酸性溶剂等物质中的一种或多种,加入的方式有溜槽随熔炼渣带入、炉顶撒入、喷枪插入和熔池喷入等。受制于沉降电炉的结构及加入物料的理化性质,这些方法有明显缺陷^[8-20]:生铁、硅铁密度大,可以直接沉入电炉底部对炉结中的 Fe_3O_4 进行还原,但是不能对炉结中的铜镍钴氧化物进行造硫,另外生铁、硅铁的熔点较高,在沉降电炉的操作温度下熔化速度慢,反应速率低;碳化硅、焦炭、煤可以直接对炉结中的 Fe_3O_4 进行还原,但这 3 种物质的密度小,无法接触到炉结,需要借助气体搅动熔池或用插入式喷枪将其送入炉底,但不可避免的会引起熔体喷溅在炉壁炉顶上,从而产生严重的结瘤现象;黄铁矿、高品质铜精矿里的硫化亚铁需要借助硅石熔剂的参与,才能对炉结中的 Fe_3O_4 进行还原,硅石的密度小于熔渣的密度,黄铁矿和铜精矿也无法沉到炉底,因此需要借助压缩风对熔池进行良好地搅动才能消除炉结;用柴油、天然气作还原剂来消除炉结,需要用喷枪将柴油、天然气输送到炉底,生产上会出现炉壁炉顶结瘤、喷枪烧损严重、枪位无法准确控制及 Fe_3O_4 的还原率低等问题。

如何高效、安全地消除沉降电炉炉底过厚的炉结,是现代铜冶金关注的焦点和技术难题。文中研究出的铁硫合金密度大、熔点低,熔解炉结速度快,兼具还原和硫化作用,可有效回收炉结中的有价金属,具有现实意义。

1 实验方法

1.1 铁硫合金的制备

将 Fe_2O_3 、硫铁矿(主要成分 FeS_2)和焦炭混合送入马弗炉,在高温下进行强还原,控制各物料的比例,从而制得硫含量不同的铁硫合金,涉及到的反应如下:



1.2 实验材料

Fe_2O_3 (分析纯);硫铁矿(取自某金冶炼厂),成分见表 1;焦炭(含固定 C 为 80%)。将上述材料均磨至 0.42 mm 以下备用。

表 1 硫铁矿主要成分
Table 1 Main components of pyrite

元素	S	Fe	As	Pb	Cu	Zn	Au*	Ag*
质量分数 /%	47.17	44.80	0.31	0.13	0.11	0.03	2.70	29.52

注:“*”单位为 g/t.

1.3 实验流程

按表 2 物料配比,取一定量的 Fe_2O_3 、硫铁矿、焦炭粉,将三者充分混合后放入石墨坩埚中压实,在样品上层撒一层焦炭粉以消除坩埚内氧气的影响,盖上配套坩埚盖。将马弗炉以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升到实验温度,然后把装有样品的石墨坩埚趁热放入马弗炉,保温一定时间后关闭电源,趁热将坩埚取出马弗炉,自然冷却至室温。分别控制制备温度、保温时间和硫含量 3 个因素,从而获得不同因素下制备的合金。

表 2 不同硫含量的物料配比
Table 2 Material ratio with different sulfur content

硫原子分数/%	Fe_2O_3 /g	硫铁矿 /g	焦炭 /g
32	104.00	54.27	29.25
32	86.88	54.27	24.44
38	72.48	54.27	20.39
41	60.16	54.27	16.91
44	49.44	54.27	13.91
47	40.16	54.27	11.30

1.4 分析检测

用热力学计算软件 HSC Chemistry 6.0 分析化学反应发生的可能性;用 X 射线荧光光谱分析仪(XRF1800-CCDE)对铁硫合金进行元素分析;用电子密度计(MH-300A)测量铁硫合金密度。

2 结果与分析

2.1 铁硫合金的性能分析

纯铁的熔点 1 535 $^{\circ}\text{C}$ 、密度 7.8 g/cm^3 ,FeS 的熔点 1 193 $^{\circ}\text{C}$ 、密度 4.8 g/cm^3 。其中,图 1 所示为 Fe-S 二元系相图^[21]。

由图 1 分析可知,在硫含量小于 50%(指原子百分比,下同)时,当纯铁的硫含量增多时铁硫合金熔点先降低后升高,在硫含量为 44.6%时与 FeS 形成共晶,熔点

988 ℃,共晶组成为 $\gamma\text{Fe}+\text{FeS}$ 。因此,在制备铁硫合金的过程中控制硫含量,就可以获得不同熔点和密度的合金。

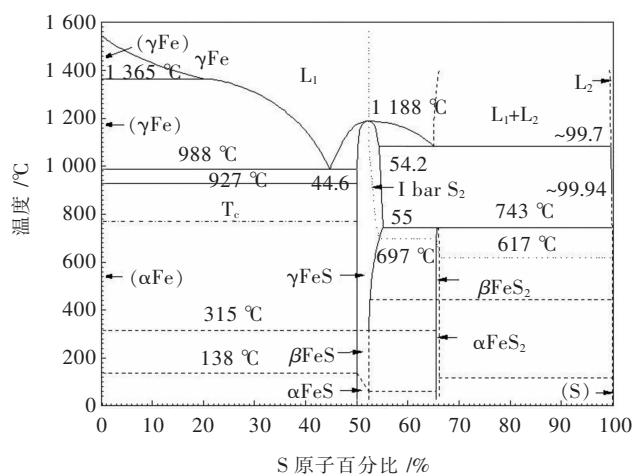


图 1 Fe-S 二元系相图

Fig. 1 Fe-S binary system phase diagram

沉降电炉炉内自上而下依次为渣层、铕层和炉结,其中渣层密度 3.3~3.7 g/cm³,铕层密度 4.7~5.2 g/cm³,为使铁硫合金顺利穿过渣层和铕层消除炉结,要求实验所制铁硫合金的密度不低于 5.3 g/cm³。沉降电炉的熔池温度低于 1 300 ℃,因此铁硫合金熔点应低于 1 300 ℃,否则会影响铁硫合金与炉结反应动力学条件,故硫含量应大于 32%。铁硫合金不能超出 FeS 相,否则密度将低于 4.8 g/cm³,因此硫含量不能超过 50%。

综上,所制铁硫合金中硫含量在 32%~50%之间、熔点在 988~1 300 ℃之间、密度大于 5.3 g/cm³ 方能满足实际生产需求。由于实验在硫含量 32%~50% 之间展开,因此文中实验部分只需研究各种因素对铁硫合金密度的影响,无需探讨铁硫合金熔点。

2.2 铁硫合金制备热力学分析

在 800~1 400 ℃ 之间,利用热力学计算软件 HSC Chemistry 6.0,得到上述反应式(1)~式(6)的标准吉布斯自由能与温度的关系,如图 2。

由图 2 可知,反应式(1)~式(6)在 800~1 400 ℃ 的标准吉布斯自由能均小于 0,因此在该温度区间内式(1)~式(6)均可自发进行,利用上述材料制备铁硫合金是可行的。

2.3 铁硫合金消除炉结可行性分析

将铁硫合金(密度大于 5.3 g/cm³)从沉降电炉炉顶的进渣口及两侧的加料孔投入熔池,合金穿过渣层(密度 3.3~3.7 g/cm³)和铕层(密度 4.7~5.2 g/cm³)到达底部炉结表面,在沉降电炉的熔池温度(低于 1 300 ℃)下,合金受热熔化沿炉结表面铺展,合金里的 Fe 单质与炉结中的 Fe₃O₄ 进行反应:

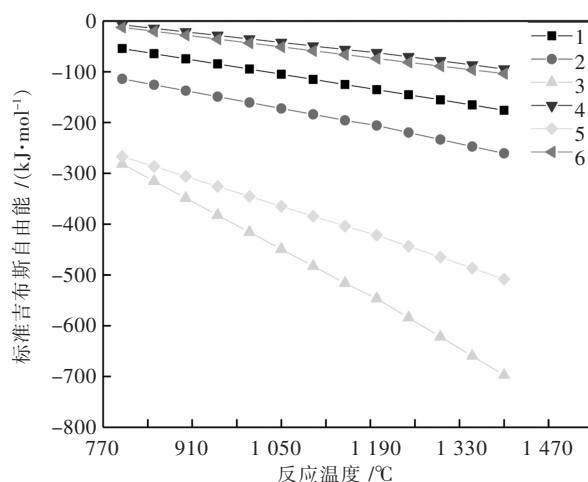


图 2 反应的标准吉布斯自由能与反应温度的关系

Fig. 2 The relationship between standard Gibbs free energy and reaction temperature



合金里的 FeS 与炉结中的铜镍钴的氧化物进行造钎反应:



上述反应产生的 FeO 上浮与熔体中的 SiO₂ 结合,生成铁橄榄石汇入炉渣:



造钎反应产生的 Cu₂S、Ni₃S₂、CoS 与 FeS 互溶形成冰铜,不仅有效的去除了炉结中的 Fe₃O₄,而且有效的回收了铜、镍和钴等有价值金属。利用热力学计算软件 HSC Chemistry 6.0,获得上述反应式(7)~式(11)在 800~1 400 ℃ 的热力学数据与温度的关系(包括标准吉布斯自由能和焓变),如图 3 和图 4。

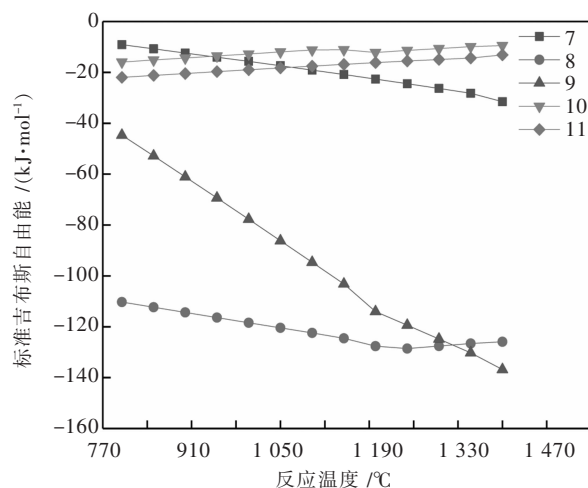


图 3 反应的标准吉布斯自由能与反应温度的关系

Fig. 3 The relationship between standard Gibbs free energy and reaction temperature

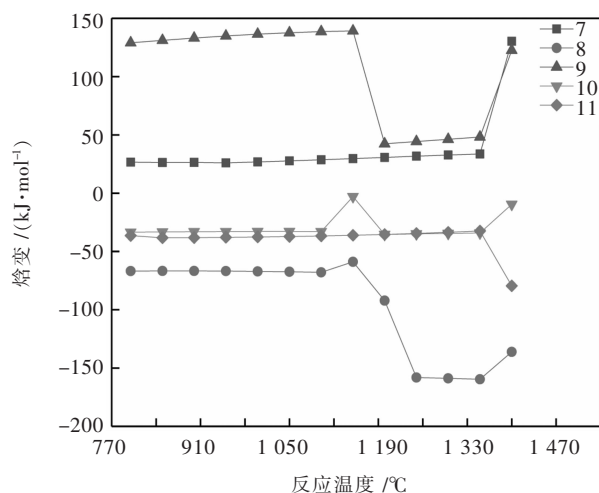


图4 反应的焓变与反应温度的关系

Fig. 4 The relationship between the enthalpy change and the reaction temperature

由图3可知,在800~1400℃的温度区间内反应式(7)~式(11)的标准吉布斯自由能均小于0,故在沉降电炉的熔池温度(低于1300℃)下反应式(7)~式(11)均可自发进行。

由图4可知,反应式(7)和式(9)的焓变大于0,为吸热反应。其余反应的焓变小于0,为放热反应。由于式(7)是消除炉结主反应,故提高温度有利于消除炉结。

综上所述,在沉降电炉的熔池温度(低于1300℃)下反应式(7)~式(11)均可自发进行。文中实验部分只研究铁硫合金的制备,对于铁硫合金消除炉结暂不涉及,仅以上述分析来证明铁硫合金消除炉结的可行性。

2.4 制备温度对铁硫合金密度的影响

前期探索实验发现:硫含量35%的铁硫合金满足密度要求,因此实验先按此配料;根据类似实验^[22],碳还原铁的氧化物30 min即可彻底进行,因此保温时间首先选择30 min。

实验固定因素:硫含量为35%,保温时间为30 min;实验变化因素:制备温度(1250~1375℃)。制备温度对铁硫合金密度的影响如图5所示。

由图5可知,在1325℃以下,随着制备温度的提高,铁硫合金的密度也逐步提高,说明在一定范围内提高制备温度能使反应式(1)~式(6)进行的更彻底。但是从1325℃开始铁硫合金密度增长缓慢,1350℃以后铁硫合金密度几乎不变,说明当温度超过1350℃时,反应式(1)~式(6)已彻底进行,提高温度对铁硫合金密度几乎没有影响。

2.5 保温时间对铁硫合金密度的影响

实验固定因素:硫含量为35%,制备温度为1350℃;

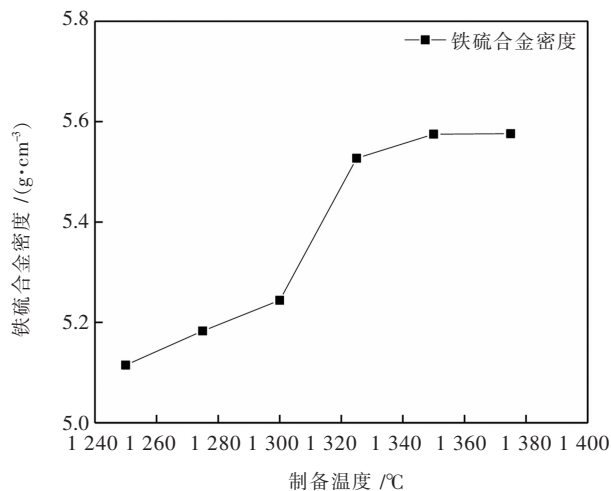


图5 制备温度对铁硫合金密度的影响

Fig. 5 Effect of preparation temperature on specific gravity of iron-sulfur alloy

实验变化因素:保温时间为10~60 min。保温时间对铁硫合金密度的影响如图6所示。

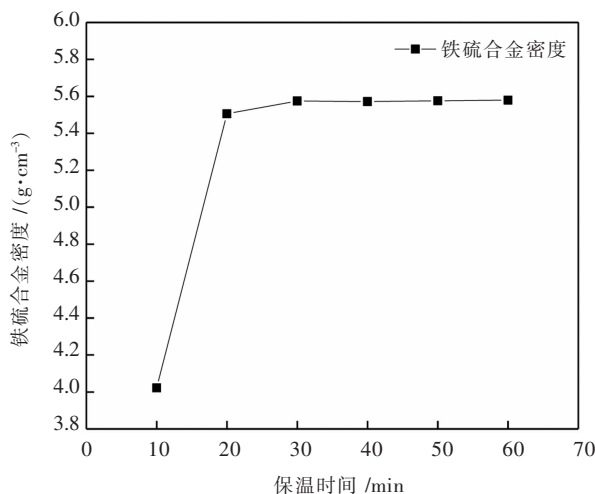


图6 保温时间对铁硫合金密度的影响

Fig. 6 Effect of heat preservation time on the specific gravity of iron-sulfur alloy

由图6可知,随着保温时间的增加,铁硫合金的密度在20 min前迅速增加,说明保温20 min前反应式(1)~式(6)还没有彻底进行;铁硫合金密度在20~30 min之间增加缓慢,在30 min之后基本保持不变,说明30 min后反应式(1)~式(6)已彻底进行,增加时间对铁硫合金密度几乎没有影响。

2.6 硫含量对铁硫合金密度的影响

实验固定因素:制备温度为1350℃,保温时间为30 min;实验变化因素:硫含量为32%~47%。硫含量对铁硫合金密度的影响如图7所示。

由图7可知,硫含量在32%~37%范围内,铁硫

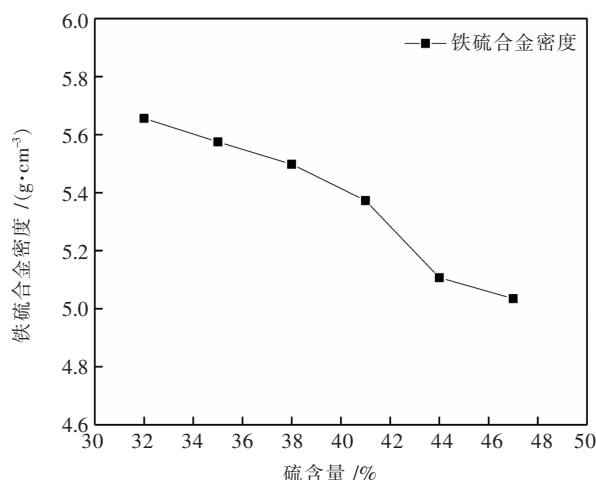


图 7 硫含量对铁硫合金密度的影响

Fig. 7 The effect of sulfur content on the specific gravity of iron-sulfur alloy

合金的密度随着硫含量增加而减小,在 32% 时达到最大,在 41% 时为 5.373 g/cm³。由于铁硫合金密度必须大于 5.3 g/cm³,因此铁硫合金的硫含量需控制在 32%~41% 之间。

2.7 铁硫合金元素分析

表 3 所列为硫含量为 35%、制备温度为 1 350 ℃、保温时间为 30 min 下制备的铁硫合金(密度 5.575 g/cm³) X 射线荧光光谱分析结果,其中的 S 含量是质量百分比,按铁硫比换算成 S 的原子百分比为 36%,与预期硫含量有一定偏差,原因可能是制备过程中部分铁以 FeO 的形式与焦炭灰分中的 SiO₂ 反应生成铁橄榄石渣降低了铁的含量。但该铁硫合金能够达到消除沉降电炉炉结的要求,是可行的。

表 3 铁硫合金主要成分

Table 3 Main components of iron-sulfur alloy

元素	Fe	S	Si	Ca	Cu	Al	As
质量分数 / %	74.39	23.99	0.31	0.27	0.26	0.11	0.09

3 结 论

1) 提出了用 Fe₂O₃、硫铁矿(主要成分 FeS₂)和焦炭混合物制备铁硫合金消除炉结的新方法,并利用热力学计算软件 HSC Chemistry 6.0 分析了铁硫合金制备和铁硫合金消除炉结的可行性。

2) 在硫含量为 35% 情况下,利用 Fe₂O₃、硫铁矿和焦炭混合物制备铁硫合金的较优制备温度为 1 350 ℃、保温时间为 30 min,此时得到的铁硫合金实际硫含量与预期硫含量有一定偏差,但并不影响

消除炉结的可行性。

3) 在制备温度为 1 350 ℃、保温时间为 30 min 的情况下,利用 Fe₂O₃、硫铁矿和焦炭混合物制备铁硫合金,硫含量在 32%~41% 之间时,制备的铁硫合金能满足消除炉结要求。

参考文献:

- [1] 周松林,葛哲令.中国铜冶炼技术进步与发展趋势[J].中国有色冶金,2014,43(5):8-12.
- [2] 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.
- [3] 丁友声.密闭鼓风炉富氧熔炼中降低 Fe₃O₄ 的实践[J].安徽冶金,2001(1):31-33.
- [4] 何云龙.铜转炉渣侧吹贫化新工艺研究[D].昆明:昆明理工大学,2011:10.
- [5] 熊伟,沈强华,陈雯.沉降电炉侧吹贫化新工艺研究[J].矿冶,2013,22(2):71-74.
- [6] 魏明安.铜转炉渣选矿回收技术研究[J].矿冶,2004(1):38-41.
- [7] 马永明,连国旺.闪速炉炼铜中渣四氧化三铁的来源与控制[J].有色金属科学与工程,2019,10(2):35-44.
- [8] 朱祖泽,贺家齐.现代铜冶金学[M].北京:科学出版社,2003:424-435.
- [9] 毛剑涛,余齐汉.降低电炉渣含铜的生产实践[J].江西有色金属,2004(2):45-48.
- [10] 阳升,邓戈.降低电炉渣含铜生产实践[J].云南冶金,2015,44(5):45-50.
- [11] 刘安明.降低电炉渣含铜研究[J].有色金属(冶炼部分),2007(2):36-39.
- [12] 戴升弘.浅析炼铜密闭鼓风炉熔炼时 Fe₃O₄ 的行为与控制[J].有色金属科学与工程,1999,23(4):26-29.
- [13] 乔岚.降低鼓风炉渣含铜的方法与措施[J].株冶科技,1997(4):1-3.
- [14] 赵体茂,吴艳新,刘素红.降低“双底”连续炼铜过程中渣含铜的实践[J].中国金属通报,2015(增刊 1):94-96.
- [15] PAR G J, LAGE T I J. The use of fundamental process models in studying ladle refining operations[J]. ISIJ Int, 2001, 41(11): 1289-1302.
- [16] 谭军黄.大冶诺兰达炉炉结形成及处理的探讨[J].有色冶炼,1999(5):19-21.
- [17] 昂正同.降低闪速熔炼渣含铜实践[J].有色金属(冶炼部分),2002(5):15-17.
- [18] 张邦琪,史谊峰.艾萨炉渣和转炉渣混合机理的探讨[J].中国有色冶金,2005(5):24-28.
- [19] CARRANZA F, ROMERO R, MAZUELOS A, et al. Biorecovery of copper from converter slags: Slags characterization and exploratory ferric leaching tests[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(1/2):39-45.
- [20] 张义民.降低铅冶炼还原炉渣含铜的生产实践[J].世界有色金属,2017(2):34-35.
- [21] 谭铮. Zn/Fe 和 Zn/Fe-Si 固态扩散偶及 Zn-Fe-S 三元系相图的研究[D].湘潭:湘潭大学,2006:13.
- [22] 钟华,陈雯,沈强华,等.降低火法炼铜过程中 Fe₃O₄ 含量的研究[J].矿冶,2011,20(2):68-71.