

多枪顶吹连续吹炼工艺下铜铈吹炼动力学及杂质行为研究

张孝田 刘 硕 潘克然

赤峰云铜有色金属有限公司 内蒙古 赤峰 024000

摘要: 火法炼铜中,多枪顶吹连续吹炼工艺应用广泛。研究深入剖析该工艺核心原理与关键参数,构建铜铈吹炼反应体系,运用热力学计算、流体力学分析等方法,研究反应速率影响因素及传质传热规律,揭示动力学反应机制。同时明确杂质种类、形态与迁移规律,分析工艺参数对杂质迁移的作用。探讨多枪顶吹工艺参数对动力学及杂质行为的调控作用,为优化工艺、提升粗铜质量提供理论支撑。

关键词: 多枪顶吹连续吹炼;铜铈吹炼动力学;杂质行为;工艺参数调控

引言:火法炼铜里,铜铈吹炼是关键环节。传统铜铈间歇式吹炼工艺存在单炉处理量低、作业率不足80%、熔池搅拌不均致杂质脱除波动大、能耗高等问题。多枪顶吹连续吹炼工艺凭借多支喷枪注入高速富氧空气,构建均匀气-渣-铜铈多相混合体系,为氧化反应提供良好传质条件,实现高效连续吹炼。该工艺核心参数复杂,对吹炼效率和产品质量影响显著。深入研究其动力学及杂质行为,对提高粗铜质量、降低生产成本、推动行业发展意义重大。

1 多枪顶吹连续吹炼工艺基础

1.1 多枪顶吹连续吹炼工艺核心原理

多枪顶吹连续吹炼工艺的核心在于通过多支喷枪将高速富氧空气注入炉内熔池。高速射流凭借强大的动能对铜铈、炉渣熔体形成强烈搅动,构建出均匀的气-渣-铜铈多相混合体系^[1]。这种体系打破了传统吹炼方式中各相相对独立的局面,为氧化反应提供了充足且高效的传质条件。吹炼过程以铜铈中杂质脱除为核心目标,先通过氧化反应将铜铈中的铁转化为氧化物,再与熔剂结合形成炉渣实现分离,后续进一步氧化脱除硫元素,最终获得粗铜。整个过程遵循冶金反应热力学规律,本工艺在1150-1300℃的吹炼温度及炉内氧分压条件下,FeS氧化反应的标准吉布斯自由能更负,优先于铜的硫化物发生氧化。随着FeS逐步氧化造渣,铜的硫化物浓度升高并进一步反应生成金属铜,同时实现贵金属的富集留存。

1.2 多枪顶吹连续吹炼工艺核心参数

工艺核心参数决定吹炼效率、产品质量及设备运行稳定性,主要分为喷枪相关参数与炉内反应参数。喷枪参数中,排布方式影响显著,单排排布的喷枪射流易形成叠加效应,搅拌能力强,可减少熔池静态区域;双排交错排布易产生射流干扰,增加熔池局部搅拌死区。枪位降低与喷枪数量合理增加可缩小搅拌死区,优化熔体

混合效果。炉内反应参数方面,吹炼温度控制在1150-1300℃,既能保证铜铈和炉渣的熔体流动性,又能抑制Fe₃O₄过度生成,避免炉衬严重损耗。富氧浓度与喷枪射流速度协同调控氧化反应速率,防止熔渣喷溅。熔体液位稳定可保障反应界面稳定,提升杂质脱除效率与工艺连续性。

1.3 铜铈的主要成分及吹炼反应特性

铜铈是硫化铜精矿造渣熔炼产生的中间产物,属于金属硫化物共熔体,主要成分包括铜、铁、硫,其中铜与铁主要以硫化物形态存在,铁的物相以FeS为主,同时含有少量FeO、Fe₃O₄。这些成分在铜铈中相互交织,形成了复杂的物理化学结构,对吹炼反应有着重要影响。此外还含有镍、钴、铅、锌等元素的硫化物,以及金、银等贵金属和微量二氧化硅,部分铜铈中氧含量可达2%至4%,氧主要以FeO、Cu₂O等低价氧化物形态存在于铜铈中。吹炼反应特性呈阶段性,前期以FeS氧化造渣为主,生成FeO与熔剂结合形成硅酸盐炉渣,实现铁元素脱除;后期FeS浓度降低后,铜的硫化物开始氧化,与生成的氧化铜反应生成粗铜。贵金属几乎全部富集于粗铜中,杂质元素根据自身特性分别进入炉渣、烟尘或粗铜中。反应整体呈自热特性,氧化反应释放的热量可维持体系温度稳定,仅在开炉、停炉或工况波动时少量补热。

2 多枪顶吹连续吹炼动力学研究

2.1 铜铈吹炼反应体系构建

铜铈吹炼反应体系构建以气-渣-铜铈三相界面作用为核心,基于多相反应热力学与流体力学理论,采用FactSage热力学计算与CFD数值模拟相结合的方法,构建气-渣-铜铈三相反应体系,明确体系内各相物质组成、相界面结构及反应路径^[2]。这一体系的构建是多枪顶吹连续吹炼动力学研究的基础,直接关系到后续研究的准确性和可靠性。体系构建需兼顾熔池搅拌强度与反应界

面稳定性,通过优化喷枪排布与射流参数,减少三相界面传质阻力,促进各相均匀接触。构建过程需考虑铜硫组分、熔剂添加量及炉内温度分布对体系稳定性的影响,确保反应体系能够稳定维持氧化造渣与脱硫反应的有序进行,为后续动力学研究奠定基础。

2.2 铜硫吹炼反应速率影响因素

铜硫吹炼反应速率受多方面因素协同调控,核心影响因素包括体系温度、富氧浓度、熔池搅拌强度及铜硫组分。各因素相互耦合、协同调控铜硫吹炼的反应速率。温度升高可降低反应活化能,加速氧化反应进行,同时降低炉渣黏度,促进相界面传质;富氧浓度提升能增加气相中活性氧含量,强化氧化反应驱动力。熔池搅拌强度由喷枪射流速度与数量决定,搅拌强度不足会导致相界面接触不充分,延缓反应速率;铜硫中FeS含量与杂质组分也会影响反应速率,FeS含量越高,前期氧化造渣反应速率越快。

2.3 多枪顶吹条件下传质传热规律

多枪顶吹条件下的传质传热规律贯穿吹炼全过程,传质过程主要发生在气-渣、渣-铜硫两相界面,氧元素从气相通过界面扩散至铜硫相参与氧化反应,反应产物则反向扩散至渣相或气相。传质传热过程的顺畅与否,直接决定了吹炼反应的效率和效果。传热过程以传导、对流与辐射三种方式进行,炉内传热以对流为主要方式(占比70%以上),传导次之,辐射占比最低,氧化反应释放的热量通过熔体对流传递至炉体各部位,维持体系温度稳定。多支喷枪协同作用形成的射流搅拌的强化传质传热效果,减少传质传热死区,使温度与物质浓度在熔池内分布更均匀,提升整体反应效率。

2.4 吹炼动力学反应机制

吹炼动力学反应机制围绕氧化反应的速率控制步骤展开,铜硫吹炼过程中FeS氧化造渣与Cu₂S氧化脱硫反应的速率控制步骤存在差异。深入理解这些速率控制步骤,是优化吹炼工艺、提高反应效率的关键所在。通过动力学实验测定表观反应级数,FeS氧化反应的速率控制步骤为氧在渣相中的扩散过程,而Cu₂S氧化反应则受界面化学反应速率控制。多枪顶吹形成的强烈搅拌可缩短氧在渣相中的扩散路径,降低扩散阻力,同时增大相界面面积,加速界面化学反应进行。反应过程中Fe₃O₄会在熔体中形成固相颗粒,显著增加炉渣黏度,同时减小气-渣-铜硫三相界面面积,降低传质效率,进而抑制氧化反应的进行,需通过调控工艺参数抑制其过度生成,确保动力学反应有序推进。

3 多枪顶吹连续吹炼中杂质行为研究

3.1 吹炼过程中主要杂质种类及存在形态

主要杂质来源于铜硫及熔剂,以铁、铅、锌、镍、钴、砷、锑、铋为主,不同杂质因自身化学性质呈现不同存在形态。铁主要以硫化物和氧化物形式存在,吹炼前期多为FeS,氧化后转化为FeO及少量Fe₃O₄;铅、锌易氧化,主要以氧化物形态存在,部分铅可形成硅酸盐类化合物,锌的氧化物易挥发进入烟尘;镍、钴多以硫化物形态留存于铜硫中;砷、锑、铋可形成氧化物或硫化物,部分随炉气挥发,少量残留于炉渣或粗铜中^[1]。杂质形态受炉内氧化氛围与温度影响动态变化,如高温强氧化氛围下,砷更易形成As₂O₃挥发进入烟尘,低温弱氧化氛围下,砷则以As₂S₃形态留存于铜硫中;锌的氧化物ZnO在1200℃以上易挥发,低温下则溶解于炉渣。

3.2 杂质在吹炼各阶段的迁移规律

杂质迁移规律与吹炼阶段密切相关,呈现明显的阶段性特征。不同阶段的杂质迁移规律反映了吹炼过程中化学反应和物理变化的动态过程。氧化造渣阶段,铁的硫化物优先氧化生成氧化物,与熔剂结合进入炉渣实现分离;铅、锌的氧化物部分随炉气挥发进入烟尘,部分溶解于炉渣。脱硫阶段,铜硫中残留的杂质硫化物进一步氧化,镍、钴的硫化物氧化后多留存于粗铜中,砷、锑、铋的氧化物则大量挥发,少量因反应不充分残留于粗铜或炉渣。吹炼后期,炉内氧分压降低,Cu₂S具有一定的还原作用,导致部分杂质氧化物被还原为单质,重新进入铜相,影响粗铜纯度,迁移路径受反应氛围与传质效果调控。

3.3 工艺参数对杂质迁移的影响

工艺参数通过调控反应氛围与传质效率,间接影响杂质迁移过程。工艺参数的合理调控是控制杂质迁移、提高粗铜质量的重要手段。吹炼温度升高可促进易挥发杂质挥发,降低炉渣黏度,加速杂质向渣相或气相迁移,但过高温度会导致部分杂质还原返铜。该工艺的富氧浓度一般控制在60%~80%,过高易加剧杂质过度氧化,过低则杂质氧化不彻底。高温与高富氧浓度协同作用时,铅、锌等易挥发杂质的挥发率可提升20%以上,但需控制枪位高度避免炉渣飞溅携带杂质,进入烟尘,影响杂质分离效果;熔体液位不稳定会破坏反应界面,阻碍杂质正常迁移。

3.4 杂质与铜硫、炉渣的相互作用机制

杂质与铜硫、炉渣的相互作用主要围绕相界面反应与物质溶解展开,遵循火冶金相平衡规律。深入探究这种相互作用机制,有助于优化吹炼工艺,实现杂质的高效分离。杂质与铜硫的相互作用表现为溶解与反应,镍、

钴等杂质的硫化物可溶解于铜液中，随铜液氧化逐步转化，砷、锑等杂质则会与铜的硫化物发生反应，生成 Cu_3As 、 Cu_2Sb 等难氧化的化合物，阻碍铜的还原。杂质与炉渣的相互作用以溶解与结合为主，铁、铅等杂质的氧化物可溶解于炉渣中，与熔剂形成稳定的硅酸盐或铁酸盐，实现杂质固定；部分杂质会与炉渣中的 Fe_3O_4 发生反应，改变炉渣黏度与反应活性，间接影响其他杂质的迁移与分离，炉渣组成决定杂质的溶解能力与固定效果。

4 多枪顶吹工艺参数对动力学及杂质行为的调控

4.1 喷枪布局对吹炼动力学及杂质行为的影响

作为核心参数，直接调控熔池搅拌效果，进而影响吹炼动力学与杂质行为。喷枪排布方式、数量及间距的差异，会改变射流在熔池内的分布状态，影响相界面面积与传质阻力。单排紧密排布的喷枪可形成更强的协同搅拌效果，间距宜控制为喷枪直径的3-5倍，该排布方式可最大化射流叠加效应，缩小熔池搅拌死区，加速氧元素扩散，提升氧化反应速率，同时促进杂质与炉渣充分接触，推动杂质向渣相迁移^[4]。喷枪间距过大易导致熔池局部搅拌不均，动力学反应速率出现差异，杂质在熔池内分布不均，部分杂质无法充分反应而残留于粗铜中；合理增加喷枪数量可强化搅拌强度，优化传质效果，同时减少杂质返铜现象，提升杂质脱除效果。

4.2 吹炼温度、氧分压的调控作用

是调控吹炼动力学及杂质行为的关键热力学参数，二者协同作用决定反应氛围与反应速率。吹炼温度调控需贴合动力学反应需求，适宜温度可降低反应活化能，加速 FeS 氧化造渣与 Cu_2S 氧化脱硫反应，同时降低炉渣黏度，促进相界面传质，推动杂质快速迁移。温度过低会延缓动力学反应进程，杂质氧化不充分，残留量增加；温度过高则会加剧杂质挥发，增加烟尘处理难度，还可能导致炉衬损耗加快。炉内氧分压主要通过调控富氧空气浓度和喷枪射流速度实现，通过调控炉内氧化氛围，影响杂质氧化程度与动力学反应速率，适宜氧分压可强化氧化反应驱动力，促进杂质硫化物转化为氧化物，推动其向渣相或烟尘迁移，氧分压过高易生成过量 Fe_3O_4 ，阻碍传

质过程，氧分压过低则杂质氧化不彻底，影响粗铜纯度。

4.3 铜液品位对反应动力学及杂质迁移的影响

作为原料核心指标，直接影响吹炼动力学反应进程与杂质迁移效果，其铜、铁、硫含量比例决定反应速率与杂质脱除难度。铜液品位较高时，铜硫化物含量占比提升， FeS 含量相对降低，前期氧化造渣反应速率放缓，动力学反应重心提前转向脱硫过程，杂质迁移周期缩短，镍、钴等杂质更易留存于粗铜中。铜液品位较低时， FeS 含量较高，前期氧化造渣反应速率加快，大量 FeO 与熔剂结合形成炉渣，可携带更多铁、铅等杂质分离，但若 FeS 含量过高，会导致氧化反应放热过多，难以控制炉内温度，间接影响杂质氧化与迁移。铜液中杂质初始含量也会影响动力学反应，杂质含量过高会增加反应负荷，延缓反应速率，同时加剧杂质之间的相互作用，阻碍部分杂质脱除。

结束语

多枪顶吹连续吹炼工艺下，铜液吹炼动力学与杂质行为研究成效初显。明确工艺核心原理与参数作用，构建反应体系，揭示动力学机制，掌握杂质迁移规律及相互作用机制，为工艺优化指明方向。合理调控喷枪布局、吹炼温度、氧分压及铜液品位等参数，可提升反应效率，优化杂质脱除效果，提高粗铜质量。后续可结合数值模拟与工业试验验证理论模型，开展人工智能与工艺参数结合研究，实现工艺智能调控，同时深入研究稀有金属富集规律，提升资源利用率。

参考文献

- [1]于海波,罗劲松,邓戈,等.多枪顶吹连续吹炼过程中喷枪排布方式的数值模拟[J].有色金属(冶炼部分),2024(8):1-10.
- [2]袁精华.侧吹顶吹一体化连续炼铜炉的设计与实践探讨[J].有色金属(冶炼部分),2021(7):12-15.
- [3]刘京超.多枪顶吹连续吹炼炉高浓度富氧炼铜生产工艺[J].山西冶金,2022,45(9):107-108,129.
- [4]崔大韡.铜液多枪顶吹连续吹炼炉设计与展望[J].有色设备,2021,35(3):89-91.