

影响阳极铜质量的因素研究

李 虎 李泽双 曾家训

楚雄滇中有色金属有限责任公司 云南 楚雄 675000

摘 要: 通过选取一段时间内的阳极铜生产情况, 分析这段时间内冰铜成分对阳极铜质量的影响, 目的在于找出影响阳极铜质量的因素, 同时探索提高阳极铜质量的方法。研究表明: 影响阳极铜质量的最关键因素是冰铜的成分, 其中 Fe、S 的影响最大, 其次是转炉造渣期和粗铜氧化期的操作。

关键词: 阳极铜质量; 冰铜成分; 粗铜质量

Study on the factors affecting the quality of anode copper

(Chu xiong yun nan nonferrous metals co. LTD, Yun nan Chu xiong 67500)

Abstract: This paper analyzes the influence of Matte composition on the quality of anode copper by selecting the production situation of anode copper in a period of time, in order to find out the factors affecting the quality of anode copper and explore the methods to improve the quality of anode copper. The results show that the most important factor affecting the quality of anode copper is the composition of Matte, and the effect of Fe and s is the most important.

Key words: anode Copper Quality; Matte Composition; Coarse Copper Quality;

1 前言

滇中公司固定式反射炉几经周折于2016年4月正式投产, 设计产能为阳极铜 10万t/a。由于公司原料系统供应不稳定, 造成冰铜各成分波动较大, 导致转炉粗铜品位不合格。又由于阳极炉脱杂 (Pb、As、Ni、Zn、Sb) 能力有限直接导致阳极铜质量不合格, 究其主要原因为粗铜质量不合格。选取2021年1月份~4月份的138组生产数据作为研究对象, 寻找电炉冰铜成分对粗铜主品位的关系, 阐述不合格粗铜产生的原因及分析, 通过强化转炉脱杂能力以及阳极炉的补救措施进一步提高阳极铜主品位。

2 冰铜成分对阳极铜质量的影响

2.1 冰铜的形成及相关关系

冰铜是在熔炼过程中产生的重金属硫化物为主的共熔体, 是熔炼过程的主要产物之一, 是以Cu₂S-FeS系为主并溶解少量其它金属硫化物 (如Ni₃S₂、Co₃S₂、PbS、ZnS等) 贵金属 (Au、Ag)、铂族金属、Se、Te、As、Sb、Bi等元素及微量脉石成分的多元系混合物。

2.2 冰铜含Cu、S含量对阳极铜质量的影响

冰铜中Cu、S含量对粗铜品位影响见表1。

表1 冰铜含Cu、S含量对粗铜品位影响

序号	冰铜含Cu (%)	冰铜含S (%)	冰铜含Fe (%)	Cu+S (%)	Cu+Fe (%)	粗铜品位 (%)
1	52.115	21.170	17.500	73.285	69.615	98.77
2	53.775	20.479	14.359	74.254	68.134	98.76

续表:

序号	冰铜含Cu (%)	冰铜含S (%)	冰铜含Fe (%)	Cu+S (%)	Cu+Fe (%)	粗铜品位 (%)
3	54.292	20.930	17.179	75.222	71.471	98.76
4	55.347	20.453	13.813	75.800	69.160	98.72
5	56.609	20.378	15.761	76.987	72.370	98.51
6	57.257	20.216	13.849	77.473	71.106	98.73
7	58.910	19.667	12.136	78.577	71.046	98.53
8	59.709	19.557	13.676	79.266	74.040	98.69
9	60.700	18.948	8.797	79.648	69.497	98.60
10	61.482	19.431	11.192	80.913	72.674	98.65
11	62.611	18.947	8.795	81.558	71.406	98.68

通过统计不同冰铜品位的生产数据, 总体的规律是当冰铜含S小于20%以下时, 粗铜质量有逐渐降低的趋势, 但影响幅度不大, 因此我们可以认为冰铜含S越高, 粗铜品位越高, 阳极铜质量越好。

2.3 冰铜含Cu、Fe含量对阳极铜质量的影响

冰铜中Cu、Fe含量对粗铜品位影响见表1。

冰铜中Cu+Fe随着含Cu品位的升高基本稳定在一定的范围内, 在S元素及其他杂质稳定的前提下, 冰铜含铜越高, 含铁则越低, 转炉在二周期造渣除铁时间越短, 放热越少, 杂质挥发也越少, 粗铜品位低导致阳极铜质量差。

2.4 冰铜中主要杂质Pb、Zn含量对阳极铜质量的影响

冰铜中Pb、Zn含量对粗铜品位影响见表2。

表2 冰铜含Pb、Zn含量对粗铜品位影响

序号	冰铜含Cu (%)	冰铜含Pb (%)	冰铜含Zn (%)	Pb+Zn (%)	粗铜品位 (%)
1	54.205	1.510	2.755	4.265	98.85
2	56.759	2.131	2.517	4.648	98.68
3	58.804	2.056	3.281	5.337	98.71
4	56.125	3.836	5.141	8.977	98.66
5	58.588	4.078	5.016	9.094	98.51
6	62.043	2.573	3.729	6.302	98.53
7	57.695	2.520	3.517	6.037	98.64
8	58.692	2.354	3.294	5.648	98.71
9	58.088	2.358	3.844	6.202	98.61

从统计数据分析,冰铜总趋势是含Pb、Zn量越高,残留在粗铜的Pb、Zn越多,粗铜质量越差,阳极铜质量随之也差。

冰铜中Pb大部分以PbS的形式存在,由于PbS的沸点较低(1280℃),在吹炼温度下,有相当数量的PbS直接从熔体中挥发,然后被氧化为PbO而进入烟尘中。在冰铜吹炼的造渣期,熔体中PbS的25%~30%被氧化造渣,40%~50%直接挥发进入烟气,25%~30%进入白冰铜中。PbS的氧化反应在FeS之后、Cu₂S之前进行,即在造渣末期,大量FeS被氧化造渣之后,PbS才被氧化,并与SiO₂造渣。



进入造铜期后,在造铜末期残余的PbS与PbO交互反应: $PbS+2PbO = 3Pb+SO_2$ 。生成的Pb易挥发,大部分进入烟尘中。少部分留在熔体中,与As、Bi、Sb生成化合物(Pb、Bi)₂(Pb、Sb)₂O₃并熔于铜液中。

2.5 冰铜各成分的波动情况对阳极铜质量的关系

冰铜成分的稳定对转炉操作有很大的影响。对于主要靠经验判断的操作者来说,冰铜成分的稳定有利于各个阶段温度、渣型等的判断把握,转炉炉长会习惯性的与上一次的操作作对比,因此冰铜越稳定,越有利于操作,总体的粗铜质量越好。冰铜不稳定,经验往往会操作有一定干扰,从而影响粗铜质量的稳定性,最终导致阳极铜质量差。

3 粗铜成分对阳极铜质量的影响

表3 粗铜含Pb、Zn含量对阳极铜质量影响

序号	粗铜含Cu (%)	粗铜含Pb (%)	粗铜含Zn (%)	阳极铜含Cu (%)	粗铜含Pb (%)	粗铜含Zn (%)
1	98.49	0.347	0.004	98.869	0.12	0.002
2	98.32	0.442	0.004	98.921	0.216	0.015
3	98.52	0.26	0.005	99.008	0.12	0.001
4	98.68	0.219	0.004	98.922	0.163	0.004
5	98.58	0.271	0.004	98.973	0.097	0.003
6	98.64	0.248	0.004	99.164	0.084	0.002
7	98.50	0.231	0.004	99.038	0.14	0.004
8	98.47	0.36	0.004	99.019	0.092	0.001
9	98.66	0.205	0.004	98.959	0.168	0.007

粗铜的火法精炼是根据杂质元素对氧的亲合力大于铜对氧的亲合力的原理使其氧化造渣除去的,按其在火法精炼过程中除去的难易程度可分为易除去的杂质(如锌、铁、钴、铅、锡和硫等),难除去的杂质(如镍、砷、锑)以及不能或极难除去的杂质(如金、银、硒、铋、铟等)三类。我厂阳极铜杂质含量高主要表现在Pb、Zn含量高,是易除去的杂质,粗铜经过固定式反射炉氧化-还原-浇铸过程得到阳极铜产品。如表3为我厂粗铜成分对阳极铜质量的影响关系。

4 提高阳极铜质量的途径

4.1 入炉物料以及电炉冰铜质量管理

加强配料管理,在熔炼工序、精炼工序控制好含铜物料的配比,注意对杂质高、低的物料进行搭配处理,使入炉物料杂质含量在标准范围内。如高砷冰铜入转炉吹炼会造成粗铜含砷高,改为将高砷冰铜破碎合适的粒度进入熔炼就会脱离大多数的砷,使冰铜含砷符合冰铜质量要求;如铜精矿含铋高时则减少相应批次的精矿处理量以平衡精炼阳极铜中杂质铋的含量。因外购粗铜镍杂质含量高,通过调配转炉吹炼外购粗铜加入量来调整粗铜中镍含量;如稳定和控制在电炉冰铜品位,保证足够的铁、硫元素含量来提高转炉脱杂能力等。总之,各工序的入炉物料应在标准控制范围内,降低不合格铜产品的产生。

4.2 转炉粗铜质量控制管理

转炉炉长根据电炉冰铜品位、杂质含量高低,以及粗铜控制标准要求,利用好转炉吹炼一周期脱杂能力强的特点,适当加入冷料和高杂质外购粗铜,同时在一、二周期根据上一炉次粗铜品质差异加入足够的石英造渣,提高杂质脱出率,提高粗铜品质。另外在出铜后进行严格的压渣和渣渣操作,防止高杂质渣进入固定式反射炉被还原到铜水中,降低阳极铜质量品质。粗铜火法精炼的除杂过程,实际上就是氧化造渣过程,又因阳极炉氧化送风的限制,若使这一过程在转炉中完成,并适当过吹,效果还会更好。此外添加碱性熔剂也有利于As、Sb造渣,我们在转炉二周期快结束(接近大泡铜)时加些碱性熔剂(苏打或石灰)以提高脱除率。综上所述,转炉适当过吹添加碱性熔剂替代阳极炉氧化造渣是提高阳极铜化学质量的有效途径。

4.3 冷料、粗铜的加入

冷料的加入根据电炉冰铜成分适量多次加入,稳定熔体环境,来提高杂质的挥发和造渣过程。过热进入造铜期,有利于除去杂质。造铜后期热量通常不够,Pb、Zn、As、Sb等在筛炉期未除尽,特别是PbS、As、Sb,残留在熔体中较多,通过在造铜期前一个小时内将高杂外购粗铜加入进行快速脱杂。

4.4 阳极铜品质控制管理

我司粗铜火法精炼是在固定式反射炉中进行的,其作业程序分别为保温、氧化、扒渣、还原和浇铸等过程。

4.5 保温及温度控制

固定式反射炉是以天然气为提温燃料,因而烧天然气保温在保温期间可进行其他作业如:烧铜口、换风管等工作。液态粗铜用桥式起重机通过包子从特设的溜槽倒入固定式反射炉内,如果发现粗铜颜色发红,温度低的情况,及时提高固定式反射炉热量供应,提高氧化造渣过程杂质的脱出率,例如粗铜含Pb、Zn等易于脱除的杂质,采用加大天然气使用量快速提温来缩短氧化时间。

4.6 氧化扒渣管控

氧化阶段的主要目的是:一、控制炉况,提高炉温,提高铜水温度;二、氧化、扒渣、除杂质。粗铜杂质含量高时,需加熔剂除杂质。砷、锑、镍高时,加碱性熔剂(苏打和石灰);铅、锡高时,加酸性熔剂;两者都高时,先加碱性熔剂,后加酸性熔剂。熔剂加入时间的早晚,各冶炼厂不一。有的认为,铜液含氧0.5%~0.6%时,杂质已充分氧化,开始加入熔剂有利于杂质脱除,不利方面是易造成铜液过度氧化,增加Cu₂O进渣数量。扒渣是将造渣后的杂质通过扒渣过程将其除去,铜面控制是扒渣操作的关键。铜液面过低,给以后扒渣作业造成困难;铜液面过高,易出现侧门、渣口跑铜事故。为控制好渣含铜,应及时进行扒渣作业,避免干渣转变为稀渣,生产过多的氧化亚铜。扒渣不干净,在还原过程,部分杂质在还原过程中会进入铜液,造成铜液的二次污染,影响阳极铜的品质。

结束语

为提高阳极铜质量,应从入炉原料、电炉冰铜品质和转炉粗铜品质三个方面进行改善。

入炉原料根据高杂矿进行配比,主要是杂质Pb、Zn、As含量总和的控制。提高冰铜质量,主要是冰铜中Cu、Fe、S、Pb、Zn各比例需合理,保证冰铜吹炼自热充足,Fe₃O₄含量少,粗铜品质高。当无法提高冰铜质量时,努力维持冰铜各成分的相对合理及稳定,有利于炉长把握好炉况。转炉炉长加强操作意识,查阅冰铜品质。加强在各个阶段操作把握,特别是造渣、石英、冷料、外购粗铜的加入控制。粗铜氧化造渣的温度、脱杂剂的加入、扒渣制度等都必须严格执行,最终提高阳极铜质量。

参考文献:

- [1]朱祖泽,贺家齐.现代铜冶金学[M].北京:科学出版社,2003.
- [2]彭荣秋.铜冶金[M].长沙:中南大学出版社,2004.
- [3]翟秀静.重金属冶金学[M].北京:冶金工业出版社,2013.
- [4]柳智,杨文栋.浅谈提高铜阳极板质量的生产实践[J].云南冶金,2013,42(2):85-88.

作者简介:李虎,1987.09.01,云南楚雄,冶金工程师,本科,铜火法冶炼,楚雄滇中有色金属有限责任公司。