

炼铜炉渣的显微分析与渣含铜^①

孙铭良 黄克雄 李新海
(中南工业大学冶金研究所, 长沙 410083)

张祥远 马丹文
(白银有色金属公司冶炼厂, 白银 730900)

摘要 采用光学显微镜和扫描电镜, 研究了空气熔炼和富氧熔炼条件下炼铜炉渣试样的显微结构。在低倍条件下测定了渣中含铜物相的粒度分布及其与周围物相种类的关系, 用元素面扫描的方法逐一鉴定了渣中各物相的形态与组成; 用微区分析的方法确定了不同粒径含铜物相化学成分的差异, 发现含铜物相的粒径越大, 其含铜越高。分析中注意到不同氧化程度的渣中磁铁矿相结晶形态和数量的不同, 氧化越甚, 磁铁矿晶体发育越完全, 渣含铜就越高。

关键词 铜熔炼 炉渣 显微结构 渣含铜

中图法分类号 TF811

造钽熔炼中炉渣含铜的主要原因是冰铜在渣中的机械夹杂。富氧的应用强化了熔炼过程, 但熔炼过程中氧位的提高所引起的渣中铁硅比升高、磁性氧化铁含量增加以及共存冰铜品位提高, 使得炉渣性质恶化、渣钽分离条件变差、渣中铜的机械夹杂增多, 因而使渣含铜明显升高, 往往难以达到低于0.5%的弃渣要求^[1-3]。为进一步了解富氧自热熔炼条件下铜在渣中损失的情况, 我们在白银冶炼厂的熔炼炉上现场取样, 对贫化前后的渣样进行了显微分析, 以查明炉渣的物相组成, 并了解含铜物相在渣中的形态及其分布规律, 以进一步从炉渣的结构上分析渣中铜损失的原因。

1 取样及试样成分

1.1 取样条件

从现场所取的多个渣样中选取3个有代表性的渣样, 分别为富氧熔炼条件下的贫化后渣S1(YP)、贫化前渣S2(YC)以及空气熔炼条件下的贫化前渣S3(KK)。

1.2 试样成分分析

渣含铜及渣中其余元素的分析均采用常规方法, 唯Fe₃O₄含量采用CX-3B型磁性材料测定仪直接测定, 所得数据比总铁-亚铁化学分析差减法低5%(基底值)。表1为试样分析结果。

表1 渣样化学分析结果(%)

Table 1 Chemical composition of slag samples (%)

No.	Cu	ΣFe	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	ZnO	S
S1	0.74	37.84	6.30	30.99	5.65	2.85	2.12	2.56	0.59
S2	7.61	39.14	10.6	25.07	3.57	2.25	1.39	2.00	2.93
S3	0.54	38.76	3.20	33.78	4.50	2.10	1.61	1.50	0.60

现场的物料分析结果表明, 空气熔炼时的底冰铜品位较低(35.81% Cu), 因此渣含铜也应该较低, 但由表1数据看出, 渣样S3的渣含铜大于0.5%, 属偏高, 是典型的沉降不充分的空气熔炼炉渣。样S1和样S2是富氧熔炼条件下的渣样, 对应的底冰铜品位为51.75% Cu, 直接由澄清池取的渣样S2含铜高达7.61%, 是一种严重夹带冰铜的高含铜炉渣, 该渣样中Fe₃O₄含量高达10.6%, SiO₂/Fe比值仅为0.63。可以认为, 这是由于放渣前有返

① 国家“八五”重点科技开发资助项目(国经贸科(1992)310号)
孙铭良, 男, 55岁, 教授

收稿日期: 1996-10-14; 修回日期: 1997-01-15

转炉渣操作,相当一部分转炉渣未经澄清即已随渣放出所造成的。由贫化炉放出的渣样 S1 的成分比较正常,渣中 Fe_3O_4 含量及 SiO_2/Fe 比值均在合理范围之内,由于产出的冰铜品位高,因此渣含铜偏高(0.74%)是可能的。上述关于渣样成分的讨论是显微结构分析的基础,将在实验观察中予以充分注意。

2 实验

实验所用仪器为国产 XPA-1 型矿相显微镜及日立公司制造的 X-650 型扫描电子显微镜。

渣样先以矿相显微镜作初步形貌观察和相鉴定,然后对夹杂冰铜的粒度和粒级分布进行测定。在上述观察的基础上,选取其中有代表性的区域进一步作扫描电镜分析,其内容为:①形貌观察并摄取二次电子形貌图;②对上述已摄取形貌图的同一视域,作有关元素的面扫描分析,将所得照片与形貌图对照,进一步以元素组成确证相鉴定结果;③对所选视域中粒度不同的夹杂冰铜,选点作微区分析,判定同一物相中不同点处的成分差异。

3 实验结果

3.1 相组成

各渣样的相组成大致相同,只是各相的数量和形态互有不同。所取渣样中的主要相有硫化物(冰铜)相、磁铁矿(Fe_3O_4)相、以橄榄石($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$)为主的硅酸盐相以及玻璃体等四种不同的相。磁铁矿一般为初晶,往往以多边形的自形晶或树枝状晶形存在;橄榄石一般都发育成条柱状晶形;硫化物相在最后凝固,大颗粒者成圆珠嵌布于其他相间,小颗粒者则集中分布于玻璃体内。实验中主要观察结果为:

(1) 冰铜相:光片上肉眼明显可见嵌布于渣相中的冰铜珠,粗大颗粒直径为 1.8mm,较小粗颗粒直径为 1.0mm(见图 1)。冰铜相在镜

下呈亮白色,上述粗大颗粒冰铜还可见其矿物组成的不均匀性,有条状黄铜矿(CuFeS_2)存在,其余为一般冰铜。



图 1 样号 S2 的形貌图($\times 25$)

Fig. 1 Morphology of sample S2($\times 25$)

a—Matte; b—Slag

高倍镜下观察还可发现有大量 1mm 以下的细小冰铜夹杂分布于硅酸盐相中,我们将其分为大、中、小、微四等,其中大颗粒(1mm~300 μm)占 1%,中颗粒(300~40 μm)占 3%,小颗粒一般为圆点状、直径为 40~10 μm ,10 μm 以下者称微粒,后两者合计占 96%(以上百分数均以颗粒数计)。

(2) 磁铁矿相:样号 S2 中大量的 Fe_3O_4 呈多边形颗粒状自形晶(立方晶系晶粒的截面)分布于渣中,其中大颗粒尺寸约 67 $\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$,小颗粒约 34 $\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ 。渣样 S3 中 Fe_3O_4 含量较低,磁铁矿晶体发育不完全,一般呈针状或树枝状晶体,自形晶为细颗粒多边形(10~5 μm),数量远较渣样 S2 中少。

(3) 冰铜相与气泡及磁铁矿相的关系:1mm 粒级的冰铜一般随机存在,有时附着于气泡表面(参见图 1,冰铜颗粒上部暗黑部分为气泡)。300~40 μm 粒级的冰铜则与磁铁矿有较密切的依存关系,往往交混集中于渣层的下部,即炉渣与底冰铜之间的高磁性氧化铁的“隔膜层”^[4]。10 μm 粒级及微粒级的冰铜绝大

部分分布于玻璃体中。

3.2 扫描电子显微镜形貌观察与元素面扫描分析结果

3.2.1 富氧熔炼澄清池出渣溜槽渣样(样号 S2)

(1) 形貌观察: 该试样典型视域的二次 X 射线形貌图如图 2 所示。照片中可看到 4 种灰度不同的相, 其中: a 为冰铜相呈边缘较平滑的圆形或椭圆形颗粒, 大颗粒者亦可呈不规则形, 亮白色; b 为磁铁矿相呈多边形颗粒状晶体, 浅灰白色; c 为铁橄榄石相呈连续条柱状晶体, 深灰色; d 为玻璃体相呈黑色背景状, 其他各相均分布其上, 玻璃体相中嵌布有大量粒度为 $10\ \mu\text{m}$ 左右的冰铜颗粒及更多的 $1\ \mu\text{m}$ 左右的冰铜微粒。

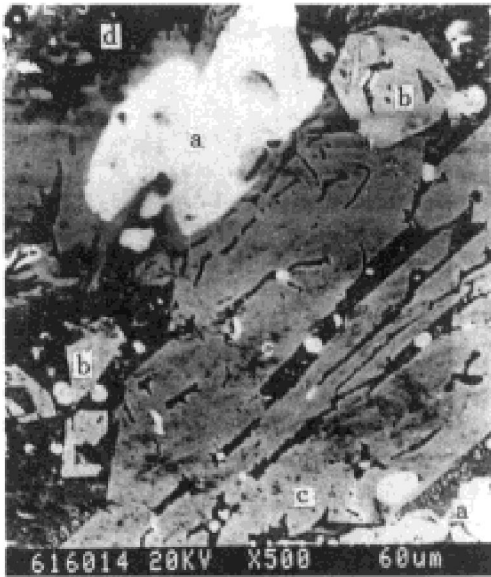


图 2 样号 S2 的形貌图($\times 500$)

Fig. 2 Morphology of sample S2($\times 500$)

a—Matte; b—Magnetite; c—Fayalite; d—Glass

(2) 元素面扫描: 对上述形貌观察(图 2) 的同一视域, 作元素 Cu、Fe、S、Si、Ca、Al、Zn 的面扫描, 得图 3(a)~(d)。将图 3 中各元素富集区与图 2 中的形貌相对照, 可清楚地显示出形貌图的各相中各元素的相对含量, 推算并证实各相的物质组成。例如, 冰铜为 Cu-Fe-S 三元系, 因此, Cu、Fe、S 三元素的共同富集区必定是冰铜相所在之处。

冰铜相: 图 3(a) Cu 扫描图中的白点处对应于图 2 形貌图中的白色高亮部位, 即可确定为冰铜相, 高品位冰铜因含铜高而更明显。图 3(c) 硫扫描图更可将硫化物(冰铜)相都显示出来, 白点密集处含硫高, 表明冰铜品位较低, 反之, 则表明冰铜品位较高。图 3(b) Fe 扫描图也反映了冰铜品位的高低。

磁铁矿相: 可由图 3(b) Fe 扫描图和图 3(d) Si 扫描图共同反映。由于磁铁矿中除氧元素外仅含元素 Fe, 因此 Si 扫描图中的空缺部位必为磁铁矿或冰铜, 剔除已判明的冰铜相后, 即可找到磁铁矿的位置, 这一部位正好是 Fe 扫描图中的高密度区, 且与形貌图中的浅灰白色多边形颗粒相对应。

铁橄榄石相: 图 3(d) Si 扫描图的白点区显示出炉渣的铁橄榄石相和玻璃体相, 结合图 3(b) Fe 扫描图, 即可将二者区分, 玻璃体中低 Fe, 而铁橄榄石相为高 Fe, 其存在部位与形貌图中的条柱状晶体相对应。

玻璃体相: Si 扫描图中白亮部位剔除铁橄榄石后即玻璃体相。此外, 元素 Ca 仅存在于玻璃体相中, 扫描图(图略)的亮点处也提示了玻璃体相区, 其存在部位正好与形貌图中的黑色背景(非晶相)相对应。

为提供试样中是否有难熔的含 Al 或含 Zn 化合物存在的信息, 还进行了 Al 扫描和 Zn 扫描。结果表明, Al 广泛散布于渣中且偏重于玻璃体相, 三价的 Al 也可进入磁铁矿中; Zn 则可同时进入冰铜和炉渣。由于试样中 Al 和 Zn 的含量很少, 加之无明显集中分布区, 因此元素面扫描图象提供的信息不甚突出(照片略)。

3.2.2 富氧熔炼贫化炉渣口渣样(样号 S1)

由形貌图和对应的元素 S 扫描图(图 4(a) 和(b))可以看出, 该视域中有两颗较大(约 $20\ \mu\text{m}$) 和数颗较小($10\ \mu\text{m}$) 的小颗粒冰铜, 更有无数微粒冰铜($1\ \mu\text{m}$ 以下)存在。微粒冰铜大多集中分布于玻璃体渣中, 靠近磁铁矿或铁橄榄石晶体的表面。

由于试样中 Fe_3O_4 的含量较低, 磁铁矿的晶体发育不如渣样 S2 完全, 一般呈十字形树

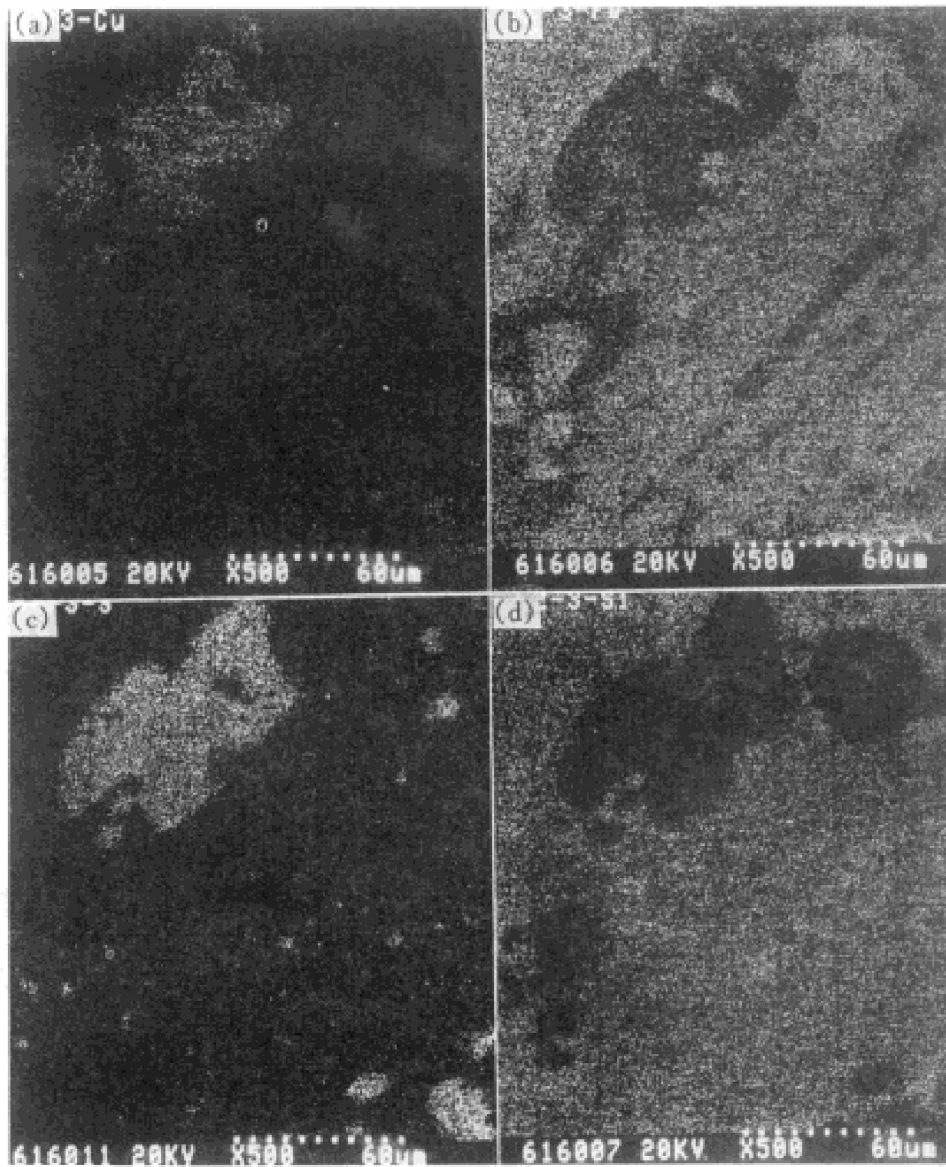


图 3 样号 S2 的元素面扫描图(× 500)

Fig. 3 Elemental face scanning results of sample S2

(a) —Cu; (b) —Fe; (c) —S; (d) —Si

枝状或针状晶体存在于渣中,且多与铁橄榄石晶体交叉嵌布。

铁橄榄石沿试样冷却方向呈条状分布,在条状晶体之间主要为玻璃体相,其间嵌有冰铜和磁铁矿晶体。在铁橄榄石晶体内部亦包嵌有玻璃体。

3.2.3 空气熔炼澄清池渣口渣样(样号 S3)

由形貌图(图 5(a))中可看到,由于本试样中的 Fe_3O_4 含量最低,磁铁矿主要以细小的十字形树枝状或针状晶体均匀地分布在炉渣的玻璃体相中,除此之外在玻璃体炉渣中存在较多

10 μm 左右和无数 1 μm 以下的冰铜微粒。形貌图和对应的元素 S 扫描图(图 5(b))显示了这种情况。

3.3 X 射线能谱微区分析结果

鉴于从元素 S 和 Cu、Fe 的面扫描图中发现不同粒径的冰铜颗粒的化学成分并不一致,我们对试样 S1 中不同粒径的冰铜进行了微区分析,定量测定有关元素的相对含量。

微区分析的试样为渣样 S1,在形貌图(图 6)中选取不同粒径的冰铜、不同部位的微区点作 X 射线能谱微区分析,结果列于表 2。

表2中点A₁、A₂为试样中一颗约20μm的冰铜(A)上的两个微区，B₁、B₂为另一颗冰铜(B)上的两个微区。由分析结果来看，同一颗冰铜的不同部位的成分不尽相同，同一粒度的两颗冰铜各自的平均成分也不同。颗粒A的两分析点A₁、A₂的含铜量为68.52%和55.89%，二者的平均值为62.20%；颗粒B的

两分析点B₁和B₂的含铜量为44.47%和33.36%，二者的平均值为37.90%。至于粒度不同的颗粒，其含铜量之差异则更明显，微粒冰铜之含铜量远低于大中颗粒的。表中点C为橄榄石晶体空隙中的玻璃体内嵌着的约1μm的微粒冰铜，含铜量仅为7.64%，点D和E均为玻璃体渣中1μm的微粒冰铜，其含铜量分别

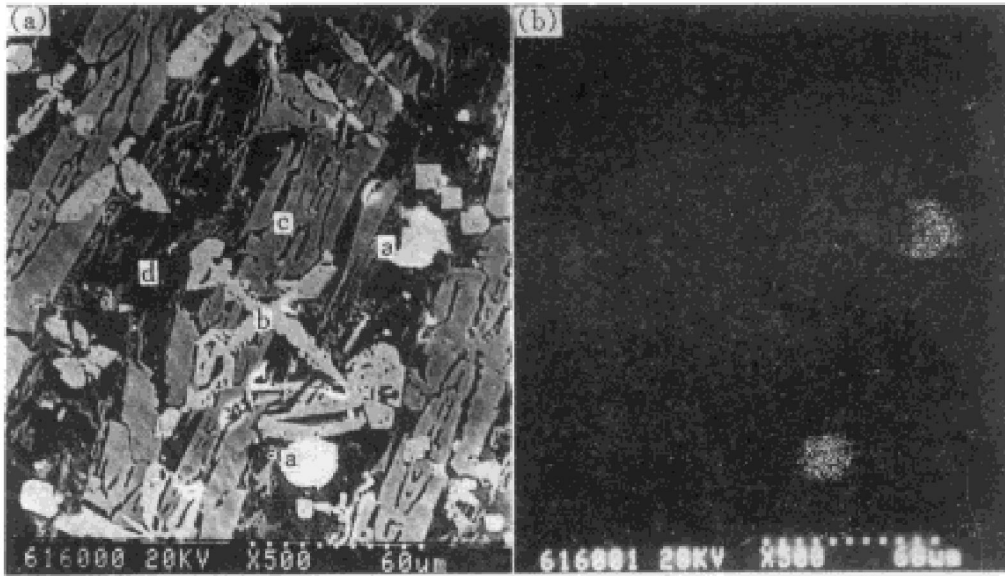


图4 样号S1的形貌图(a)和元素S扫描图(b) (×500)

Fig. 4 Morphology (a) and scanning result of sulphur (b) in sample S1 (×500)

a—Matte; b—Magnetite; c—Fayalite; d—Glass

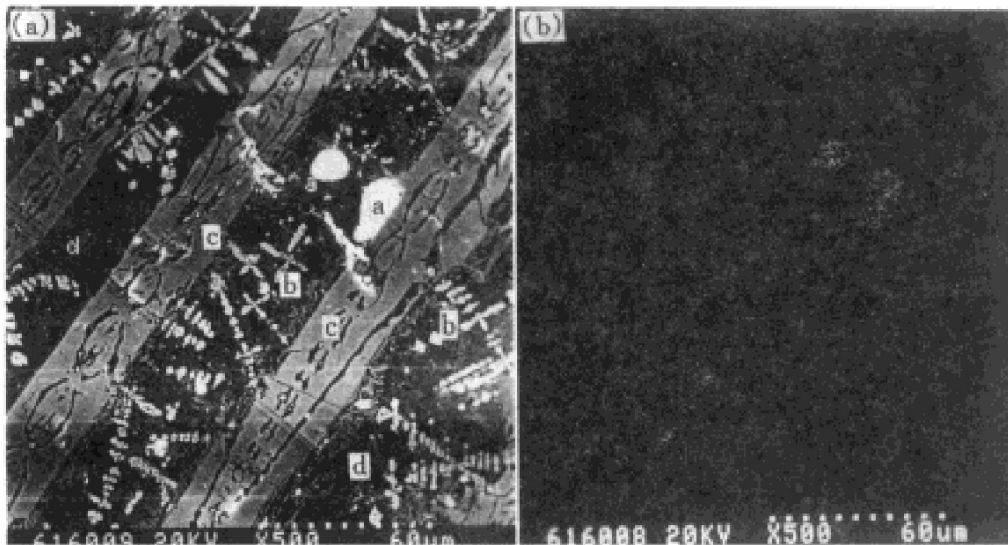


图5 样号S3的形貌图(a)和元素S扫描图(b) (×500)

Fig. 5 Morphology (a) and scanning result of sulphur (b) in sample S3 (×500)

a—Matte; b—Magnetite; c—Fayalite; d—Glass

表2 冰铜组成 X 射线能谱微区分析结果

Table 2 Micro area analysis results of matte composition

Analysis spot	Characteristic of matte	Content of element analyzed/ %						
		Cu	Fe	S	Si	Al	Zn	Total
A ₁	medium grain(A)	68.52	13.55	17.96	-	-	-	100
A ₂	medium grain(A)	55.89	22.70	21.41	-	-	-	100
B ₁	medium grain(B)	42.47	21.33	34.93	1.27	-	-	100
B ₂	medium grain(B)	33.34	37.92	28.75	-	-	-	100
C	micro grain in glass(C)	7.64	65.10	18.10	0.61	0.30	8.25	100
D	micro grain in glass(D)	18.28	48.76	27.67	0.57	-	4.72	100
E	micro grain in glass(E)	16.53	50.08	25.62	-	-	7.63	100

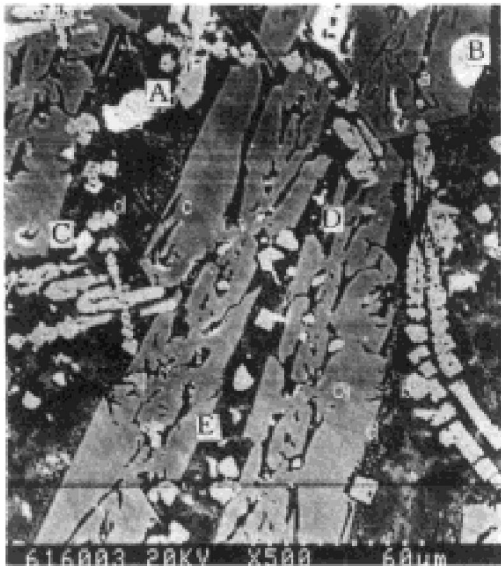


图6 样号 S1 视域 2 的形貌图(×500)

Fig. 6 Morphology of sample S1 in area 2

A, B, C, D, E—Analysis spots
of micro area analysis scanning

为18.28%和16.56%。由此可见,渣中的大中颗粒冰铜,其组成接近底冰铜,应尽力回收。但微粒冰铜之含铜量较低而含铁量甚高,这可能是因为在渣中溶解的 Cu_2S 、 FeS 和 ZnS 等硫化物在冷却时分别析出所致,看来这部分冰铜单纯依靠沉降是不可能从液态炉渣中回收的,唯有采取优化渣型等其它措施降低其溶解度,才有可能回收。

试样 S1 的结果表明,熔炼炉渣经 30m^2 贫化炉进一步澄清后,仍有粒度为 $20\ \mu\text{m}$ 、含铜在40%~60%的冰铜颗粒未被沉降分离,这部分夹杂冰铜是贫化炉放出渣含铜高的主要来源。研究表明^[5,6],可以通过向炉渣熔体中加

入硫化剂(黄铁矿)、还原剂并鼓泡搅拌的方法,让磁性氧化铁还原、冰铜品位降低并促使冰铜颗粒碰撞聚集长大,加速沉降,使炉渣贫化,这些中小颗粒冰铜正是该方法捕集的主要对象。

4 结论

(1) 扫描电子显微镜的元素面扫描分析结果确证了渣样的形貌图显示的4种主要相组成:冰铜、磁铁矿、铁橄榄石和玻璃体相,各相的形态与其在渣中的含量密切相关。

(2) 镜下观察分析了冰铜夹杂的粒级组成,除肉眼可见的粗大颗粒外,炉渣中的冰铜颗粒有大、中、小、微各种粒度,不同粒度的冰铜,其周围的相不同。

(3) 磁铁矿因其含量多少,可形成大颗粒或树枝状、针状晶体,它与不同粒度的冰铜颗粒可明显地交混共存,因此渣中磁性氧化铁含量是影响渣含铜的重要因素。

(4) X射线能谱微区分析表明,夹杂冰铜的粒度越大,其含铜量越高;同一冰铜粒的不同部位的成分也不相同。降低渣含铜的关键是促进渣中大、中颗粒冰铜的沉降。

(5) 本试验及以前的一系列研究表明,还原硫化鼓泡贫化法是必要和可行的。

REFERENCES

- 1 Sun Mingliang(孙铭良), Li Jing(李晶), Huang

- Kexiong(黄克雄) *et al.* *Nonferrous Metals: Metallurgy* (有色金属: 冶炼), 1987, (2): 39– 43.
- 2 Вахлюков А. В. *Изв ВУЗ ЦМ*, 1982, (6): 20– 28.
- 3 Subramanian K N, Themelis N J. *Journal of Metals*, 1972, 24(4): 33.
- 4 Li Jing(李 晶), Sun Mingliang(孙铭良), Huang Kexiong(黄克雄) *et al.* *Nonferrous Metals: Metallurgy* (有色金属: 冶炼), 1990, (5): 20– 22.
- 5 Sun Mingliang(孙铭良) and Huang Kexiong(黄克雄). *Nonferrous Metals: Metallurgy* (有色金属: 冶炼), 1992, (4): 22– 26.
- 6 Sun Mingliang(孙铭良), Huang Kexiong(黄克雄) *et al.* *Nonferrous Metals: Metallurgy* (有色金属: 冶炼), 1996, (4): 13– 16.

MICROANALYSIS FOR SLAG OF COPPER MATTE SMELTING AND LOSS OF COPPER IN SLAG

Sun Mingliang, Huang Kexiong and Li Xinhai

*Institute of Metallurgical Physicochemistry and New Chemical Materials,
Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China*

Zhang Xiangyuan and Ma Danwen

Smelting Plant, Baiyin Nonferrous Metals Company, Baiyin 730900, P. R. China

ABSTRACT The microstructures of slag samples from the matte smelting with air and oxygen-enriched air were studied by using optical microscope and scanning electron microscope. The distribution of particle size of copper-bearing phase and the effect of surrounding phase species on the distribution were examined. By the method of element mapping the appearance and the composition of each species in the slag were determined. The differences of chemical composition among the copper-bearing phases with different particle sizes were also determined through micro-area analysis scanning. It was discovered that the larger particle size of the copper-bearing phase, the higher content of copper in it. The morphology and amount of magnetite crystals in slag under different degree of oxidization were highlighted in that the magnetite crystals grow more completely and the amount of copper in slag is larger with stronger oxidations.

Key words copper smelting slag microstructure loss of copper in slag

(编辑 袁赛前)