

铜精矿富氧侧吹熔炼过程中铅、锌、砷的走向分布及白烟尘无害化处理

王兴, 杨强

(长沙有色冶金设计研究院有限公司, 湖南长沙 410011)

[摘要] 本文梳理了铜精矿富氧侧吹熔池熔炼过程中铅、锌、砷等杂质元素可能发生的化学反应,研究了铅、锌、砷元素在熔炼渣、冰铜、烟气、烟尘中的分布和走向,确定铅、锌、砷元素的最终产物形态,并针对火法铜冶炼过程产生的白烟尘,综述了其综合利用现状,提出了白烟尘资源化综合利用发展趋势。

[关键词] 铜冶炼; 分布走向; 白烟尘; 无害化处理

[中图分类号] TF811 [文献标志码] A [文章编号] 2097-2423(2025)02-0087-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.02.013

0 引言

铜火法冶炼所用的原料铜精矿除了主要含铜、硫等元素,还含有铅、锌、砷等杂质元素,这些杂质元素在富氧侧吹熔炼过程中会造成锅炉、烟气管道等结块从而堵塞系统,产生侧吹熔炼炉负压降低、系统阻力变大等问题,严重影响火法冶炼系统的正常运作^[1]。因此,铅、锌、砷等有害元素需要定期从铜冶炼系统内开路出去。铅、锌、砷等有害元素主要以白烟尘的形式开路产出,而白烟尘属于危废^[2],需要进一步无害化处理并回收其中的有价金属元素。本文就铜精矿侧吹熔炼过程中铅、锌、砷元素可能发生的化学反应进行了梳理,分析某火法炼铜厂铅、锌、砷元素的分布走向,并综述了副产物白烟尘的资源化综合利用处理。

1 铜精矿原料

某铜冶炼企业所使用的铜精矿由自产铜精矿、国内采购铜精矿、国外外购铜精矿三部分组成,其中国外进口矿占65%、国内采购矿占17%、自产铜精矿占18%,三种铜精矿混合后的主要成分见表1。

表1 铜精矿主要成分 %

成分	自产铜精矿	国内采购铜精矿	国外外购铜精矿	混合铜精矿
Cu	18~20	19~20	24~26	23
S	22~24	26~28	30~32	28.5
Fe	26~27	28~30	27~29	27.5
SiO ₂	11~12	8~10	7~9	8.1
Pb	0.2~0.3	0.7~0.9	0.6~0.8	0.58
Zn	0.1~0.2	1.2~1.4	2.3~2.5	1.85
As	0.15~0.3	0.3~0.4	0.3~0.4	0.28

以上三种铜精矿混合后,产出的返炉烟灰和渣精矿主要成分分别见表2和表3。

2 熔炼工艺条件

该铜冶炼企业采用富氧侧吹熔炼+顶吹吹炼+阳极炉精炼工艺产出合格的阳极铜,该工艺具有冶炼过程连续、液态冰铜连续进入吹炼炉、流程短等特点。熔炼工艺控制条件主要如下:富氧浓度75%~85%、熔炼渣温度1300℃、冰铜温度1280℃、铁硅比2:1、冰铜品位75%、侧吹炉床能率90~110 t/d·m²。

[收稿日期] 2024-10-15

[作者简介] 王兴(1984—),男,硕士,高级工程师,主要从事铜、铅、锌等重有色金属冶炼设计与研究工作。

[引用格式] 王兴,杨强.铜精矿富氧侧吹熔炼过程中铅、锌、砷的走向分布及白烟尘无害化处理[J].绿色矿冶,2025,41(2):87-92.

WANG Xing, YANG Qiang. Distribution of lead, zinc, and arsenic in the oxygen enriched side blown smelting process of copper concentrate and harm less treatment of white smoke dust [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(1): 87-92.

表 2 返炉烟尘成分

成分	Cu	Fe	S	SiO ₂	Pb	Zn	As
熔炼锅炉尘	16.5	10	1.4	10.1	15.6	14.2	2.1
吹炼锅炉尘	22	6.3	1.1	1.4	11.9	6.1	1.2

表 3 渣精矿主要成分

成分	Cu	Fe	S	SiO ₂	Pb	Zn	As
含量	20	20	3.3	17.35	0.2	0.8	0.04

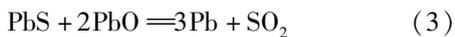
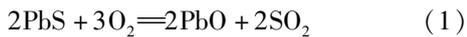
表 5 全厂铅分布

工序	物料名称	含铅量/%	分布/%	
投入	铜精矿	0.58	53.24	
	外购阳极板	0.15	1.77	
	外购阳极泥	18.46	3.02	
	外购烟尘 1	11.81	11.59	
	外购烟尘 2	20.00	4.55	
	外购烟尘 3	18.83	13.33	
	外购烟尘 4	33.00	6.74	
	外购酸泥	50.16	2.72	
	外购铅锌渣 1	16.80	0.20	
	外购铅锌渣 2	17.79	0.21	
	外购含铅辅料	19.71	0.15	
	外购次氧化锌	8.00	2.48	
	产出	针铁矿渣	6.30	1.39
		富铜渣	13.33	0.24
电铅		99.99	52.35	
铅冰铜		16.17	2.93	
氧化锡渣		57.13	1.47	
还原熔炼炉渣		3.13	3.79	
氯化铅锌渣		63.82	0.27	
渣选尾矿渣	0.67	36.57		
损失及误差		0.97		

3 熔炼过程铅、锌、砷的走向分布

3.1 铅的走向分布

铅在铜精矿中主要以方铅矿 PbS 的形态存在,在熔炼过程中主要发生氧化反应,产物包括熔炼渣、烟尘、冰铜等物料^[3]。熔炼渣经选矿后,分为尾渣和渣精矿。熔炼烟气经余热回收、电收尘后送制酸系统,高温烟气进入制酸系统后,含铅产物主要为铅泥等。因此,熔炼烟气处置后含铅产物主要为烟尘和铅泥。铅主要发生的反应见式(1)~(3)。



式(1)和式(2)为铅在熔炼过程的主要反应,生成的氧化铅少部分挥发进入烟气中,大部分在熔池内与石英发生反应,以硅酸铅形态进入熔炼渣中,还有少量氧化铅与 PbS 发生交互反应,生成单质铅而进入冰铜。铅在熔炼过程主要走向分布见表 4。

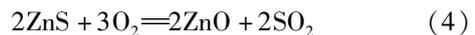
表 4 熔炼过程铅的分布 %

元素分配	熔炼渣	冰铜	熔炼返尘	开路烟尘
Pb	49	4	22	25

冰铜中含铅量很低,后续吹炼工序脱铅量很小,大部分铅在熔炼工序可实现脱除,全厂铅的分布见表 5。

3.2 锌的走向分布

锌在铜精矿中主要以闪锌矿 ZnS 的形态存在,在熔炼过程中主要发生氧化反应(式(4)),产物包括熔炼渣、烟尘、冰铜等物料。熔炼渣进入渣选系统后,分为尾渣和渣精矿。熔炼烟气经过余热回收、电收尘收尘后送制酸系统,主要产物为锅炉、电收尘系统收集的烟尘和除尘后的高温烟气。因此,熔炼烟气处置后含锌产物主要为烟尘。



由于氧化锌的熔点约为 1 975 ℃,熔炼温度约为 1 300 ℃,因此大部分氧化锌留在熔炼渣中,最终通过尾渣开路,一小部分氧化锌进入烟尘中。锌在熔炼过程主要走向分布见表 6。

表 6 熔炼过程锌的分布 %

元素分配	熔炼渣	冰铜	熔炼返尘	开路烟尘
Zn	80	5	10	5

冰铜中锌的含量很低,绝大部分锌在熔炼过程

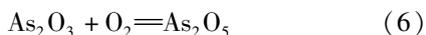
完成脱除,全厂锌的分布见表7。

表7 全厂锌分布

工序	物料名称	含锌/%	分布/%	
投入	铜精矿	1.85	81.96	
	外购烟尘1	10.76	5.04	
	外购烟尘2	8.96	0.97	
	外购烟尘3	7.02	2.37	
	外购烟尘4	11.98	1.17	
	外购酸泥	2.75	0.07	
	外购铅锌渣1	16.80	0.09	
	外购铅锌渣2	15.00	0.08	
	外购含铅辅料	25.00	0.09	
	外购次氧化锌	55.00	8.15	
	产出	针铁矿渣	8.00	0.84
		富铜渣	35.00	0.30
		七水硫酸锌	22.06	22.10
		炉渣	1.63	0.94
烟尘浸出渣		0.36	0.05	
氯化铅锌渣		1.57	0.00	
尾矿渣		2.89	75.29	
损失及误差			0.46	

3.3 砷的走向分布

砷在铜精矿中主要以 As_2S_3 的形态存在,一般含量小于0.5%,在熔炼过程主要发生氧化反应,生成 As_2O_3 和 SO_2 。砷在侧吹熔炼过程中的分布比较稀疏,主要分布于熔炼渣、烟气、烟尘、冰铜中。熔炼渣经渣选系统处理后,一部分砷以渣精矿的形式返回熔炼系统,另一部分砷以尾渣的形式从系统中开路出去。熔炼烟气经过余热回收、电收尘后,一部分砷以 As_2O_3 、 As_2S_3 被收集进入烟尘中,烟尘在系统内循环到一定程度,以白烟尘形式从火法系统内开路,而白烟尘需进一步无害化、资源化处理;烟气中的另一部分砷进入制酸系统,经过动力波洗涤,产出的含砷废酸送污酸处理工序。污酸处理一般采用硫化氢沉砷,产出的硫化砷滤饼是砷从铜冶炼系统开路的主要方式。冰铜中的砷最终进入阳极板中,阳极板在电解工序通过对电解液净化,产出高含砷量的黑铜粉,黑铜粉外售或返回熔炼系统。砷在熔炼过程主要发生的反应见式(5)~(7)。



大部分的砷通过反应(5)进入烟气中,在后续污酸处理工序进行处理。少部分砷通过反应(6)、(7)以砷酸铁的形态进入熔炼渣中,冰铜中的砷主要以硫化砷的形态存在。熔炼过程中砷的分布具体见表8。

表8 熔炼过程砷的分布 %

元素分配	熔炼渣	冰铜	熔炼返尘	开路烟尘	烟气
As	12	15	6	12	55

砷在全厂分布走向见表9。

表9 全厂砷分布

工序	物料名称	含砷/%	分布/%	
投入	铜精矿	0.28	49.01	
	外购阳极板	0.19	4.27	
	外购阳极泥	3.07	0.96	
	外购烟尘1	12.35	24	
	外购烟尘2	3.56	1.55	
	外购烟尘3	13.74	18.54	
	外购烟尘4	3.31	1.29	
	外购酸泥	4.64	0.38	
	产出	砷滤饼	28.6	35.18
		渣选尾矿	0.04	3.60
		海绵铜	1.21	0.42
		针铁矿渣	17.81	7.50
		铅冰铜	0.85	0.29
		白砷	70.00	46.83
炉渣		0.59	1.36	
烟尘浸出渣		3.59	3.85	
产出	石膏渣	0.01	0.08	
	中和渣	0.90	0.66	
	粗制硫酸镍		0.08	
	损失及误差		0.16	

4 白烟尘处理研究

4.1 白烟尘主要成分

铜冶炼厂产出的白烟尘大部分来自电收尘,由于铜精矿中铅、锌、砷成分存在差异,各冶炼厂白烟尘的成分也略有差异。国内某厂白烟尘主要成分见表10。

根据表10,白烟尘中有价金属元素主要有铅、

表 10 白烟尘主要成分 %

元素	Cu	S	As	Pb	Zn	Sb
含量	6~8	10~11	4~5	13~15	9~11	1.0~1.5

锌、铜、铋等,可进一步回收利用,而砷作为有害元素需要进行无害化处理。

4.2 白烟尘综合利用现状

为了实现白烟尘中砷的无害化处理和价元素的高效回收,许多研究人员对此进行了研究。白烟尘处理的方法主要有火法、湿法、湿法+火法工艺。

4.2.1 火法工艺

早期白烟尘处理主要采用火法工艺,采用反射炉、鼓风机等设备,国内部分冶炼厂将白烟尘直接返回熔炼系统处理。通常将白烟尘与酸泥制粒,并与焦炭、铁屑等进行配料,再进行还原熔炼产出粗铅^[4]。白烟尘火法处理的主要流程为:烟尘配料-制粒-还原熔炼-铅铋电解-铋精炼。在还原熔炼过程中,大部分砷进入烟尘中,最终以三氧化砷的产品堆存或外售;大部分锌经过还原后挥发进入烟气中,再和氧气反应后以氧化锌的形态进入烟尘中;大部分铅在还原熔炼过程中发生交互反应产出粗铅,粗铅经过铅铋电解产出电铅产品,铅铋电解的阳极泥中富含铋,送后续铋精炼工序回收铋,工艺流程如图 1 所示。

火法工艺存在处理量大、生产成本低等优点,但也存在现场操作环境差、有价金属综合回收水平低、砷未彻底实现无害化处理等问题。随着国家环保政策的越来越严格,该工艺在白烟尘处理领域的应用越来越少。

4.2.2 湿法工艺

湿法处理白烟尘主要采用常压浸出工艺,将烟尘中的铜、锌、砷浸出进入溶液中,将铅、铋等元素留在渣中。浸出反应结束后,通过压滤将浸出液和铅铋渣分离。浸出液通过萃取、反萃提铜,产出海绵铜;萃余液采用铁粉置换产出海绵铜,置换后液再用锌粉置换产出海绵铋;最后再进行蒸发浓缩产出七水硫酸锌。铅铋渣采用氯化浸出,得到铅精矿。浸出后液采用铁粉置换,产出海绵铋^[5],工艺流程如图 2 所示。

李涛^[6]采用湿法工艺处理高砷白烟尘,通过酸浸-沉铜-除铁砷-沉镉-蒸发结晶沉锌-七水硫酸锌工艺,得到海绵铜和七水硫酸锌等产品。铜、锌的回收率约为 75%,砷的脱除率约为 92.5%。黄家全

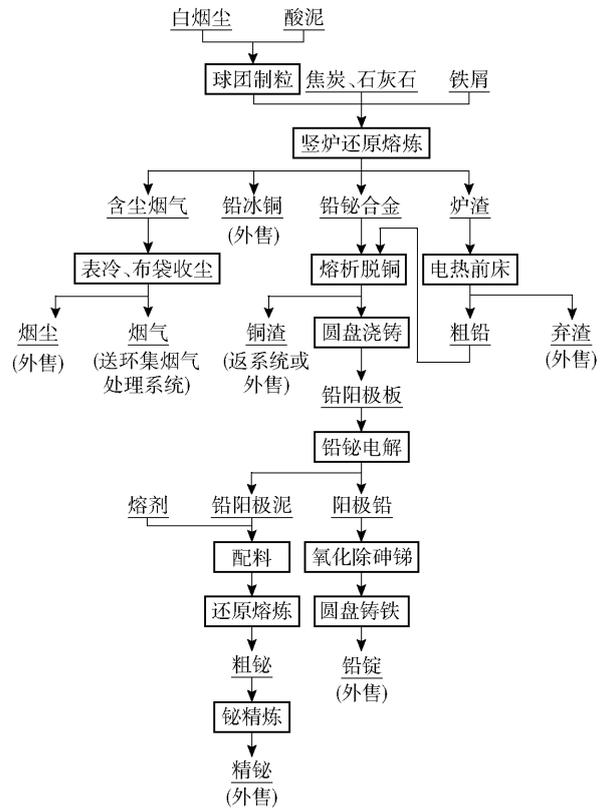


图 1 白烟尘火法冶炼工艺流程图

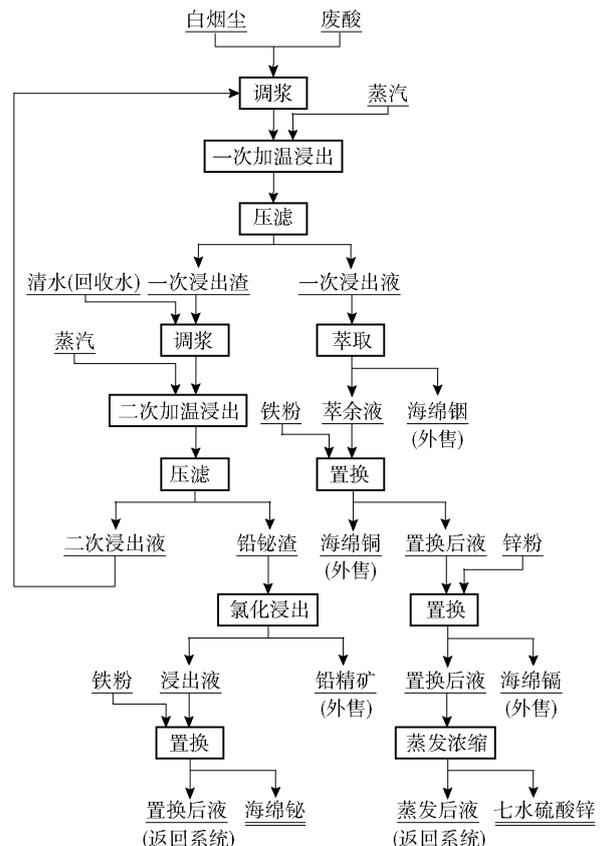


图 2 白烟尘湿法冶炼工艺流程图

等^[7]采用酸浸体系处理白烟尘,在 H_2SO_4 浓度 2 mol/L 、液固比 $4:1$ 、温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间 2 h 、搅拌速度 400 r/min 的最佳酸浸条件下,铜、锌、砷的浸出率分别为 99.75% 、 99.81% 、 86.85% 。采用铁粉置换-铁盐沉砷-中和沉锌镉的方法从酸浸液中回收 Cu 、 As 、 Zn ,在最优条件下,铜、砷、锌回收率分别为 99.70% 、 98.81% 、 99.47% 。吴晓莉^[8]采用氯盐废液作浸出剂,以“两段逆流加压循环浸出”方式处理白烟尘,控制反应液固比(L/S)为 $6:1$,反应时间 4 h ,反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应压强 0.9 MPa ,浸出液 $\text{pH}=1.0\sim 2.0$,铜、锌、镉的平均浸出率分别为 98.00% 、 97.13% 、 92.48% ,二次浸出洗涤渣含铜量小于 1.0% ,二次浸出洗涤渣含砷 8.61% ,镉 4.63% ,铋 16.82% 。

湿法工艺具有金属回收率高、对环境友好等优势,但也存在流程长、污水处理量大、加工成本高等问题,产出的七水硫酸锌产品杂质含量(如砷等)较高,产品品质较差。

4.2.3 湿法+火法联合工艺

湿法+火法联合工艺利用湿法工序回收白烟尘中的铜、锌等元素,再通过火法工序处理湿法系统产出的浸出渣,回收其中的铅、铋等金属元素^[9]。

将白烟尘通过硫酸酸浸,得到浸出液和铅铋渣。在浸出液中加入铁粉沉铜,得到海绵铜产品返回铜冶炼系统;除铜后液通过加入硫酸亚铁除铁砷,得到硫酸铁产品;除砷液通过锌粉还原沉镉,得到铜镉渣外售;除镉后液进行蒸发结晶,产出硫酸锌产品。白烟尘酸浸浸出液另一种处理工艺为:浸出液通过电积得到电积铜,电积后液通过蒸发浓缩、冷冻结晶得到粗制硫酸锌产品;结晶母液通过液体二氧化硫还原脱砷,产出粗制三氧化二砷产品,脱砷后液返回浸出系统。

刘飞等^[10]采用加压浸出工艺处理白烟尘,在液固比 $6:1(\text{mL/g})$ 、初始硫酸浓度 0.6 mol/L 、浸出温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、氧分压 0.6 MPa 、浸出时间 3 h 、搅拌速度 500 r/min 的条件下, Cu 、 Zn 浸出率均高于 95% , Cd 浸出率大于 90% , As 、 Fe 浸出率可以控制在 10% 以下,同步实现 Cu 、 Zn 、 Cd 高效浸出与 As 、 Fe 的抑制,有利于后续加压浸出液中有价金属的分离。林欣^[11]针对白烟尘提出一种两段逆流浸出工艺,探索出最佳工艺条件:液固比为 $4:1$,初始硫酸质量浓度 80 g/L ,反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 2 h 。二次浸出液返回继续浸出白烟尘,铜、锌、砷浸出率分别为

95.7% 、 98.5% 、 92.2% ,而浸出渣中铜、锌、砷品位降至 0.42% 、 0.50% 、 1.28% 。

铅铋渣、铅泥和其他含铅物料压团后,与焦炭、石英等送入富氧侧吹炉内进行还原熔炼,产出粗铅、铅冰铜和熔炼渣产品^[12];粗铅通过电解精炼,得到电铅和铅阳极泥;铅阳极泥通过反射炉精炼,产出精铋。

湿法+火法联合工艺具有流程相对湿法工艺更短,与火法工艺相比金属回收率更高的特点。但是,该工艺铜、锌的回收率分别约为 75% 、 80% ,还没有实现有价金属的最大程度回收。同时,砷以三氧化二砷的产品产出,只实现了砷的减量化处理,没有彻底完成砷的无害化处理。

4.3 白烟尘处理工艺展望

目前,白烟尘处理工艺主要存在的问题是铜、锌浸出率低,回收率不够高,砷在处理过程中没有实现无害化处理。国内部分高校和企业正在研究采用氧压浸出工艺处理白烟尘,强化铜、锌浸出,进一步提高铜、锌的浸出率和回收率,同时,在氧压浸出阶段将砷沉淀进入渣中,再通过后续的火法还原熔炼工序处理铅铋渣、砷渣等,产出无害化的砷铁合金等产品,解决砷的无害化处理问题。

5 结束语

1)富氧侧吹熔炼过程中,铅主要进入熔炼渣和烟尘中。熔炼渣中的铅大部分以尾矿渣的形式从冶炼系统中开路出去,而烟尘中的铅则通过白烟尘资源化综合利用处理回收得到电铅产品。

2)富氧侧吹熔炼过程中,锌主要进入熔炼渣中。熔炼渣中的锌大部分以尾矿渣的形式从冶炼系统中开路出去。

3)富氧侧吹熔炼过程中,砷主要进入烟气中。烟气经过余热回收、电收尘后,收集得到的烟尘中砷通过后续回收处理,得到三氧化砷产品;而进入制酸系统的烟气中的砷,通过后续的污酸处理系统,产出硫化砷渣从系统中开路出去。目前,砷在铜冶炼厂的无害化处理是亟需解决的问题,各冶炼厂期望通过熔炼渣的渣型研究,将更多的砷以尾矿渣的形式从冶炼系统中开路出去。

4)目前,铜冶炼厂产出的白烟尘主要采用湿法+火法联合的工艺处理,但该工艺存在金属回收率低、砷无法彻底实现无害化处理等问题,还需要进一步研究解决。

[参考文献]

- [1] 刘会讲,季登会,孙磊. 铜冶炼白烟尘硫酸化焙烧法脱砷[J]. 矿冶,2022,31(2):71-77.
- [2] 吴卫国,宋言. 铜铅锌冶炼固废协同处理及有价金属综合回收[J]. 绿色矿冶,2023,39(1):47-52.
- [3] 郑春到,林东和. 闪速熔炼系统 As、Sb、Bi、Pb 的走向分布[J]. 中国有色冶金,2015,44(3):15-18.
- [4] 李明. 铜冶炼过程中有价元素的综合回收工艺[J]. 中国有色冶金,2014,43(2):71-73.
- [5] 包洪光. 铜冶炼白烟尘综合利用技术研究[J]. 冶金与材料,2022,42(3):64-66.
- [6] 李涛. 高砷白烟尘湿法处理工艺与实践[J]. 中国有色冶金,2015,44(5):11-14.
- [7] 黄家全,马永鹏,徐斌,等. 铜冶炼白烟尘综合回收研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(3):17-22.
- [8] 吴晓莉. 白烟尘氯盐加压循环浸出工艺探索[J]. 铜业工程,2021(5):39-43.
- [9] 蒋清元,周建飞,杨文. 铜吹炼白烟尘处理的研究及应用进展[J]. 湖南有色金属,2019,35(4):33-35.
- [10] 刘飞,洪育民,赵磊. 铜转炉白烟尘加压浸出工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2018(4):7-9.
- [11] 林欣. 白烟尘两段逆流浸出工艺研究[J]. 有色金属设计与研究,2023,44(1):20-23.
- [12] 贺毅林,张岭. 富氧侧吹处理含铅多金属物料的生产实践[J]. 世界有色金属,2018(6):23-24.

Distribution of Lead, Zinc, and Arsenic in the Oxygen Enriched Side Blown Smelting Process of Copper Concentrate and Harmless Treatment of White Smoke Dust

WANG Xing, YANG Qiang

(CINF Engineering Co., Ltd., Changsha 410011, China)

Abstract: In this paper, the possible chemical reactions of lead, zinc and arsenic in the process of oxygen-enriched side-blown bath smelting in copper smelting were sorted out. The distribution and trend of lead, zinc and arsenic in smelting slag, matte, flue gas and soot were studied, and the final product forms of lead, zinc and arsenic were determined. In view of the white soot produced in the process of pyrometallurgical copper smelting, the present situation of its comprehensive utilization was summarized, and the development trend of comprehensive utilization of white soot resources was put forward.

Key words: copper smelting; distribution trend; white smoke and dust; harmless treatment