

艾萨法炼铜过程中砷元素的迁移特性及控制方法

赵立恒, 张鑫, 舒波, 余彬, 杨斌, 高荣

(楚雄滇中有色金属有限责任公司, 云南 楚雄 675000)

[摘要] 高砷铜精矿火法熔炼时,砷及其化合物大部分挥发进入气相(烟气),存在公辅设备运行成本高、环境污染严重等一系列的问题。本文以艾萨炉-PS转炉-阳极炉强化铜冶炼生产工艺为例,研究了杂质元素砷在艾萨炉熔炼、贫化电炉还原、转炉吹炼和反射炉精炼的存在状态和迁移特性,其中58.8%进入艾萨炉尘,另有0.4%会遗留在阳极铜中。本试验应用氧化挥发法和加碱造渣法,提出了熔炼工序、吹炼工序、精炼工序3个工序的控制措施。针对砷易挥发、难固化的特点,采用喷吹罐鼓入碱性脱杂剂和加装艾萨炉导料管等控制方法,能提升火法阶段的固砷效果和除砷量,解决了冶炼含砷烟尘量大以及铜产品砷含量过高的问题。

[关键词] 砷;铜冶炼;迁移特性;控制方法;艾萨炉;PS转炉;阳极炉

[中图分类号] TF811 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)04-0061-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.04.010

高含砷量的铜矿石价格相对低廉,但铜精矿在火法熔炼时,砷及其化合物大部分挥发进入气相(烟气),含砷烟尘颗粒对生产现场操作人员健康造成危险,且存在环境污染等问题。出于环境和经济考虑,一般国内冶炼厂要求铜精矿中砷含量不能超过0.5%,国外要求不超过0.2%^[1]。滇中有色金属公司采用典型的富氧顶吹熔池熔炼技术,2021年铜原料中的As元素含量相比2018年提高近38%,若处理不当,将对生产和生态环境产生较大影响^[2-5],因此研究砷元素在冶炼过程迁移特性,并针对性地制订控制措施,对铜精矿含砷烟尘的处理尤为重要。

1 铜精矿的冶炼工艺

艾萨法炼铜工艺属于熔池熔炼法,铜精矿通过皮带输送机送入艾萨炉熔池,在喷枪的强烈搅动下,精矿中的硫、铁氧化放热并产出高品位铜锍,铜锍经过电炉短暂存储后进入PS转炉进行吹炼,产出含铜

品位在98.5%的粗铜。液态粗铜通过高温熔体包倒运至阳极炉,进一步吹炼、除杂,产出含铜品位达到99%的阳极铜。铜冶炼的工艺流程如图1所示,铜精矿主要化学反应方程式和砷元素在艾萨法炼铜过程的反应方程式见表1。

2 砷元素在冶炼过程中的存在状态及迁移特性

2.1 艾萨炉熔炼过程

固态砷的密度为 5.72 g/cm^3 ,加热至 $613\text{ }^{\circ}\text{C}$ 即可升华为蒸气。砷在熔化前已达到饱和蒸汽压,在外界施压至28 atm条件下加热至 $817\text{ }^{\circ}\text{C}$,呈液态,液态砷的密度为 5.22 g/cm^3 ^[6]。砷属于亲硫元素,硫砷铜矿(Cu_3AsS_4)是铜矿石中常见的含砷硫化铜矿之一^[7-8],含砷铜物料经制粒后由皮带运输机输送至艾萨炉内,在进入熔池过程中,氧势逐渐升高,粒状精矿快速熔化、分解、氧化,其中的砷元素生成 As 、 As_2O_3 、 As_2O_5 ,各个反应趋势见图2。低氧势阶段,主要产物为金属砷和 As_2O_3 ;高氧势阶段,会氧化成高价氧化物 As_2O_5 。

生成的金属砷和 As_2O_3 易挥发,大部分进入气相(烟气),烟气中的砷多以二聚物 As_4O_6 形式存在,艾萨余热锅炉烟道内烟气温度高达 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,在此温度下 As_4O_6 会分解成 As_2O_3 挥发,不会大量沉

[收稿日期] 2021-12-25 [修订日期] 2022-01-28

[录用日期] 2022-01-30 [出版日期] 2022-08-28

[作者简介] 赵立恒(1987—),男,河北遵化人,本科,工程师,从事铜冶炼工艺技术管理工作。

[引用格式] 赵立恒,张鑫,舒波,等.艾萨法炼铜过程中砷元素的迁移特性及控制方法[J].中国有色冶金,2022,51(4):61-67.

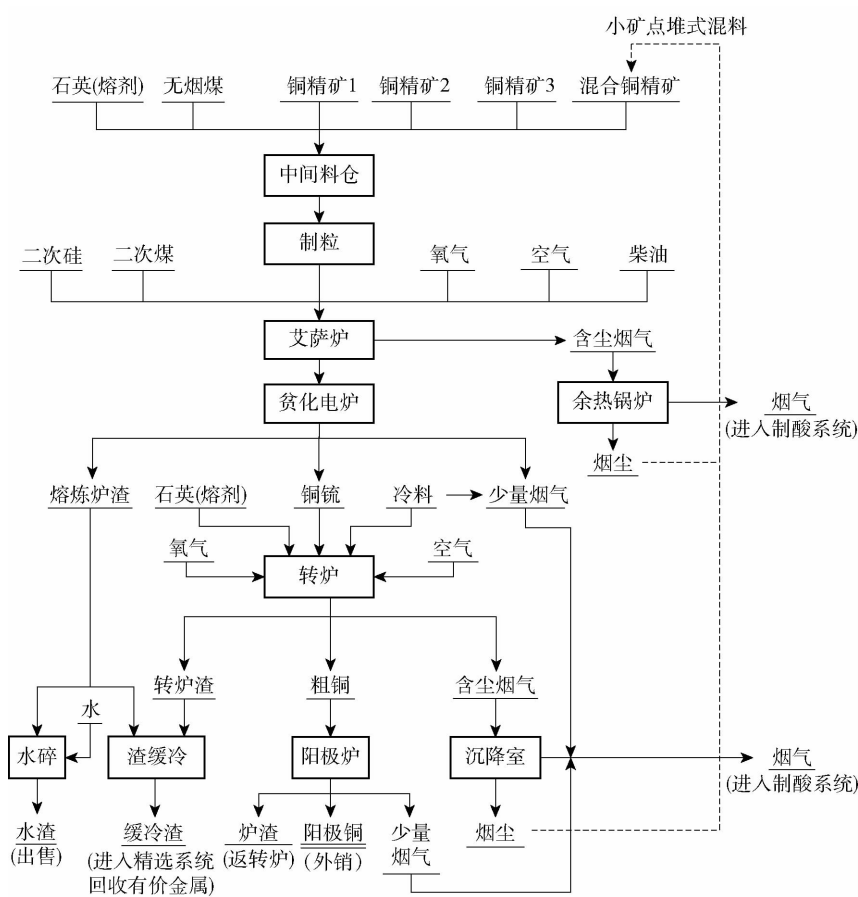


图 1 艾萨炼铜法工艺流程

Fig. 1 Migration of arsenic in ISA furnace smelting process

表 1 铜精矿和砷元素在冶炼过程反应方程式

Table 1 Reaction equation of copper concentrate and arsenic in smelting process

序号	主要反应阶段	反应方程式	$\Delta G_{1200\text{ }^{\circ}\text{C}}/\text{kJ}$
1	熔炼/吹炼	$3\text{FeO} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4$	-290.2
2	熔炼	$2\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2(\text{g}) = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{SO}_2(\text{g})$	-249.8
3	熔炼/吹炼	$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	-17.7
4	吹炼	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{FeS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeO}$	-127.6
5	吹炼	$2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2(\text{g})$	-225.2
6	吹炼/精炼	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2(\text{g})$	-45.5
7	熔炼/吹炼	$\text{As}_2\text{O}_5 = \text{As}_2\text{O}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	-21.3
8	熔炼/吹炼	$2\text{As}(\text{g}) + 2.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{As}_2\text{O}_5$	-479.8
9	熔炼	$\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{CO}(\text{g}) = \text{As}_2\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$	-330.9
10	熔炼/吹炼	$2\text{As}(\text{g}) + 1.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$	-501.1
11	熔炼/吹炼	$\text{As}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{FeAsO}_4$	-136.9
12	熔炼	$2\text{FeAsS} + 5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g})$	-1170.8
13	熔炼/吹炼	$2\text{AsS}(\text{g}) + 3.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{As}_2\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g})$	-776.8
14	熔炼	$2\text{As}_2\text{O}_3(\text{g}) = \text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$	-102.5
15	熔炼	$2\text{AsS}(\text{g}) + 3.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{As}_2\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g})$	-1051.8
16	熔炼/吹炼	$2\text{Cu}_3\text{As} + 2\text{S}_4(\text{g}) + 6.5\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{Cu}_2\text{S} + \text{As}_2\text{O}_3(\text{g}) + 5\text{SO}_2(\text{g})$	-898.1
17	熔炼	$\text{As}_4\text{O}_6 = 2\text{As}_2\text{O}_3$	-4.6
18	熔炼	$4\text{AsO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$	-114.8
19	熔炼	$3\text{FeAsO}_4 + 7/2\text{CO}(\text{g}) = 3/2\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 7/2\text{CO}_2(\text{g})$	-353.9
20	精炼	$2\text{Cu}_3\text{As} + 3\text{Cu}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3(\text{g}) + 12\text{Cu}$	-98.8
21	精炼	$4\text{As} + 5\text{O}_2(\text{g}) + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 = 4\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 6\text{CO}_2(\text{g})$	-439.4

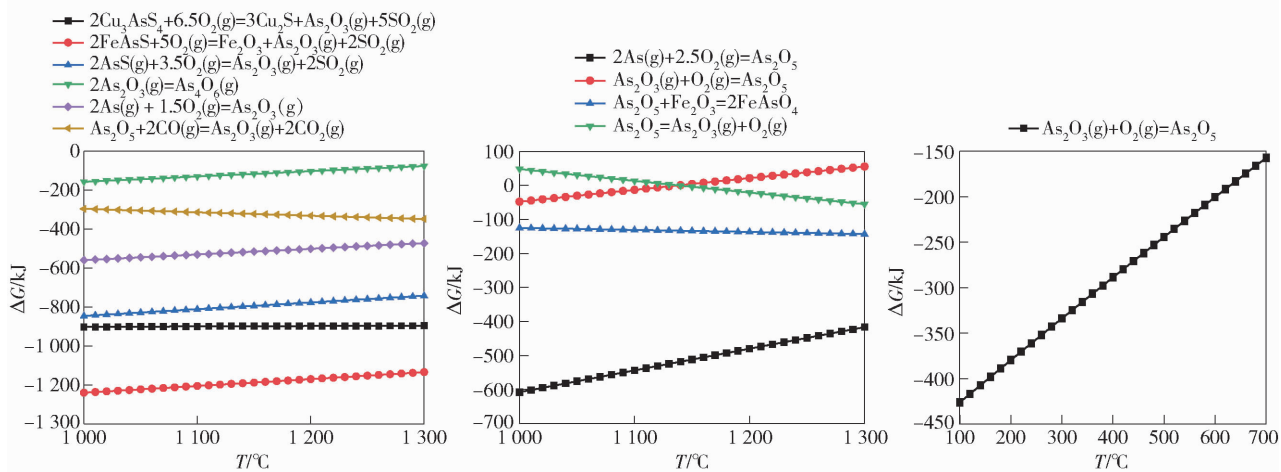


图2 富氧熔炼炉内砷元素反应化学方程式

Fig. 2 Arsenic chemical equation in an oxygen-enriched smelting furnace

积在锅炉烟尘中。另外,由于烟气含有少量氧气(烟气氧气含量约4%),低温下少量As₂O₃氧化成As₂O₅,进入烟尘或黏结在锅炉烟道内壁上形成积灰。烟气经余热锅炉进入静电除尘器,进一步冷却,达到200℃以下时砷开始冷凝,在静电除尘器电场作用下被大量捕集进入静电除尘器。顶吹炉电尘中砷含量高达10%,成分和图谱分别如表2、图3所示。

表2 艾萨电收尘成分

Table 2 ISA Furnace Electric Dust Collection

Component	
成分	含量
Cu/%	0.939
Fe/%	0.604
S/%	7.232
As/%	10.041
Pb/%	44.751
Zn/%	6.950
Sb/%	0.309
Bi/%	1.604
CaO/%	0.036
Al ₂ O ₃ /%	1.685
Au/(g·t ⁻¹)	0.275
Ag/(g·t ⁻¹)	68.467

其余金属砷及未挥发的As₂O₃落入熔池,熔池中产生不易挥发的As₂O₅,与CuO、FeO、PbO、ZnO、CaO等碱性氧化物反应,结合成稳定的砷酸盐或亚砷酸盐nMO·As₂O₅^[9]进入炉渣,并维持金属单质元素形态^[10]。一部分单质砷进入底层铜锍相Cu₂S·FeS,在高硫势的氛围中,继续维持单质状

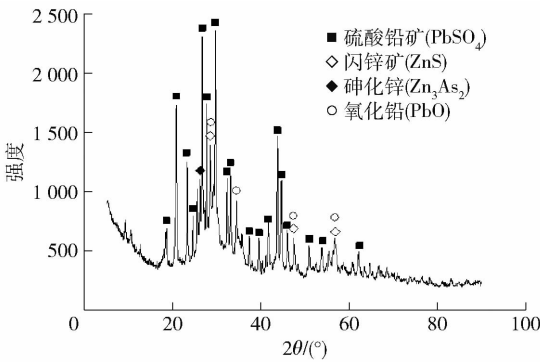


图3 艾萨电收尘 XRD 图谱

Fig. 3 XRD Patterns of ISA electrostatic precipitator

态,少量与铜锍结合生成化合物,砷元素迁移过程如图4所示。已有专家学者^[11-13]对砷元素在熔炼过程中的行为进行了热力学研究,并建立了热力学模型。

2.2 贫化电炉还原过程

铜精矿在艾萨炉熔炼工序产生铜锍与炉渣混合物,通过排放口、排放溜槽进入贫化电炉,进行澄清、保温^[14]。艾萨炉排放过程中,高温熔体在溜槽内流动,部分单质砷和As₂O₃挥发,与二氧化硫烟气一同进入低空污染治理系统。在石墨电极和日常氮气流枪操作的作用下,贫化电炉内呈微弱的还原性气氛,炉渣中的As₂O₅和砷酸盐(如FeAsO₄)可发生还原反应,生成的As₂O₃挥发进入烟气系统(化学反应式见表1中序号9和19)。在电炉中,上层炉渣经炉后排放,进行水碎或缓冷,携带砷元素从熔炼系统排出;沉淀在底层的铜锍,在电炉内短暂存储后,从电

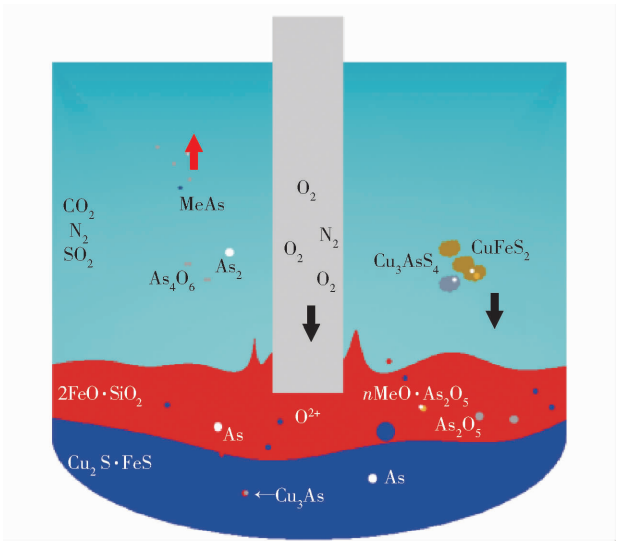


图 4 艾萨炉熔炼过程砷元素迁移规律

Fig. 4 Migration of arsenic in ISA furnace smelting process

炉炉前排放口排入高温熔体包,冶金起重机吊运至转炉吹炼,铜铤夹带的单质砷和铜砷化合物随之进入吹炼工序。

2.3 转炉吹炼过程

皮式卧式转炉(PS 转炉)吹炼铜铤形成粗铜是分步进行的^[14]。转炉一周期(造渣期)熔体中硫化物被氧化物所饱和,铜铤中的砷在剧烈的熔体搅动下被氧化成 As₂O₃挥发,少量砷元素被氧化成 As₂O₅并进入炉渣,另外有少量单质砷或以铜的砷化物形态存在。经过转炉一周期造渣作业,大部分砷将被脱出体系,少量砷元素在转炉二周期可被 Cu₂O 氧化、挥发(反应方程式见表 1 中序号 20),随着硫势的降低及大量 Cu₂O 的产生,砷的赋存状态复杂化,向砷酸铜、镍云母转变,含砷粗铜和少量未除净的转炉渣通过高温熔体包倒入反射炉精炼工序,转炉渣和转炉粗铜成分如表 3 所示。

表 3 转炉渣、粗铜成分

Table 3 Converter slag and crude copper composition %

成分	转炉渣	转炉粗铜
Cu	3.681	98.673
Fe	45.722	0.055
S	0.608	0.081
As	0.110	0.131
Pb	4.736	0.223
Zn	4.615	0.004

2.4 反射炉精炼过程

精炼过程,采用特制的高耐温管供压缩风对固定式反射炉内铜熔体进行搅拌,采用天然气作为燃料,燃烧期间维持熔体温度在 1 250 ℃左右,以保证其良好的流动性。铜熔体通过氧化、还原反应后,产出含铜品位在 99% 以上的阳极铜和富集了大量杂质元素氧化物的炉渣。

砷和铜在液态时完全互溶,两者生成化合物(Cu₃As)以及固溶体,均溶于铜熔体。氧化精炼时,一部分砷会氧化成 As₂O₃挥发;一部分砷元素氧化生成 As₂O₅,与 Cu₂O、NiO、PbO 和 BiO 等氧化物生成各种不同组分的化合物,如砷酸铜(Cu₂O·As₂O₅)、镍云母((6Cu₂O·8NiO·2As₂O₅)以及砷、铅、铋化合物[(Pb,Bi)₂·(As,Sb)₄·O₁₂]等,这些化合物溶于约 100 t 的铜熔体中,且分子较大^[15],使得固定式反射炉内脱杂难度增大。滇中有色阳极铜成分如表 4 所示。

表 4 阳极铜成分

Table 4 The compositions of anode copper

成分	含量
Cu/%	98.98
Au/(g·t ⁻¹)	11.95
Ag/(g·t ⁻¹)	1 172.24
As/%	0.24
Fe/%	0.01
S/%	0
Pb/%	0.25
Zn/%	0
Sb/%	0.07
Bi/%	0.02
Ni/%	0.08
Sn/%	0.01
Se/%	0.11

3 砷元素的分布

在生产过程中,投入物料包括混合铜精矿和外购粗铜,产出物料包括艾萨余热锅炉烟尘、电炉缓冷渣、转炉电除尘烟尘、阳极铜等 14 类物料。为确认元素砷在整个冶炼过程中的分布占比,对各阶段物料进行化验分析,得到了砷在富氧熔炼过程中迁移特征,如表 5 所示。

大部分砷将在艾萨炉富氧熔炼时被挥发或进入

表 5 砷元素在冶炼过程中的分布

Table 5 Distribution of arsenic in smelting process

项目	物料名称	As 含量/ t	分布占 比/%
投入物料	混合铜精矿	49.90	96.08
	外购粗铜	2.04	3.93
	合计	51.94	100.00
产出物料	艾萨电除尘烟尘	30.57	58.84
	艾萨余热锅炉烟尘	2.36	4.54
	电炉缓冷渣	2.19	4.21
	水碎渣	4.45	8.57
	转炉渣	0.61	1.17
	转炉粗烟尘	0.21	0.40
	转炉电除尘烟尘	3.43	6.61
	阳极铜	0.21	0.41
	其他损失(硫酸系统)	7.92	15.25
	合计	51.94	100

弃渣,脱除率可达到 92.4%,但仍有可能发生最终铜产品砷含量超标的情况,主要是由于在脱杂率较低的转炉阶段加入了过量高杂外购粗铜导致。通过转炉吹炼,铜铈和外购粗铜中的砷仍有 62% 会随粗铜进入至精炼工序,而在阳极炉中,砷与其他元素组成的大分子团难以被直接氧化,阳极炉中砷的氧化过程主要依靠氧化铜液中的 Cu_2O ,反应式为 $[\text{Cu}_2\text{O}] + [\text{Me}] = 2[\text{Cu}] + (\text{MeO})$,反应过程出现了大分子团分布于氧化亚铜边缘的现象,如图 5 所示。对于砷元素超标的阳极铜,企业选择重新精炼处理,反复脱杂直至品质达标。

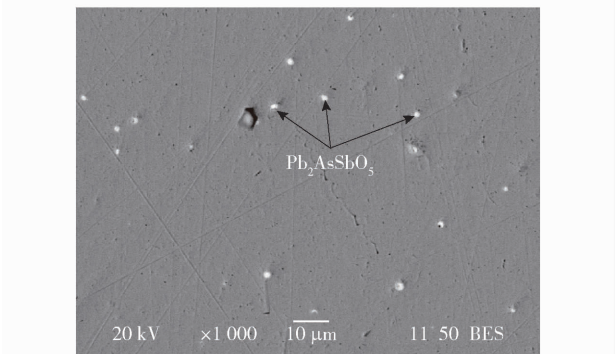


图 5 砷锑酸铅呈微粒分布于阳极铜中
扫描电镜背散射

Fig.5 Lead arsenato antimonate distribution as fine particles in anode copper by SEM backscattering

4 铜冶炼生产砷控制原理

要达到较好的脱砷效果,在精炼过程中,使铜液中的砷氧化挥发或造渣,均需要长时间的高温搅动、供风氧化,使熔体内氧化亚铜达到饱和状况,这样操作不仅生产效率低、能耗高,同时,在氧化过程中,一部分砷形成亚砷酸铜和砷酸铜溶于熔体中,对炉体耐火材料造成腐蚀^[16],影响炉窑长周期运行,不利于生产成本的控制。

为解决冶炼含砷烟尘量大以及铜产品砷含量过高的问题,目前研究的方法有氧化挥发法、加碱造渣法、喷雾精炼法等^[17]。

1)氧化挥发法。该方法利用砷被氧化成 As_2O_3 且 As_2O_3 具有沸点较低的特性。 As_2O_3 在 465℃ 时的饱和蒸气压为 0.1 MPa,一部分挥发除去,另一部分则生成 As_2O_5 以及砷酸盐,再通过表 1 中序号 9 反应使砷的高价氧化物还原成低价氧化物再挥发^[18]。

2)碱造渣法。加入碱性熔剂(苏打、石灰不同比例混合得到的碱性脱杂剂),碱性熔剂与 As 生成不溶于铜的砷酸钠(或砷酸钙),上浮到熔体表面而被除去。反应方程式如表 1 中序号 21 所示。

基于以上原理,在处理高砷铜精矿时,各工序采取了针对性的工艺调整措施以强化脱砷、固砷效果。

5 铜冶炼生产各阶段砷控制策略

5.1 熔炼工序控制措施

1)艾萨炉净高 12.5 m,掺杂粉状物料的铜精矿从加料口进入熔池的时间约 2 s,由于铜精矿从进入炉膛开始即被高温烟气包裹,砷元素在低氧势区停留时间长、挥发量大,导致后续处理成本高。为减少挥发,在艾萨炉顶部加装卸料管(图 6),料管深入炉膛 2~3 m,缩短了物料进入熔池的距离,精矿进入高氧势熔池时间缩短,能减小低价砷生成量。

2)构建杂质元素脱除管理体系,通过对产品质量的全流程跟踪管理,针对性地分阶段脱砷。当铜精矿中含砷量明显增加时,提高熔炼温度,使原料下降过程中 As_2O_3 挥发进入烟尘,在艾萨炉渣相位置增大供风量,促使砷烟尘与烟气中氧气反应,通过锅炉烟尘回收,不断稀释进入冶炼的砷,避免影响产品质量。

3)电炉渣硅铁比(SiO_2/Fe)一般控制在 0.7~0.8,当艾萨炉入炉铜量少时(如铜精矿中含铜量降

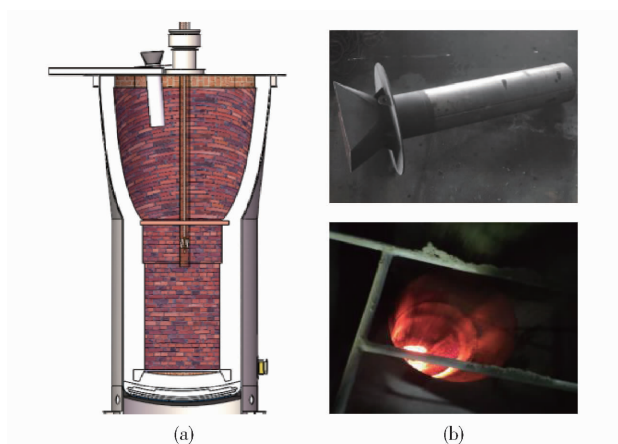


图6 艾萨炉导料管示意和改造

Fig. 6 Indicating and reforming the material guide pipe of ISA Furnace

低),在一定程度上提高炉渣硅铁比可以增加渣量,提高 As_2O_5 与氧化物反应量进行造渣固化。

5.2 吹炼工序控制措施

1) 加入碱性脱杂剂除砷的方法已被多个企业应用。通过试验,验证了在转炉一周期筛炉后加入脱杂剂,同时延长二周期吹炼时间和深度,脱砷效果较为明显。

2) 减小吹炼氧气浓度,延长转炉供风总时间,增加砷在转炉内停留和反应脱出时间,可以增强脱砷效果,但该方法对产能有一定影响。

3) 及时反馈调整入炉物料中 As 元素的含量。当外购粗铜中携带的 As 元素含量高时,可将加入粗铜的时间前移,调整为吹炼一周期、二周期分批加入或直接减少加入量。

5.3 精炼工序控制措施

1) 出现铜产品砷含量连续超标时,在阳极炉反复进行供风氧化和供还原剂还原操作,多次除杂,能提高脱除率,但该方法对成本和产能均会造成一定影响。

2) 采用耐高温可弯曲管和喷吹罐鼓入碱性脱杂剂,通过强化固定式阳极炉内熔体的搅动,提升脱杂剂利用率,能保证阳极炉快速净渣脱杂,避免渣中的杂质砷再次溶解进入铜液。

6 结论

目前来看,砷元素分布仍主要集中于烟尘中,含砷烟尘的无害化、资源化、低成本处理仍旧是长期研

究的课题。铜精矿杂质砷含量过高会对冶炼系统造成影响,结合生产实际和试验得出了元素砷在艾萨炉炼铜法各个阶段的分布情况,并采取了有效控制措施,使杂质砷对生产的负面影响降至最低。

1) 铜精矿中砷元素在冶炼过程中大部分被氧化脱除,在艾萨炉熔炼过程中大部分砷进入烟尘和烟气,脱除率高达 92.4%。但随着冶炼的进行,尤其在固定式反射炉中,砷的脱除异常困难。

2) 产品中砷含量控制措施如下:缩短含铜精矿在低氧势停留时间;提高熔炼温度,促进挥发,使其与烟气中氧反应;提高冶炼渣型硅铁比 (SiO_2/Fe); 转炉筛炉后添加碱性脱杂剂;延长转炉总炉时;加入外购粗铜的时间前移;反复氧化还原脱杂;优化脱杂剂喷吹设施,采用耐高温可弯曲管和喷吹罐鼓入碱性脱杂剂。

[参考文献]

- [1] 罗小华. 含铜矿物的除砷研究 [J]. 金属矿山, 2000 (7): 56.
LUO Xiaohua. Study on arsenic removal from arsenic bearing copper minerals [J]. Metal Mine, 2000 (7): 56.
- [2] 曲胜利, 董准勤, 陈涛, 等. 含砷物料资源化利用与无害化处置技术路线探讨 [J]. 中国有色冶金, 2018, 47 (4): 44 - 47.
QU Shengli, DONG Zhunqin, CHEN Tao, et al. Recycling and zero-harm treatment technology of the As-bearing material [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47 (4): 44 - 47.
- [3] 贾龙, 李源青. 提高阳极铜中砷含量的生产实践 [J]. 中国有色冶金, 2020, 49 (4): 18 - 23, 27.
JIA Long, LI Yuanqing. Production practice of increasing arsenic content of anode copper [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49 (4): 18 - 23, 27.
- [4] 殷志勇, 成海芳, 张文彬. 浅谈含砷铜矿的砷害治理 [J]. 云南冶金, 2006, 35 (6): 21 - 23.
YIN Zhiyong, CHENG Haifang, ZHANG Wenbin. A brief discussion on disposal for arsenic harm from copper ore containing arsenic [J]. Yunnan Metallurgy, 2006, 35 (6): 21 - 23.
- [5] 谭春梅, 译. 处理高砷铜精矿的火法冶金处理技术 [J]. 中国有色冶金, 2016 (4): 1 - 6.
TAN Chunmei. Transl. Pyrometallurgical processing technologies for treating high arsenic copper concentrates [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2016 (4): 1 - 6.
- [6] Davenport W G, King M J, Schlesinger M E. Extractive metallurgy of copper [M]. 4th edition. Netherlands: Elsevier, 2002.
- [7] 余娟, 黄文龙, 王斌, 等. 硫砷铜矿中砷的脱除与固化 [J]. 稀有金属, 2018, 42 (10): 1093 - 1102.
YU Juan, HUANG Wenlong, WANG Bin, et al. Arsenic Removal and Solidification from Enargite [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2018, 42 (10): 1093 - 1102.

- [8] 袁永锋, 刘素红. 底吹连续炼铜过程中砷的走向及控制[J]. 中国有色冶金, 2020(2): 37–40.
YUAN Yongfeng, LIU Suhong. Distribution and removal of arsenic in the process of bottom-blowing continuous copper smelting[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020(2): 37–40.
- [9] 姜涛, 黄艳芳, 张元波, 等. 含砷铁精矿球团预氧化弱还原焙烧过程中砷的挥发行为[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2010, 41(1): 1–7.
JIANG Tao, HUANG Yanfang, ZHANG Yuanbo, et al. Behavior of arsenic in arsenic-bearing iron concentrate pellets by preoxidizing-weak reduction roasting process[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(1): 1–7.
- [10] 张传福, 谭鹏福, 曾德文, 等. 砷、锑、铋在铜熔炼中的分子形态[J]. 中南矿冶学院学报, 1994, 25(6): 706–709.
ZHANG Chuanfu, TAN Pengfu, ZENG Dewen, et al. The molecular forms of As, Sb and Bi in copper smelting[J]. Journal Central-South Institute Mining and Metallurgy, 1994, 25(6): 706–709.
- [11] 谭鹏夫, 张传福. 砷、锑、铋、铅和锌在铜闪速熔炼过程中的行为[J]. 矿冶工程, 1997, 17(2): 53–56.
TAN Pengfu, ZHANG Chuanfu. Behaviors of As, Sb, Bi, Pb and Zn in copper flash smelting process[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1997, 17(2): 53–56.
- [12] ITAGAKI K. Thermodynamic evaluation of distribution behavior of As, Sb and bismuth in copper smelting. Metallurgical Review of MMIJ, 1986, 3(3): 87–100.
- [13] ITAGAKI K, YAZAWA A. In: Sohn H Y ed. Advances in sulfide smelting[J]. Utah: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1983: 119.
- [14] 朱祖泽, 贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
ZHU Zuze, HE Jiaqi. Modern copper metallurgy[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [15] 郝战飞. 高杂粗铜火法精炼深度脱除砷锑的技术研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018: 7–8.
HAO Zhao-fei. Study on deep arsenic and antimony removal in the blister copper refining stage[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018: 7–8.
- [16] 梁铎强. 高砷锑硫化铜精矿脱砷锑新工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2004: 6–9.
LIANG Duoqiang. A novel technology of dearsenization and deantimony from copper sulfide concentrate by H₂O-Air gas mixtures[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2004: 6–9.
- [17] 郝战飞, 沈华强, 陈雯, 等. 粗铜中砷、锑的脱除方法简述[J]. 矿冶, 2017, 26(4): 59–62.
HAO Zhanfei, SHEN Qianghua, CHEN Wen, et al. The method of removing arsenic and antimony from blister copper[J]. Mining & Metallurgy, 2017, 26(4): 59–62.
- [18] 彭忠平, 沈强华, 谢文东, 等. 铜精炼过程中砷、锑的脱除研究现状[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(1): 28–33.
PENG Zhongping, CHEN Qianghua, XIE Wendong, et al. Research status of arsenic and antimony removal in copper refining process[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2021, 12(1): 28–33.

Migration characteristics and control methods of arsenic in copper smelting by ISA process

ZHAO Li-heng, ZHANG Xin, SHU Bo, YU Bin, YANG Bin, GAO Rong

(Chuxiong Dianzhong Nonferrous Metals Co., Ltd., Chuxiong 675000, China)

Abstract: When high arsenic copper concentrate is subjected to pyrometallurgy, arsenic and its compounds mostly volatilize into gas phase (offgas), which leads to a series of problems such as high operation cost of equipment and serious environmental pollution. This paper took the ISA furnace-PS converter-anode furnace intensive copper smelting process as an example, studied the state and migration characteristics of impurity arsenic in ISA furnace smelting, cleaning furnace reduction, converter converting and reverberatory furnace refining, of which 58.8% of arsenic entered ISA furnace dust and 0.4% remained in anode copper. In this test, oxidation volatilization method and alkali addition slagging method were applied, and the control measures of three procedures, namely smelting, converting and refining, were put forward. According to the arsenic characteristics of easy volatility and difficult solidification, the control methods such as injecting alkaline impurity remover and installing ISA furnace guide pipe can improve the arsenic solidification effect and arsenic removal amount in pyrometallurgical stage, and solve the problems of large amount of arsenic-containing dust in smelting and high arsenic content in copper products.

Key words: arsenic; copper smelting; migration characteristics; control method; ISA furnace; PS converter; anode furnace