

引用格式:赵壁,任永专,贾文磊,等.铜顶吹熔炼过程中砷元素的走向调控研究[J].中国有色冶金,2024,53(1):88-97.

ZHAO Bi, REN Yongzhuan, JIA Wenlei, et al. Regulation of arsenic element trend in copper top-blown smelting process [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(1): 88-97.

铜顶吹熔炼过程中砷元素的走向调控研究

赵壁¹, 任永专¹, 贾文磊², 张宇云¹, 周世伟², 李博²

(1. 凉山矿业股份有限公司, 四川会理 615100; 2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南昆明 650093)

[摘要] 随着铜精矿品位逐渐下降,精矿中的杂质元素越来越多,其中有害元素砷在冶炼过程中很难脱除,且在铜熔炼系统中循环累积,最终影响阴极铜的质量。某冶炼企业铜顶吹熔炼生产实践中,有害砷元素在烟尘中的分配比例为55%~75%,在铜钼相中分配比例为5%~15%,在渣相中分配比例为20%~35%。本文主要对铜顶吹熔炼过程中砷的分布与走向调控手段进行了理论分析,并在实验室条件下探究了熔渣中Fe/SiO₂、富氧浓度、铜钼品位、渣中CaO含量等工艺参数对不同产出物中砷分配率的影响规律,获得了砷进入渣相的有效调控措施。优化工艺参数后,As在渣中占比为30%~40%,烟尘中占比为50%~60%,铜钼中占比为10%~20%,解决了铜冶炼过程砷进入硫酸系统形成大量污酸的问题,从而控制各个产品中砷的含量。

[关键词] 低温熔炼; 顶吹; 砷走向; 调控措施; 工艺参数; 铜精矿

[中图分类号] TF811 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)01-0088-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.01.011

在铜冶炼过程中杂质的去除对于生产高质量的阴极铜至关重要^[1]。随着铜精矿品位的不断降低、杂质元素逐渐增多、精矿成分越来越复杂,高效节能的铜冶炼方法逐渐成为发展的主流方向^[2]。

在铜精矿的冶炼过程中,有害砷元素进入烟气、烟尘、熔渣和铜钼相中。砷的排放,尤其是As₂O₃,会造成严重的环境污染和人体健康危害,随着铜精矿越来越复杂,砷的控制和调节是所有铜冶炼厂面临的一个重要问题^[3-4]。通过熔炼过程冶炼参数的调节,如改变铁硅比、增加渣量、提高As₂O₃与氧化物的反应量进行造渣固化等方法,大部分砷在火法工艺中可得到有效的控制^[5]。一般而言,针对有害元素As对最终产品和环境的危害性问题,设法将

As以一种较稳定的状态进入相应的冶炼产物^[6]。另外,在铜冶炼过程中砷主要以含砷烟尘、铜电解液、阳极泥等形式排出,而在强氧化条件下一部分砷则以砷酸盐、偏砷酸盐等形式进入熔炼渣中,且砷在渣中的分配比例由冶炼工艺而定,不同工艺及冶炼参数使砷的分布有明显差异^[7]。有研究表明,在铜精矿双顶吹冶炼过程中,砷在烟尘中分配占比51%,在电炉渣中占18%,而在铜钼中占11%^[8-9];在底吹熔炼炉中,冶炼过程中有88.35%的砷分布在烟气和烟尘中,有7.51%和4.14%的砷分别分布在炉渣中和铜钼中^[10];在奥斯麦特炉中,砷在烟气和烟尘中分配占比占78.15%,在炉渣和铜钼中分别占12.74%和9.11%^[11]。生产实践中烟尘中砷分配比例通常在40%~60%,含量太高会造成硫酸系统压力过大而产生大量污酸。因此,铜熔炼过程中有害元素砷的分配行为和调控机理的研究具有非常重要的理论意义和应用价值。

本文利用FactSage软件对混合铜精矿在较低熔炼温度下进行平衡物相计算,计算不同产出物料(渣、烟尘、铜钼)中砷的含量,分析各个产出项中的

[收稿日期] 2023-08-06

[第一作者] 赵壁(1989—),男,四川会理人,本科,冶金高级工程师,主要研究方向为有色冶金行业生产工艺管理。

[通信作者] 贾文磊(1995—),硕士研究生,主要研究方向为冶金节能减排新技术。

[基金项目] 云南省科技厅计划项目-基础研究专项(202101AW070007)。

砷占比情况及分布特征,确定铜熔炼过程中杂质砷元素的走向和分布规律。然后在实验室条件下进行顶吹富氧熔池熔炼,验证计算不同冶炼产出物中砷的赋存状态及含量。最后,研究了熔渣中铁硅比、富氧浓度、铜钼品位、渣中CaO含量等工艺参数对不同产出物中砷的分配率的影响规律,获得了调控砷进入渣相的有效措施,为生产实践中铜顶吹低温熔炼过程中有害元素砷的走向及其调控措施提供理论指导。

1 试验及计算方法

1.1 原料成分

表1为混合铜精矿化学成分分析。从表中可以看出,混合铜精矿的主要成分是Cu、Fe、S。此外,As含量(质量百分比)为0.59%。对混合铜精矿进行X射线衍射(XRD)分析,结果如图1所示。结果表明,混合铜精矿中的主要物相为CuFeS₂、FeS₂和SiO₂,砷主要以Cu₃AsS₄、As₂S₃等硫化物存在,熔炼

过程中As与氧气反应,含砷矿物被氧化,砷以As₂O₃的形态进入烟气的烟尘中,部分没有及时挥发的As₂O₃和As₂O₅则被转移至铜钼熔体中,落入澄清池。在澄清池中,部分氧化砷进入熔渣中,部分在熔体中进一步反应,在铜钼中形成铜砷合金或砷单质等。熔炼过程中,As元素的主要化学反应见式(1)~(11)。

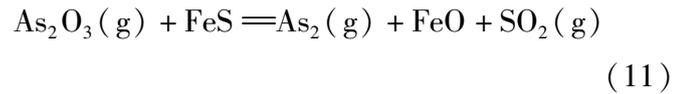
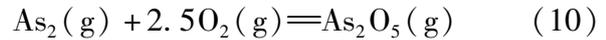
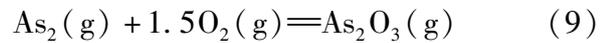
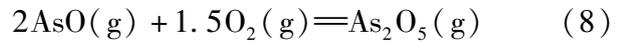
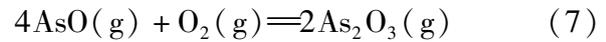
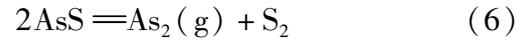
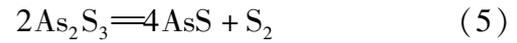
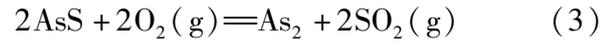
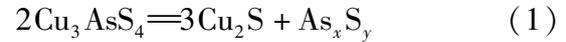


表1 混合铜精矿主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of mixed copper concentrate

成分	Cu	Fe	S	Pb	As	Zn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	%
含量	23.41	21.76	27.32	3.11	0.59	1.74	10.40	0.87	0.73	2.29	

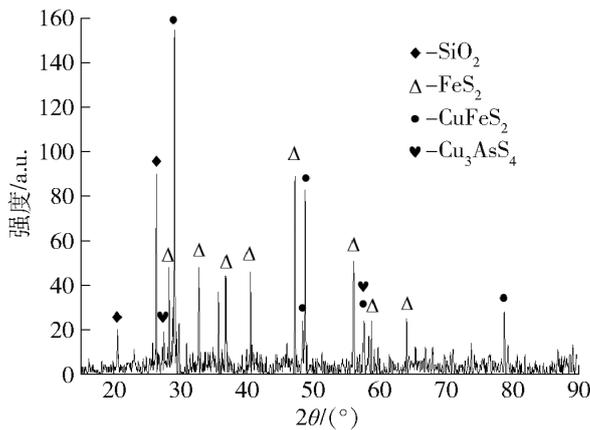


图1 混合铜精矿的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of mixed copper concentrate

1.2 热力学分析方法

计算模块为FactSage7.2^[12-14]程序中的Equilib相平衡模块,数据库选用氧化物数据库(FToxid)、化合物纯物质数据库(FactPS)和合金及硫化物等的综合数据库(FTmisc),分析熔炼生产渣、铜钼和烟尘中砷元素的热力学数据,其中包括各熔炼各产物中砷的含量及分配比等平衡计算。

1.3 试验方法

采用竖式电阻炉(湘潭米塔电炉有限公司制)进行富氧顶吹熔炼试验。试验过程中,将50g混合铜精矿根据原料的适应性添加一定量的SiO₂和CaO放入刚玉坩埚中,利用电阻炉上的升降装置将刚玉坩埚送入炉内的加温区域内;原料放置完成后以10℃/min的升温速率将竖式炉加热至设定温度1160℃后保温30min;随后将刚玉管作为喷枪置于距熔池底部1cm处的熔体中,并将O₂体积比55%的富氧气体(流速为400mL/min,氧气流量为220mL/min,氮气流量为180mL/min)对熔体内部进行喷吹;持续喷吹27min(得到的铜钼品位:55%)和33min(得到的铜钼品位:75%),喷吹结束后缓慢取出氧枪,熔体继续保温60min,使铜钼与熔渣沉降分离;试验结束后,采用机械法分离出样品中的铜钼和炉渣。将一部分分离好的铜钼和炉渣研磨至小于200目(74μm)后,用ICP-OES检测含砷值;将另一部分中的一块嵌入树脂中,用扫描电镜结合能谱仪分析样品微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 仿真条件下工艺参数对不同产物中砷元素分配行为的影响

2.1.1 温度

砷气态物质的蒸气压会随着冶炼温度的升高而升高^[15]。较高的熔炼温度使得砷挥发进入气相,从而提高砷的脱除率^[16]。因此,如图2所示,随着熔炼温度的升高,砷向熔炼渣中的迁移量减少,而烟尘中的砷含量增加,砷挥发率增大,降低了砷在熔炼渣

中的占比。图2(a)~(f)为铜铈品位55%,不同Fe/SiO₂和CaO含量下,温度对熔炼渣、烟尘和铜铈相中As分布的影响。在1160℃条件下当Fe/SiO₂为0.9,渣中CaO含量为2%时,As在烟尘、铜铈和渣中的占比分别为71.27%、6.4%和22.33%;而当Fe/SiO₂为1.5,渣中CaO含量为6%时,As在烟尘、铜铈和渣中的占比分别为61.84%、6.43%和31.73%,As在渣中的占比增加了9.4个百分点。所以,在较低的温度下控制冶炼参数,有利于As更好地进入熔渣。

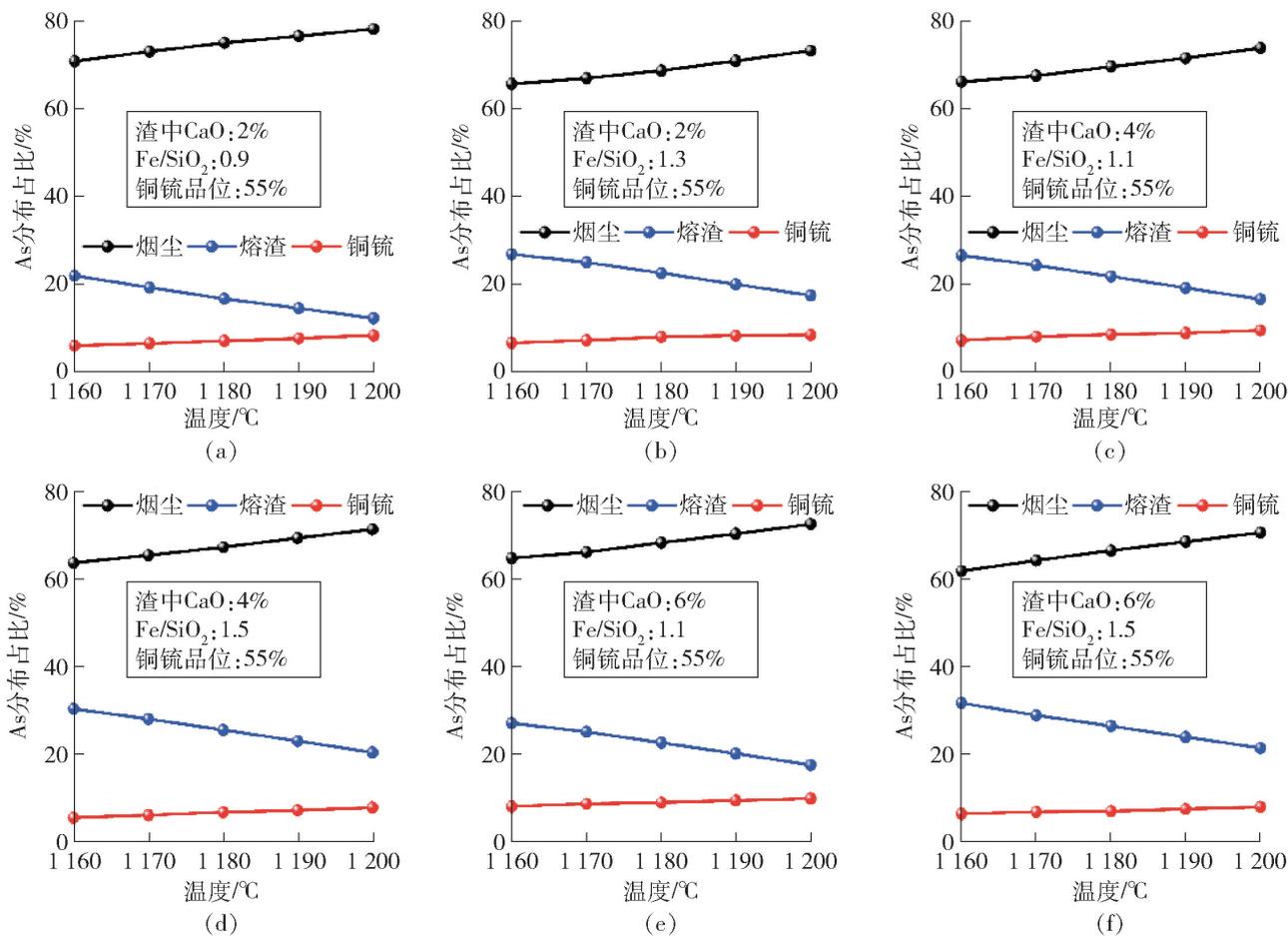


图2 温度对不同产物中砷元素分配的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the distribution of elemental arsenic in different products

2.1.2 铜铈品位

随着铜铈品位的升高,杂质元素的组分在气相中的分压呈下降趋势^[17]。提高铜铈品位,使砷在渣相中的迁移量增加而在烟尘中的分布减少,有利于砷进入渣相。在实际生产中得出结论^[18-20]:铜铈品位越高,产出的熔炼渣越多,渣中砷的分配比量越高。同时,有相关研究表明,铜铈中砷的活度系数随着铜铈品位的增加而降低;更高品位的铜铈对砷具有更高的亲和力,因此降低

了砷的活性和蒸气压。在较高铜铈品位下,As₂和AsS的挥发程度降低,铜铈冶炼到更高品位时,需考虑铜铈的减少和渣量的增加^[3]。图3(a)~(f)为温度1160℃时,不同Fe/SiO₂和CaO含量下,铜铈品位对熔炼渣、烟尘和铜铈相中As分布的影响。图中铜铈品位从55%增加至75%过程中,As在渣中的分配占比逐渐增大,而在烟尘中的逐渐较小。杂质As在渣中的分配占比可增加至35.24%。

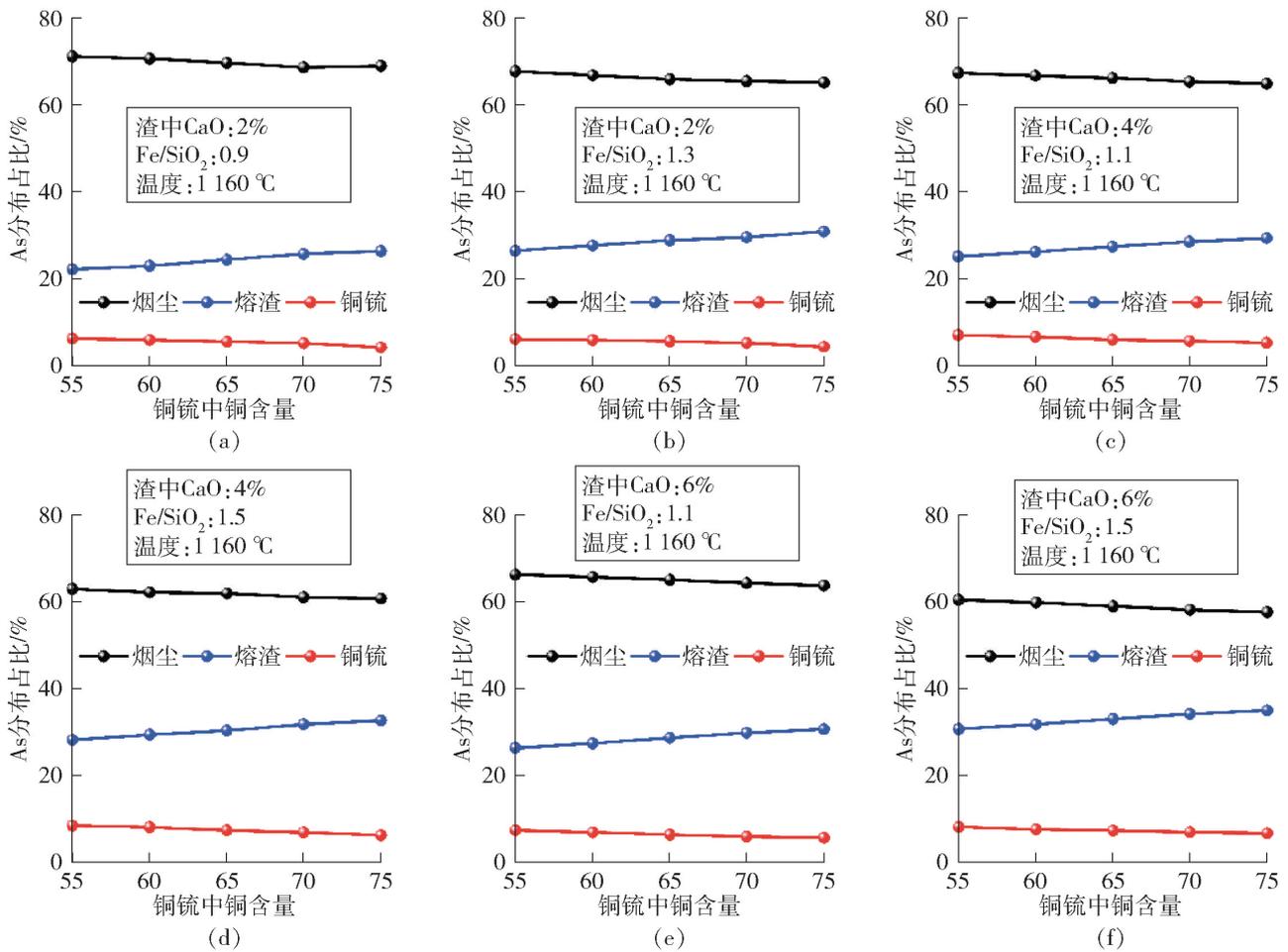


图3 铜铕品位对不同产物中砷元素分配的影响

Fig. 3 Effect of matte grade on the distribution of elemental arsenic in different products

2.1.3 铁硅比(Fe/SiO₂)

图4为1160℃下,对于55%和75%的铜铕品位,Fe/SiO₂对烟尘、炉渣和铜铕中As分布的计算影响。如图4(a)所示,随着Fe/SiO₂的增加,炉渣的砷含量将从约21%增加到27%。研究发现,提高渣中Fe/SiO₂比会导致渣中的As₂O₃活性系数适度降低,从而导致砷向渣相中迁移^[4]。如图4(a)~(f)所示,当Fe/SiO₂由0.9增加到1.5时,杂质砷元素在渣中分布占比有增多的趋势,而在烟尘中的分布占比逐渐减少。原因可能是Fe/SiO₂增大,使渣中Fe₂O₃增加,该物质在氧化气氛下与As₂O₅发生反应,形成砷酸盐稳定在渣中^[21-22],减少了砷挥发进入烟尘的量。

2.1.4 CaO 配比

渣中CaO配比的增加至超过4%时,熔炼渣从硅石饱和硅酸铁逐渐变为铁酸钙炉渣,这是因为CaO作为碱性氧化物易与SiO₂结合而降低渣中SiO₂,同时,可降低熔渣黏度,使氧气得到充分利用^[23-25]。因此,炉渣中的CaO对比对砷在相之间分布的影响非常重要的,为了进一步探索,使用

FactSage计算了在1160℃、55%时铜铕品位下,炉渣中不同CaO量时As在渣相间的迁移情况,获得的结果如图5所示。图5表明,随着渣中CaO配比从2%增加到10%,炉渣中分布的As逐渐增加,因此,通过增加炉渣的碱度,As向气体的迁移量减少,炉渣和铜铕中As的迁移增加;当炉渣中的CaO含量达到6%时,固相(例如尖晶石)开始从液态炉渣中沉淀,然而,在富铁酸钙固相中,这种固相不太稳定,液态渣可以吸收相当多的As。图5(a)~(f)中可以看出渣中CaO配比在2wt.%~10wt.%时,砷在渣中的分配增加而烟尘中的砷逐渐减少。在温度为1160℃,铜铕品位为75%,Fe/SiO₂为1.3时,不添加CaO时渣中砷含量为0.11wt.%,当渣中CaO配比为10%时,渣中砷含量达0.18wt.%,与不添加CaO的冶炼渣相比,砷分布占比增加了39%。此外,铜铕中砷的分配随CaO配比递增呈现上升的趋势。因此,增加渣中CaO配比使更多的砷往渣中迁移。

2.2 试验条件下As在各相中的分布特征

图6为不同氧浓度、铜铕品位、Fe/SiO₂和CaO

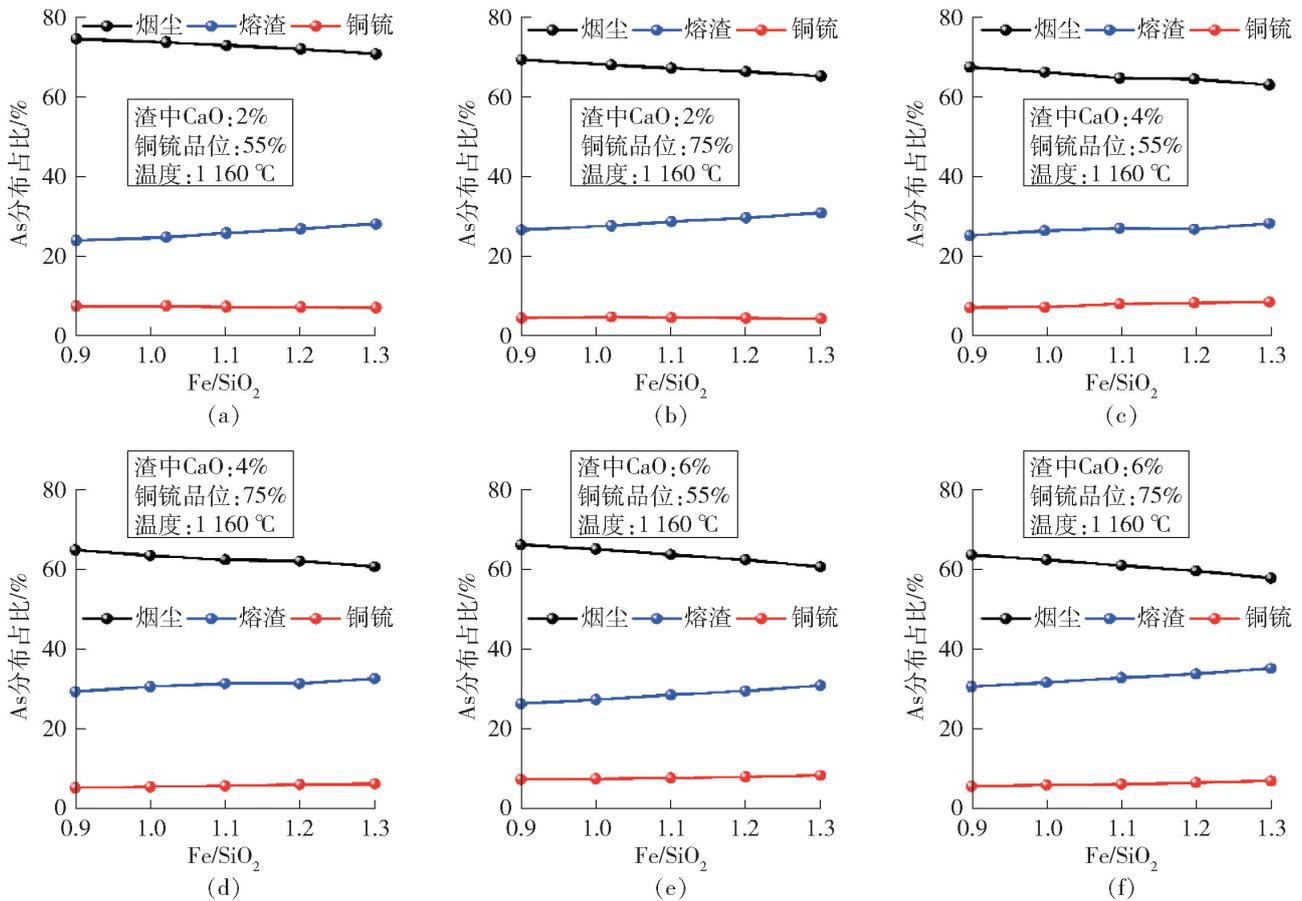


图4 Fe/SiO₂对不同产物中砷元素分配的影响

Fig. 4 Effect of Fe/SiO₂ on the distribution of elemental arsenic in different products

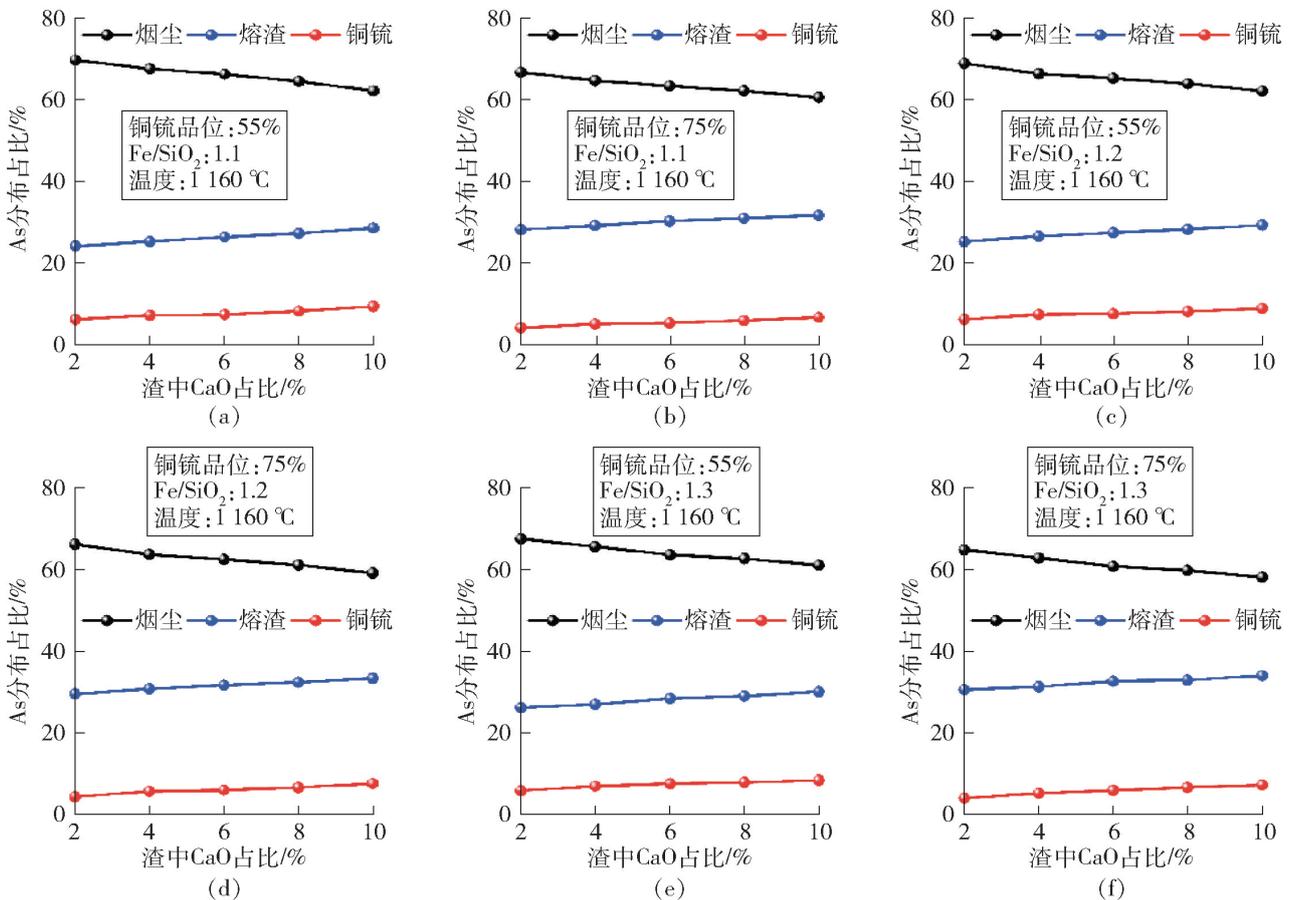


图5 渣中CaO含量对不同产物中砷元素分配的影响

Fig. 5 Effect of CaO content in slag on the distribution of elemental arsenic in different products

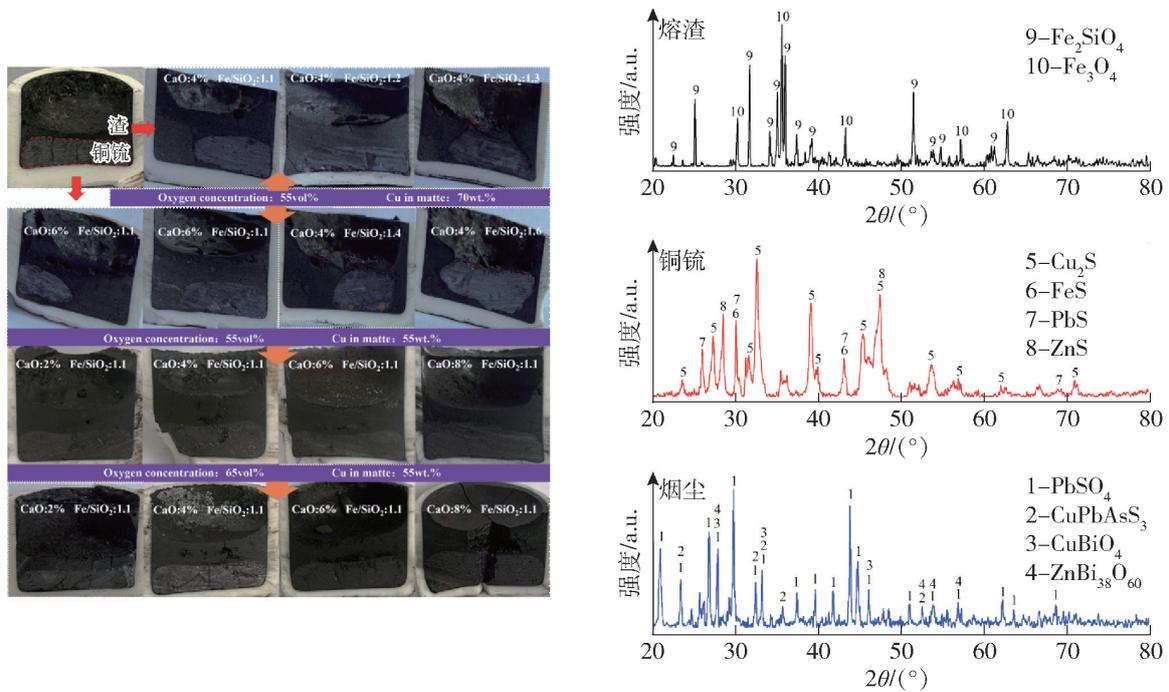


图6 不同冶炼参数下熔炼渣实物图(部分)以及各产物的XRD图谱

Fig.6 Physical diagram of melting slag (part) and XRD pattern of each product under different smelting parameters

含量下熔炼实物图及XRD图谱分析。由实物图可看出,熔炼渣渣量的变化,且在实际操作过程中,铜钼品位越高,铜钼和渣越容易分离,减少铜钼以机械夹杂的方式进入渣中。Fe/SiO₂较高时,渣比较致密,而在添加CaO的条件下可看出熔渣较疏松。在试验室条件下,渣中CaO配比高于4%时,冶炼渣渣型由硅铁渣逐渐向钙铁渣转变。由图6中铜钼、烟尘和熔渣的XRD分析可知,渣中的物相主要为Fe₂SiO₄和Fe₃O₄相;铜钼中除了含有Cu₂S和FeS外,还含有部分的PbS和ZnS相;一部分砷转移到熔渣下层的铜钼相中,少部分与铜钼结合,形成化合物;部

分还没完全挥发的As₂O₃会进入熔池中在熔池中氧化条件下生成不易挥发的As₂O₅,根据As₂O₅在熔炼过程中的热力学特征,As₂O₅与熔体内的PbO、ZnO和CaO等碱性氧化物发生反应,反应生成性质更加稳定的砷酸盐或亚砷酸盐形式固定在熔渣中;烟尘中主要是PbSO₄,而As在烟尘中为CuPbAsS₃物相,此外,烟尘中还含有一些铜锌铋的复杂结合物。

2.2.1 不同富氧浓度下铜钼品位对砷在各相中分布的影响

如图7所示,在同等原料下提高富氧气体O₂体积比至65%,此时,有更多的As进入渣相,且随铜

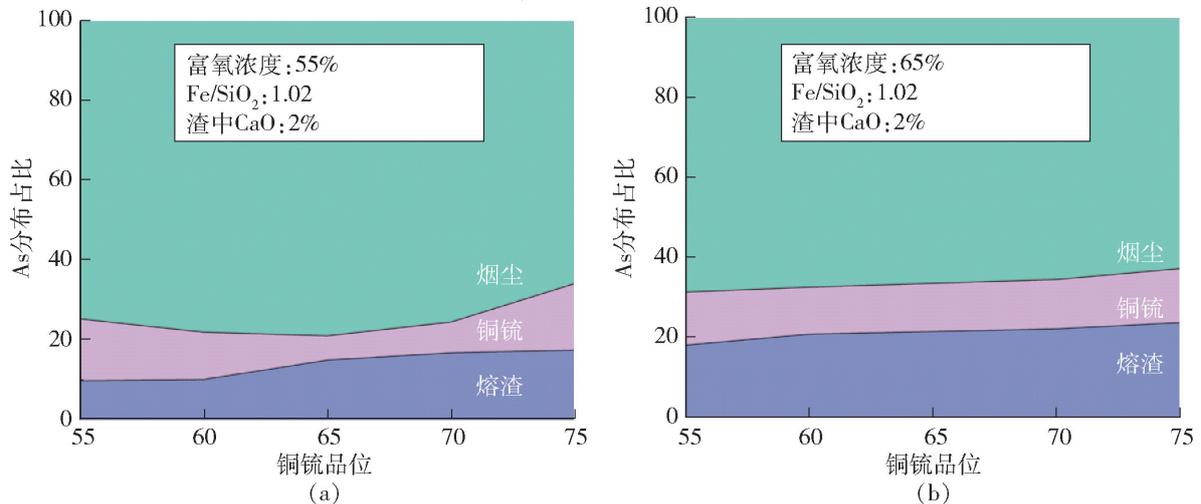


图7 铜钼品位对砷在各相中分布的影响

Fig.7 Effect of matte grade on the distribution of arsenic in each phase

铜铈品位的升高而增加。由图 7(a) 所示,当 O₂ 体积比为 55%,铜铈品位从 55% 增至 75% 时,渣中 As 的占比增加了 47%。由图 7(b) 所示,当 O₂ 体积比为 65% 时,渣中 As 的占比增加了 25.5%。所以提高铜铈品位和增加富氧浓度均能使更多的 As 进入冶炼渣,提高渣中 As 元素的分布。

2.2.2 不同富氧浓度下 CaO 配比对砷在各相中分布的影响

当富氧气体 O₂ 体积比为 55% 和 65% 时,考察

铜铈品位和 CaO 含量对砷在各相中分布的影响,结果如图 8 所示。图 8 表明,在不同富氧浓度下,提高铜铈品位及增加 CaO 配比都将改变砷在各相中的分布,随着 CaO 配比升高,砷在气相和铜铈相中占比减小,在渣相中占比增大。原因主要有 2 方面:①随着 CaO 含量增大,熔体中氧离子增多,更多的砷被氧化为氧化砷而进入渣相;②CaO 为碱性氧化物,在实际生产中易与氧化砷反应生成砷酸盐进入渣相。

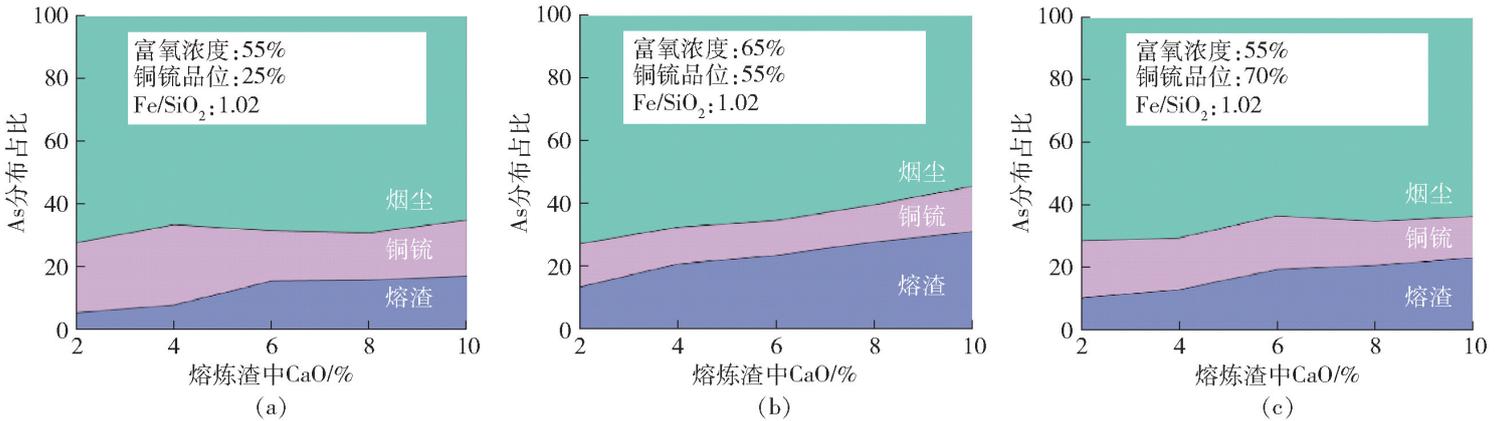


图 8 渣中 CaO 含量对砷在各相中分布的影响

Fig. 8 Effect of CaO content in slag on the distribution of arsenic in each phase

2.2.3 不同富氧浓度下 Fe/SiO₂对砷在各相中分布的影响

当富氧气体 O₂ 体积比为 65% 时,考察不同铜铈品位下,Fe/SiO₂对砷在各相中分布的影响,结果如图 9 所示。由图 9(a) 分析可知:当 Fe/SiO₂ 由 1.1 增加到 1.4 时,渣中 As 含量逐渐增加,砷在渣相中主要以氧化物的形式存在,氧化砷与二氧化硅均为酸性氧化物,铁硅比增大,则二氧化硅含量减少,有

利于氧化砷的生成;当 Fe/SiO₂ 为 1.4 时,渣中 As 含量达最大,而高于 1.4 后,As 在渣中的占比趋于稳定。原因是 Fe/SiO₂ 增大导致黏度增加,使氧气不能充分利用,不利氧化砷的生成。由图 9(b) 可知:提高铜铈品位到 70% 时,控制 CaO 配比 4%、Fe/SiO₂ 1.2,此时渣中 As 含量达 0.152%,分布占比为 25.76%;继续提高 Fe/SiO₂ 还需要消耗 CaO,将减少了砷在渣中的分布。

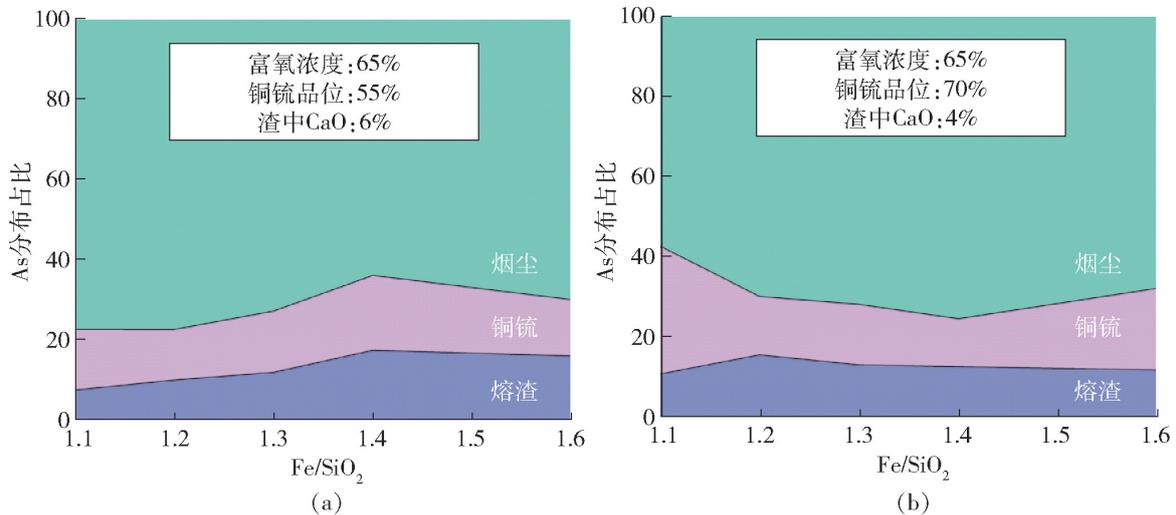


图 9 Fe/SiO₂对砷在各相中分布的影响

Fig. 9 Effect of Fe/SiO₂ on the distribution of arsenic in each phase

2.3 调控后熔炼渣的微观形貌

优化冶炼参数后,为了观察熔炼渣的微观形貌及物相分布,在熔炼温度 1 160 °C、Fe/SiO₂ 为 1.5、

CaO 配比 6% 下,对生成的熔炼渣进行 SEM-EDS 分析,如图 10 所示。

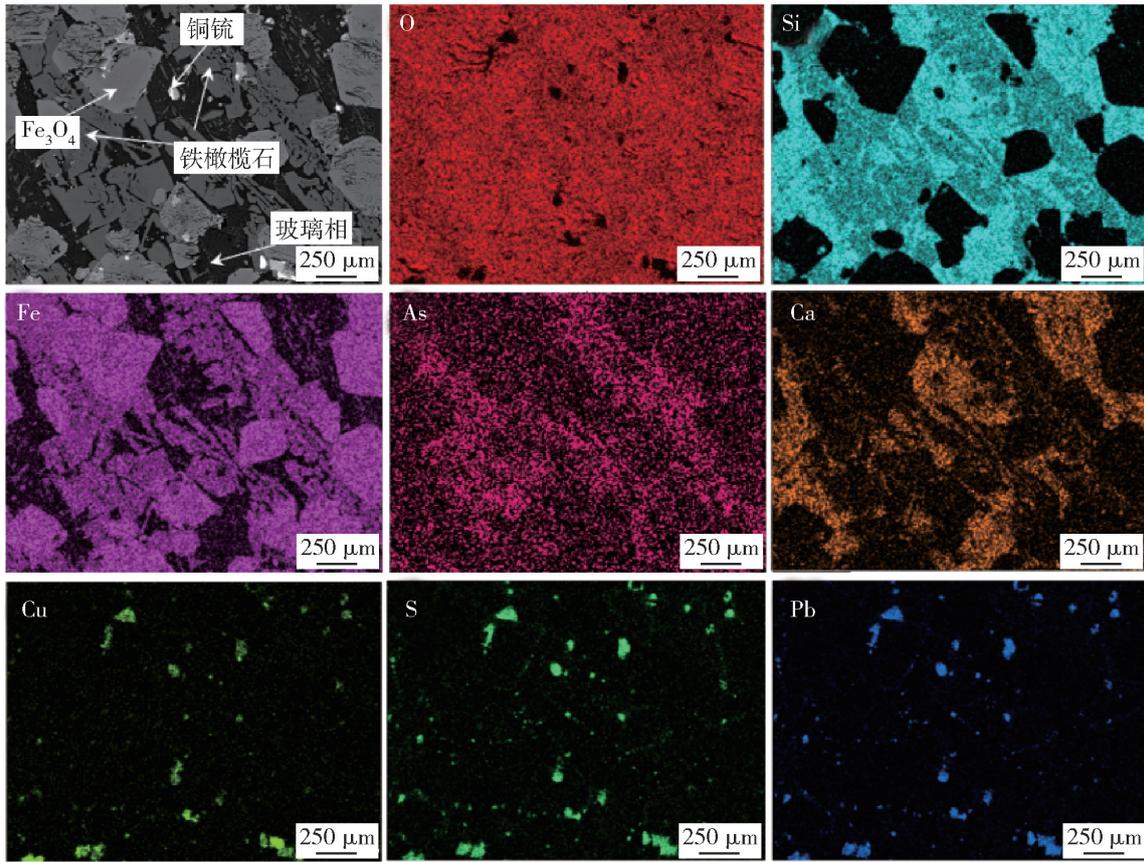


图 10 熔炼渣的 SEM-EDS 图谱

Fig. 10 SEM-EDS pattern of molten slag

从图 10 可看出,熔炼渣的扫描电镜图中(图 10 左上角)中明显较亮的小颗粒为铜硫相,以机械夹带的形式损失在渣中。图中大块区域主要是磁性铁,灰色长条状的区域主要是铁橄榄石相。从元素分布可以看出 As 元素主要在铁橄榄石中富集,有一部分 As 分布在含 Ca 和 Al 的玻璃相中。以上分析证明了硅铁渣对杂质 As 有一定的吸收能力^[26],可将 As 富集在硅酸盐中,以固态形式稳定下来。

3 结论

本研究基于对混合铜精矿低温熔炼过程的热力学分析,探究了工艺参数对不同冶炼产物中 As 分配行为的影响。得出以下结论。

1) 利用 FactSage 软件进行平衡计算,理论分析了温度、Fe/SiO₂、铜硫品位和渣中 CaO 含量对 As 元素在熔炼渣、烟尘和铜硫中的占比情况。分析可知,较低温度下 As 容易进入渣中,仅考虑 CaO 作用下,当 CaO 配比为 10% 时,As 在渣中比例达最优,控制

Fe/SiO₂ 为 1.2 ~ 1.5, CaO 配比保持 4% ~ 10%, As 有较高的入渣率。

2) 在试验条件下,控制 55% 和 65% 的 O₂ 体积比,可通过调控 CaO 配比以及 Fe/SiO₂ 使得渣中 As 元素的最优分配率,使 As 尽可能进入渣中。O₂ 体积比为 65%, 铜硫品位 55% 时,增大 Fe/SiO₂ 至 1.6, 减少 CaO 配比至 5% 时,As 元素在渣中的分布占比为 30.74%, 而在铜硫和烟尘中的分配率分别为 16.25% 和 53.02%。在 O₂ 体积比 55% 条件下,提高铜硫品位,增大 Fe/SiO₂ 至 1.6, 减少 CaO 配比为 4% 时,As 元素在渣、铜硫和烟尘中的分布率分别为 31.01%、14.25% 和 54.73%。

3) 通过模拟计算得出砷在各相中的分布特征: 熔炼温度升高促进砷的挥发,砷向熔炼渣中的迁移量减少,而烟尘中的砷含量增加,降低了砷在熔炼渣中的占比。提高铜硫品位,有利于砷进入渣相;增大渣中 Fe/SiO₂ 比及添加 CaO, As 向气相的迁移量减少,渣中 As 的迁移增加。根据其特性在试验条件下

调整冶炼参数,有选择地富集和固定杂质砷元素,获得铜低温熔炼过程中将砷调控进入渣相的有效措施,减少环境污染。

[参考文献]

- [1] Victor Montenegro, Hiroyuki Sano, Toshiharu Fujisawa. Recirculation of high arsenic content copper smelting dust to smelting and converting processes [J]. Minerals Engineering, 2013, 49:184 - 189.
- [2] Yujie Chen, Zongwen Zhao, Pekka Taskinen, et al. Characterization of copper smelting flue dust from a bottom-blowing bath smelting furnace and a flash smelting furnace [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51 (6): 2596 - 2608.
- [3] Chunlin Chen, Ling Zhang, Sharif Jahanshahi. Thermodynamic modeling of arsenic in copper smelting processes [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2010, 41(6): 1175 - 1185.
- [4] Weichun Yang, Shunqi Tian, Jianxun Wu, et al. Distribution and behavior of arsenic during the reducing-matting smelting process [J]. JOM, 2017, 69(6): 1077 - 1083.
- [5] 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.
- ZHAO Liheng, ZHANG Xin, SHU Bo, et al. Migration characteristics and control methods of arsenic in copper smelting by ISA process [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(4): 61 - 67.
- [6] 吕高平, 张复加. 奥斯麦特炼铜工艺砷的行为、分配及控制措施 [J]. 世界有色金属, 2018(7): 11 - 13.
- LYU Gaoping, ZHANG Fujia. Behavior, distribution and control measures of Ausmelt copper smelting process of arsenic [J]. World Nonferrous Metals, 2018(7): 11 - 13.
- [7] 万新宇, 齐渊洪, 高建军, 等. 含砷铜渣高温焙烧过程中砷的挥发行为 [J]. 有色金属工程, 2017, 7(4): 40 - 45.
- WAN Xinyu, QI Yuanhong, GAO Jianjun, et al. Behavior of arsenic-bearing copper slag by pyrolysis roasting process [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017(4): 40 - 45.
- [8] 陈钢, 袁海滨. 铜精矿双顶吹冶炼工艺中砷的分布及流向 [J]. 云南冶金, 2016, 45(1): 30 - 33.
- CHEN Gang, YUAN Haibin. The arsenic distribution and flow direction in double top-blown smelting process of copper concentrate [J]. Yunnan Metallurgy, 2016, 45(1): 30 - 33.
- [9] 崔大韡. 铜钼多枪顶吹连续吹炼炉设计与展望 [J]. 有色设备, 2021, 35(3): 89 - 91.
- CUI Dawei. Design and prospect of multi - lance top blown continuous converting furnace for copper matte [J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2021, 35(3): 89 - 91.
- [10] 郭学益, 王松松, 王亲猛, 等. 氧气底吹炼铜模拟软件 SKSSIM 开发与应用 [J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(4): 1 - 6.
- GUO Xueyi, WANG Songsong, WANG Qinqing, et al. Development and application of oxygen bottom blowing copper smelting simulation software SKSSIM [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(4): 1 - 6.
- [11] 唐都作, 顾鹤林, 宋兴诚. 云南锡业铜熔炼系统杂质元素走向研究 [J]. 中国有色冶金, 2015, 44(3): 4 - 7.
- TANG Duzuo, GU Helin, SONG Xingcheng. Impurity elements flow direction in copper melting system of Yunnan Tin Limited Company [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015, 44(3): 4 - 7.
- [12] C W Bale, E Bélisle, P Chartrand, et al. FactSage thermochemical software and databases, 2010—2016 [J]. Calphad, 2016, 54: 35 - 53.
- [13] C W Bale, E Bélisle, P Chartrand, et al. FactSage thermochemical software and databases — recent developments [J]. Calphad, 2009, 33(2): 295 - 311.
- [14] Jean-Philippe Harvey, Francis Lebreux-Desilets, Jeanne Marchand, et al. On the application of the FactSage thermochemical software and databases in materials science and pyrometallurgy [J]. Processes, 2020, 8(9): 1156.
- [15] 周叶刚, 李江涛, 李汝云, 等. 铜火法冶炼过程中杂质元素的分布规律及对回收率的影响机理探究 [J]. 中国有色冶金, 2019, 48(4): 9 - 16.
- ZHOU Yegang, LI Jiangtao, LI Ruyun, et al. Distribution of impurity elements in copper pyrometallurgical process and its influence on the recovery [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(4): 9 - 16.
- [16] Qinqing Wang, Xueyi Guo, Qinghua Tian, et al. Reaction mechanism and distribution behavior of arsenic in the bottom blown copper smelting process [J]. Metals, 2017, 7(8): 302.
- [17] 谭鹏夫, 张传福. 铜熔炼中钼品位对杂质元素分配行为的影响 [J]. 有色金属, 1997(3): 66 - 69.
- TAN Pengfu, ZHANG Chuanfu. Effects of matte grade upon distribution behavior of impurity elements in copper smelting [J]. Nonferrous Metals Engineering, 1997(3): 66 - 69.
- [18] Xueyi Guo, Yuanlin Chen, Qinqing Wang, et al. Copper and arsenic substance flow analysis of pyrometallurgical process for copper production [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(1): 364 - 376.
- [19] 陈学灵, 路玲. “双闪”工艺中杂质的危害及走向探讨 [J]. 世界有色金属, 2016(12): 193 - 196.
- CHEN Xueling, LU Ling. Discuss on hazards and distribution of impurity elements in double-flash copper smelting process [J]. World Nonferrous Metals, 2016(12): 193 - 196.
- [20] 曲胜利, 董准勤, 陈涛. 富氧底吹熔炼处理复杂铜精矿过程中杂质元素的分布与走向 [J]. 中国有色冶金, 2016, 45(3): 22 - 24.
- QU Shenli, DONG Zhunqin, CHEN Tao. Distribution and trend of impurity elements during refractory copper concentrate treatment by oxygen-enriched bottom-blowing smelting process [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2016, 45(3): 22 - 24.

- [21] Gabriel Utigard Riveros, Torstein Arnfinn. Disposal of arsenic in copper discharge slags [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, 77: 241 – 252.
- [22] W Zhang, J Che, P Wen, et al. Co-treatment of copper smelting flue dust and arsenic sulfide residue by a pyrometallurgical approach for simultaneous removal and recovery of arsenic [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 416: 126149.
- [23] 陈华琳, 杨会浪, 郑一梅, 等. CaO-SiO₂-Al₂O₃三元渣系粘度研究 [J]. *当代化工研究*, 2017(10): 121 – 122.
CHEN Hualin, YANG Huilang, ZHENG Yimei, et al. Study on viscosity of CaO-SiO₂-Al₂O₃ ternary slag system [J]. *Modern Chemical Research*, 2017(10): 121 – 122.
- [24] Baoren Wang, Hongying Yang, Zhenan Jin, et al. Effect of Fe/SiO₂ Ratio and Fe₂O₃ on the Viscosity and Slag Structure of Copper-Smelting Slags [J]. *Metals*, 2021, 12(1): 24.
- [25] 张家靛, 杨旭, 张建坤, 等. 铜渣组分含量对渣钎高温沉降分离效果的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(8): 1712 – 1720.
ZHANG Jialiang, YANG Xu, ZHANG Jiankun, et al. Influence of slag contents on sedimentation separation of slag and matte at high temperature [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(8): 1712 – 1720.
- [26] Huibin Zhang, Yanan Wang, Yuzheng He, et al. Efficient and safe disposition of arsenic by incorporation in smelting slag through copper flash smelting process [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 160(6): 106661.

Regulation of arsenic element trend in copper top-blown smelting process

ZHAO Bi¹, REN Yongzhuan¹, JIA Wenlei², ZHANG Yuyun¹, ZHOU Shiwei², LI Bo²

(1. Liangshan Mining Co., Ltd., Huili 615100, China;

2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: With the gradual decline of copper concentrate grade, impurity elements gradually increase, and the harmful element arsenic is difficult to remove and accumulates in the copper smelting system, which has a great impact on the quality of copper cathode. Combined with the actual production of copper top-blown melting, the distribution ratio of harmful arsenic elements in the dust is 55% ~ 75%, that in the matte phase is 5% ~ 15%, and that in the slag phase is 20% ~ 35%. In this paper, the distribution and direction of arsenic in the copper top-blown melting process is theoretically analyzed, and the influence law of process parameters such as Fe/SiO₂ in slag, oxygen-rich concentration, matte grade, CaO content in slag on the distribution rate of arsenic in different products is investigated under laboratory conditions, and effective control measures for arsenic entering the slag phase are obtained. After optimizing the process parameters, the proportion of As in slag is 30% ~ 40%, the proportion in dust is 50% ~ 60% and the proportion in matte is 10% ~ 20%, which solves the problem that a large amount of arsenic enters the sulfuric acid system to form arsenic slag during copper smelting and improves the adaptability of raw materials, thus controlling the content of arsenic in each product.

Key words: low-temperature melting; top-blown; arsenic trend; control measures; process variable; copper concentrate