

冶炼工艺

引文格式:杨应宝,戚永辉,余小吕,等.铜底吹熔炼过程中Pb、Zn、As分布影响机理分析[J].中国有色冶金,2024,53(3):19-29.

YANG Yingbao, QI Yonghui, YU Xiaolyu, et al. Mechanism analysis of the influence of Pb, Zn, As distribution in the copper bottom blowing melting process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(3):19-29.

铜底吹熔炼过程中Pb、Zn、As分布影响机理分析

杨应宝^{1,2}, 戚永辉¹, 余小吕¹, 周世伟², 李博², 魏永刚²

(1. 易门铜业有限公司, 云南 玉溪 651100; 2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 探究底吹熔炼过程中Pb、Zn、As等杂质元素在产物中的分布特征,以及熔炼参数与杂质元素分布规律的关系,对低品位、高杂质复杂铜精矿的冶炼具有重要意义。本文采用热力学计算软件Factsage理论分析与实际生产数据分析相结合的方法,探讨了Pb、Zn、As在产物中的分布特征及其影响机理,得到以下主要结论。温度升高,有利于Pb、Zn挥发进入烟尘降低其在渣和铜铕中的占比,也有利于促进渣中As向烟尘中转化脱除,但会导致As在铜铕中占比增加;渣铁硅比增加,会使得Pb、Zn在渣中分布占比逐渐降低,在铜铕和渣中占比逐渐升高,而As在渣中的占比会增加;渣中CaO含量升高,会使得Pb、Zn在渣中分布占比降低,在烟尘和铜铕中增加,As在渣中的占比会增加,在烟尘中占比降低;实际生产操作中,可通过提高冶炼温度促进部分杂质元素挥发,在适当降低渣铁硅比提高Pb、Zn脱除率的同时,可配合添加CaO促进As向渣中迁移。实际生产数据统计表明,Pb在铜铕、渣、烟尘中的分布占比分别为23.86%、33.12%、43.02%,Zn分别为4.47%、88.54%、6.99%,As分别为16.58%、15.34%、68.08%。

[关键词] 铜冶炼; 底吹熔炼; Pb、Zn、As; 分布特征; 杂质脱除; 温度; CaO含量; 渣铁硅比

[中图分类号] TF811; X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2024)02-0019-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.03.003

0 引言

铜在我国经济体系中占据着重要地位,因其良好的物理化学性质被广泛应用于电力设备、机械制造、交通运输及建筑等各大行业^[1]。世界铜产量的80%由火法冶炼工艺生产^[2-3]。随着世界铜矿资源

的不断开采和消耗,高品质铜矿日益减少,铜火法冶炼工艺中的入炉铜精矿成分逐渐呈现出低品位、高杂质等特点^[4]。

铜火法冶炼工艺主要包括造铕熔炼、铜铕吹炼、火法精炼及电解精炼。冶炼过程杂质元素的脱除主要在熔炼、吹炼以及火法精炼等环节进行。熔炼工厂入炉铜精矿中Pb、Zn、As等杂质元素含量对铜铕品质、后续工艺脱杂效率以及熔渣性质具有较大影响。如铜铕杂质元素含量升高会增大后续吹炼环节的脱杂压力,甚至导致粗铜杂质元素含量高于国家有色金属产品的行业标准。Pb、As、Zn含量增加导致挥发进入烟道的杂质元素增加并形成烟道结瘤,严重影响烟道的热交换效率^[5-7],结瘤严重时

[收稿日期] 2023-12-26

[第一作者] 杨应宝(1982—),男,云南丽江人,在读工程博士研究生,主要研究方向为有色金属冶炼。

[通信作者] 周世伟(1990—),男,重庆人,副教授,主要研究方向为有色金属冶金。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51974142)。

碍烟气的顺利排出,影响铜冶炼的正常运行。此外,Zn 在熔炼过程中以高熔点硅酸锌或锌铁尖晶石的形式进入渣相,恶化熔渣黏度,降低渣流动性,从而导致渣中铜含量升高。因此,在熔炼过程中应通过调节冶炼参数降低杂质元素在铜锬中的分布占比来提高铜锬品质,减轻后续吹炼阶段的脱杂压力。熔炼过程中冶炼参数的变化主要通过改变杂质元素在各相中的活度以及在不同相间的分配系数来影响其在各相中的分配。

探究底吹熔炼过程中 Pb、Zn、As 等杂质在产物中的分布特征以及熔炼参数(温度、渣中铁硅比、渣中 CaO 含量)与杂质元素分布规律的关系对低品位、高杂质复杂铜精矿的冶炼具有重要意义。本文通过理论分析与实际生产数据分析相结合的方法,探究底吹熔炼过程 Pb、Zn、As 杂质元素在各产物中的分布占比以及冶炼参数变化对杂质元素分配规律的影响。为后续低品位高杂铜精矿熔炼过程杂质元

素的定向调控提供理论参考。

1 原料、工艺及分析方法

1.1 原料及辅料

本文所用相关生产数据来源于易门铜业有限公司熔炼厂 2023 年上半年实际生产数据。原料为经配料工序后所得综合入炉混合铜精矿,综合入炉原料的平均化学成分分析如表 1 所示;综合入炉 Cu、Fe、S 含量分别为 19.61%、24.74%、23.81%,杂质元素 As、Pb、Zn 在综合入炉原料中的占比分别为 0.52%、0.54% 及 1.12%。除入炉混合铜精矿外,熔炼过程还需添加石英砂作为造渣剂,石英砂主要成分为 SiO₂,其含量为 88%。除此之外,终渣中 CaO 全由各类矿石中带入,且随矿石配比结构变化而改变,因此不额外单独添加 CaO。熔炼过程还需根据熔渣黏度等参数配入一定比例的无烟煤以维持冶炼所需温度。

表 1 综合入炉原料平均化学成分

Table 1 Average chemical composition of raw materials into the furnace

成分	Cu	Fe	S	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	As	Pb	Zn
含量	19.61	24.74	23.81	11.56	0.82	3.15	1.00	0.52	0.54	1.12

1.2 底吹熔炼工艺

造锬熔炼在 1 150 ~ 1 300 °C 条件下迅速完成高价硫化物分解氧化、造锬及造渣反应,主要分为传统熔炼及现代熔炼工艺。传统熔炼工艺成熟,主要包括鼓风炉、反射炉及电炉熔炼;现代熔炼按冶炼原理分为熔池熔炼和闪速熔炼,熔池熔炼多采用富氧强化冶炼,按吹氧方式可分为顶吹、底吹及侧吹。本文研究底吹熔炼工艺过程中 Pb、Zn、As 的分布情况。富氧底吹熔炼混合物料不需要干燥,配料后由皮带传输连续从炉顶料口加入炉内;富氧空气通过底部多支氧枪连续吹入铜锬层,炉料不断被迅速氧化、造渣;炉渣由排渣口连续放入渣包,缓冷后进行浮选,铜锬从侧面放锬口定期放出由铜锬包吊运至转炉吹炼。相比于顶吹及侧吹熔炼工艺,底吹对熔池的搅拌效果好、热质传递均匀。国内主流的底吹熔炼铜锬品位在 60% ~ 75% 之间,熔炼过程铁硅比通常控制在 1.4 ~ 1.8 之间,对应的冶炼温度在 1 180 ~ 1 260 °C 之间。

1.3 分析方法

本文在工厂实际入炉精矿组成的基础上进行调

整,主要根据入炉矿石 SiO₂ 含量,通过调节石英砂添加量控制渣铁硅比在工厂实际生产值范围内,所得数据与工厂实际生产情况接近。利用热力学计算软件 Factsage 7.2 中的 Equilib 模块理论分析熔炼过程中熔炼温度、铁硅比、渣中 CaO 含量等因素对 Pb、Zn、As 等杂质元素在铜锬、熔渣和烟尘中分布占比的影响,并结合实际生产过程中各杂质元素的分布情况,分析实际熔炼过程中上述各参数对杂质元素脱除的影响规律。根据熔炼过程实际冶炼温度变化范围,选择在温度区间 1 160 ~ 1 300 °C 内以 20 °C 为梯度进行计算。理论分析所用入炉矿石的组成如表 2 所示,与表 1 不同的是,表 1 所呈现数据为混合后综合入炉物料中 Cu、Fe、S 及杂质的元素含量。而表 2 所列成分是根据各入炉物料物相组成分析结果进行匹配计算,通过 Factsage 7.2 中 Equilib 模块完成理论计算部分。且在软件中通过调整 SiO₂ 及 CaO 等成分可实现理论计算中对终渣铁硅比及渣 CaO 含量的调控,从而探究各杂质元素与上述参数的关系。

表 2 理论计算入炉物料组成

Table 2 Theoretical calculation into the furnace material composition

成分	CuFeS ₂	FeS ₂	SiO ₂	ZnS	PbS	CaCO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Cu ₃ AsS ₄	FeAsS	%
含量	51.95	19.12	15.04	2.98	1.1	3.15	1.09	2.11	2.95	0.5	

2 Pb、Zn、As 物相分析及反应机理

杂质元素 Pb、Zn、As 在入炉矿石中的主要物相存在形式如表 3 所示。

As 在入炉矿石中主要以 FeAsS、Cu₃AsS₄、As₂S₃ 及 CoAsS 的形式存在。含 As 物相在熔炼过程中主要发生的化学反应如反应 1~6 所示。As 在铜铈中主要与 S 元素结合以硫化物形式存在。渣中的 As 主要以 As₂O₃、FeAsO₄ 及 Ca₃(AsO₄)₂ 等形式存在,而气相中的 As 主要以 As₂O₃、As₂O₅ 形式存在。

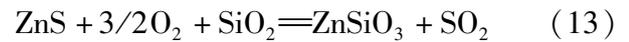
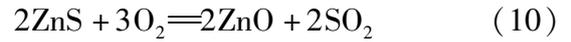
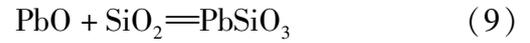
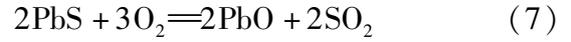
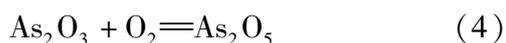
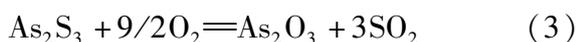
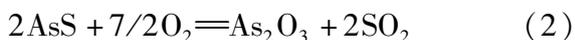
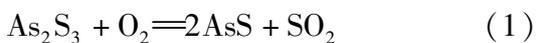
入炉矿石中的 Pb 主要以 PbS 形式存在,PbS 在熔炼过程主要经氧化、造渣等反应分别加入铜铈、渣及气相中,其主要化学反应式如反应 7~9 所示。铜铈中的 Pb 主要以 PbS 的形式存在,部分 Pb 经氧化后与 SiO₂ 进行造渣反应生成 PbSiO₃ 进入渣相,大部分 Pb 以 PbO 及 PbSO₄ 的形式进入气相。

Zn 在矿石中主要以闪锌矿 (ZnS) 形式存在,ZnS 在熔炼氧气气氛下主要被氧化或与 FeO、SiO₂ 等物质反应生成 ZnFeO₄、ZnSiO₃ 等物质,主要化学反应如 10~13 所示。铜铈中 Zn 主要以硫化物形式存在,渣中 Zn 的主要存在物相为 Zn₂SiO₄、ZnFeO₄。烟尘中的锌主要以 ZnSO₄ 和 ZnO 形式存在。

表 3 矿石中杂质元素存在物相

Table 3 Phases of impurity elements present in the ore

As	Pb	Zn
FeAsS	PbS	ZnS
Cu ₃ AsS ₄	Pb ₁₄ As ₆ S ₂₃	
As ₂ S ₃	Pb ₂ Bi ₂ S ₅	
CoAsS		



根据我国工业和信息化部 2013 年颁布并于 2014 年所实施的有色金属行业标准 (YS/T 921—2013),铜铈的分类标准中二级铜铈中 As、Pb、Zn 含量分别不高于 0.3%、4% 及 3%。铜铈中杂质元素过高将导致吹炼工序脱杂压力增加。因此,实现熔炼环节 As、Pb、Zn 杂质元素的高效脱除对降低吹炼、精炼环节脱杂压力,提高最终阴极铜产品品质具有重要意义。

3 影响机理分析

铜熔炼过程冶炼时间通常较为稳定,因此各杂质元素主要受冶炼温度、渣中铁硅比以及渣中 CaO 含量的影响。

3.1 熔炼温度对杂质元素分布的影响

在铜冶炼过程中,部分杂质元素的单质或氧化物会以挥发的形式进入烟尘烟气中,冶炼温度的波动对各杂质元素的挥发影响较大,因此,通过理论计算对升温过程中 Pb、Zn、As 在各产物中的分布占比进行分析。

3.1.1 对 Pb 分布的影响

温度对 Pb 元素在各产物中分布占比的影响如图 1 所示。随着温度的升高,Pb 在铜铈中的分布占比逐渐降低,在渣和烟尘中占比逐渐增加,这主要归因于温度升高促进了 Pb 挥发进入烟尘中。PbO 在温度为 750 °C 时开始挥发,温度升高至 950 °C 时挥发效果较好,但由于 FeS 的存在,PbO 与 FeS 发生反应生成 PbS 并进一步氧化生成 PbSO₄,因此烟尘中的 Pb 主要以 PbSO₄ 的形式存在,还含有少量 PbO。部分 Pb 被氧化,与 SiO₂ 反应后以硅酸盐的形式进入渣中,使得 Pb 在渣中分布

占比有一定程度的升高。

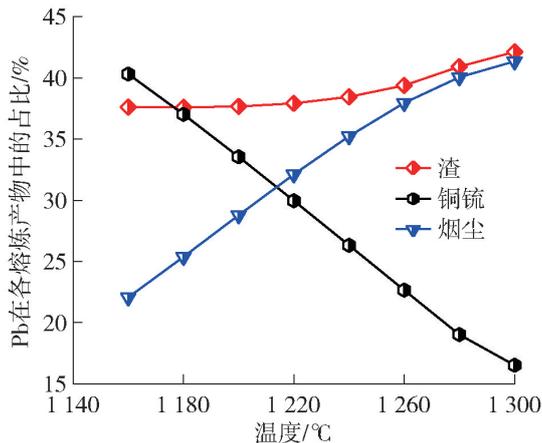


图 1 温度对 Pb 在各产物中分布占比的影响
Fig. 1 Effect of temperature on Pb distribution in each product

结合易门铜业 2023 年上半年生产数据平均值, 杂质元素 Pb 在铜铕、渣、烟尘中的分布占比分别为 23.86%、33.12%、43.02%。企业对应冶炼温度在 1220 °C 左右, 此温度下理论计算所得 Pb 在铜铕、渣、烟尘中的分布占比分别为 29.96%、37.92%、32.12%。由于理论计算体系复杂程度远低于实际生产, 因此理论计算值与实际生产值间存在差值。Pb 在铜铕、渣中的分布占比理论计算值略高于实际生产值, 而在烟尘中的分布占比理论值低于实际值。综合分析, 在熔炼过程可通过适当提高冶炼温度促进 Pb 组元的挥发脱除, 从而提高 Pb 脱除率。

3.1.2 对 Zn 分布的影响

理论计算表明, 随着温度升高, Zn 在烟尘中的分布占比呈上升趋势, 在渣和铜铕相中则呈降低趋势(图 2)。铜冶炼过程中, 氧化反应生成的 ZnO 在 926 °C 的条件下挥发进入烟气, 经过余热处理后进入烟尘。因此, 提高冶炼温度有利于 ZnO 的挥发脱除, 从而提高 Zn 在烟尘中的分布占比。此外, ZnS 与 Zn 单质的蒸气压随着温度的升高而增大, 更多 Zn 挥发进入气相并经收尘处理后进入烟尘。

结合易门铜业 2023 年上半年生产数据平均值, 杂质元素 Zn 在铜铕、渣、烟尘中的分布占比分别为 4.47%、88.54%、6.99%。对应企业 1220 °C 冶炼温度条件下, Zn 在铜铕、渣、烟尘中分布占比理论计算值分别为 7.23%、90.39%、2.39%。由于实际生产过程中炉内反应体系复杂, 熔池各位置冶炼温度具有偏差, 因此 Zn 在铜铕、渣中的分布占比理论值略高于实际生产值, 而在烟尘中分布占比理论值低于

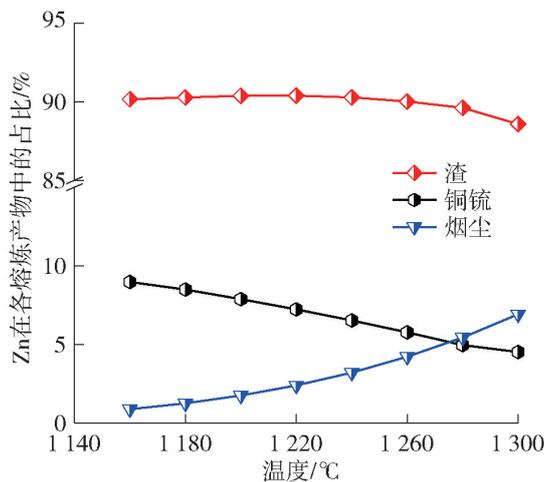


图 2 温度对 Zn 在各产物中分布占比的影响
Fig. 2 Effect of temperature on Zn distribution in each product

实际生产值。综合所得, 温度提高对杂质 Zn 的挥发脱除有利。

3.1.3 对 As 分布的影响

As 在铜火法冶炼熔炼环节中分别进入铜铕、渣、烟尘中。由于熔炼渣中以化学溶解和机械夹杂的形式损失的铜含量较高, 通常在浮选处理后返回熔炼环节重熔, 因此部分 As 在整个熔炼工序中逐渐积累和循环。随着 As 杂质元素在生产中的不断产生和积累, 冶炼产物中的 As 含量大大增加, 严重影响产品的质量。杂质 As 在每一阶段的工序中都无法完全去除, 熔炼及吹炼环节主要通过将含 As 组元氧化为 As₂O₃ 及 As₂O₅, 使其以挥发的形式脱除, 部分 As 与入炉原料中的 CaO 或熔炼过程产生的 FeO 等物质反应生成砷酸盐进入渣相, 从而实现脱除。作为杂质元素, As 在铜铕中的占比增加会增加后端铜铕吹炼及火法精炼工序的脱杂压力, 在渣中过度富集会影晌后续炉渣生产的水泥品质, 进入烟尘中会以烟道结瘤的形式影响烟气的顺利排放。As 过多随烟气进入制酸程序会使制酸污泥中 As 含量大幅增加, 造成二次污染。因此揭示 As 在熔炼过程中的分布行为对其脱除具有重要意义。

表 3 表明, 熔炼过程中杂质 As 在硫化铜精矿中的存在形式主要为 As₂S₃、Cu₃AsS₄、FeAsS 等^[8]。由于 As 在冶炼过程中大部分以挥发的形式进入烟尘中, 因此温度对 As 的挥发具有较大影响。冶炼温度对 As 在各产物中分配占比的理论计算结果如图 3 所示, As 在烟尘中的分配占比随着温度升高而增加, 在渣中的分配占比逐渐降低, 但部分 As 在挥发

过程中会进入铜铈,导致其在铜铈中的分布占比有所增加。

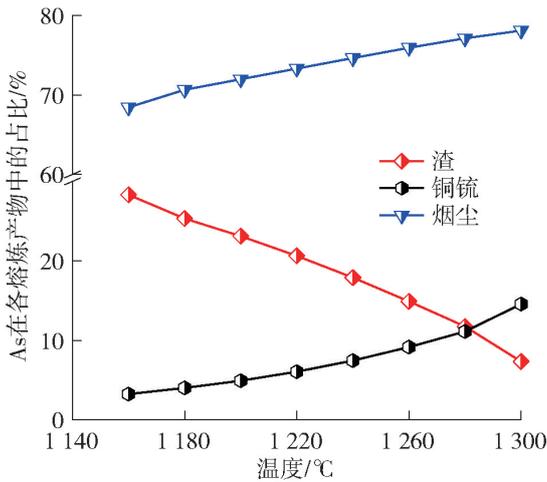


图3 温度对As在各产物中分布占比的影响

Fig. 3 Effect of temperature on As distribution in each product

理论计算结果表明,温度升高有利于渣中的含As组元转化并挥发进入烟尘相中,但同时会导致部分As迁移至铜铈中。根据易门铜业2023年上半年生产数据所得平均杂质元素As主要分布在烟尘中(68.08%),其次为铜铈(16.58%)和渣(15.34%)。对应温度下(1220℃),As在烟尘、铜铈、渣中分布的理论计算值分别为73.31%、6.06%、20.63%。由于理论计算过程与实际熔炼过程体系复杂程度、温度波动以及理论计算无法考虑铜铈与含As组元结合力等因素导致As在铜铈中的分布占比理论值与实际值间存在偏差。综合分析,在脱除杂质元素As时,冶炼温度不宜过高。在调整熔炼温度提高杂质脱除率的同时应综合考虑杂质Pb、Zn脱除情况及冶炼成本、炉体使用寿命等因素。

3.2 渣中铁硅比对杂质元素分布的影响

作为铜熔炼过程中的重要参数,渣中铁硅比对于炉况的顺行、铜直收率、渣中铜含量等有重要影响。渣中铁硅比过低会析出SiO₂,过高会析出尖晶石,二者均会恶化熔渣黏度、影响铜铈颗粒在渣中的沉降分离。此外,铁硅比对杂质元素在产物中的分布也有重要影响。

3.2.1 对Pb分布的影响

通过Factsgae7.2理论计算渣中铁硅比对Pb在各产物中分布占比的影响,结果如图4所示。图4表明,随着渣铁硅比升高,Pb在渣中分布占比逐渐降低,在铜铈和渣中占比逐渐升高。Pb在熔炼过程

中被氧化为PbO,PbO通过与熔渣中的SiO₂、CaO、Al₂O₃等物质造渣生成硅酸铅进入渣相。随着铁硅比增加,熔渣中的SiO₂含量逐渐降低,导致与PbO反应生成的硅酸盐降低,从而降低了Pb在渣中的分布占比。此外,渣中铁硅比在理论计算所述1.3~2.0范围内增加会使得熔渣黏度降低,有利于不同密度物相的分离,而Pb的密度较大,更容易从渣中沉降,从而降低Pb在渣中的分布占比^[9]。且铁硅比增加,渣量会有所降低,从而进一步降低Pb在渣相中的分布占比^[10]。部分PbO易与FeS反应生成PbS,更多的PbS与Cu₂S、FeS形成易熔的共晶体^[11-13],导致进入铜铈中的Pb逐渐增加,从而使得Pb在铜铈中的占比也有所增加。实际冶炼过程中Pb与铁硅比之间的变化关系如图5所示。

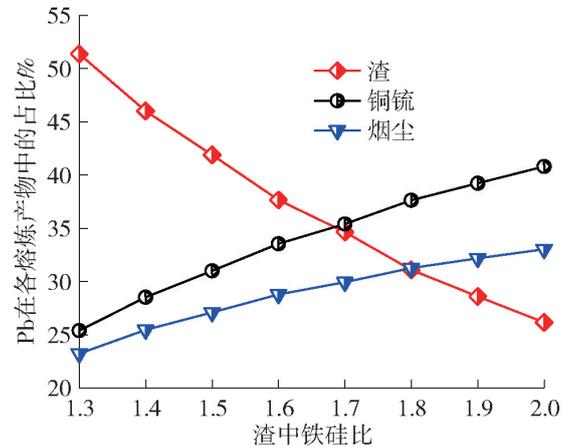


图4 渣中铁硅比对Pb在各产物中分布占比的影响(理论值)

Fig. 4 Effect of Fe/SiO₂ ratio in slag on Pb distribution in each product (theoretical value)

由于实际生产过程中渣铁硅比基本稳定在1.6~1.75之间,且不同班次成分及工况也存在波动情况,因此实际生产过程中Pb在各相间的分布与铁硅比难以体现出具体线性关系。由图5可知,实际生产中Pb在铜铈中的分布占比数集中在20%~30%范围内,在渣中分布占比在20%~40%,烟尘中分布占比在30%~45%。通过对易门铜业2023年上半年生产数据中铁硅比在1.6及1.8对应多班次Pb杂质元素分布平均值统计发现,相比于铁硅比为1.6时,铁硅比为1.8时Pb在铜铈及烟尘中的分布占比提高,在渣中的分布占比降低,这一变化趋势与理论计算值变化规律一致(表4)。综合理论分析

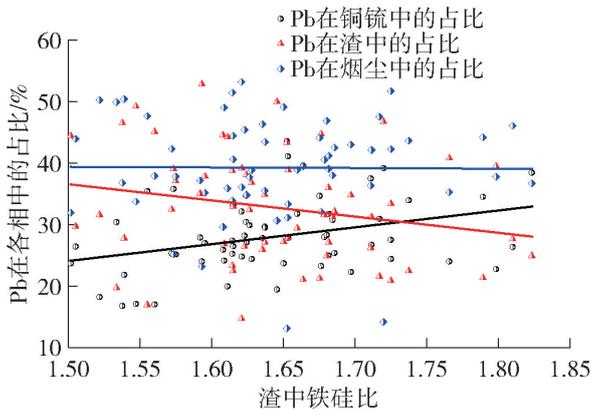


图5 渣中铁硅比对 Pb 在各产物中分布占比的影响(实际值)

Fig.5 Effect of Fe/SiO₂ ratio in slag on Pb distribution in each product (actual values)

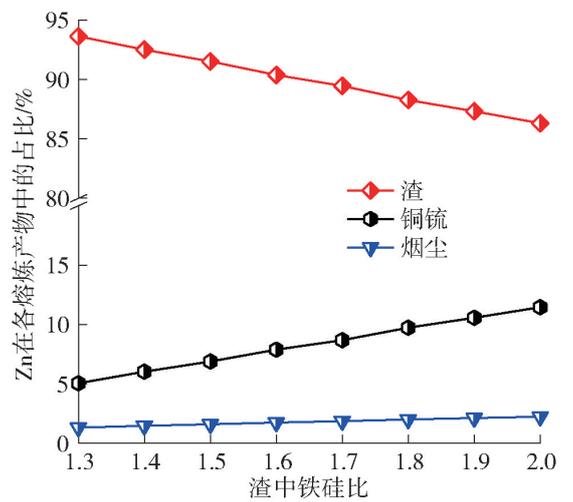


图6 渣中铁硅比对 Zn 在各产物中分布占比的影响(理论值)

Fig.6 Effect of Fe/SiO₂ ratio in slag on Zn distribution in each product (theoretical value)

与实际生产数据统计结果,通过调整渣铁硅比控制杂质 Pb 脱除时不宜太高。

表4 不同渣中铁硅比下 Pb 在各产物间分布占比值(计算值与实际值)

Table 4 Distribution of Pb in each product under different Fe/SiO₂ ratio in slag (calculated and actual values) %

铁硅比	铜铈		渣		烟尘	
	计算值	实际值	计算值	实际值	计算值	实际值
1.60	33.55	25.88	37.66	44.53	28.79	29.59
1.80	37.6	26.34	31.10	27.62	31.27	46.04

3.2.2 对 Zn 分布的影响

理论计算结果见图6,Zn 在渣中的分布占比随着铁硅比升高降低,在铜铈中的分配占比逐渐升高。熔渣中的 Zn 分布占比随铁硅比增加而降低,这是由于减小熔剂 SiO₂与精矿的配比,增大了渣中的铁硅比,使得与 ZnO 反应造渣的 SiO₂降低,导致熔渣中的硅酸锌降低,从而降低 Zn 在熔渣中的分配占比。实际生产过程中铁硅比由 1.6 升高至 1.8,Zn 在渣中分配占比的变化规律与理论值相一致,实际生产中渣中铁硅比对 Zn 在各产物中的分布占比情况见图7。

表5为铁硅比 1.6 和 1.8 时 Zn 元素在各产物中分布占比理论计算值与实际值,数据来源于易门铜业 2023 年上半年生产数据多班次数据统计平均值。铁硅比为 1.6 时,Zn 在渣中分布占比的计算值

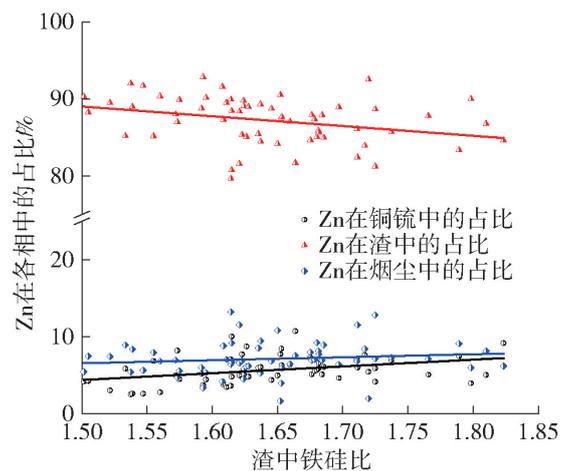


图7 渣中铁硅比对 Zn 在各产物中分布占比的影响(实际值)

Fig.7 Effect of Fe/SiO₂ ratio in slag on Zn distribution in each product (actual values)

与实际值分别为 90.37% 和 91.60%,铁硅比升高至 1.8,二者分别为 88.26%、86.80%,实际值与理论值接近且变化规律相一致。结合理论与实际数据统计分析可知,提高铁硅比会使得进入铜铈中 Zn 的占比增加,因此铁硅比不宜过高。结合理论分析所得 Zn 在各相间的分布规律,在熔炼过程中适当降低渣铁硅比有利于降低铜铈中 Zn 的分布占比。

3.2.3 对 As 分布的影响

受 Factsage 中关于 As 的存在物相及数据库收录限制的原因,未对理论渣铁硅比对 As 分布的影响

表 5 不同渣中铁硅比下 Zn 在各产物间分布占比值/(计算值与实际值)

Table 5 Distribution of Zn in each product under different Fe/SiO₂ ratio in slag (calculated and actual values) %

铁硅比	铜铕		渣		烟尘	
	计算值	实际值	计算值	实际值	计算值	实际值
1.60	7.88	4.21	90.37	91.60	1.75	4.19
1.80	9.73	5.01	88.26	86.80	2.01	8.19

进行研究,仅以实际生产数据进行统计分析。实际生产中,铁硅比集中在 1.6~1.8 范围内,对 As 在各产物中的分配占比的影响规律如图 8 所示。在实际熔炼铁硅比范围内,As 在铜铕中的分布为 15%~30%,渣中的分布为 5%~20%,烟尘中分布为 55%~75%。总的来说。渣铁硅比对 As 在铜铕中的占比影响较小。理论上渣铁硅比增加,熔渣中酸性物质 SiO₂ 含量降低,有利于 As 氧化进入渣相。此外,氧化砷在渣中的活度增加,利于氧化砷与渣中的碱性氧化物进行造渣反应,促进 As 在渣中分布占比的提升。

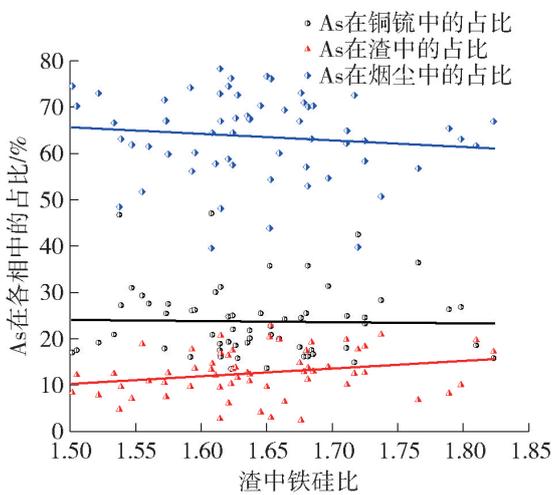


图 8 渣中铁硅比对 As 在各产物中分布占比的影响(实际值)

Fig. 8 Effect of Fe/SiO₂ ratio in slag on As distribution in each product (actual values)

3.3 终渣 CaO 含量对杂质元素分布的影响

除温度与铁硅比外,终渣中 CaO 含量也是影响铜熔炼过程的重要因素,作为碱性氧化物,CaO 对酸性杂质 As 的脱除具有促进作用,但对于杂质 Pb 的脱除是不利的。为了平衡 Pb、As 杂质的脱除,调控

终渣中 CaO 含量也是重要手段之一。

3.3.1 对 Pb 分布的影响

铜熔炼过程中调控渣型是提高铜回收率、保证炉况顺行的重要方法之一。通过添加适量 CaO 可改善熔渣性质,促进铜在渣中的沉降分离。与此同时,CaO 的添加对酸性杂质的脱除具有一定促进作用。理论上终渣中 CaO 含量对 Pb 在各产物中分配占比的影响趋势如图 9 所示。随着终渣中 CaO 含量逐渐升高,Pb 在烟尘和铜铕中的占比逐渐增加,渣中占比呈降低趋势。这是因为终渣中 CaO 的增加消耗了 SiO₂,阻碍了部分 PbO 与 SiO₂ 之间的造渣反应,使得 Pb 在渣中的分布占比逐渐降低。CaO 的增加,使得更多游离的 PbO 挥发进入烟尘中。根据易门铜业 2023 年上半年生产数据多班次数据统计发现,实际铜熔炼过程中,渣中 CaO 含量由 3.2% 提高至 5% (图 10),Pb 在铜铕中的分布占比为 20%~30%,渣中的分布占比较为分散,但大部分值集中在 20%~40%,在烟尘中的分布占比为 35%~50%。

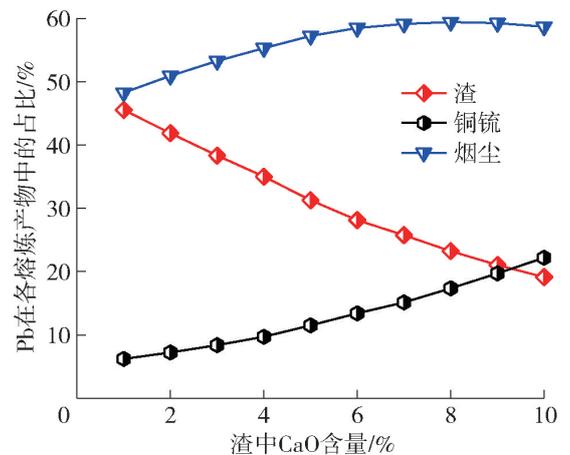


图 9 终渣中 CaO 含量对 Pb 在各产物中分布占比的影响(理论值)

Fig. 9 Effect of CaO content in ultimate slag on Pb distribution in each product (theoretical value)

根据实际生产数据多班次统计并取平均值计算结果,终渣中 CaO 含量为 4%、5% 时,Pb 在各产物中分布占比的计算值与实际值如表 6 所示。终渣中 CaO 含量由 4% 升高至 5%,Pb 在铜铕中分布占比的计算值和实际值分别由 9.71%、22.75% 升高至 11.52%、26.68%;在渣中的分布占比分别由 35.00%、39.48% 降低至 31.27%、31.21%;在烟尘中分别由 55.29%、37.77% 升高至 57.22%、

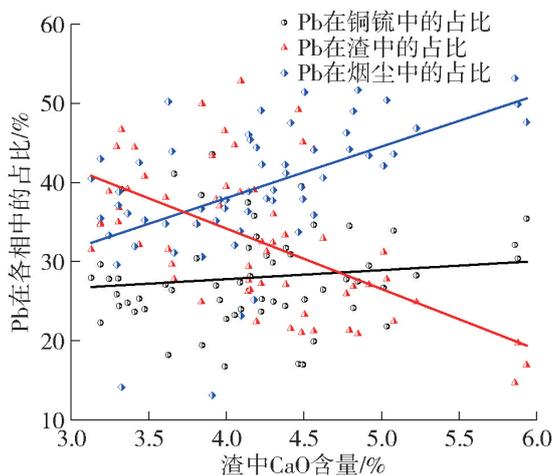


图 10 终渣中 CaO 含量对 Pb 在各产物中分布占比的影响(实际值)

Fig. 10 Effect of CaO content in ultimate slag on Pb distribution in each product (actual values)

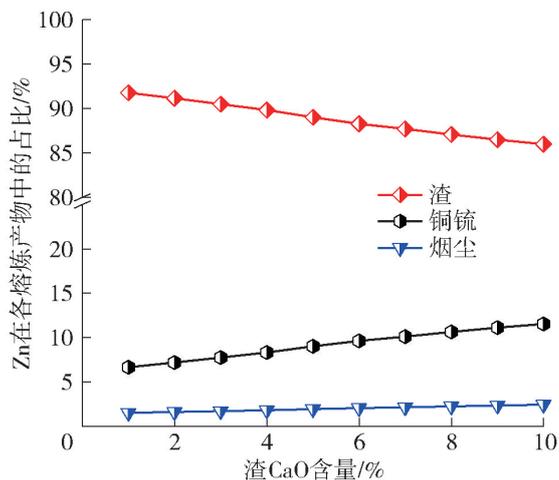


图 11 终渣中 CaO 含量对 Zn 在各产物中分布占比的影响(理论值)

Fig. 11 Effect of CaO content in ultimate slag on Zn distribution in each product (theoretical values)

42.11%。理论值与实际值变化规律相契合。综合分析表明,终渣中 CaO 含量增加不利于杂质 Pb 元素的脱除。

表 6 不同终渣 CaO 含量条件下 Pb 在各产物间分布占比值(计算值与实际值)

Table 6 Distribution of Pb in product under different CaO content in ultimate slag (calculated and actual values) %

渣中 CaO 含量	铜铈		渣		烟尘	
	计算值	实际值	计算值	实际值	计算值	实际值
4	9.71	22.75	35.00	39.48	55.29	37.77
5	11.52	26.68	31.27	31.21	57.22	42.11

3.3.2 对 Zn 分布的影响

终渣中 CaO 含量变化对 Zn 在各产物中分布占比的计算结果如图 11 所示。CaO 含量增加,渣中的 Zn 逐渐降低,而烟尘及铜铈中 Zn 占比均有所增加。随着终渣中 CaO 的提升,与 CaO 结合生产硅酸盐的 SiO₂消耗量逐渐增加。而 Zn 氧化为 ZnO 后,与熔渣中 SiO₂反应生成硅酸锌进入渣中,与 ZnO 结合的 SiO₂降低导致熔渣中的硅酸锌的量降低,使得渣中的 Zn 占比逐渐降低,以单质 Zn 形式挥发进入烟尘中的 Zn 逐渐增加。实际冶炼过程中,终渣中 CaO 含量对 Zn 分配占比的影响如图 12 所示,终渣中 CaO 含量由 3.2% 提高至 5%,烟尘及铜铈中 Zn 分布占比均增加,而渣中 Zn 分布占比逐渐降低。

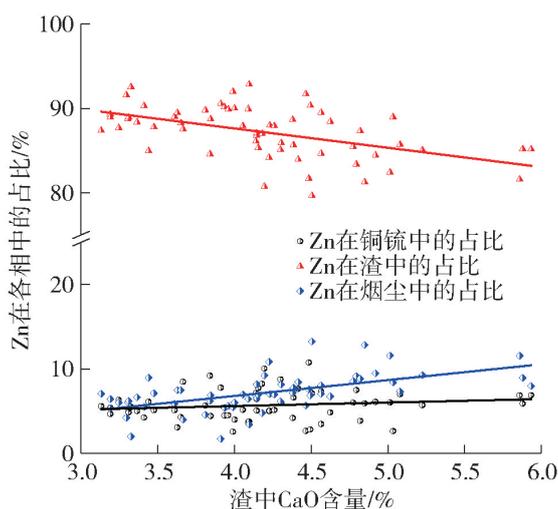


图 12 终渣中 CaO 含量对 Zn 在各产物中分布占比的影响(实际值)

Fig. 12 Effect of CaO content in ultimate slag on Zn distribution in each product (actual values)

根据实际生产数据多班次统计并取平均值计算结果,终渣中 CaO 含量为 4%、5% 时,Zn 在各产物中分布占比的计算值与实际值如表 7 所示。终渣中 CaO 含量由 4% 升高至 5%,Zn 在铜铈中分布占比的计算值和实际值分别由 8.34%、3.98% 升高至 9.03% 及 6.00%;在渣中的分布占比分别由 89.83%、90.02% 降低至 89.02%、82.43%;在烟尘中分别由 1.83%、6.00% 升高至 1.95%、11.57%。理论值与实际值变化规律相契合。综合分析,渣终中 CaO 含量增加会使得杂质 Zn 在铜铈中的分布占

比增加。因此,终渣 CaO 含量增加不利于铜铈中 Zn 的脱除。

表 7 不同终渣 CaO 含量条件下 Zn 在各产物间分布占比值(计算值与实际值)

Table 7 Distribution of Zn in each product under different ultimate slag CaO content

渣 CaO	铜铈		渣		烟尘	
	计算值	实际值	计算值	实际值	计算值	实际值
	%					
4	8.34	3.98	89.83	90.02	1.83	6.00
5	9.03	6.00	89.02	82.43	1.95	11.57

3.3.3 对 As 分布的影响

理论计算及实际生产过程终渣中 CaO 含量对 As 在各产物的分配占比影响规律分别如图 13、图 14 所示。由图 13 可知,终渣中 CaO 增加,As 在渣中的分配占比呈上升趋势,在烟尘中的分配占比逐渐降低。导致这一现象的主要原因是由于 CaO 的升高,三价砷在渣中活度系数降低,氧化砷更容易与 CaO 反应生成砷酸钙,提高 As 在渣中的分布占比。图 14 为易门铜业 2023 年实际生产统计数据,随着 CaO 在 3.2%~5% 范围内增加,As 在铜铈及渣中的分布占比均有所增加。As 在铜铈中分布占比大多集中在 15%~30%,渣中分布占比多集中在 5%~15% 范围内。实际熔炼生产过程在终渣 CaO 含量由 3.2% 提高至 5%,As 在烟尘中的分布占比集中在 55%~75%。

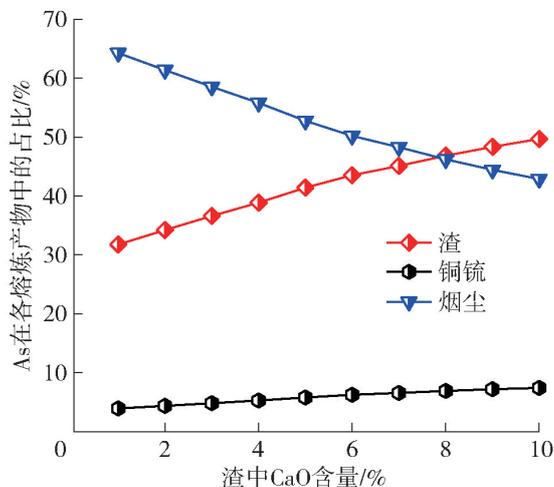


图 13 终渣中 CaO 含量对 As 在各产物中分布占比的影响(理论值)

Fig. 13 Effect of CaO content in ultimate slag on As distribution in each product (theoretical values)

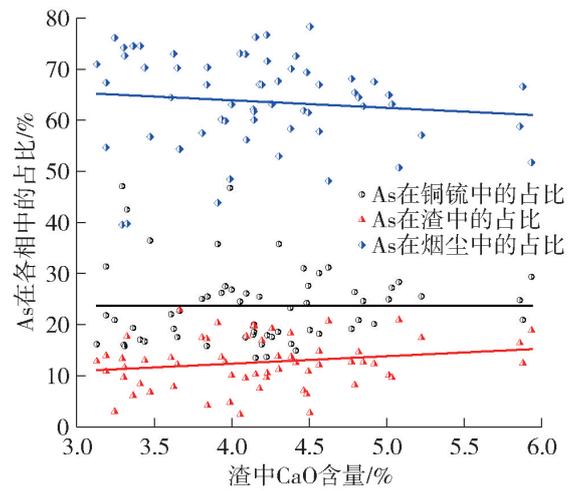


图 14 终渣中 CaO 含量对 As 在各产物中分布占比的影响(实际值)

Fig. 14 Effect of CaO content in ultimate slag on As distribution in each product (actual values)

不同终渣 CaO 含量下 As 在各产物中分布占比的计算值与实际值如表 6 所示。终渣中 CaO 含量由 4% 升高至 5% 时,As 在铜铈、渣、烟尘中分布占比的计算值和实际值变化规律相一致。综合分析,终渣中 CaO 增加可有效将含 As 组元转化为砷酸盐进入渣相,从而提高 As 在渣中的分布占比。结合理论计算所得不同终渣 CaO 含量与杂质 As 在各产物中的分布关系,并结合实际生产数据,在熔炼过程可适量添加 CaO 以促进杂质 As 向渣中迁移。

表 8 不同终渣 CaO 含量条件下 As 在各产物间分布占比值(计算值与实际值)

Table 8 Distribution of As in each product under different CaO content in ultimate slag

渣 CaO	铜铈		渣		烟尘	
	计算值	实际值	计算值	实际值	计算值	实际值
	%					
4	5.29	24.51	38.89	2.42	55.82	73.07
5	5.81	24.95	41.42	10.10	52.77	64.95

4 结论

本研究采用热力学计算软件 Factsage 理论分析与实际生产数据分析相结合的方法,探讨了底吹熔炼过程杂质元素 Pb、Zn、As 在产物中的分布特征及影响机理,得到以下主要结论。

1) 理论分析表明,温度升高有利于促进杂质元

素 Pb、Zn 挥发进入烟尘。随着温度升高,铜铈中 Pb 分布占比逐渐降低,渣和烟尘中的占比逐渐增加; Zn 在烟尘中的分布占比增加,在渣和铜铈相中则逐渐降低。温度升高,虽然有利于促进渣中 As 向烟尘中转化脱除,但同时也会导致其在铜铈中分布占比增加。

2) 渣铁硅比增加,会使得与 Pb、Zn 发生造渣反应的 SiO_2 降低,导致 Pb、Zn 在渣中分布占比逐渐降低,在铜铈和渣中占比逐渐升高。理论上渣铁硅比增加,氧化砷在渣中活度增加,有利于提高 As 在渣中的分布占比。

3) 渣中 CaO 含量升高,会消耗部分 SiO_2 , 使得参与造渣反应的 SiO_2 降低,进一步导致 Pb、Zn 在渣中分布占比降低,在烟尘和铜铈中增加。而渣中 CaO 含量增加,有利于酸性杂质 As 反应生成砷酸钙进入渣相,从而使得 As 在渣中分配占比增加,在烟尘中的分配占比降低。

4) 根据实际生产数据统计分析发现, Pb 在铜铈、渣、烟尘中的分布占比分别为 23.86%、33.12%、43.02%, Zn 分别为 4.47%、88.54%、6.99%, As 分别为 16.58%、15.34%、68.08%。

5) 综合理论分析及实际生产数据统计,底吹熔炼过程可通过适当提高冶炼温度促进部分杂质元素挥发,在适当降低渣铁硅比提高 Pb、Zn 脱除率的同时,可配合添加 CaO 促进 As 向渣中转变。

[参考文献]

- [1] 王威,李以科,封宁. 全球铜矿资源格局分析[J]. 资源与产业, 2013, 15(5): 27-32.
WANG Wei, LI Yike, FENG Ning, Global cooper resource pattern [J]. Resources & Industries, 2013, 15(5): 27-32.
- [2] ALEXANDER Christina, JOHTO Hannu, LINDGREN Mari, et al. Comparison of environmental performance of modern copper smelting technologies[J]. Cleaner Environmental Systems, 2021 (3): 100052.
- [3] SUN Weidong, LIANG Huaying, LING Mingxing, et al. The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 103: 263-275.
- [4] 袁则平. 贵溪冶炼厂铜熔炼过程中主要杂质分布及脱除探索[J]. 有色金属, 1997(6): 2-6.
YUAN Zeping. Exploration on distribution and removal of main impurities in copper smelting process in Guixi Smelter [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 1997(6): 2-6.
- [5] 张荣良,丘克强,谢永金,等. 铜冶炼闪速炉烟尘氧化浸出与中和脱砷[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2006, 31(1): 73-78.

- ZHANG Rongliang, QIU Keqiang, XIE Yongjin, et al. Treatment process of dust from flash s melting furnace at copper smelter by oxidative leaching and dearsenifying process from leaching solution [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2006, 31(1): 73-78.
- [6] 谭少松,马帅,樊友奇,等. 铜造铈熔炼过程重金属烟尘特性及结瘤控制技术进展[J]. 矿产综合利用, 2023(2): 150-158.
TAN Shaosong, MA Shuai, FAN Youqi, et al. Progress of heavy metal dust characteristics and nodulation control technology in copper matte smelting process [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(2): 150-158.
- [7] 刘长东,江城,林泓富,等. 某铜冶炼侧吹炉结瘤成因分析与优化[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(1): 51-56.
LIU Changdong, JIANG Cheng, LIN Hongfu, et al. Study and optimization on nodulation mechanism of side-blown furnace in copper smelting [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(1): 51-56.
- [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, 49(2): 37-40.
YUAN Yongfeng, LIU Suhong. Optimization of production process of dechlorination by cuprous chloride in zinc hydrometallurgy system [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(2): 37-40.
- [9] 肖辉,谢博毅,陈霖,等. 铜浮渣富集熔炼过程金属分配行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(7): 1527-1536.
XIAO Hui, XIE Boyi, CHEN Lin, et al. Metal distribution behavior in copper dross smelting for enrichment [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(7): 1527-1536.
- [10] 王松松,王亲猛,田庆华,等. 铜富氧强化熔炼过程伴生铅锌元素定向分配行为调控[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(9): 2499-2511.
WANG Songsong, WANG Qinqing, TIAN Qinghua, et al. Directional distribution behavior regulation of lead and zinc in oxygen-enriched intensified copper smelting process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(9): 2499-2511.
- [11] PARK J, KIM H J, PARK J H. Effect of slag composition on the distribution and separation behavior of arsenic between CaO-based slag and liquid copper [J]. J Hazard Mater, 2022, 436: 129154.
- [12] ROGHANI G, TAKEDA Y, ITAGAKI K. Phase equilibrium and minor element distribution between FeO_x - SiO_2 - MgO -based slag and Cu_2S - FeS matte at 1573 K under high partial pressures of SO_2 [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31(4): 705-712.
- [13] SWINBOURNE D R, KHO T S. Computational Thermodynamics Modeling of Minor Element Distributions During Copper Flash Converting [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43(4): 823-829.

Mechanism analysis of the influence of Pb, Zn, As distribution in the copper bottom blowing melting process

YANG Yingbao^{1,2}, QI Yonghui¹, YU Xiaolyu¹, ZHOU Shiwei², LI Bo², WEI Yonggang²

(1. Yimen Copper Co. Ltd., Yuxi 651100, China;

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

Abstract: It is of great significance for the smelting of lowgrade and highimpurity complex copper concentrates to explore the distribution characteristics of impurity elements Pb, Zn, As in the products during bottomblowing melting process, as well as the relationship between the melting parameters and the distribution pattern of impurity elements. This study adopts the method of combining theoretical analysis of thermodynamic calculation software Factsage and analysis of actual production data to explore the distribution characteristics of Pb, Zn, As in the product and its influence mechanism, and obtains the following main conclusions. Increase the temperature is conducive to the volatilization of Pb, Zn into the dust to reduce its proportion in the slag and matte, and is also conducive to the promotion of As transform from slag into dust, but it will lead to an increase in the proportion of As in the matte; Increasing of Fe/SiO₂ in slag will result in a gradual decrease in the distribution proportion of Pb and Zn in the slag and a gradual increase in the distribution proportion in matte and slag, while the distribution proportion of As in the slag will increase. The increase of CaO content in the slag will make the distribution proportion of Pb and Zn in the slag decrease and increase in the dust and matte, the distribution proportion of As in the slag will increase and decrease in the dust. In the actual production operation, the smelting temperature can be increased to promote the volatilization of some impurity elements, in the appropriate reduction Fe/SiO₂ of slag to improve the removal rate of Pb, Zn at the same time, with the addition of CaO to promote the transformation of As to the slag. Actual production data statistics show that the distribution of Pb in matte, slag, dust accounted for 23.86%, 33.12%, 43.02%, Zn were 4.47%, 88.54%, 6.99%, As were 16.58%, 15.34%, 68.08%.

Key words: copper smelting; bottomblowing melting; Pb, Zn, As; distribution characteristics; impurity removal; temperature; CaO content; Fe/SiO₂ of slag