

# 基于SO<sub>3</sub>浓度控制的火法炼铜技术研究

沈艳敏,刘文晔,郭春丽

(杭州安全生产科学技术有限公司)

**摘要:**针对火法炼铜过程中产生大量的SO<sub>3</sub>,对设备造成严重腐蚀,影响最终产品质量问题,提出一种利用耗氧剂闪锌矿和方铅矿进行SO<sub>3</sub>浓度控制的火法炼铜技术。在充分分析影响SO<sub>3</sub>生成温度和组分的基础上,通过向锅炉烟道喷吹耗氧剂闪锌矿和方铅矿降低氧气浓度,以达到控制烟气中SO<sub>3</sub>浓度的目的。试验结果显示,与原来0.5% SO<sub>3</sub>浓度相比,加入耗氧剂闪锌矿与方铅矿后,试验中SO<sub>3</sub>浓度整体未超出0.01%,铜品位为99.9%~100.0%,而未加任何耗氧剂所得铜品位为99.4%~99.6%。该方法对火法炼铜产品质量控制具有积极意义。

**关键词:**铜冶炼;闪锌矿;方铅矿;火法炼铜;SO<sub>3</sub>;浓度控制

中图分类号:TF811

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2024)07-0035-04

doi:10.11792/hj20240708

## 引言

铜作为一种重要的工业金属,因其良好的导电性、导热性和耐腐蚀性,被广泛应用于电力、电子、建筑、汽车等多个领域,对民生经济具有不可或缺的重要性<sup>[1]</sup>。铜冶炼技术的发展与创新也成为持续推动工业进步的关键因素<sup>[2]</sup>。然而,在传统火法炼铜过程中存在一些不利现象,其中,最值得关注的是以SO<sub>3</sub>为主的硫氧化物的生成。SO<sub>3</sub>不仅会污染环境,还会形成硫酸盐降低铜的纯度,影响铜的产量和质量<sup>[3]</sup>,且SO<sub>3</sub>在火法炼铜过程中的积累会腐蚀设备,缩短设备使用寿命。控制火法炼铜过程中SO<sub>3</sub>浓度是解决上述问题的有效途径<sup>[4]</sup>。然而,现有的SO<sub>3</sub>浓度控制方法,如使用碱性物质中和SO<sub>3</sub>等,往往伴随着高成本、资源消耗大和二次污染等问题,限制了其在火法炼铜行业的广泛应用<sup>[5-6]</sup>。鉴于此,为减轻火法炼铜过程中的环境压力,同时提升火法炼铜产品指标,研究利用闪锌矿和方铅矿作为耗氧剂来抑制SO<sub>3</sub>生成,并提出一种基于SO<sub>3</sub>浓度控制的火法炼铜技术。该方法旨在不改变现有火法炼铜工艺的前提下,降低工业成本并简化操作。研究创新性地提出利用闪锌矿和方铅矿作为耗氧剂直接与烟气作用,对SO<sub>3</sub>浓度进行有效控制。

## 1 基于闪锌矿和方铅矿的SO<sub>3</sub>浓度控制方法

火法炼铜过程中,会生成大量的硫氧化物气体,这些气体以SO<sub>2</sub>为主,并伴随少量SO<sub>3</sub><sup>[7]</sup>,硫氧化物气

体的生成受多种因素影响,包括冶炼过程中的高温氧化反应及余热锅炉中的后续转化<sup>[8]</sup>。在高温条件下,O<sub>2</sub>与SO<sub>2</sub>反应生成SO<sub>3</sub><sup>[9]</sup>。此外,冶炼飞灰中的氧化金属也会催化SO<sub>2</sub>转化为SO<sub>3</sub>。研究表明,冶炼烟气中的氧含量是控制SO<sub>3</sub>浓度的关键因素<sup>[10]</sup>。传统控制SO<sub>3</sub>浓度的方法为添加钙、镁等碱性化合物,尽管能有效降低SO<sub>3</sub>浓度,但同时会导致损失大量SO<sub>2</sub>,影响后续制酸工艺的经济效益<sup>[11]</sup>。因此,研究提出了一种以闪锌矿和方铅矿为耗氧剂控制SO<sub>3</sub>浓度的新方法,在降低SO<sub>3</sub>浓度的同时减少SO<sub>2</sub>损失,进而优化整体流程。

闪锌矿和方铅矿作为耗氧剂消耗氧气是一种较易控制的方法,对控制火法炼铜过程中SO<sub>3</sub>浓度具有可行性。主要体现为:①闪锌矿和方铅矿相对易得且价格适宜,在经济上较为合理;②闪锌矿和方铅矿对环境友好,不会产生环境污染问题;③该方法简单易行,在整个实施过程中不会改变原有工艺,且不存在负面影响。闪锌矿和方铅矿主要在烟道和余热锅炉内消耗O<sub>2</sub>,进而降低烟气中SO<sub>3</sub>浓度,在该化学反应过程中,产生的副产品在经过高效的收尘系统捕集后,进入烟尘处理环节,回收有价金属,实现资源综合利用,同时也为降低工业活动对环境的影响提供了一条可行之路。

闪锌矿、方铅矿在烟道及余热锅炉内发生的化学反应如图1所示。由图1可知:闪锌矿主要反应路径为与O<sub>2</sub>直接反应生成ZnO和SO<sub>2</sub>。此外,SO<sub>2</sub>还可能与生成的ZnO·2ZnSO<sub>4</sub>反应生成ZnSO<sub>4</sub>,该反应只

在特定条件下才会显著发生。对于 ZnO 与 SO<sub>2</sub> 的反应,其可能在含有一定 O<sub>2</sub> 的环境中反应,生成 ZnSO<sub>4</sub>。这些反应共同作用,消耗氧气,从而间接抑制 SO<sub>2</sub> 向 SO<sub>3</sub> 转化。方铅矿的主要反应为与氧气反应生成 PbO 和 SO<sub>2</sub>,该反应同样降低了氧气的浓度,减缓了 SO<sub>3</sub> 的生成速率。

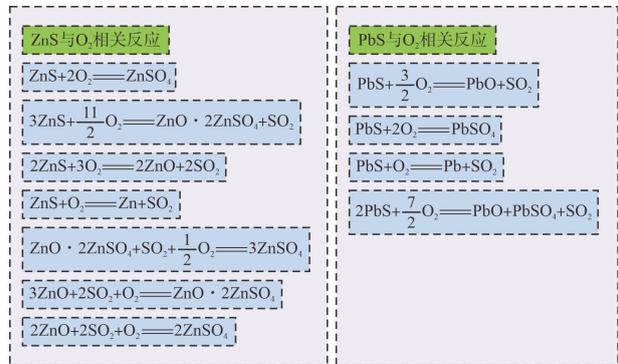


图1 闪锌矿、方铅矿在烟道和余热锅炉内发生的化学反应

Fig. 1 Chemical reaction of sphalerite and galena in flue and waste heat boiler

利用闪锌矿和方铅矿控制 SO<sub>3</sub> 浓度,除了在经济、环境、工艺可行之外,其在热力学上也具备可行性。闪锌矿和方铅矿与 O<sub>2</sub> 反应的标准吉布斯自由能变化均比 SO<sub>2</sub> 氧化为 SO<sub>3</sub> 的标准吉布斯自由能变化大<sup>[12]</sup>,这表明闪锌矿和方铅矿与 O<sub>2</sub> 的反应更倾向于

自发进行,相较于 SO<sub>2</sub> 进一步氧化生成 SO<sub>3</sub>,闪锌矿和方铅矿的耗氧反应具有更高的优先级。因此,在高温条件下,通过加入这些硫化矿物,可消耗反应体系中的 O<sub>2</sub>,从而有效抑制 SO<sub>3</sub> 生成。

## 2 基于 SO<sub>3</sub> 浓度控制的火法炼铜技术研究

当前铜冶炼领域,火法炼铜工艺仍然占据主导地位<sup>[13]</sup>。火法炼铜工艺流程可分为4个核心阶段:①造钼熔炼,通过高温加热使含铜矿石与还原剂反应,该阶段主要是去除硫、铁等杂质,得到含铜较高的初级产品;②铜钼吹炼,进一步通过氧化作用去除残余杂质;③火法精炼,通过添加化学物质精确去除砷、锑等微量杂质,以进一步提高铜的纯度;④电解精炼,利用电解作用得到高纯铜。

基于传统火法炼铜工艺,为实现环境友好、提升设备耐用性及保障产品质量等多个目标,研究提出在冶炼过程中利用闪锌矿和方铅矿在烟气中直接消耗 O<sub>2</sub>,控制 SO<sub>3</sub> 浓度,工艺流程如图2所示。该方法通过减少 SO<sub>3</sub> 的生成和排放,降低了硫化物对大气的污染,减轻烟气脱硫系统的负担,同时减少了因 SO<sub>3</sub> 引起的设备腐蚀问题,延长了工业设备的使用寿命。此外,通过控制 SO<sub>3</sub> 浓度可以防止铜产品中硫酸盐的形成,进而提高产品质量。

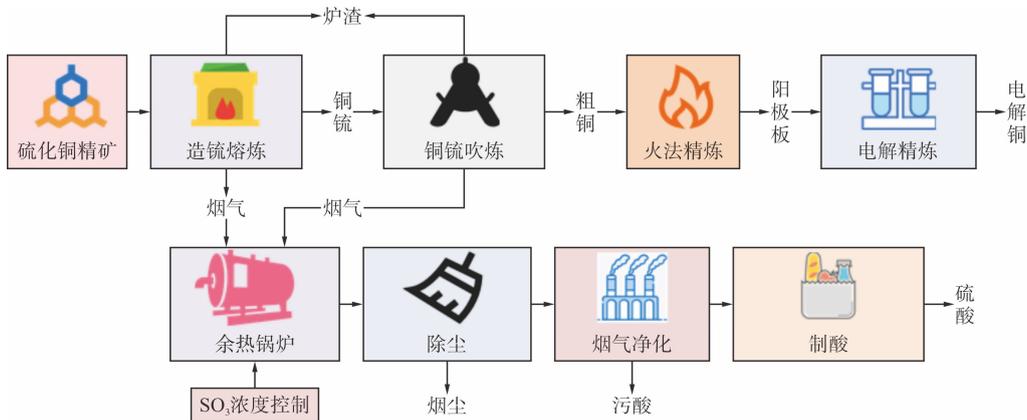


图2 基于 SO<sub>3</sub> 浓度控制的火法炼铜技术流程

Fig. 2 Process flow of pyrometallurgical copper smelting based on SO<sub>3</sub> concentration control

## 3 基于 SO<sub>3</sub> 浓度控制的火法炼铜试验分析

为验证上述方法的有效性,研究采用管式炉进行闪锌矿和方铅矿对 SO<sub>3</sub> 浓度控制试验。试验包括配气段、气-固相反应段及 SO<sub>3</sub> 检测段3个阶段。

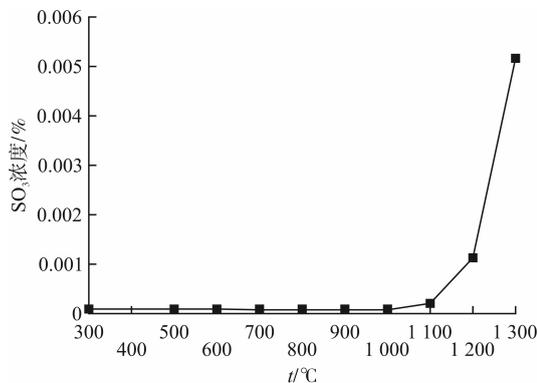
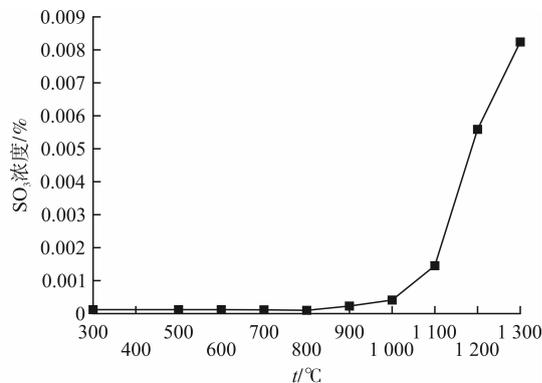
根据某铜冶炼厂的实际生产数据,设定烟气初始成分包含 CO(1.0%)、SO<sub>2</sub>(15.0%)、SO<sub>3</sub>(0.5%)、O<sub>2</sub>(8.0%)、H<sub>2</sub>O(8.0%)、N<sub>2</sub>(62.5%)。试验结束后,对烟气中 SO<sub>3</sub> 进行测定,首先收集异丙醇吸收液,

摇匀后取 20 mL 至锥形瓶中,加入等体积 80% 异丙醇。向溶液中加入 2~3 滴 2% 钼试剂,直至溶液变黄。选取 0.015 mol/L Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 为滴定剂,待溶液颜色由黄变粉红,且 30 s 内颜色稳定不变,即为滴定终点。该过程重复 3 次,计算 3 次平均值。

### 3.1 温度对 SO<sub>3</sub> 浓度控制的影响

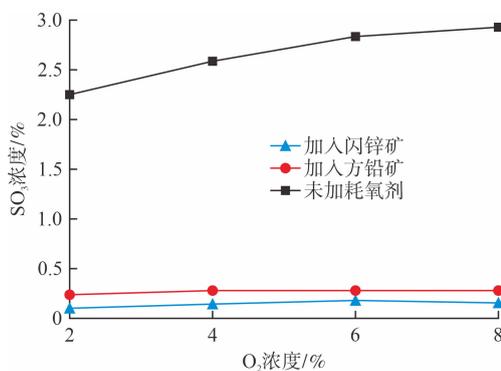
耗氧剂闪锌矿与方铅矿的加入量相同,其余气相成分添加量同上。加入闪锌矿和方铅矿后温度对 SO<sub>3</sub> 浓度控制的影响如图3所示。由图3可知:在

1 000 ℃ 以下时,与初始  $\text{SO}_3$  浓度(0.5%)相比,加入闪锌矿与方铅矿后, $\text{SO}_3$  浓度呈现显著下降趋势,且其浓度未超出 0.01%,说明闪锌矿和方铅矿能有效控制  $\text{SO}_3$  浓度。当温度高于 1 100 ℃ 后, $\text{SO}_3$  浓度急剧上升,这主要是因为闪锌矿和方铅矿在高温下的

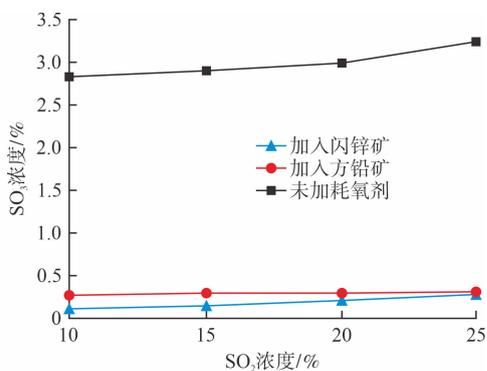
a) 加入闪锌矿后气相中 $\text{SO}_3$ 的变化b) 加入方铅矿后气相中 $\text{SO}_3$ 的变化图3 温度对 $\text{SO}_3$ 浓度控制的影响Fig. 3 Effect of temperature on  $\text{SO}_3$  concentration control

### 3.2 $\text{O}_2$ 及 $\text{SO}_2$ 浓度对 $\text{SO}_3$ 浓度控制的影响

对不同  $\text{O}_2$  和  $\text{SO}_2$  浓度下,闪锌矿和方铅矿对  $\text{SO}_3$  浓度控制效果进行试验,设定  $\text{O}_2$  浓度为 2%~8%, $\text{SO}_2$  浓度为 10%~25%。2种方案下的试验结果如图 4 所示。由图 4-a)可知:随着  $\text{O}_2$  浓度的升高,加入耗氧剂闪锌矿、方铅矿之后, $\text{SO}_3$  浓度均

a) 不同 $\text{O}_2$ 含量下 $\text{SO}_3$ 的抑制效果

在 0.5% 以下;未加耗氧剂时, $\text{SO}_3$  浓度均在 2.0% 以上,且随  $\text{O}_2$  浓度的增加呈逐渐上升的趋势。由图 4-b)可知:添加闪锌矿和方铅矿后,随着  $\text{SO}_2$  浓度的升高, $\text{SO}_3$  浓度均能降至 0.5% 以下;未加耗氧剂时, $\text{SO}_3$  浓度均在 2.5% 以上,且随  $\text{SO}_2$  浓度的增加, $\text{SO}_3$  呈平缓增长的趋势。

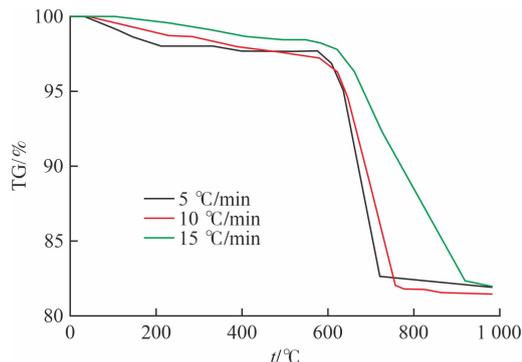
b) 不同 $\text{SO}_2$ 含量下 $\text{SO}_3$ 的抑制效果图4  $\text{O}_2$  及  $\text{SO}_2$  浓度对  $\text{SO}_3$  浓度控制的影响Fig. 4 Effect of the concentrations of  $\text{O}_2$  and  $\text{SO}_2$  on  $\text{SO}_3$  concentration control

### 3.3 热重分析

为探究闪锌矿和方铅矿的氧化动力学过程,进行热重分析(Thermo Gravimetric Analysis, TG),以描述在加热过程中二者质量变化与温度的关系。闪锌矿和方铅矿在不同温度下的 TG 曲线如图 5 所示。由图 5-a)可知:闪锌矿氧化导致其质量减少,与温度升高呈正相关关系。在 5 ℃/min、10 ℃/min、15 ℃/min 升温速率下,闪锌矿质量分别减少了 17.11%、17.41% 和 17.98%,表明反应速率受温度控制,并暗示可能存在多个并行反应路径,结合 TG 曲线和质量损失可以

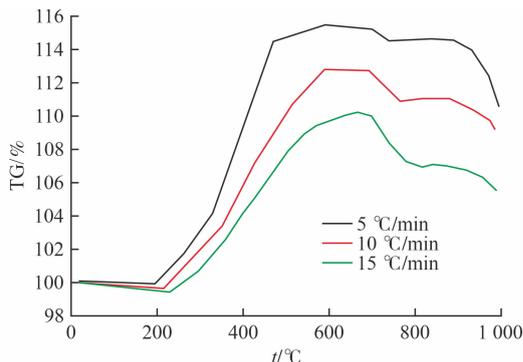
推断出,ZnO 的形成为主要反应产物。试验中未观察到  $\text{ZnSO}_4$  的显著生成,原因可能是其形成速率及量较小,难以检测。由图 5-b)可知:方铅矿的 TG 曲线分初期质量增加、中期缓慢减少、末期快速减少 3 个阶段。初期,方铅矿氧化生成  $\text{PbSO}_4$  导致质量增加,5 ℃/min、10 ℃/min、15 ℃/min 升温速率下,质量分别增加 15.51%、13.19%、0.71%;中期,5 ℃/min、10 ℃/min、15 ℃/min 升温速率下,方铅矿质量缓慢减少,原因在于  $\text{PbSO}_4$  分解及  $\text{PbS}$  向  $\text{PbO}$  转化;末期,5 ℃/min、10 ℃/min、15 ℃/min 升温速率下,方

铅矿质量快速减少,对应  $\text{PbSO}_4$  和  $\text{PbS}$  的进一步分解,该阶段的反应进程强烈依赖于温度变化,反应物



a) 闪锌矿不同升温速率热分析TG曲线

的转化速率与升温速率密切相关。



b) 方铅矿不同升温速率热分析TG曲线

图5 闪锌矿和方铅矿在不同温度下的TG曲线

Fig.5 TG curves of sphalerite and galena at different temperatures

### 3.4 耗氧剂对铜品位影响

加入耗氧剂闪锌矿和方铅矿后,铜品位变化如图6所示。由图6可知:添加耗氧剂后,铜品位在99.9%~100.0%,优于未加任何耗氧剂时的铜品位(99.4%~99.6%)。闪锌矿和方铅矿的加入促使反应中氧化还原平衡向有利于去除硫的方向偏移,从而减少了 $\text{SO}_3$ 的生成,在降低对冶炼设备腐蚀的同时,提升了生产效率,并有效解决了因硫酸盐形成而导致铜纯度下降的问题,从而减少了杂质含量,提高了铜产品的质量。

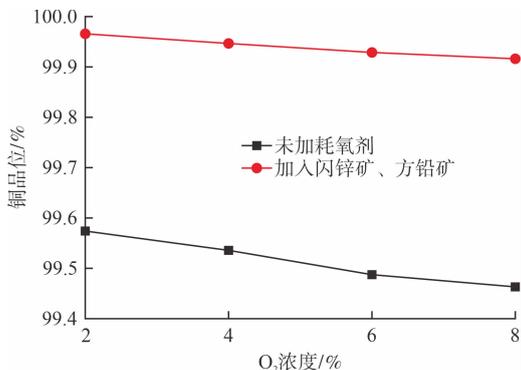


图6 耗氧剂对铜品位影响

Fig.6 Effect of oxygen-consuming agent on copper grade

## 4 结论

1) 在1000 °C以下时,与原气相中 $\text{SO}_3$ 浓度(0.5%)相比,加入耗氧剂闪锌矿与方铅矿后,气相中 $\text{SO}_3$ 浓度不超过0.01%,但在1100 °C之后, $\text{SO}_3$ 浓度急剧上升,说明闪锌矿和方铅矿能够有效控制 $\text{SO}_3$ 浓度。

2) 加入耗氧剂闪锌矿、方铅矿之后,随着 $\text{O}_2$ 浓度的增加, $\text{SO}_3$ 浓度均下降到0.5%以下;随着 $\text{SO}_2$ 浓度的增加, $\text{SO}_3$ 均下降到0.5%以下。

3) 加入耗氧剂闪锌矿和方铅矿后,铜品位为

99.9%~100.0%,添加闪锌矿和方铅矿对最终铜品位具有积极影响。

4) 通过调节化学成分,尤其是增加闪锌矿和方铅矿的比例,可以有效控制 $\text{SO}_3$ 浓度,对火法炼铜产品质量控制具有积极意义。

### [参考文献]

- [1] 王家好,孔涛. 铜冶炼电尘灰中铜回收工艺的工业应用[J]. 黄金,2015,36(2):78-80.
- [2] 冯亚平,李相良,苏立峰,等. 采用 $\text{SO}_2/\text{O}_2$ 催化氧化法脱除低铜萃余液中的铁锰[J]. 矿冶,2023,32(1):65-70.
- [3] 卓俭进. 铜冶炼废气超低排放治理[J]. 黄金,2021,42(7):86-88.
- [4] 孙辅泽,聂华平,谭本洪,等. 铜再生烟灰中多组分硫酸盐化物相可控转化[J]. 中南大学学报(自然科学版),2023,54(2):506-517.
- [5] 吕超飞,黄勇,邓丰卓,等. 高纯铜冶炼烟尘酸浸—硫化试验研究[J]. 黄金,2022,43(12):69-74.
- [6] 曾娟,张玉凤,余侃萍,等. 分质回收铜冶炼废酸中酸、砷、铜/锌的电渗析新工艺[J]. 矿冶工程,2023,43(5):116-121.
- [7] 刘军锋,张鑫,上官宝,等.  $\text{SiO}_2$ 表面金属包覆处理对铜基粉末冶金材料制动摩擦磨损性能的影响[J]. 润滑与密封,2023,48(6):15-24.
- [8] 祁聪海,邓志敢,陈先友,等. 湿法炼锌铜砷渣加压浸铜及同步固砷[J]. 有色金属工程,2023,13(9):71-78.
- [9] 李绍英,赵留成,于晓东,等. 国外某难选高纯铜金矿石选冶联合工艺研究[J]. 金属矿山,2023(2):101-106.
- [10] 吴灿萍,周罕,陈安,等. 某铜选冶场地土壤重金属污染特征及风险评价[J]. 西南农业学报,2023,36(2):402-408.
- [11] 程平轩. 某大型铜铅矿提高微细粒铜回收率试验研究[J]. 矿冶工程,2023,43(2):78-80.
- [12] 郝伟,肖仪武,方明山. 非洲某硫化铜钴矿铜钴赋存特征与可选性[J]. 矿冶,2022,31(6):114-119.
- [13] 高希宇,王立刚,叶岳华. 某复杂铜硫矿选矿工艺流程研究[J]. 中国矿业,2022,31(增刊1):413-418. (下转第50页)