

# 铜火法精炼炉高砷铜烟尘低温真空碳热还原脱砷研究

李聪, 张荣良, 曾加, 鲁琴瑶, 周琳凯, 张威

(江苏科技大学张家港校区冶金与材料工程学院, 江苏 张家港 215600)

**摘要:**以铜火法精炼炉高砷铜烟尘为原料,采用低温真空碳热还原法对烟尘中As进行脱除处理。通过TGA-DSC对原料进行差热分析,借助于XRD、ICP、SEM等分析手段分别对烟尘和蒸发残渣的物相、化学成分和形貌等进行了分析,在热力学分析的基础上,研究了蒸发温度、残压、还原剂量、蒸发时间等对As及其他有价金属脱除率的影响。结果表明,当蒸发温度为350℃、残压为100 Pa、还原剂量为25%和蒸发时间为50 min时,在保证其他金属基本上不蒸发的同时,As的去除率可达81.63%,实现了As及其他有价金属的选择性分离。蒸发物为纯度较高的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可以作为初级As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>产品使用。有价金属在蒸发残渣中得到富集,便于后续的废酸浸出工艺回收。

**关键词:**火法精炼炉;高砷铜烟尘;真空碳热还原;脱砷

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.028

中图分类号:TD982 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2022)06-0167-07

铜火法精炼过程中,由于燃料燃烧、气体对物料的携带作用以及高温下金属的挥发和氧化等物理化学作用,产生高度富集铜、铅、锌、镉、铋、锑、锡、砷等挥发元素及其化合物的烟尘,属于潜在资源<sup>[1-3]</sup>。若不加以回收处理,不仅会引起严重的环境污染,而且会造成资源严重浪费。目前,铜火法精炼炉烟尘的处理方法主要包括火法、湿法以及火法+湿法联合工艺<sup>[3-5]</sup>。火法脱砷一般包括挥发焙烧法、还原焙烧法、熔炼脱砷法。目前,火法脱砷工艺最为成熟,但存在中间产物多、污染严重、脱砷率低、能耗高、金属流失使得As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>不纯<sup>[6]</sup>;砷回收率低,烟尘中As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度低;产生二次烟尘,环境污染大等缺点。湿法是使用适当的浸出剂浸取目的元素,使目的元素从固相转移进入浸出液中<sup>[7-8]</sup>。按照浸出剂的类型一般可分为热水浸出、酸浸、碱浸、细菌浸出<sup>[9-10]</sup>,但是流程较长、工序比较繁琐。浸出液酸碱含量高、腐蚀性强,对设备要求高;产品均为粗产品或富集物,需要进一步处理<sup>[11-12]</sup>。火法+湿法联合工艺一般是加纯碱、烧碱氧化焙烧后,用热水对

焙烧渣浸出,再从滤液中冷却结晶砷酸钠从而回收砷,或将钙盐、铁盐等除砷剂加入滤液中将砷脱除<sup>[13-14]</sup>,但该方法消耗量大,生产成本低,含砷产品用途受限制,或者存在产生更多的含砷废渣危险废物<sup>[15]</sup>。

针对目前处理铜火法精炼炉烟尘工艺现状,本文作者提出“低温真空碳热还原脱砷——废酸浸出蒸发残渣”的新工艺处理铜火法精炼炉高砷铜烟尘。其中,真空碳热还原脱砷工艺是在较低温度下,以碳为还原剂,实现砷的脱除,并以初级As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>产品回收,而其他有价金属基本上不被蒸发,留在蒸发残渣中并得到富集。低温真空碳热还原脱砷整个过程是在密闭的真空系统中进行,操作环境友好。本文仅介绍低温真空碳热还原脱砷工艺部分。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验原料为铜火法精炼炉烟尘。铜火法精炼

收稿日期:2020-12-28

基金项目:江苏省研究生创新项目(KYCX20\_3133)

作者简介:李聪(1996-),女,硕士,研究方向为有色金属冶金及固体废弃物综合利用。

通信作者:张荣良(1968-),男,教授,研究方向为有色金属冶金及固体废弃物综合利用。

炉烟尘主要化学成分和物相分析见表 1 和图 1。由表 1 可知，烟尘中含砷量高达 14.41%，含铜 19.80%，属于高砷铜烟尘。其他有价金属含量也较高，其中 Pb、Zn 含量分别为 9.50% 和 8.84%，具有较高的回收价值，K、Fe、Ca 含量很低，原

料主要含有 Cu、As、Zn、Pb、S、Sn、Sb、Se、K、Fe、Ca、Ni、Zr、Cr 14 种元素，占原料重量的 58.96%。烟尘中 As 的物相主要为 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cu、Pb、Zn 的物相分别为 CuO、Cu<sub>2</sub>O、ZnSO<sub>4</sub>、Pb<sub>2</sub>OSO<sub>4</sub>、PbSO<sub>4</sub>、Cu(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)。

表 1 铜火法精炼炉高砷铜烟尘 ICP 成分分析/%

Cu	As	Zn	Pb	S	Sn	Sb	Se	K	Fe	Ca	Ni	Zr	Cr
19.80	14.41	8.84	9.50	2.28	1.22	0.94	0.77	0.42	0.32	0.04	0.04	0.04	0.34

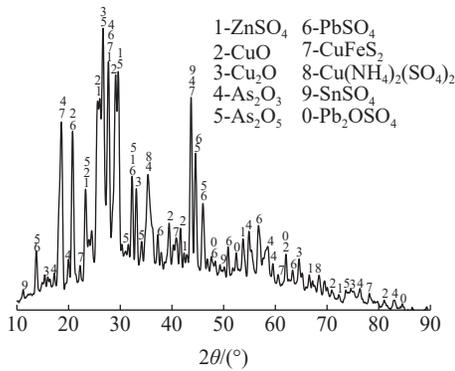


图 1 铜火法精炼炉高砷铜烟尘 XRD 分析

Fig.1 XRD phase analysis of the high arsenic copper dust from copper fire refining furnace

### 1.2 实验仪器与设备

实验仪器与设备主要为：SK-2-10 型管式电阻炉，2XZ-I 型旋片式真空泵，DP-AF 型（真空）精密数字压力计，TCE-II 型智能温度控制器，冷凝室（空冷）和电加热的真空室（自制，由热电偶控温）。

### 1.3 实验方法

将盛有一定量烟尘装入瓷舟中，待真空室加热到一定的温度后，将瓷舟放入真空室，抽真空，开始计算蒸发时间。经蒸发、冷却后，分别从冷凝室（空气冷凝）和真空室取出蒸发物和蒸发残渣，称重，取样，并用 ICAP-7000 型电感耦合等离子发射光谱仪（ICP）测定蒸发物和蒸发残渣中的各元素含量，然后按照如下公式计算各元素的脱除率 η。

$$\eta = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%$$

其中：m<sub>1</sub> 为蒸发前烟尘中各元素质量，m<sub>2</sub> 为蒸发后残渣中各元素质量。

蒸发物和蒸发残渣用 JSM-6510LA 型扫描电镜（SEM）分别观察和测量其形貌和粒度，用 XRD-

6000 型 X 射线衍射仪（XRD）进行其物相分析。

## 2 热力学分析

根据含砷铜烟尘成分特点，查找热学手册，对真空碳热还原过程进行了热力学分析<sup>[16]</sup>。还原过程可能进行的反应见表 2。

表 2 还原过程可能发生的反应

反应类型	反应式	编号
	C+O <sub>2</sub> (g)=CO <sub>2</sub> (g)	(1)
	C+CO <sub>2</sub> (g)=2CO(g)	(2)
	1/4ZnSO <sub>4</sub> +C=CO(g)+1/4ZnS	(3)
	1/4PbSO <sub>4</sub> +C=CO(g)+1/4PbS	(4)
直接还原反应	CuO+C=CO(g)+Cu(s)	(5)
	2CuO+C=CO(g)+Cu <sub>2</sub> O(s)	(6)
	Cu <sub>2</sub> O+C=CO(g)+2Cu(s)	(7)
	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +2C=As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)+2CO	(8)
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3C=2As(s.g)+3CO	(9)
	1/4PbSO <sub>4</sub> +CO(g)=CO <sub>2</sub> (g)+1/4PbS	(10)
	1/4ZnSO <sub>4</sub> +CO(g)=CO <sub>2</sub> (g)+1/4ZnS	(11)
间接还原反应	CuO+CO(g)=CO <sub>2</sub> (g)+Cu(s)	(12)
	Cu <sub>2</sub> O+CO(g)=CO <sub>2</sub> (g)+2Cu(s)	(13)
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s.g)+3CO=2As+3CO <sub>2</sub> (g)	(14)
	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +2CO(g)=As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s.g)+2CO <sub>2</sub>	(15)
	4As(s)=As <sub>4</sub> (g)	(16)
	4As(g)=As <sub>4</sub> (g)	(17)
其他反应	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s.g)+O <sub>2</sub>	(18)
	2ZnSO <sub>4</sub> =O <sub>2</sub> +2ZnO+2SO <sub>2</sub> (g)	(19)
	2PbSO <sub>4</sub> =O <sub>2</sub> +2PbO+2SO <sub>2</sub> (g)	(20)

热力学分析结果表明，相同反应温度下，反应式（1）、（15）、（17），反应吉布斯自由能最小，说明升高温度，原料里面的 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，会在分解前与碳反应生成 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，最终生成单质砷。式（2）在 700℃ 左右时反应吉布斯自由能为负值，

表明温度要在 700℃ 以上 CO 气体才会产生，间接还原反应才有可能发生。相同温度下，式 (10)、(11) 较 (3)、(4) 反应吉布斯自由能更负，表明硫酸锌、硫酸铅在分解前会与 CO 反应分别生成硫化锌、硫化铅。而式 3-7、3-8 反应吉布斯自由能在反应温度大于 300℃ 左右时即为负值，表明含砷铜烟尘中  $As_2O_3$  在较低温度下容易与碳反应，发生直接还原反应，生成  $As_2O_3$ 。从图 2 得出，含砷铜烟尘中，主要物相发生碳热还原反应顺序为： $As_2O_3 > As_2O_3 > PbSO_4 > ZnSO_4$ 。

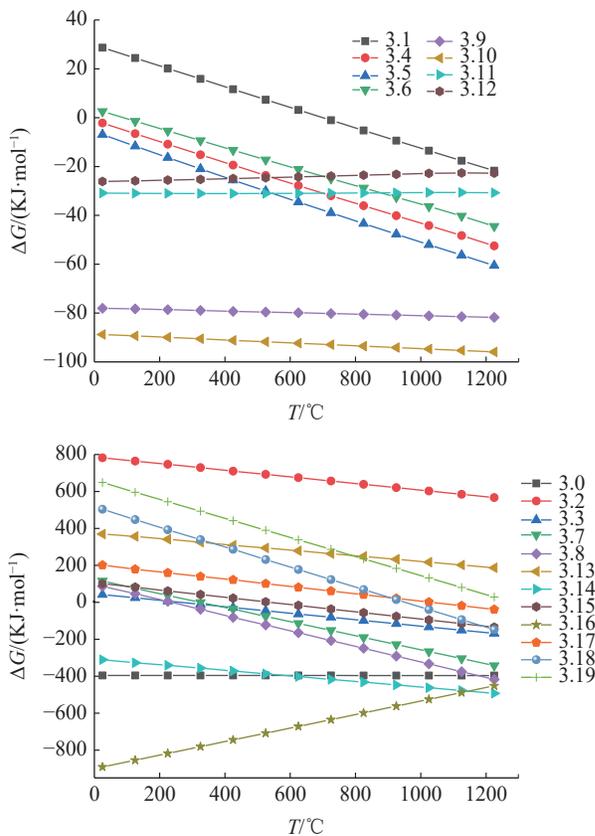


图 2 还原过程中可能发生的反应中吉布斯自由能与温度的关系

Fig.2 Relationship between  $\Delta G$  and temperature in possible reactions during the reducing experiment

### 3 结果与讨论

#### 3.1 原料的差热分析

采用型号 TGA-DSC1 差热分析仪对含砷铜烟尘原料进行差热分析，在氮气保护气氛下，升温速率为 10℃/min，差热分析结果见图 3。

由图 3 可知，物料质量减轻主要发生于 273.56~425.23℃，277.67~412.56℃ 有吸热峰，峰值为 357.42℃， $As_2O_3$  的挥发主要在此阶段。

20~277.67℃ 阶段，热重-差热曲线走势平稳，此时基本无化学反应。

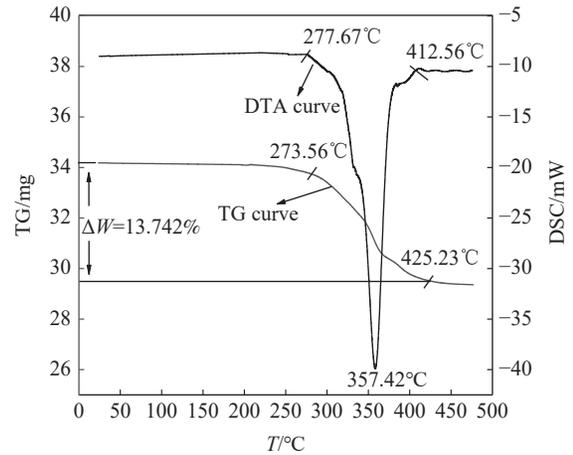


图 3 含砷铜烟尘差热分析结果

Fig.3 Thermogravimetric analysis of copper dust containing As

#### 3.2 不同条件对 As 脱除率的影响

影响 As 脱除率以及  $As_2O_3$  的纯度的因素主要有蒸发温度、残压（即体系压强）、蒸发时间和还原剂量等。

##### 3.2.1 蒸发温度对 As 脱除率的影响

在残压 100 Pa，蒸发时间 50 min，还原剂量 25% 的条件下，考查蒸发温度对 As 脱除率的影响，结果见图 4。

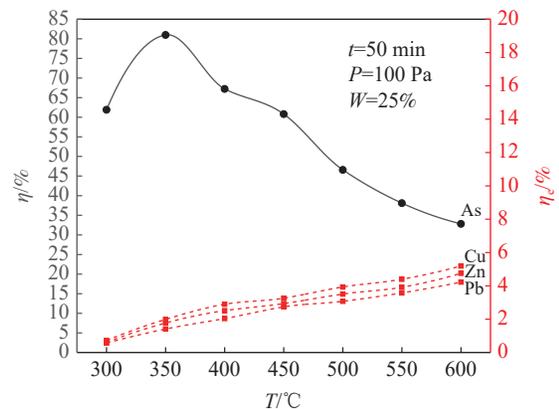


图 4 蒸发温度对 As 脱除率  $\eta$  的影响

Fig.4 Effect of evaporation temperature on the removal rate of As

从图 4 中可以看出，蒸发温度对 As 脱除率的影响非常显著。当温度从 300℃ 升至 350℃ 时，As 脱除率从 61.89% 增大到 81.50%，As 脱除率增大非常明显，其原因是  $As_2O_3$  的蒸发速率随着温度的升高而增大。但当温度为 350℃ 至 600℃ 范

围内, As 脱除率随着温度的升高而减小, As 脱除率从 81.50% 减小到 32.84%, 其原因是由于温度的升高, 烟尘中氧化砷转化成蒸汽压低的砷酸盐, 使砷不易被蒸发出来, 从而导致 As 脱除率减小。而其他金属由于其氧化物由于蒸汽压极其低, 在实验选取的温度范围内, 脱除率有小幅度的提高, Cu、Pb、Zn 脱除率分别从 0.72%、0.57%、0.60% 增加到 5.19%、4.23%、4.75%。因此, 可以实现 As 与其他有价金属的有效分离。通过实验确定蒸发温度应取 350℃ 为宜。

### 3.2.2 残压对 As 脱除率的影响

在蒸发温度 350℃, 蒸发时间 50 min, 还原剂量 25% 的条件下, 考查残压对 As 脱除率的影响, 结果见图 5。

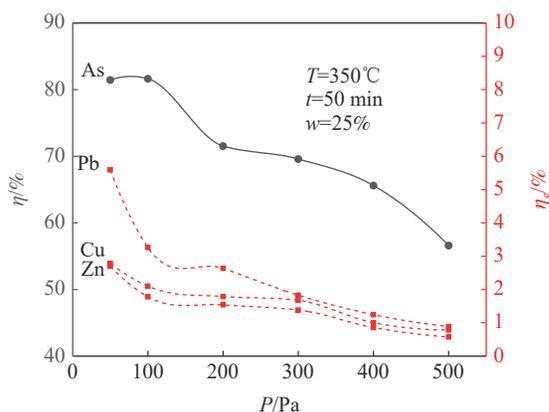


图 5 残压 P 对 As 脱除率 η 的影响  
Fig.5 Effect of residual pressure on the evaporation rate of As

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 属于易蒸发物质, 当体系的残压低于 0.101325 MPa, 即在真空条件下, As 脱除率显著提高。在本实验选定的残压范围内 (50~500 Pa), 当残压从 100 Pa 到 500 Pa 区间变化时, As 脱除率随残压的减小而明显增大。当残压为 500 Pa 时, As 脱除率为 56.56%; 当残压降至 100 Pa 时, As 脱除率升高到 81.63%。当残压从 50 Pa 到 100 Pa 区间变化时, As 脱除率随残压的变化不明显, 这是由于残压降到一定值时, 残压便对蒸发率的影响较小。但当残压从 500 Pa 降至 100 Pa 时, Cu、Pb、Zn 脱除率分别从 0.78%、0.88%、0.57% 增加到 2.78%、5.59%、2.71%。说明残压的减小会对 Pb、Cu、Zn 脱除率产生一定的影响。根据实验结果, 残压应选择 100 Pa 为宜。

### 3.2.3 蒸发时间对砷脱除率的影响

在蒸发温度 350℃, 残压 100 Pa, 还原剂量

25% 的条件下, 考查蒸发时间对 As 脱除率的影响, 结果见图 6。

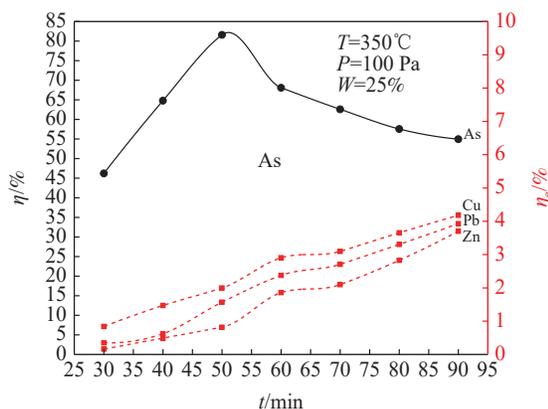


图 6 蒸发时间 t 对 As 脱除率 η 的影响  
Fig.6 Effect of evaporation time on the evaporation rate of As

可以看出, 在实验选取的时间范围内, 蒸发时间越长, As 脱除率越大; 当蒸发时间为 30 min 时, As 脱除率为 46.22%, 蒸发时间延长至 50 min 时, As 脱除率增大到 81.58%。当蒸发时间超过 50 min 时, As 脱除率开始逐渐缓慢减小。当蒸发时间从 30 min 延长到 90 min 时, Cu、Pb、Zn 脱除率分别从 0.16%、0.35%、0.84% 增加到 4.01%、3.27%、4.18%。说明时间的延长会对 Pb、Cu、Zn 的脱除率产生一定的影响。根据实验结果, 蒸发时间应以 50 min 为宜。

### 3.2.4 还原剂量对砷脱除率的影响

在蒸发温度 350℃, 残压 100 Pa, 蒸发时间 50 min 的条件下, 考查还原剂量对 As 脱除率的影响, 结果见图 7。

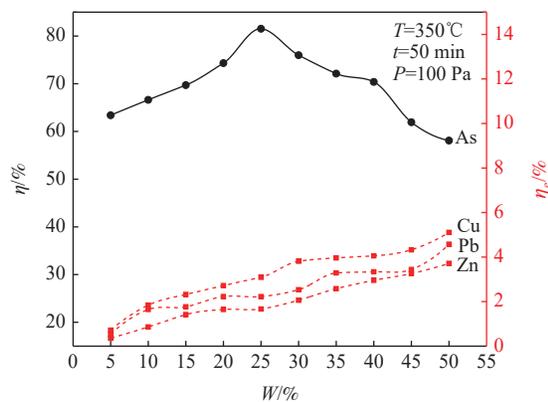


图 7 还原剂量 W 对 As 脱除率 η 的影响  
Fig.7 Effect of the reducing dose on the evaporation rate of As

当还原剂量在 5% 到 25% 变化时, 还原剂量越大, As 脱除率越大; 当还原剂量为 5% 时,

As脱除率为63.39%，还原剂量增加至25%时，As脱除率增大到81.51%。当还原剂量超过25%时，As脱除率开始逐渐缓慢减小。其原因可能是增加还原剂量，有利于硫酸锌和硫酸铅分别分解为氧化锌和氧化铅，使得烟尘中氧化砷转化成蒸汽压低的砷酸盐，使砷不易被蒸发出来，从而导致As脱除率减小。当还原剂量从5%增加到50%时，Cu、Pb、Zn脱除率分别从0.72%、0.53%、0.35%增加到5.1%、4.57%、3.71%，还原剂量的增加会导致Pb、Cu、Zn的脱除率的增加。根据实验结果，还原剂量应以25%为宜。

### 3.3 蒸发产物分析

综合考虑各因素对As脱除率以及蒸发物中As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的纯度等影响，选择优化的工艺条件是：蒸发温度为350℃，残压为100 Pa，蒸发时间为50 min。在此优化工艺条件下进行实验，得到As脱除率为81.49%。取样对蒸发残渣进行特性分析。

#### 3.3.1 XRD 衍射分析

蒸发物样品的XRD分析结果见图8。比照标准ASTM卡片，样品的各主要衍射峰的位置和强度与立方晶型As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的基本一致，表明该样品As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为立方晶型。从图中可以看出，X射线衍射峰尖锐，表明As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>结晶完整。衍射峰上无其他杂峰，表明As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纯度较高，没有其他杂质。蒸发残渣XRD分析结果见图9，可以知道，砷大部分已被去除，还有少部分主要以砷酸盐的形式存在，其他有价金属大多都以复合盐的形式存在。

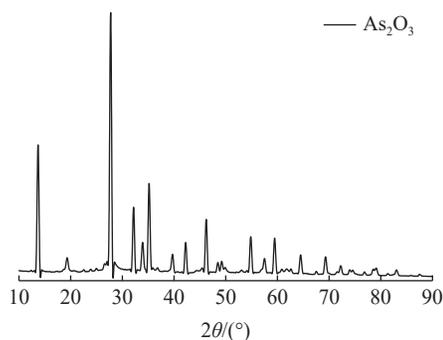


图8 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的XRD  
Fig.8 XRD composition analysis of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.3.2 SEM 扫描电镜和 ICP 分析

图10为蒸发物样品As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的SEM。图中显示了产品As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的颗粒分布范围及其形状。由八面立方晶体组成的蒸发物样品As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒度分布范围多数在1~2.5 μm之间，平均晶体粒度约为2 μm。EDS能谱分析(图11)结果表明，蒸发物中只含

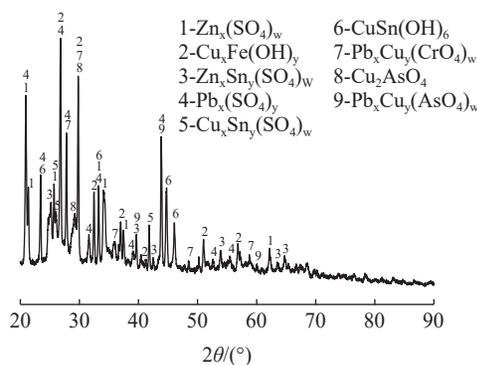


图9 残渣的XRD  
Fig.9 XRD composition analysis of residue

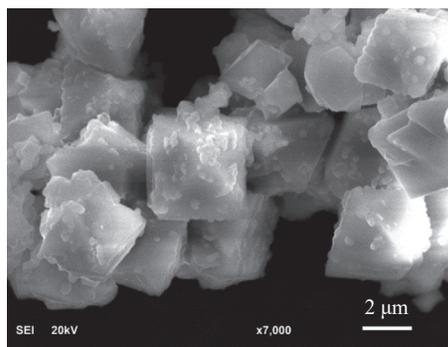


图10 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的SEM  
Fig.10 SEM micrographs of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

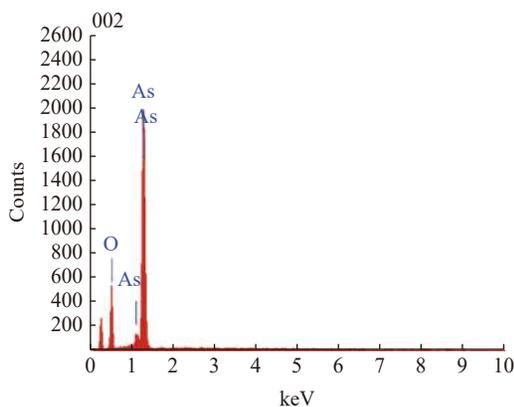
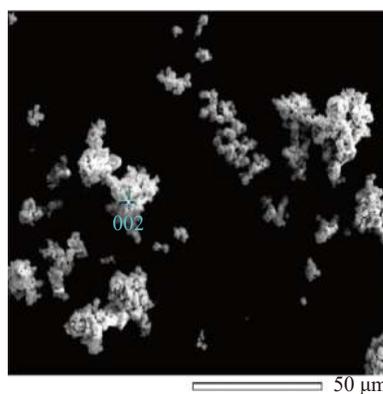


图11 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的EDS  
Fig.11 EDS micrographs of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

有 As 和 O 元素。根据表 3 的 ICP 测定结果可知, 蒸发物  $As_2O_3$  中 As 的质量分数为 72.78%, 而纯  $As_2O_3$  中 As 的质量分数为 75.74%, 折合蒸发物  $As_2O_3$  纯度为 96.01%。蒸发物为纯度较高的  $As_2O_3$ , 可以作为初级  $As_2O_3$  产品使用。蒸发残渣含 As 3.29%、Cu 25.06%、Pb 11.41%、Zn 10.78%, 有价金属在蒸发残渣中得到富集, 便于后续的废酸浸出工艺回收。

表 3 蒸发物  $As_2O_3$  与蒸发残渣的化学成分/%  
Table 3 Chemical composition of  $As_2O_3$  and residue

名称	As	Cu	Pb	Zn
蒸发物	72.78	0.013	-	0.0216
蒸发残渣	3.29	25.06	11.41	10.78

## 4 结 论

(1) 蒸发温度、残压、蒸发时间和还原剂量均对 As 脱除率有一定的影响。蒸发温度对 As 脱除率的影响非常显著。当温度从 300℃ 升高到 350℃ 时, 随着温度的升高, As 脱除率不断增大。当温度从 350℃ 升高到 700℃ 时, As 脱除率随着温度的升高反而减小。As 脱除率随残压的减小而明显增大。蒸发时间对 As 脱除率的影响呈现先增大后减小的趋势。当还原剂量从 5% 增大到 25% 时, As 脱除率逐渐越大, 当还原剂量超过 25% 时, As 脱除率开始逐渐缓慢减小。在实验选取的条件范围内, Cu、Pb、Zn 等其他有价金属由于其氧化物极低的蒸气压, 蒸发率极低, 因此, 这些有价金属的脱除率极低, 从而实现了 As 和其他有价金属的有效分离。

(2) 在优化的工艺条件: 蒸发温度为 350℃, 残压为 100 Pa, 蒸发时间为 50 min, 还原剂量 25% 下, 在保证其他有价金属氧化物基本不被蒸发的同时, As 脱除率可达 81.63%。

(3) 在选择优化的工艺条件下, 得到的蒸发物样品  $As_2O_3$  为立方八面体晶型, 其纯度较高, 没有其他杂质, 可以作为初级  $As_2O_3$  产品使用。Cu、Pb、Zn 等有价金属在蒸发残渣中得到富集, 便于后续的废酸浸出工艺回收。

## 参考文献:

[1] 杨俊奎, 徐斌, 马永鹏. 铜冶炼开路烟尘综合回收研究现状[J]. 矿产综合利用, 2019(5):9-16.

YANG J K, XU B, MA Y P. Research status of comprehensive recovery of open-circuit smoke and dust from copper smelting[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):9-16.

[2] 周俊, 陈卓, 周子民. 闪速炼铜中烟尘的形成过程[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(2):1-8.

ZHOU J, CHEN Z, ZHOU J M. The formation process of soot in flash smelting of copper[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(2):1-8.

[3] 吴星琳, 罗仁昆, 李涛, 等. 铜冶炼烟尘碱浸除砷试验研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(6):488-493.

WU X L, LUO R K, LI T, et al. Experimental research on alkaline leaching of arsenic in copper smelting fume[J]. Hydrometallurgy, 2019, 38(6):488-493.

[4] 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.

HUANG J Q, MA Y P, XU B, et al. Research on comprehensive recovery of white smoke from copper smelting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(3):17-22.

[5] 高洋. 高钛高炉渣综合利用现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2019(1):6-10.

GAO Y. Present situation and prospect of comprehensive utilization of high titanium blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):6-10.

[6] 马永明. 铜冶炼烟尘工艺及其性质分析控制[J]. 中小企业管理与科技, 2019(10):137-138.

MA Y M. Copper smelting smoke and dust process and its properties analysis and control[J]. Small and Medium Enterprise Management and Technology, 2019(10):137-138.

[7] 史腾腾. 含砷铜烟尘真空脱砷的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.

SHI T T. Research on vacuum removal of arsenic from copper dust containing arsenic[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.

[8] 李晓恒, 田静, 陈俊华, 等. 金铜冶炼高砷烟尘酸浸工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(2):73-75.

LI X H, TIAN J, CHEN J H, et al. Study on acid leaching process of high arsenic fume from gold and copper smelting[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(2):73-75.

[9] 郑天新, 梁精龙, 李慧, 等. 铁酸锌的应用现状及制备工艺[J]. 矿产综合利用, 2019(4):11-15.

ZHEN T X, LIANG J L, LI H, et al. Application status and preparation process of zinc ferrite[J]. Multipurpose Utilization

of *Mineral Resources*, 2019(4):11-15.

[10] 徐宝强, 史腾腾, 杨斌, 等. 含砷烟尘的处理及利用研究现状[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2019, 44(1):1-11.

XU B Q, SHI T T, YANG B, et al. Research status of treatment and utilization of arsenic-containing smoke and dust[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 44(1):1-11.

[11] 张喆秋, 袁露成, 黄林青, 等. 砷、锑、铋在铜冶炼过程中的分布及其在冶炼副产物中的回收综述[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(1):13-19+27.

ZHANG Z Q, YUAN L C, HUANG L Q, et al. The distribution of arsenic, antimony and bismuth in the copper smelting process and its recovery in the by-products of smelting[J]. *Nonferrous Metal Science and Engineering*, 2019, 10(1):13-19+27.

[12] 李学鹏, 刘大春, 王娟. 含砷铜烟尘砷的选择性分离试验[J]. 材料学报, 2018, 32(18):3110-3115.

LI X P, LIU D C, WANG J. Selective separation test of arsenic

in copper fume containing arsenic[J]. *Acta Materials and Materials*, 2018, 32(18):3110-3115.

[13] Jintao Gao, Zili Huang, Zengwu Wang, et al. Recovery of crown zinc and metallic copper from copper smelter dust by evaporation, condensation and super-gravity separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020:231.

[14] Anton Kovyazin, Konstantin L Timofeev, Sergey Krauhin. Copper smelting fine dust autoclave leaching[J]. *Materials Science Forum*, 2019, 946:615-620.

[15] Tianzu Yang, Xinxin Fu, Weifeng Liu, et al. Hydrometallurgical treatment of copper smelting dust by oxidation leaching and fractional precipitation technology[J]. *JOM*, 2017, 69(10):1982-1986.

[16] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册. 2版 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 89-780.

YE D L, HU J H. Practical inorganic thermodynamic data handbook 2nd edition[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 89-780.

## Study on Low-Temperature Vacuum Carbothermal Reduction of High-arsenic Copper Dust in Copper Fire Refining Furnace for Arsenic Removal

Li Cong, Zhang Rongliang, Zeng Jia, Lu Qinyao, Zhou Linkai, Zhang Wei

(School of Metallurgy and Materials Engineering, Zhangjiagang Campus, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang, Jiangsu, China)

**Abstract:** Using the high arsenic copper dust from the copper fire refining furnace as the raw material, the low-temperature vacuum carbothermic reduction method is used to remove As from the dust. Differential thermal analysis of the raw materials was carried out by TGA-DSC, and the phase, chemical composition and morphology of the dust and evaporation residue were analyzed by XRD, ICP, SEM and other analytical methods. On the basis of thermodynamic analysis, the effect of evaporation temperature, residual pressure, reducing dose, evaporation time, etc. on the removal rate of As and other valuable metals. The results show that when the evaporation temperature is 350°C, the residual pressure is 100 Pa, the reducing amount is 25%, and the evaporation time is 50 min, the removal rate of As can reach 81.63% while ensuring that other metals do not evaporate basically, realizing As Selective separation of other valuable metals. The evaporate is As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with higher purity, which can be used as primary As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> product. Valuable metals are enriched in the evaporation residue, which is convenient for the subsequent recovery of the waste acid leaching process.

**Keywords:** Pyro-refining furnace; High-arsenic copper dust; Vacuum carbothermal reduction; Arsenic removal