

# Numerical Simulation of Arsenic Distribution Behavior in Copper Flash Smelting

Peng Long<sup>1,2\*</sup>, Dabing Liu<sup>1</sup>, Zhuo Chen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Energy Science and Engineering, Central South University, Changsha Hunan

<sup>2</sup>School of Energy and Built Environment, Guilin University of Aerospace Technology, Guilin Guangxi

Email: \*longpeng@guat.edu.cn

Received: May 13<sup>th</sup>, 2018; accepted: Jun. 5<sup>th</sup>, 2018; published: Jun. 12<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

The numerical simulation model for the arsenic distribution behavior between gas and particle phases in a copper flash smelting process was established, and the distribution behavior was numerically simulated based on the software Fluent 6.3. The simulating results show that the arsenic was separated rapidly from  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  and  $\text{As}_2\text{O}_3$  was quickly volatilized. The arsenic separation from the concentrate was almost completed within 3 m from the top of the reaction tower. The volatilization of  $\text{As}_2\text{O}_3$  in the soot was finished within 1 m from the top of the reaction tower. The zone within 3 m from the top of the tower is the key to adjust the distribution of arsenic in each phase. For the simulated case, the proportion of arsenic distribution is 48.1% in the melt and 51.9% in the gas phase.

## Keywords

Arsenic Distribution, Flash Smelting, Numerical Simulation

---

## 铜闪速熔炼砷分配行为的数值仿真

龙 鹏<sup>1,2\*</sup>, 刘达兵<sup>1</sup>, 陈 卓<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中南大学能源科学与工程学院, 湖南 长沙

<sup>2</sup>桂林航天工业学院能源与建筑环境学院, 广西 桂林

Email: \*longpeng@guat.edu.cn

收稿日期: 2018年5月13日; 录用日期: 2018年6月5日; 发布日期: 2018年6月12日

\*通讯作者。

## 摘要

建立了铜闪速熔炼过程气粒两相间砷分配行为的数学模型，基于软件Fluent 6.3对其分配行为进行了数值仿真。仿真结果表明： $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ 的脱砷过程和 $\text{As}_2\text{O}_3$ 的挥发过程均非常迅速，精矿脱砷过程在距离反应塔顶3 m的区域内基本完成，烟灰中 $\text{As}_2\text{O}_3$ 的挥发过程在距离反应塔顶1 m的区域内基本完成；距离塔顶3 m以内的区域是调整砷在各相中分配的关键区域，对于所计算的工况，砷在熔体与气相中的分配比例分别为48.1%、51.9%。

## 关键词

砷分配，闪速熔炼，数值仿真

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

砷为我国重点防控的五种重金属污染物之一，对环境和人体的危害已众所周知。铜冶炼企业作为有色金属冶炼行业的重要组成部分，一直以来是产砷排砷的大户，砷在冶炼工序中可转化为挥发性和毒性极大的三氧化二砷，腐蚀闪速炉炉壁耐火材料，可使 $\text{SO}_2$ 转化触媒五氧化二钒中毒，可转化为无色剧毒的砷化氢气体，在电解过程可导致阳极钝化，影响阴极铜的生产和质量[1] [2] [3]。

目前对有色金属冶炼过程中砷分配行为的研究大多以铜冶炼过程为代表，采用基于化学热力学和化学平衡理论的热力学建模法进行[4] [5]，对于铜冶炼过程砷反应机理的研究目前还停留在焙烧过程和层流炉等范围内[6] [7]，而对冶炼过程和工业炉则鲜有研究，无法反映铜闪速熔炼炉内复杂的流动、传热、传质等对砷反应机理和砷分配行为的影响。由此，本文选取铜闪速熔炼炉为研究对象，对砷在闪速熔炼过程中的分配行为进行了仿真研究，建立铜闪速熔炼过程砷污染物转化过程的数值仿真模型，据此对闪速熔炼过程、含砷物质的反应过程进行了详细分析。

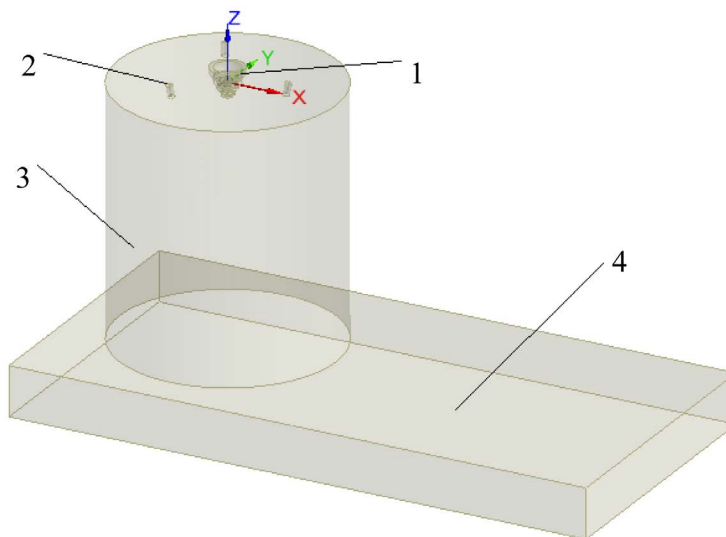
## 2. 物理数学模型

### 2.1. 物理模型

本文以我国某炼铜企业的闪速熔炼炉为原型，建立数值仿真物理结构模型。由于研究中着重关注砷元素在悬浮熔炼条件下的反应与分配行为特点，因此计算区域仅包含闪速熔炼炉反应塔、沉淀池部分气相空间以及反应塔顶部的精矿喷嘴、天然气烧嘴等，如图1所示。

### 2.2. 数学模型

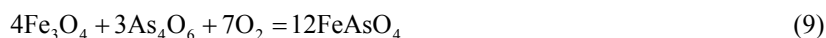
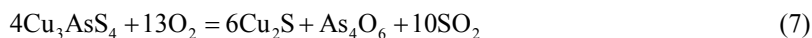
用于描述闪速熔炼过程的数学模型有[8] [9]：1) 通用模型：即连续性方程、动量方程、能量方程和组分传输方程；2) 湍流模型：Realizable  $\kappa$ - $\epsilon$  模型；3) 辐射模型：P1 模型；4) 化学反应模型：根据对进出闪速熔炼炉的含砷炉料——铜精矿、渣精矿、吹炼渣、冰铜、熔炼炉渣等——进行了砷化学物相分析与扫描电镜分析，以及参考文献[10] [11]中所涉及的化学反应，主要包括颗粒表面反应和体积反应两个部分。



**Figure 1.** Schematic diagram of copper flash furnace physical model. 1-Concentrate nozzle; 2-Gas burner; 3-React shaft; 4-Gas space of settler

**图 1.** 铜闪速炉物理模型示意图。1-精矿喷嘴；2-塔顶天然气烧嘴；3-反应塔；4-沉淀池气相空间

颗粒表面反应：



体积反应：



### 2.3. 定解条件

三种边界条件：1) 各气流入口均设置为质量流量入口，以某炼铜企业实际操作参数为依据，各股气流的参数如表 1 所示；2) 对于动量方程，计算区域内各壁面均设置为无滑移壁面，对于能量方程，壁面温度根据闪速熔炼炉炉内温度分布特点及与其接触的烟气温度进行设置；3) 烟气出口设置为压力出口，根据在线监测数据，出口处的压力设置为-42 Pa。

闪速熔炼炉投料量为 60.56 kg/s，通过取样并进行相关实验分析，其配料、特征粒径、颗粒物相组成分别如表 2~表 4 所示。

**Table 1.** Distribution parameters in flash furnace

**表 1.** 闪速炉配风参数

| 工况   | 工艺风        |       |          | 分散风流量<br>(kg/s) | 中央氧流量<br>(kg/s) | 中央天然气流量<br>(kg/s) | 塔顶烧嘴(3个)   |            |
|------|------------|-------|----------|-----------------|-----------------|-------------------|------------|------------|
|      | 工艺风量(kg/s) | 氧浓(%) | 风速 (m/s) |                 |                 |                   | 天然气量(kg/s) | 燃烧风量(kg/s) |
| 基准工况 | 14.43      | 76.8  | 90       | 1.129           | 0.874           | 0.03              | 0.03       | 0.538      |

**Table 2.** Batching parameters and characteristic particle size in flash furnace

**表 2.** 闪速炉配料参数及特征粒径

| 炉料       | 精矿     | 渣精矿  | 吹炼渣     | 石英      | 烟灰     |
|----------|--------|------|---------|---------|--------|
| 质量百分数(%) | 71.42  | 3.17 | 4.76    | 12.39   | 8.26   |
| 特征粒径(μm) | 24.642 | 37.0 | 926.873 | 429.548 | 24.642 |

**Table 3.** Phase composition of concentrates and soot

**表 3.** 精矿、烟灰的物相组成

| 成分       | CuFeS <sub>2</sub> | FeS <sub>2</sub> | FeS  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Cu <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub> |
|----------|--------------------|------------------|------|--------------------------------|-------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 质量百分数(%) | 66.94              | 4.80             | 1.76 | 2.79                           | 0.81              | 6.19             | 13.73                            | 0.66                           | 1.57                             |

**Table 4.** Phase composition of slag concentrate

**表 4.** 渣精矿的物相组成

| 成分       | Cu <sub>2</sub> S | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Cu <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> | FeAsO <sub>4</sub> |
|----------|-------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|----------------------------------|--------------------|
| 质量百分数(%) | 29.45             | 7.24                           | 5.96              | 15.67            | 35.92                            | 5.17               |

### 3. 仿真结果与分析

闪速熔炼过程中，含砷物质 Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的反应过程及中间产物 As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 的转化过程决定着砷的分配行为，控制着砷的流向。下面将根据仿真结果对此进行逐一分析。

#### 3.1. 气相含砷物质的反应过程

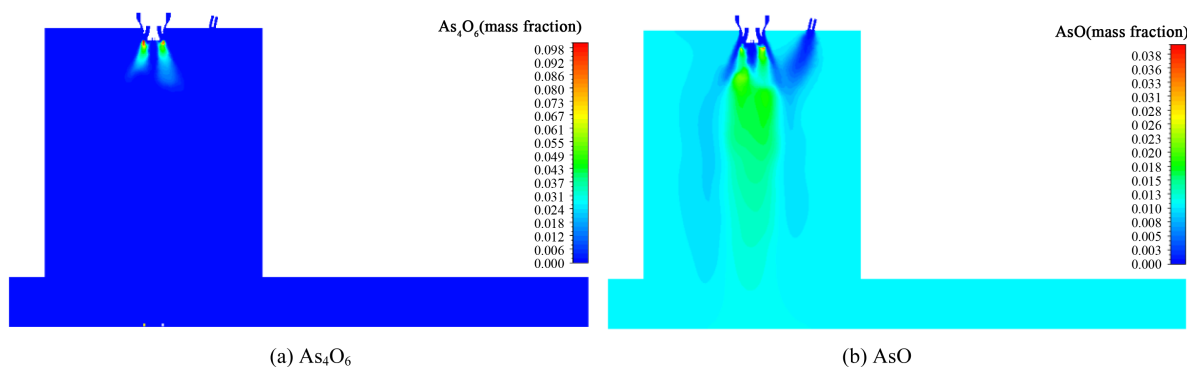
气相中 As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 和 AsO 的浓度分布可以清楚地反映出砷在气相空间内的转化过程，闪速炉中心对称面上 As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 和 AsO 的气相浓度分布如图 2 所示。

As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 和 AsO 在炉内的总体反应过程如图 3 所示。根据反应速率相对大小的不同，As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 的生成与消耗过程可以分为以下三个阶段。

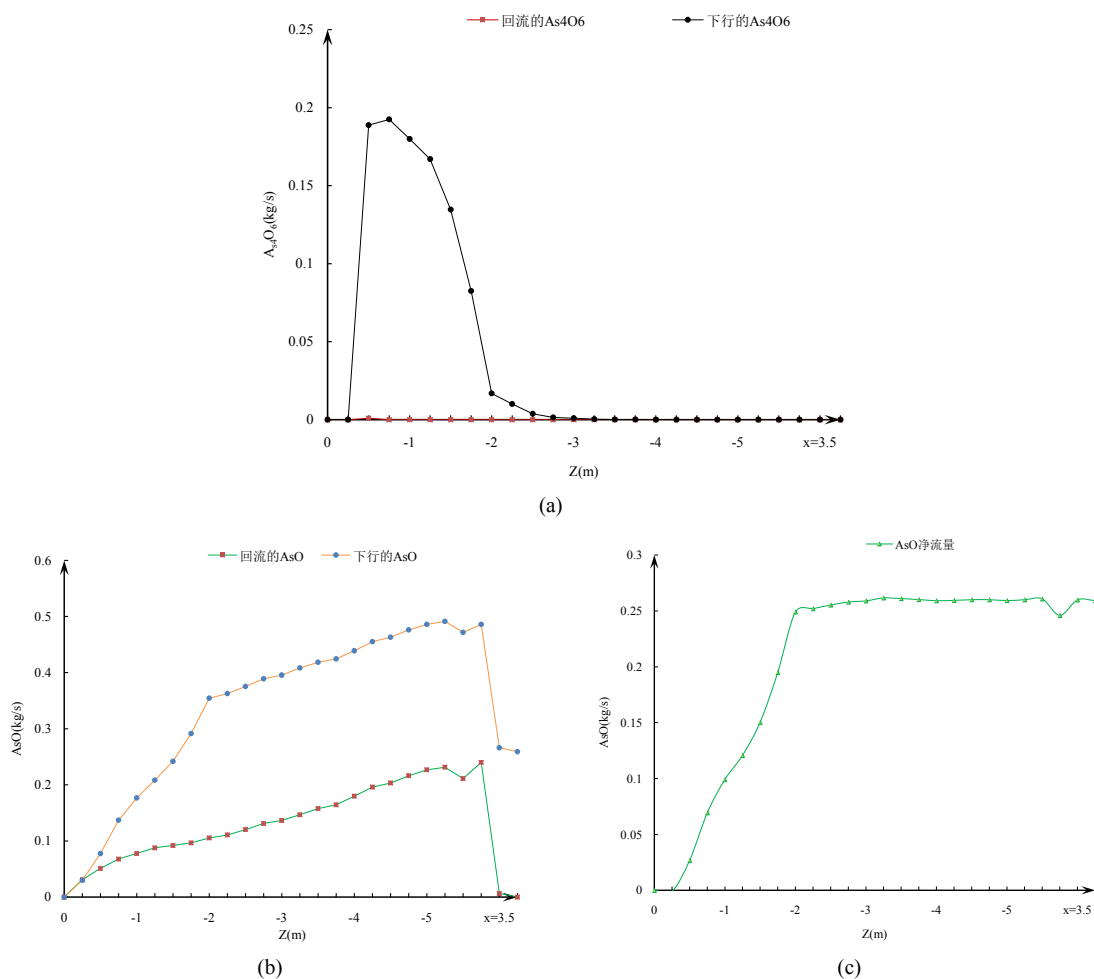
1) 生成速率大于消耗速率阶段：这一过程发生在距离塔顶 0.75 m 的区域内，此时精矿和配风刚入炉，温度较低，主要以 As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 的生成为主，在离塔顶 0.75 m 处时 As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 的量到达最大值。此时，虽然精矿还未着火，但在中央天然气燃烧产生的高温区域的作用下，部分 As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 开始分解，从图 3(b)可以看出，在离塔顶 0.75 m 处时，炉内已经生成了一定的 AsO。

2) 消耗速率大于生成速率阶段：这一过程发生在距离塔顶 0.75~2.5 m 的区域内，伴随着精矿的着火和中央天然气的燃烧，气相的温度急剧升高，在达到分解温度后，As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 的生成速率便将大大低于其消耗的速率。图 3(a)表明在距离塔顶 2.5 m 时，炉内原来积累的 As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 已消耗殆尽。

3) 生成速率等于消耗速率阶段：这一过程发生在距离塔顶 2.5~3.25 m 的区域，此时由于精矿已经完全着火并开始燃烧，气相的温度远超过 As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 的分解温度，致使 As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 在生成的一瞬间即被分解和消耗。



**Figure 2.** Distribution of gas concentration field on the symmetry plane of flash smelting  
**图 2.** 闪速熔炼炉对称面上的气相浓度场分布云图



**Figure 3.** The trend of  $As_4O_6$  and  $AsO$  in the furnace: (a) Generation and consumption trends of  $As_4O_6$  in the furnace; (b) Trend of generation of  $AsO$  in the furnace; (c) Net flow of  $AsO$  in the furnace

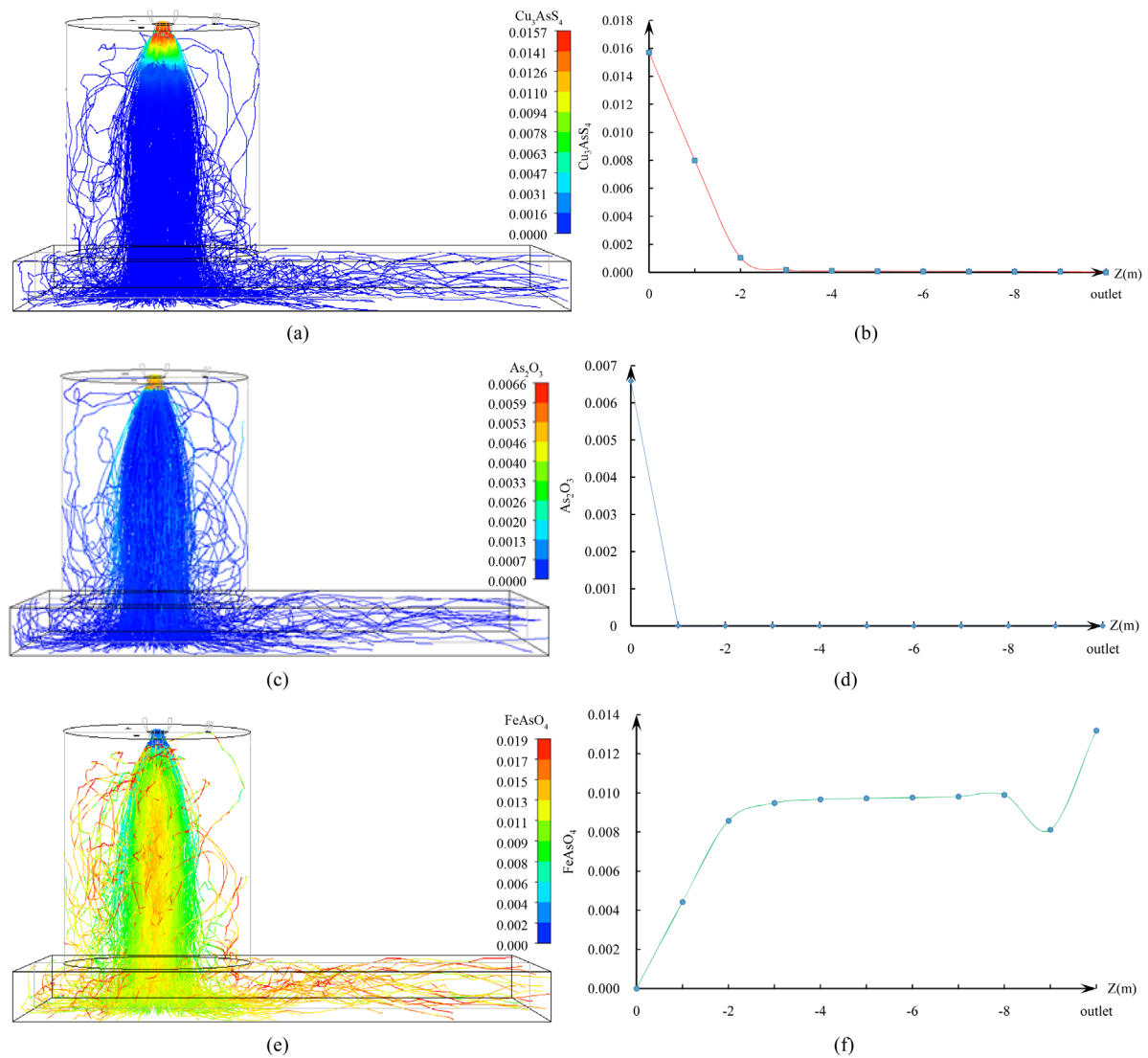
**图 3.** 炉内  $As_4O_6$  和  $AsO$  的变化趋势: (a) 炉内  $As_4O_6$  的生成与消耗趋势; (b) 炉内  $AsO$  的生成趋势; (c) 炉内  $AsO$  的净流量

由图 3(c)可以看出, 在这一阶段由  $As_4O_6$  转化而来的  $AsO$  变化很小, 可以认为  $As_4O_6$  的生成与转化过程在距离塔顶 2.5 m 的区域内已基本完成。

从图3(c)中可以看出,在距离塔顶2 m以内的区域,生成了超过95%的AsO,其中,距离塔顶1 m以内区域生成的AsO约占40%,距离塔顶1~2 m之间的区域生成的AsO约占60%,在距离塔顶3 m以下的区域,不再有AsO生成。据此可以推论:距离塔顶1~2 m之间的区域是生成AsO的主要区域,含砷物质的反应过程在距离塔顶3 m的位置处已基本完成。

### 3.2. 颗粒相含砷物质的反应过程

混合精矿中  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  在闪速熔炼过程中化学反应如式(9)所示,其反应过程如图4(a)、图4(b)所示。从图中可以看出,精矿中的  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  入炉后立即发生化学反应,砷以  $\text{As}_2\text{O}_3$  的形式进入气相,铜以  $\text{Cu}_2\text{S}$



**Figure 4.** Reaction of  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  and  $\text{As}_2\text{O}_3$  (a)  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  mass distribution in mixed concentrates and soot; (b) Variation of  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  mass fraction along the height of the reactor; (c)  $\text{As}_2\text{O}_3$  mass distribution in mixed concentrates and soot; (d) Variation of  $\text{As}_2\text{O}_3$  mass fraction along the height of the reactor; (e) Mass distribution of  $\text{FeAsO}_4$  in mixed concentrates and fly ash; (f) Variation in the mass fraction of  $\text{FeAsO}_4$  along the height of the reactor

**图 4.**  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  的反应过程。(a) 混合精矿、烟灰中  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  质量分布; (b)  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  的质量分数沿反应塔高度的变化; (c) 混合精矿、烟灰中  $\text{As}_2\text{O}_3$  质量分布; (d)  $\text{As}_2\text{O}_3$  的质量分数沿反应塔高度的变化; (e) 混合精矿、烟灰中  $\text{FeAsO}_4$  质量分布; (f)  $\text{FeAsO}_4$  的质量分数沿反应塔高度的变化

**Table 5.** Distribution ratio of arsenic in each phase simulated  
**表 5.** 仿真得到的砷在各相中的分配比

|          | 砷带入量(t/h) |       | 砷带出量(t/h)               |           |
|----------|-----------|-------|-------------------------|-----------|
|          | 干矿        | 烟灰    | 熔体 <sup>a</sup> (炉渣+冰铜) | 气相(烟气、烟尘) |
|          | 0.732     | 0.866 | 0.768                   | 0.827     |
| 质量百分数(%) | 45.8%     | 54.2% | 48.1%                   | 51.9%     |

注 e: 熔体即为反应后落入沉淀池的颗粒相(精矿颗粒、烟灰、渣精矿、吹炼渣和石英)。

的形式继续存在于颗粒中；整个反应过程在精矿喷嘴附近的富氧环境下进行，在距离塔顶 2 m 的位置处已基本反应完全，转化过程迅速而稳定。

烟灰中的  $As_2O_3$  在塔内发生的化学反应如式(8)所示，转变过程如图 4(c)、图 4(d)所示。从图中可以看出，在炉内高温环境下， $As_2O_3$  的挥发过程极为迅速，在距离塔顶 1 m 的位置处时已全部以  $As_4O_6$  的形式进入气相。

$FeAsO_4$  的生成反应如式(9)所示，生成过程如图 4(e)、图 4(f)所示。图 4(e)表明，料柱中央的精矿颗粒  $FeAsO_4$  的含量较高，而料柱外围的精矿颗粒  $FeAsO_4$  的含量较低，这是因为位于塔中央的精矿颗粒更为集中，升温着火慢，粒径较小容易氧化造成的。从图 4(f)可以看出：进入熔体的  $FeAsO_4$  同进入气相的  $AsO$  一样，主要在距离塔顶 3 m 以上的区域内生成，而在 3 m 以下的区域，几乎不再有  $FeAsO_4$  生成；精矿颗粒中  $FeAsO_4$  含量的提高主要是由于精矿的进一步脱硫造成。

### 3.3. 砷在熔体与气相中的分布

闪速熔炼过程的数值仿真计算得到的砷在熔体及气相中的分配比例列于表 5 中。这里，由于烟尘随同烟气一起进入后续的工序，并不进入位于沉淀池的熔体中，因此将烟尘的带走的砷算在气相中。从中可知，在熔炼过程，最终有 51.9% 的砷进入熔体，48.4% 的砷进入气相，而这和实际生产过程中收集的数据相符。

## 4. 结论

建立了描述铜闪速熔炼过程中砷分配行为数学模型，并对其进行了数值仿真，揭示了铜闪速熔炼过程中含砷物质的转化过程。主要结论如下：

1)  $Cu_3AsS_4$  的脱砷过程和  $As_2O_3$  的挥发过程都非常迅速，精矿中含砷物质  $Cu_3AsS_4$  的脱砷过程在距离反应塔顶 3 m 的区域内已基本完成，而烟灰中的含砷物质  $As_2O_3$  的挥发过程在距离反应塔顶 1 m 的区域内已基本完成；

2) 距离塔顶 3 m 以内的区域是调整砷进入熔体或气相比比例的关键区域，闪速熔炼炉出口处砷在熔体中的分配比例为 48.1%，在气相中的分配比例为 51.9%。

研究尚未就砷在铜闪速熔炼过程中分配行为影响因素进行深入分析，后续将就此进行进一步研究。

## 基金项目

环保公益性行业科研专项经费项目(NO. 201509050)。

## 参考文献

- [1] 易克俊. 砷在铜冶炼过程的分布及其控制[J]. 湖南有色金属, 2001, 17(z1): 1-2.
- [2] 湛淑华. 影响钒触媒活性的因素[J]. 内蒙古石油化工, 2012(5): 40-41.



- [3] 姚素平. 诱导法脱砷技术在铜电解液净化系统中的应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 1996(1): 11-16.
- [4] Chaubal, P.C., Sohn, H.Y., George, D.B., *et al.* (1989) Mathematical Modeling of Minor-Element Behavior in Flash Smelting of Copper Concentrates and Flash Converting of Copper Mattes. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **20**, 39-51. <https://doi.org/10.1007/BF02670348>
- [5] Chen, C. and Jahanshahi, S. (2010) Thermodynamics of Arsenic in FeOx-CaO-SiO<sub>2</sub>, Slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **41**, 1165-1174. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9430-0>
- [6] Seo, K.W. and Sohn, H.Y. (1991) Mathematical Modeling of Sulfide Flash Smelting Process: Part III. Volatilization of Minor Elements. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **22**, 791-799. <https://doi.org/10.1007/BF02651156>
- [7] Chen, C., Zhang, L. and Jahanshahi, S. (2010) Thermodynamic Modeling of Arsenic in Copper Smelting Processes. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **41**, 1175-1185. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9431-z>
- [8] 王云霄. 铜闪速炉分散风旋流喷吹方案的数值仿真与优化研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [9] 毛永宁. 高强度铜闪速熔炼过程数值仿真与操作参数配套方案优化研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [10] 戴扬. 基于数值仿真的铜闪速熔炼气粒传递过程强化技术研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2016.
- [11] 周俊. 高强度闪速熔炼中的冶金过程研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2015.

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2373-1478, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [meng@hanspub.org](mailto:meng@hanspub.org)