

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.06.018

# 铜冶炼含砷中间物料火法处理技术综述及展望

陈涛<sup>1,2</sup>, 杨洪英<sup>1</sup>, 董准勤<sup>2</sup>, 秦良奇<sup>2</sup>

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819;  
2. 山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264100)

**摘要:**随着铜冶炼规模的不断扩大,产生的含砷中间物料量逐年增加,含砷物料的资源化与无害化已成为铜冶炼行业可持续发展亟待解决的重大问题之一。介绍了铜冶炼含砷中间物料的来源、国内外对含砷物料的处理与利用现状,指出了湿法工艺、稳定化和固化存在的不足。系统综述了含砷物料火法工艺分类及资源化利用方面的应用情况,提出了未来含砷物料无害化与资源化利用技术的发展方向,并针对硫化砷渣减量化说明了矿相转化脱水减重新技术开发情况。

**关键词:**铜冶炼;含砷物料;火法;资源化;无害化

中图分类号:X758 文献标志码:A 文章编号:1007-7545(2024)06-0134-08

## Review and Prospect of Pyrometallurgy Treatment of Arsenic-containing Intermediate Materials in Copper Smelting

CHEN Tao<sup>1,2</sup>, YANG Hongying<sup>1</sup>, DONG Zhunqin<sup>2</sup>, QIN Liangqi<sup>2</sup>

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;  
2. Shandong Humon Smelting Co., Ltd., Yantai 264100, Shandong, China)

**Abstract:** With the continuous expansion of copper smelting scale, the amount of arsenic-containing intermediate materials produced has increased year by year, and the recycling and harmless utilization of arsenic-containing materials has become one of the important problems to be solved urgently for the sustainable development of copper smelting industry. The sources of arsenic-containing intermediate materials for copper smelting, the present situation of treatment and utilization of arsenic-containing materials at home and abroad were introduced. The shortcomings of hydrometallurgical process, stabilization and solidification were pointed out. The application of pyrometallurgical process classification and resource utilization of arsenic-containing materials was systematically reviewed. The development direction of harmless and resource utilization technology of arsenic-containing materials in the future was put forward. In view of arsenic sulfide slag reduction, the development of mineral phase conversion dehydration reduction and regeneration technology was presented.

**Key words:** copper smelting; arsenic-containing materials; pyrometallurgy; resource utilization; harmless

砷是自然环境中广泛分布的元素之一,大多数与有色金属矿物共生或伴生,我国砷资源主要伴生在锡、铅、铜、锌、金等矿产资源中,其中铜矿中砷资源储量非常丰富,约有100万t<sup>[1]</sup>。我国是全球有色

金属生产第一大国,但有色金属产能的增长和资源短缺的矛盾愈发突出,国内优质矿较少,进口复杂含砷多金属矿物日益增多,导致冶炼工序产生的含砷物料量不断增加<sup>[2]</sup>。以铜冶炼为例,生产1t精炼

收稿日期:2023-12-20

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1900306,2018YFC1902000)

作者简介:陈涛(1986-),男,博士研究生,高级工程师

铜,就会产生 0.04 t 以上含砷物料,2022 年全国精炼铜产量 1 106.3 万 t,产出的含砷物料在 55 万 t 以上。这些含砷的渣泥和烟尘在冶炼系统中循环,增加了铜、铅、锌等主金属冶炼除杂工序和生产成本,降低了系统开车率,影响了产品质量。随着人们对安全环保越来越重视,国家的法律法规越来越严格,对含砷物料的无害化处置与资源化利用尤为迫切。

## 1 含砷中间物料的来源

在铜冶炼中,含砷中间物料主要包括熔炼、吹炼、电解,以及阳极泥处理工艺中产生的含砷烟尘、渣泥等(HW48),物料中的砷多以氧化砷、硫化砷以及砷与其他金属形成的复合氧化物等多种形式存在<sup>[3]</sup>。不同的工序产出含砷品位不同的烟尘,如造锺熔炼过程,熔炼白烟尘的砷品位一般在 6%~11%;铜冶炼熔炼配套干法骤冷收砷系统产出的粗白砷烟尘砷品位在 63%~70%;冰铜吹炼过程,吹炼白烟尘的砷品位与处理的冷料有关,一般在 6%~14%;铜冶炼净化稀酸经硫化法处理产生的硫化砷渣含砷 30%~40%;电解液净化过程产出的黑铜渣含砷 30%~40%;铜阳极泥处理过程中产生的砷酸钙渣含砷 10%~15%,含砷中间物料的成分和物相组成分别见表 1 和表 2。

表 1 含砷物料的化学成分

Table 1 Chemical composition of arsenic-containing materials

物料名称	As	Cu	Pb	Zn	Sb	S
熔炼白烟尘	6~11	3~8	30~35	4~7	~1.5	3~6
吹炼白烟尘	6~14	7~12	32~37	4~7	~1.0	2~5
粗白砷烟尘	63~70	~1.2	~1.0	~0.1	~0.1	~1.0
硫化砷渣	30~40	~1.5	~0.5	~0.1	~0.1	30~40
黑铜渣	30~40	40~50	~1.0	—	~2.0	~2.0
砷酸钙渣	10~15	—	~1.0	—	~2.0	—

表 2 含砷物料的物相组成

Table 2 Phase composition of arsenic-containing materials

物料名称	主要物相
熔炼白烟尘	PbSO <sub>4</sub> 、ZnSO <sub>4</sub> 、CuSO <sub>4</sub> 、As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
吹炼白烟尘	PbSO <sub>4</sub> 、ZnSO <sub>4</sub> 、CuSO <sub>4</sub> 、As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
粗白砷烟尘	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、ZnSO <sub>4</sub> 、PbSO <sub>4</sub> 、CaSO <sub>4</sub>
硫化砷渣	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 、As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、S
黑铜渣	Cu <sub>2</sub> O、Cu <sub>3</sub> As、CuSO <sub>4</sub> ·2Cu(OH) <sub>2</sub> 、CuHAsO <sub>4</sub>
砷酸钙渣	Cu <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 、CaF <sub>2</sub>

## 2 含砷物料的处理及利用现状

目前含砷物料主要分为无害化处置技术与资源化利用技术,其中资源化利用技术又分为湿法、火法

和联合法。湿法工艺是利用浸出剂将物料中的砷溶解,使砷进入浸出液,再将砷与铜、锌、镉等有价金属分离,最终实现砷回收的方法,主要有酸浸、碱浸或水浸的方法<sup>[4-6]</sup>。湿法工艺技术种类多,可选择性强,砷与其他金属分离较为彻底,但是存在试剂消耗大、成本高、废液量大的缺点。

酸浸法根据含砷物料的组成,国内企业大多采用稀硫酸浸出白烟尘中的铜、锌、砷等元素,采用电积法、硫化法或置换法等回收铜,脱铜后液浓缩结晶产硫酸锌,再向硫酸锌结晶母液通入 SO<sub>2</sub> 还原生产 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。刘智明<sup>[7]</sup>以艾萨炉炼铜产出的白烟尘为原料,采用稀硫酸浸出一浸出液电积回收铜—脱铜后液浓缩结晶回收锌,采用 SO<sub>2</sub> 还原硫酸锌结晶后母液生产 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在酸浸硫酸浓度约 10%、液固比 3:1、浸出时间 1.5 h、浸出温度 85~90 °C 的条件下,电积产出 97% 以上的紫杂铜,浓缩结晶产出七水硫酸锌,品位约 80%,含砷 3%~4%、含镉 1%~2%。还原产出的白砷品位达 92%~95%。该工艺环境友好,自动化程度高,同时回收了铜、锌等有价元素。徐志峰等<sup>[8]</sup>对高铜高砷烟灰进行了加压浸出研究,加压浸出可将烟灰中铜、锌浸出,砷进入渣中,在浸出液中加入铁离子可将残留的少量砷除去,较适宜的工艺条件为:浸出温度 180 °C、硫酸浓度 7%、浸出时间 2 h、氧分压 0.7 MPa,液固比 5:1,该条件下,铜、锌浸出率分别达到 95% 和 99%,砷浸出率不到 20%。

碱浸法主要是采用氢氧化钠、氨水等碱性浸出剂从铜烟尘中浸出砷,使砷与铜、铅、锌等分离,郝士涛<sup>[9]</sup>采用 NaOH-Na<sub>2</sub>S 体系对铜烟灰进行常温浸出研究,提出了碱性脱砷预处理—两级逆流氧化酸浸工艺,碱性浸出较优的工艺条件为液固比 4:1、氢氧化钠浓度 50 g/L、Na<sub>2</sub>S 加入量为 (Cu+Pb) 摩尔数的 1.3 倍、常温浸出 2 h,在此条件下,砷的浸出率为 94%,碱浸渣含 As 降至 0.6% 以下。采用石灰沉淀—絮凝沉降工艺脱除碱浸液中砷,砷脱除率达到 81.58%。工艺具有良好的稳定性,可以实现铜、铅、锌等有价元素的分步回收。

水浸法适用于处理含砷 > 10% 的高砷烟尘,烟尘中的砷主要以三氧化二砷或五氧化二砷形式存在。徐静<sup>[10]</sup>以某冶炼厂转炉白烟尘为原料开展热水浸出试验,烟尘含 As 25.26%、Pb 20.14%、Fe 9.81%、Zn 7.52%、Cu 0.37%,其中氧化物、硫化物、砷酸盐中的砷含量分别为 21.17%、0.65%、21.17%。在 95 °C 条件下,一次热水浸出率为 84.5%,酸浸出率为 97.15%,二次逆流热水浸出率

为 85.96%，从生产实际和经济效益方面考虑，最终选用一次热水浸出，最适宜的工艺条件为：浸出温度 75℃、浸出时间 1 h、液固比 12:1，在此条件下，砷浸出率为 83.24%。后续经过脱色、浓缩结晶、洗涤烘干工序得到 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 产品。

无害化处置技术分为稳定化和固化两大类<sup>[11-12]</sup>。稳定化法是向含砷物料中加入添加剂，改变其强度、可压缩性和渗透性等工程特性，将含砷物料转化为低溶解性、低毒性、低移动性的过程。福建某铜企采用矿化稳定化技术处理含 As 20%~45% 硫化砷渣(干基)，矿化稳定化系统主要包括：上料系统、称重系统、矿化剂 A/B 加料系统，矿化反应系统、下料系统和矿化渣破碎系统。批次处理量约 2 t，每吨渣加入矿化剂 B 和矿化剂 A 共计 1.9 t，反应时间为 3 h。硫化砷渣浸出毒性一般在 50 mg/L 以上，经矿化处理后砷浸出毒性稳定低于 1.2 mg/L，各项指标满足《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598—2001)规定的入场限值<sup>[13]</sup>。

固化法是使用惰性固体基质如水泥等与含砷危废混合，再利用物理或化学方法处理该混合物，使其呈现化学稳定性的一种无害化处理方法。主要有塑性材料固化、熔融固化、水泥固化、胶凝固化<sup>[14]</sup>。水泥固化是常见的处理方法，利用水泥中矿物组分水化生成硅酸钙和铝酸钙，再与水反应生成水化凝胶，使砷等重金属物质被包裹，并溶入到硬化的水泥中，且水泥中的钙与砷形成钙盐，使砷稳定下来。湖南某企业含砷 3.5% 渣，添加 12% 的水泥固化，处理后砷浸出毒性降至 1.32 mg/L，满足《含砷废渣的处理处置技术规范》(GB/T 33072—2016)的要求。中南大学柴立元院士团队针对某含砷 25.9% 的砷酸钠渣，采用玻璃固化工艺处理，砷酸钠在含铁硅酸盐玻璃固化作用下可形成 Si—O—As 和 Fe—O—Si/As 键接，形成玻璃固化体，其中砷浸出毒性稳定低于 1.36 mg/L，小于 5 mg/L 限值<sup>[15]</sup>。砷渣的无害化技术易造成二次污染，大多仍处于实验室阶段，国内应用较少。由于铜冶炼含砷物料有价金属含量高，工厂多数采用资源化利用技术处理，如火法、湿法-火法联合工艺应用较为广泛。

### 3 含砷物料的火法技术

火法工艺主要是利用砷及其氧化物饱和蒸气压大(图 1)、挥发性好的特点<sup>[16]</sup>，常用于处理砷的赋存状态为氧化砷、硫化砷、单质砷或砷酸盐的物料，含砷量一般高于 20%，经过焙烧处理后砷挥发进入烟

气<sup>[17]</sup>，经降温处理后，以三氧化二砷产品的方式回收，主要利用三氧化二砷在不同温度气体中饱和含量不同(图 2)，当烟气温度降低时，三氧化二砷便结晶析出成固态，进而被分离回收<sup>[18]</sup>，焙烧产生的渣可返回铜、铅、锌冶炼系统处理。按照焙烧条件可分为氧化焙烧、还原焙烧和酸化焙烧，原则流程图如图 3 所示。三氧化二砷的收集方式分为 A 和 B 两种形式，A 方式主要依靠布袋除尘器收集白砷产品，由于采用骤冷方式降温，得到的产品品质略差，颗粒细小，堆积密度约为 1.0 g/cm<sup>3</sup>，白度在 75~85；B 方式主要依靠重力沉降室收集白砷产品，三氧化二砷在沉降室中缓慢析出，得到的产品品质较好，颗粒大，堆积密度约为 1.8 g/cm<sup>3</sup>，80% 以上的产品白度超过 85。此外，还可采用还原熔炼的方式搭配处理含砷物料。

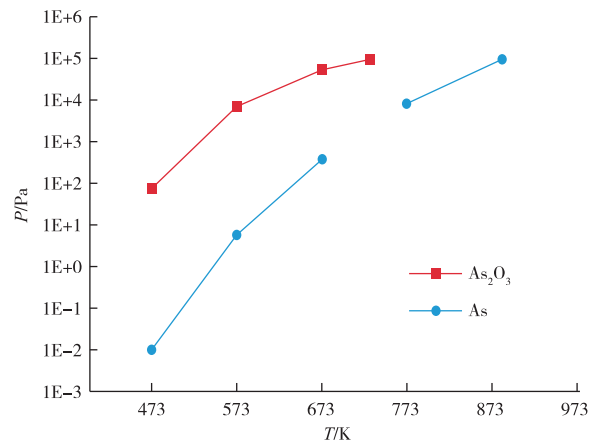


图 1 三氧化二砷、砷的蒸气压与温度的关系  
Fig. 1 Relationship between vapor pressure of arsenic trioxide and arsenic and temperature

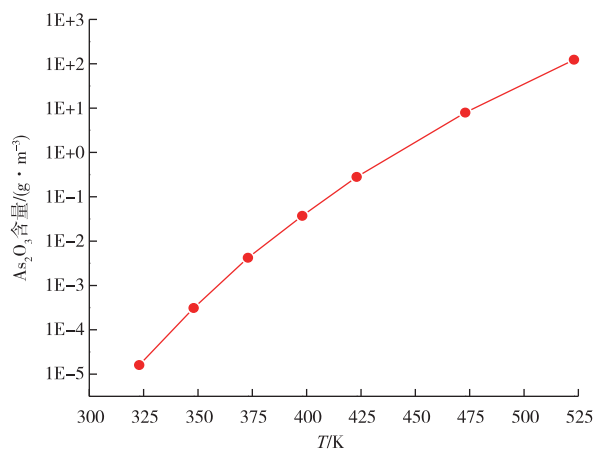


图 2 不同温度下烟气中三氧化二砷蒸气的饱和含量  
Fig. 2 Saturated content of arsenic trioxide vapor in flue gas at different temperatures

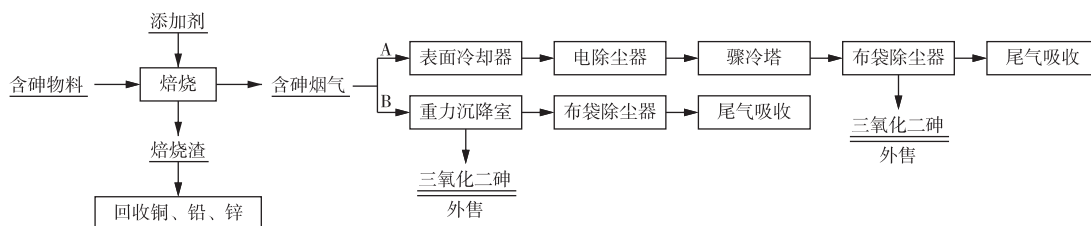
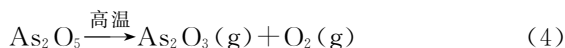
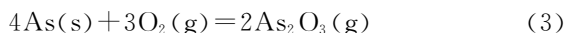
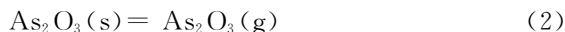
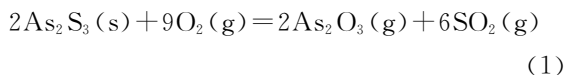


图3 火法焙烧原则工艺流程

Fig. 3 Principle flow chart of pyrometallurgy roasting process

### 3.1 氧化焙烧

氧化焙烧适用于处理高砷烟尘或硫化砷渣,其中砷以氧化砷、硫化砷或单质砷形态存在,其他有价金属盐类或氧化物不易挥发,主要反应为:



$\text{As}_2\text{O}_3$  沸点低,具有在  $465\text{ }^\circ\text{C}$  升华的特征, $\text{As}_2\text{S}_3$  的沸点为  $708\text{ }^\circ\text{C}$ ,在加热及氧气存在的条件下易被氧化为  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,当温度超过  $315\text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{As}_2\text{O}_5$  会分解为  $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{O}_2$ 。当含砷物料中以这几种为主要成分时,焙烧过程砷的脱除较为容易。付一鸣等<sup>[19]</sup>开展了沈阳冶炼厂铜转炉吹炼白烟尘(含砷 7.66%)的焙烧脱砷试验,试验表明:砷脱除率随焙烧温度的提高和焙烧时间的延长而增加,焙烧温度达到  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时,会出现烧结现象;当焙烧时间超过 0.5 h,脱砷率随时间的延长不再明显提高;在焙烧温度  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,焙烧时间 1 h,通入空气流量  $0.16\text{ m}^3/\text{h}$  条件下,白烟尘砷脱除率达到 91.53%。汤海波等<sup>[20]</sup>采用该法开展了高砷锑烟尘焙烧脱砷试验研究,验证了脱砷率和焙烧温度、焙烧时间的关系,结果表明,在焙烧温度  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ,蒸发时间 120 min 的条件下,采用流动空气,As、Pb 的脱除率分别为 41.51% 和 59.81%。

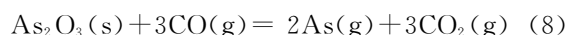
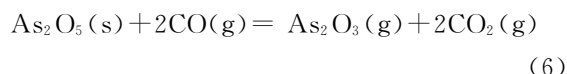
山东恒邦冶炼股份有限公司在全面淘汰焙烧—氰化工艺后,利用一套日处理 400 t 含砷金精矿的沸腾焙烧炉协同处理硫化砷渣,日处理硫化砷渣干量 48 t,硫化砷渣配入量为 10%~15%,焙烧温度  $545\sim 615\text{ }^\circ\text{C}$ ,矿浓度 50%~70%,通过干法骤冷收砷系统回收三氧化二砷产品 30~35 t/d,可实现硫化砷渣的减量化,维持生产系统的砷平衡。

云南、广西、湖南等省份的锡冶炼厂、钴冶炼厂、黄金冶炼厂过去一直采用电热回转窑、电弧炉、反射炉等炉型处理高砷烟尘,虽然存在原料适用性强、操

作简便、工艺成熟的优点,但机械化、自动化程度低,操作环境差,存在较大的职业和环境危害。随着我国冶金技术装备水平的不断提高,湖南黄金、山东恒邦、山东国大、河南金城、豫光金铅等企业相继上马了全自动带式蒸馏电炉,俗称“钢带炉”用于处理高砷烟尘,提纯效果良好,具有结构简单、易于操作及维护、自动化程度高、产品质量好等优点<sup>[21]</sup>。可实现全过程无人接触含砷物料,操作环境大幅改善。含砷物料从炉前加料口进入炉内,随着钢带移动依次经过蒸发段、抽气段、加热段、空冷段,在炉尾部有炉渣清理装置,将钢带上的残渣清理至料斗中,残渣返回铜火法熔炼系统配料,烟气经重力沉降室降温得到三氧化二砷产品。钢带炉一般长约 30 m,物料在炉内停留时间约 1~2 h,料层厚度控制  $0.07\sim 0.11\text{ m}$ ,焙烧温度  $630\sim 680\text{ }^\circ\text{C}$ ,单台炉子日处理量在 16~25 t,处理量主要取决于含砷物料的产渣量,渣量越大,处理量越低。当含砷物料砷含量超过 60% 以上时,产渣率约为 25%,脱砷率超过 92%,残渣含砷小于 15%。钢带炉处理高砷烟尘,运行成本不到 1500 元/t,是目前提纯三氧化二砷装备的良好选择之一。

### 3.2 还原焙烧

还原焙烧适用于砷以砷酸钙、砷酸铅等砷酸盐形态存在的物料。加入还原剂如煤粉焙烧时,物料中的五价砷在焙烧过程中被还原为三价砷或单质砷,并挥发进入烟气<sup>[22-23]</sup>,再从烟尘中回收三氧化二砷。主要反应为:



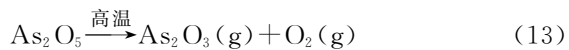
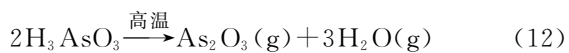
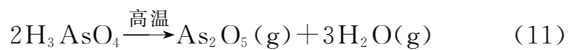
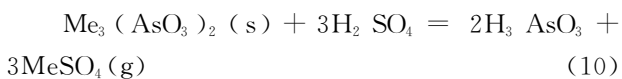
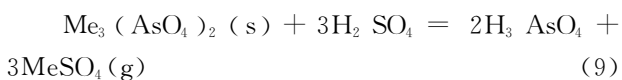
孙海明等<sup>[24-25]</sup>开展了碳热还原提高烟尘焙烧过程脱砷率试验,在配碳量 15%,煤粉细度  $74\text{ }\mu\text{m}$ , $600\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 0.4 h,砷脱除率达到 95.08%,与不加煤

粉焙烧相比提高 1.54 个百分点。模拟回转窑加酸制粒焙烧脱砷研究表明,高砷烟尘的脱砷率随着焙烧温度的上升明显下降,原因主要是加酸后烟尘产生了高温烧结,影响了砷的挥发。与不加煤粉焙烧相比,加入煤粉后焙烧,750 °C 脱砷率提高 6.3 个百分点,至 94.21%。李学鹏等<sup>[26]</sup>采用低温硫化挥发方法处理高砷铜烟尘,利用单质硫的还原性,使砷酸盐分解成易挥发的砷氧化物,并与其他有价金属选择性地分离,砷以三氧化二砷形式回收。硫化剂工业硫磺的添加量为高砷铜烟尘的 25%,在 350 °C 硫化 3 h,烟尘中的砷大部分转为硫化砷,然后在 650 °C 挥发 3 h,砷挥发率为 94.6%,铜、铅、锌、锡、铋等金属挥发率均小于 6%,焙砂中砷含量降至 1.1%。采用低温硫化后再升温挥发工艺,烟尘中砷的挥发率明显提高,但原料适应性差,设备腐蚀严重。

熊民等<sup>[25]</sup>开展了碳热焙烧还原砷酸钙制备金属砷的试验,在温度 1 000 °C,碳配入系数为 1.4,恒温时间 1 h,砷的挥发率达到 99.94%,并得到晶型良好的片状灰砷和球状非晶体黑砷,残渣主要物相为氧化钙。该方法可以大大减少含砷危废总量、减轻砷二次污染,实现含砷物料的高值化利用。

### 3.3 酸化焙烧

酸化焙烧适用于砷以砷酸盐或亚砷酸盐形式存在的物料,在焙烧过程中加入浓硫酸进行焙烧,使砷酸盐或亚砷酸盐充分分解,砷以三氧化二砷形式挥发,焙烧温度 500~700 °C。主要反应为:



刘会讲等<sup>[27]</sup>对铜冶炼白烟尘进行了硫酸化焙烧脱砷试验,在浓硫酸加入量 30%、活性炭加入量 5%、450 °C 焙烧 3 h 的较优条件下,砷的平均挥发率为 94.28%,铜、铅、锌、锡的平均挥发率分别为 1.64%、3.71%、2.96%、2.34%,实现了铜、铅、锌、锡等与杂质元素砷的有效分离。邢鹏等<sup>[28]</sup>以含砷 3.87% 高砷锌烟尘为原料,采用低温硫酸化焙烧工艺,使烟尘中的砷氧化物、硫化砷、砷酸盐、亚砷酸盐物相转变为  $\text{As}_2\text{O}_3$  挥发逸出,锌、锗等有价金属转变为硫酸盐与砷分离。硫酸用量为理论用量的 1.2

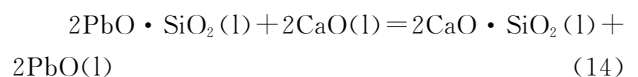
倍,300 °C 焙烧 3 h,砷的脱除率达到 78.28%。按 0.4:1 的比例,将焙砂浸出液中的砷和砷铁渣(浸出液中的铁氧化生成)与高砷锌烟尘混合,在相同温度下再次硫酸化焙烧,砷脱除率达到 70.39%,焙砂中砷含量为 1.85%。该工艺流程简单,反应温度低,但对设备材质要求较高。

李思唯等<sup>[29]</sup>采用水浸—硫酸化焙烧—焙砂水浸脱砷工艺处理铜闪速熔炼高砷烟尘,焙烧温度 200 °C,焙烧时间 1 h,浓硫酸与烟灰质量比约为 1:1 的条件下,焙烧效果较好,得到的焙砂进行水浸时,As、Cu、Fe 浸出率均超过 90%,可实现砷的开路以及铜、铁的回收。

国内某厂应用天然气回转窑硫酸化焙烧处理干法骤冷收砷得到的粗白砷烟尘,日处理量约 55 t,为了减少回转窑的烟尘率,提高产品品质,使用稀硫酸与烟尘混合制粒,98% 硫酸配入量约 8%,粒度控制在 5~10 mm,制粒的物料进入  $\Phi 2.2 \text{ m} \times 16 \text{ m}$  的烘干窑预热脱水,再进入  $\Phi 2.2 \text{ m} \times 24 \text{ m}$  的焙烧窑脱砷。烘干窑温度控制 220 °C,焙烧窑温度控制 650 °C,含砷烟气进入沉降室冷凝收集三氧化二砷产品,焙烧渣返回铜火法冶炼系统配料。脱砷率大于 88%,焙烧渣产率约 50%,焙烧渣含砷约 13%。该回转窑系统处理每吨粗白砷运行成本约 2 000 元,该工艺具有原料适应性强、处理能力大等优点,但热利用率低,窑内易产生玻璃砷出现黏窑现象。

### 3.4 还原熔炼

山西、河南、云南等地个别企业采用还原熔炼方式处理含砷中间物料生产砷铁合金,该法适用于处理低砷烟尘,特别是白烟尘<sup>[30]</sup>。将白烟尘与含铅物料、石灰、铁粉混合配料,通过制砖机压制成砖块,自然晾晒 5~7 d 后加入多金属侧吹熔炼炉,以焦炭作为燃料和还原剂进行熔炼,在 1 200 °C 的高温还原气氛条件下,原料中的 Cu、Pb、Fe、As 等金属及其氧化物发生还原、硫化交互反应,形成多金属合金相、砷冰铁相和渣相。多金属合金相从侧吹炉炉缸侧面金属排放口放出,砷冰铁相与渣相进入前床进一步澄清分离,分离得到的炉渣从渣口排出,然后水淬处理;砷冰铁相放入渣包内静止分层,上层为密度 4.6~5.5 g/cm<sup>3</sup> 冰铁,下层为密度 6.3~7.2 g/cm<sup>3</sup> 的砷铁合金。还原熔炼工艺流程如图 4 所示。过程主要反应为:



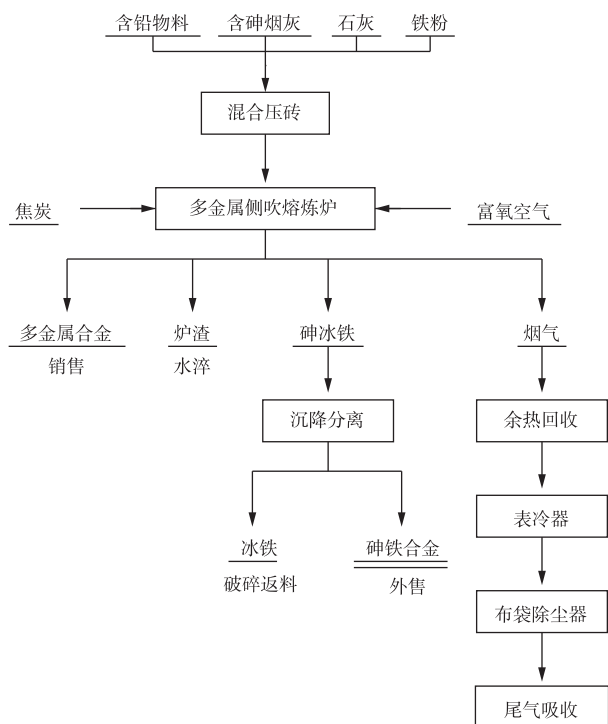
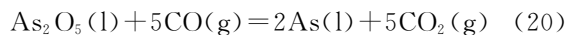
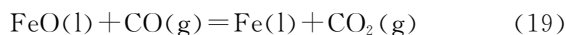
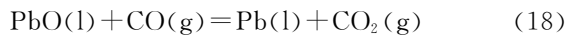
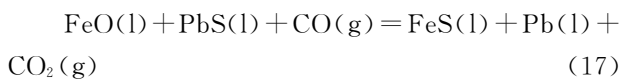
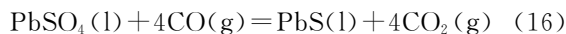


图4 还原熔炼工艺流程图

Fig. 4 Flow chart of reduction smelting process

云南某厂应用5 m<sup>2</sup>富氧侧吹炉熔炼处理铜冶炼白烟尘等含砷危废,其侧吹炉两侧共46个风眼,风眼角度20°,料层高度约7 m,日处理混合砖料95 t(含水8%),砖料配入石灰粉3%、铁粉11%、石英砂2%。控制富氧浓度23%,焦比13%,熔炼温度1 230 ℃,可产多金属合金28 t/d,冰铁9 t/d,砷铁合金10 t/d、水淬渣26 t/d、烟尘14 t/d,熔炼投入与产出物料主要成分如表3所示。熔炼炉渣经过水淬可销售给水泥厂,多金属合金可销售给铅冶炼厂回收铅、金、银等重贵金属,砷冰铁经沉降分离得到砷铁合金和冰铁,砷铁合金可外售至机械制造、造船、电梯生产等企业作配重材料,每吨售价2 000元,而每吨砖料直接成本仅700~800元,成本低,效益较好。该方法可将炉料中70%的砷固定在砷铁合金中,是未来砷资源化利用的一个重要途径。

表3 还原熔炼产物成分

Table 3 Chemical composition of

reduction smelting products		/%				
项目	产物名称	Cu	Fe	S	As	Pb
投入	混合炉料	2.3	26.3	6.8	3.3	17.6
	多金属合金	0.1	0.8	0.6	0.3	92.0
产出	炉渣	0.2	30.3	1.8	0.2	0.7
	砷铁合金	0.5	59.8	7.3	26.4	4.0
	冰铁	1.2	52.3	18.6	0.26	13.2
	烟尘	0.6	17.1	2.8	19.6	25.2

#### 4 含砷物料处理技术展望

随着国家安全环保法律法规的日益完善、人们环保意识的增强、企业技术瓶颈问题的出现,有色金属冶炼行业急需解决含砷物料的资源化利用。湿法工艺对含砷物料的成分、工艺条件控制要求苛刻且成本高,还会有含砷废水、砷钙渣、砷铁渣等含砷危废的产生,尽管可以通过沉淀或固化稳定化处理,但容易造成砷的二次污染,且固化过程中消耗大量的固化剂,使固废增容增重,经济、环保效益较差。目前的火法工艺具有原料适应性强、处理规模大、自动化程度高的优点,是目前含砷物料处理的主流工艺,随着新型设备、协同处理工艺的应用,在解决了设备高温腐蚀和砷锑难分离的问题后,将会有更好的发展前景。

“砷害”的治理应根据含砷物料有价金属含量、回收价值、企业所处区域环境、技术优势进行分类处理,重点开发绿色、低碳、高效的砷源头减量化、资源化利用技术。同时注重协同处理,降低砷的分散污染,提高有价金属综合回收水平,加强新技术在行业内的推广应用,深度开发砷及其化合物的新产品、新用途。作者所在公司正致力于硫化砷渣(含水65%)减量化技术研究,利用矿相转化技术可使硫化砷渣含水率降至10%,脱水率、减重率和减容率分别达到96%、77%和80%,可节省利用和处置费用,延长危废填埋场使用年限,降低安全环保风险,是一种实现含砷渣泥减量化的有效途径。

#### 参考文献

- [1] 肖细元,陈同斌,廖晓勇,等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题[J]. 地理研究, 2008, 27(1): 201-212.  
XIAO X Y, CHEN T B, LIAO X Y, et al. Regional distribution of arsenic contained minerals and arsenic pollution in China[J]. Geographical Research, 2008, 27(1):201-212.

- [2] MANDAL B K, SUZUKI K T. Arsenic round the world; a review[J]. *Talanta*, 2002, 58(1): 201-235.
- [3] SHIBAYAMA A, TAKASAKI Y, WILLIAM T, et al. Treatment of smelting residue for arsenic removal and recovery of copper using pyro-hydrometallurgical process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1): 1016-1023.
- [4] DE KLERK R J, JIA Y, DAENZER R, et al. Continuous circuit coprecipitation of arsenic(V) with ferric iron by lime neutralization; process parameter effects on arsenic removal and precipitate quality[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 111: 65-72.
- [5] PANTUZZO F L, CIMINELLI V S T. Arsenic association and stability in long-term disposed arsenic residues[J]. *Water Research*, 2010, 44(19): 5631-5640.
- [6] BRUCKARD W J, DAVEY K J, JORGENSEN F R A, et al. Development and evaluation of an early removal process for the beneficiation of arsenic-bearing copper ores[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(15): 1167-1173.
- [7] 刘智明. 铜冶炼烟尘综合回收工艺浅析及建议[J]. *中国有色冶金*, 2015, 44(5): 44-48.  
LIU Z M. Analysis and suggestion on comprehensive recovery process of copper smelting dust[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2015, 44(5): 44-48.
- [8] 徐志峰, 李强, 聂华平. 高铜高砷烟灰加压浸出工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(增刊1): 59-63.  
XIU Z F, LI Q, NIE H P. Pressure leaching technique of smelter dust with high-copper and high-arsenic[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(Suppl. 1): 59-63.
- [9] 郝士涛. 铜冶炼烟灰碱浸脱砷预处理及有价金属综合回收[D]. 南昌: 江西理工大学, 2012.  
HAO S T. Dearsenization pretreatment of alkaline leaching and comprehensive recovery of valuable metals on copper smelting dust [D]. Nanchang: Jiangxi University of Science and Technology, 2012.
- [10] 徐静. 含砷烟尘提取白砷的实验研究[J]. *天津冶金*, 2013(5): 35-37.  
XU J. Experiment of and study on white arsenic extraction from arsenic loaded fume [J]. *Tianjin Metallurgy*, 2013(5): 35-37.
- [11] PHENRAT T, MARHABA T F, RACHAKORNIJ M. A SEM and X-ray study for investigation of solidified/stabilized arsenic-iron hydroxide sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 118(1/2/3): 185-195.
- [12] 张煜, 易小艺, 李俊杰, 等. 铜冶炼过程中脱砷技术综述及展望[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(6): 1582-1590.  
ZHANG Y, YI X Y, LI J J, et al. Review and prospect of technical research of removing arsenide in copper smelting process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(6): 1582-1590.
- [13] 曲胜利. 砷冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2021.  
QU S L. Arsenic metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2021.
- [14] SARVINDER S T, K P K. Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 131(1/2/3): 29-36.
- [15] 刘国梁, 王建雷, 陈勃伟. 有色冶炼含砷危废玻璃固化技术研究进展[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(4): 148-153.  
LIU G L, WANG J L, CHEN B W. Research progress on vitrification technology of arsenic-bearing hazardous waste in non-ferrous smelting industry[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(4): 148-153.
- [16] HELSEN L, VAN DEN BULCK E, VAN BAEL M K, et al. Thermal behaviour of arsenic oxides ( $As_2O_5$  and  $As_2O_3$ ) and the influence of reducing agents (glucose and activated carbon)[J]. *Thermochimica Acta*, 2003, 414(2): 145-153.
- [17] 杨坤. 含砷烟尘脱砷工艺研究进展[J]. *云南冶金*, 2022, 51(2): 76-81.  
YANG K. Research progress on process of arsenic removal from arsenic-bearing fume[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2022, 51(2): 76-81.
- [18] 曲胜利, 董准勤. 干法收砷工艺的应用实践[J]. *中国有色冶金*, 2010, 39(4): 37-39.  
QU S L, DONG Z Q. Application practice of dry method arsenic recovery process[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2010, 39(4): 37-39.
- [19] 付一鸣, 姜澜, 王德全. 铜转炉烟灰焙烧脱砷的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2000(6): 14-16.  
FU Y M, JIANG L, WANG D Q. Research on arsenic removal in copper converter ash[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2000(6): 14-16.
- [20] 汤海波, 秦庆伟, 郭勇, 等. 高砷梯烟灰焙烧脱砷试验研究[J]. *矿产保护与利用*, 2014(3): 35-38.  
TANG H B, QIN Q W, GUO Y, et al. Pretreatment of high arsenic and antimony smelting dust for arsenic removal using roasting process[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2014(3): 35-38.
- [21] 白少华, 李光梅, 张先军. 全自动带式电炉三氧化二砷蒸馏提纯技术及应用[J]. *黄金*, 2020, 41(7): 72-74.  
BAI S H, LI G M, ZHANG X J. Distillation purification of arsenic trioxide with fully automatic belt

- furnace and its application [J]. *Gold*, 2020, 41 (7): 72-74.
- [22] 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 on treatment and utilization of arsenic containing dust[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 44 (1): 1-11.
- [23] 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. Study on vacuum arsenic removal of arsenic-containing copper dust [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [24] 孙海明,常蕴辉,陈涛,等.铜冶炼砷灰碳热还原提高脱砷率试验研究[J].世界有色金属,2021(24):7-9.  
SUN H M, CHANG Y H, CHEN T, et al. Experimental research on increasing dearsenic rate by carbon thermal reduction of arsenic ash from copper smelting[J]. *World Nonferrous Metals*, 2021(24):7-9.
- [25] 熊民,史冠勇,田磊,等.碳热焙烧还原砷酸钙制备金属砷[J].工程科学学报,2022,44(5):886-893.  
XIONG M, SHI G Y, TIAN L, et al. Preparation of metallic arsenic from calcium arsenate by carbon thermal roasting reduction [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2022, 44(5):886-893.
- [26] 李学鹏,刘大春,王娟.高砷铜烟尘中有价金属回收的试验研究[J].矿冶,2016,25(6):51-54.  
LI X P, LIU D C, WANG J. Experimental study on recovery of valuable metals from copper smelting dust with high-content of arsenic[J]. *Mining and Metallurgy*, 2016, 25(6):51-54.
- [27] 刘会讲,季登会,孙磊.铜冶炼白烟尘硫酸化焙烧法脱砷[J].矿冶,2022,31(2):71-77.  
LIU H J,JI D H,SUN L. Arsenic removal from white dust of copper smelting by sulfation roasting [J]. *Mining and Metallurgy*, 2022, 31(2):71-77.
- [28] 邢鹏,王成彦,尹飞,等.高砷锌烟灰脱砷研究[J].矿冶,2014,23(3):54-56.  
XING P, WANG C Y, YIN F, et al. Arsenic removal from arsenic rich zinc dust[J]. *Mining and Metallurgy*, 2014, 23(3):54-56.
- [29] 李思唯,刘志宏,刘智勇,等.铜闪速熔炼电收高砷烟尘硫酸化焙烧脱砷试验研究[J].湿法冶金,2017,36(4):336-341.  
LI S W, LIU Z H, LIU Z Y, et al. Removal of arsenic from ESP dust of copper flash smelting by sulphating roasting[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2017, 36(4): 336-341.
- [30] 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 on treatment and utilization of arsenic containing dust [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 44 (1): 1-11.