

王菲,张曼丽,王雪娇,等.我国铜、铅和锌冶炼过程中危险废物产生与污染特性[J].环境工程技术学报,2021,11(5):1012-1019.  
WANG F,ZHANG M L,WANG X J, et al.Generation and pollution characteristics of hazardous wastes from smelting of copper,lead and zinc in China[J].  
Journal of Environmental Engineering Technology,2021,11(5):1012-1019.

# 我国铜、铅和锌冶炼过程中危险废物产生与污染特性

王菲<sup>1</sup>,张曼丽<sup>2</sup>,王雪娇<sup>1</sup>,赵彤<sup>1</sup>,杨玉飞<sup>1\*</sup>

1.国家环境保护危险废物鉴别与风险控制重点实验室,中国环境科学研究院  
2.重庆市固体废物管理中心

**摘要** 我国有色金属冶炼行业工艺和反应多样,废物种类繁多,产生环节迥异,易出现此类危险废物管控过程中废物产生节点识别困难、废物指向不明确以及污染特性不清晰等问题,进而导致管理误判。通过梳理和分析《国家危险废物名录(2021年版)》规定的HW48大类中铜、铅、锌冶炼共22种废物的来源,以及铅滤饼和砷渣等重点废物的污染特性,明确废物指向,并提出完善我国有色金属冶炼危险废物管理的建议。

**关键词** 有色金属冶炼;危险废物;产生;污染特性;管理

中图分类号:X758 文章编号:1674-991X(2021)05-1012-08 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.20210080

## Generation and pollution characteristics of hazardous wastes from smelting of copper, lead and zinc in China

WANG Fei<sup>1</sup>, ZHANG Manli<sup>2</sup>, WANG Xuejiao<sup>1</sup>, ZHAO Tong<sup>1</sup>, YANG Yufei<sup>1\*</sup>

1.State Environmental Protection Key Laboratory of Hazardous Waste Identification and Risk Control,  
Chinese Research Academy of Environmental Sciences  
2.Chongqing Solid Waste Management Center

**Abstract** There are a variety of processes and reactions and numerous kinds of wastes in the non-ferrous metal smelting industry, and the links generating wastes are quite different. It is easy to cause some problems such as the difficulty in identifying waste generation nodes, unclear waste direction, unclear pollution characteristics, and so on, in the process of management and control of such hazardous wastes, thus leading to misjudgment in management. By sorting out and analyzing the sources of 22 kinds of copper, lead and zinc smelting wastes in HW48 in *National Catalogue of Hazardous Wastes* (NCHWs 2021) and the pollution characteristics of key wastes, such as lead skim and arsenic slag, the waste direction was identified. Finally, suggestions were put forward for improving the management of hazardous wastes from smelting of non-ferrous metals in China.

**Key words** non-ferrous metal smelting, hazardous waste, generation, pollution characteristics, management

我国有色金属冶炼固体废物产生量巨大,仅2016年全国有色冶炼废物产生量就达390万t,其中,79.6%产生于云南、内蒙古、甘肃、湖南、青海等省(自治区)<sup>[1]</sup>。这些有色冶炼固体废物主要来源于铜、铅、锌和铝的火法、湿法及再生冶炼<sup>[2]</sup>。这类危险废物通常重金属含量较高,被随意倾倒或不规

范处置极易造成二次污染,威胁生态环境和人类健康。因此,《国家危险废物名录(2021年版)》(简称《名录》)规定了包括冶炼炉渣、浸出渣、精炼渣、净化渣、浮渣、水淬渣、阳极泥、收尘灰、污酸、石膏、废催化剂等共30种有色冶炼废物为危险废物(HW48有色金属采选和冶炼废物)。另一方面,有色冶炼

收稿日期:2021-03-22

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1900102)

作者简介:王菲(1991—),女,助理研究员,主要从事危险废物鉴别研究,wangfei@ craes.org.cn

\* 责任作者:杨玉飞(1977—),男,研究员,博士,主要从事危险废物环境风险控制和资源化环境安全性评价研究,yangyf@ craes.org.cn

工艺复杂、化学反应和副反应多,产生的固体废物种类繁多,污染特性复杂。这类废物还包括污控措施废物和其他非特定过程产生的废物等。2016年,HW48 有色金属采选和冶炼废物占当年危险废物产生总量的 9.8%。这类危险废物的日常识别和监管难度较大。

资源和危险废物的双重属性使得有色冶炼危险废物受关注度极高<sup>[3]</sup>。近些年,随着我国有色冶炼行业的快速发展和国家对此类危险废物管控的高度重视,有色冶炼危险废物管理中不断暴露出废物产生节点识别困难、废物指向不明确、污染特性不清晰等问题,进而导致管理误判。笔者基于我国铜、铅和锌的主流冶炼工艺,全面梳理《名录》中规定的铜、铅和锌冶炼过程中危险废物的产生节点和特定工艺

产生的废物种类,明确废物指向,以期为我国有色冶炼危险废物管理提供参考。

## 1 《名录》纳入的铜、铅和锌冶炼废物

《名录》中 HW48 有色金属采选和冶炼废物中,共有 25 种废物来源于铜、铅和锌冶炼,其主要危险特性均为毒性(表 1)。《名录》对此类废物的筛选主要采用冶炼工艺和废物成分相结合的方法。废物来源的工艺主要包括火法炼铜、火法炼铅、湿法炼铅、火法炼锌、湿法炼锌和再生铜、再生铅、再生锌的冶炼过程。废物组成主要包括尾气处理废酸、烟气净化铅滤饼、污酸处理砷渣、浸出渣(硫渣)、锌精馏渣和富含多种贵金属的电解阳极泥等。《名录》为废物的产生、贮存、转移、处理和处置全过程管理提

表 1 《名录》中 25 种铜、铅和锌冶炼废物汇总

Table 1 Summary of 25 copper, lead and zinc smelting wastes in NCHWs 2021

废物类别	行业来源	废物代码	危险废物	危险特性
HW48 有色金属采选和冶炼废物	常用有色金属冶炼	321-002-48	铜火法冶炼过程中烟气处理集(除)尘装置收集的粉尘	T
		321-031-48	铜火法冶炼烟气净化产生的酸泥(铅滤饼)	T
		321-032-48	铜火法冶炼烟气净化产生的污酸处理过程产生的砷渣	T
		321-003-48	粗锌精炼加工过程中湿法除尘产生的废水处理污泥	T
		321-004-48	铅锌冶炼过程中,锌焙烧矿、锌氧化矿常规浸出法产生的浸出渣	T
		321-005-48	铅锌冶炼过程中,锌焙烧矿热酸浸出黄钾铁矾法产生的铁矾渣	T
		321-006-48	硫化锌矿常压氧浸或加压氧浸产生的硫渣(浸出渣)	T
		321-007-48	铅锌冶炼过程中,锌焙烧矿热酸浸出针铁矿法产生的针铁矿渣	T
		321-008-48	铅锌冶炼过程中,锌浸出液净化产生的净化渣,包括锌粉-黄药法、砷盐法、反向砷盐法、铅铋合金锌粉法等工艺除铜、铋、镉、钴、镍等杂质过程中产生的废渣	T
		321-009-48	铅锌冶炼过程中,阴极锌熔铸产生的熔铸浮渣	T
		321-010-48	铅锌冶炼过程中,氧化锌浸出处理产生的氧化锌浸出渣	T
		321-011-48	铅锌冶炼过程中,鼓风机炼锌蒸气冷凝分离系统产生的鼓风机浮渣	T
		321-012-48	铅锌冶炼过程中,锌精馏炉产生的锌渣	T
		321-013-48	铅锌冶炼过程中,提取金、银、铋、镉、钴、铜、锗、铟、碲等金属过程中产生的废渣	T
		321-014-48	铅锌冶炼过程中,集(除)尘装置收集的粉尘	T
		321-016-48	粗铅精炼过程中产生的浮渣和底渣	T
		321-017-48	铅锌冶炼过程中,炼铅鼓风机产生的黄渣	T
		321-018-48	铅锌冶炼过程中,粗铅火法精炼产生的精炼渣	T
		321-019-48	铅锌冶炼过程中,铅电解产生的阳极泥及阳极泥处理后产生的含铅废渣和废水处理污泥	T
		321-020-48	铅锌冶炼过程中,阴极铅精炼产生的氧化铅渣及碱渣	T
		321-021-48	铅锌冶炼过程中,锌焙烧矿热酸浸出黄钾铁矾法、热酸浸出针铁矿法产生的铅银渣	T
		321-022-48	铅锌冶炼烟气净化产生的污酸除砷过程产生的砷渣	T
		321-027-48	铜再生过程中集(除)尘装置收集的粉尘和湿法除尘产生的废水处理污泥	T
		321-028-48	锌再生过程中集(除)尘装置收集的粉尘和湿法除尘产生的废水处理污泥	T
		321-029-48	铅再生过程中集(除)尘装置收集的粉尘和湿法除尘产生的废水处理污泥	T

注:T表示对生态环境和人体健康具有有害影响的毒性。

供依据。但有些产废单位、废物处理处置单位和生态环境管理部门对此类废物的识别或管理存在一些问题,如铜冶炼过程废水处理污泥指向不明确,有些企业难以识别是否有废水处理的污泥产生;对砷渣不能准确定义(定义为含砷污泥还是超过我国危险特性鉴别标准的砷渣);几种浸出渣和烟气净化酸泥的产生节点不具体等。因此,结合冶炼工艺明确以上废物的产生节点,有利于上述废物的精准识别和科学管理。

## 2 铜冶炼过程产生的危险废物

### 2.1 铜冶炼工艺

铜冶炼是指对铜精矿等矿山原料或废杂铜料等进行熔炼、精炼、电解等提炼铜的生产活动<sup>[4]</sup>。铜精矿冶炼的方法主要有火法和湿法两大类,硫化铜矿火法冶炼适应性强,冶炼速度快,能耗低,火法炼铜的比例占总产量的 95%<sup>[5]</sup>。熔炼方法可分为闪速熔炼和熔池熔炼 2 种,最常用的工艺是闪速熔炼+闪速吹炼工艺(双闪工艺)+双底吹连续炼铜工艺(图 1)。该工艺通常由铜精矿熔炼、火法精炼和电解精炼 3 个工段组成<sup>[6]</sup>。将铜精矿(黄铁矿和黄铜矿)、熔剂(石英石或石英砂及石灰石)和含铜配料经干燥后送熔炼炉进行造锍熔炼,经熔炼炉熔炼产出铜锍,再经吹炼炉吹炼产出粗铜,粗铜经阳极炉精炼并浇铸成阳极板,阳极板再经电解精炼得到纯度为 99.99%的阴极铜<sup>[7-8]</sup>。

再生铜冶炼工艺大多衍生于原生矿铜冶炼,由于原料成分更复杂(主要有铜及其合金的生产、加工和消费过程中所产生的废品、边角屑末和废机器设备部件等),熔炼过程热量消耗高,其冶炼工艺与原生矿铜又有所区别<sup>[9]</sup>。再生铜冶炼通常将杂铜、石英石、石灰石等造渣剂送顶吹转炉熔炼、倒渣、吹炼,产出熔融粗铜,并用天然气作燃料和还原剂对粗铜进行还原精炼,得到阳极铜,进而浇铸成阳极板,阳极板电解提纯得到铜。

### 2.2 铜火法冶炼和再生铜冶炼过程中的危险废物

《名录》中 HW48 大类危险废物中,关于铜火法冶炼和再生铜冶炼产生的废物共有 4 种,分别是 HW321-002-48[铜火法冶炼过程中烟气处理集(除)尘装置收集的粉尘]、HW321-031-48[铜火法冶炼烟气净化产生的酸泥(铅滤饼)]、HW321-032-48(铜火法冶炼烟气净化产生的污酸处理过程产生的砷渣)和 HW321-027-48[铜再生过程中集(除)尘装置收集的粉尘和湿法除尘产生的废水处理污泥]。其产生节点见图 1。

铅滤饼来自火法炼铜烟气洗涤和沉降,由制酸系统中对圆锥沉降槽的底流进行固-液分离产生。稀硫酸洗下烟尘杂质沉降分离后即成为铅滤饼(HW321-031-48,又称净化酸泥)。洗涤后污酸进入收集槽,大颗粒自由沉淀形成铜渣,收集槽上清液和铜渣滤液进入硫化工序,使砷等重金属离子与硫离子反应生成硫化砷渣(主要成分为 CuS 和 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)

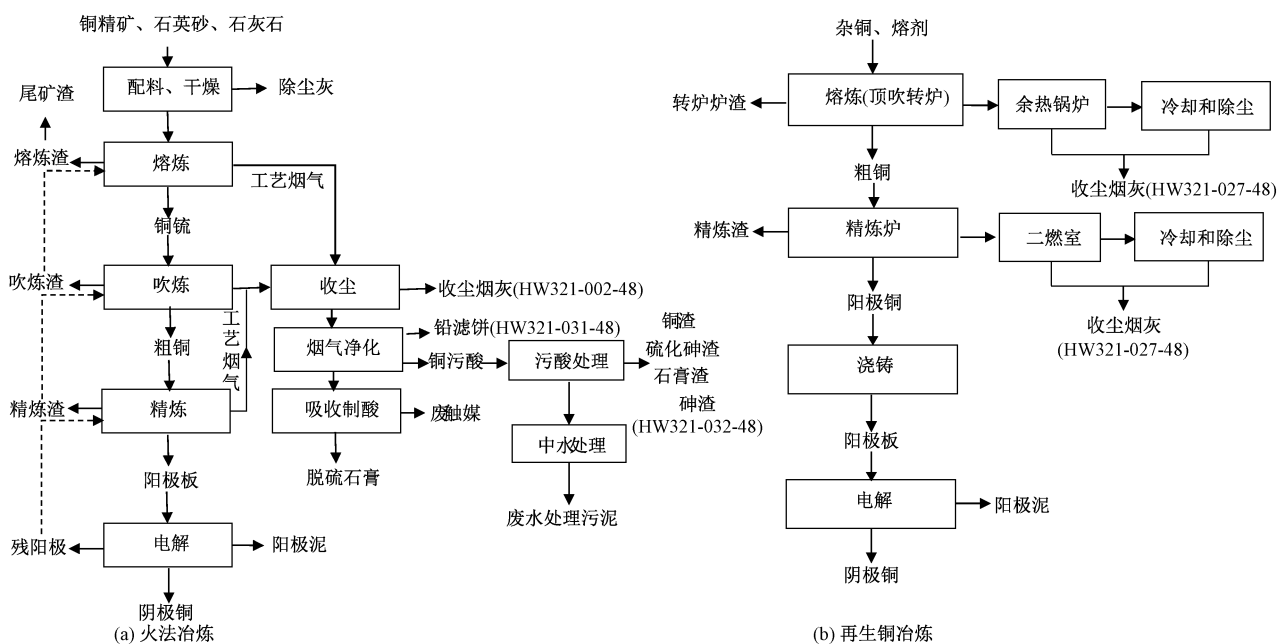


图 1 铜火法冶炼、再生铜冶炼工艺及废物产生节点

Fig.1 Copper fire smelting, regeneration smelting process and waste generation nodes

硫化砷渣滤液与石灰乳进行中和反应,离心滤渣为石膏渣,此后高砷污酸继续与石膏和铁盐共沉淀,形成的渣称为砷渣(HW321-032-48)。铅滤饼和砷渣中的重金属浸出浓度如图2所示。

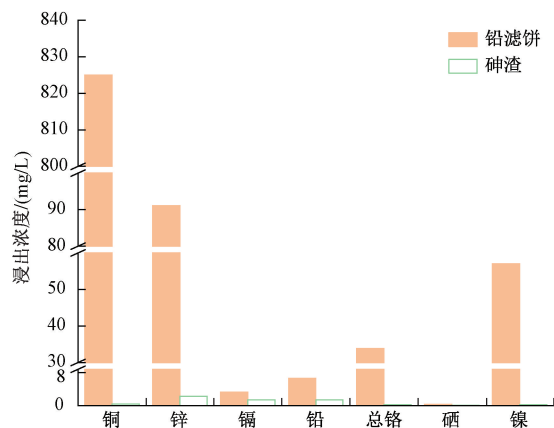


图2 铅滤饼和砷渣中的重金属浸出浓度

Fig.2 Leaching concentrations of heavy metals in lead skim and arsenic slag

研究表明,铅滤饼中除有高含量的铜外,铅的浸出浓度达到  $7.50 \text{ mg/L}$ <sup>[10-11]</sup>,超过 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》中限值 ( $5.00 \text{ mg/L}$ );锌的浸出浓度达  $91.0 \text{ mg/L}$ ,接近标准限值 ( $100 \text{ mg/L}$ )<sup>[12]</sup>。此外,由于铜精矿含有微量的汞,冶炼过程中,汞在冶炼炉高温环境下 ( $1\ 200\sim 1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ )被氧化挥发成汞蒸气进入冶炼烟气中,在烟气降温洗涤过程中沉降进入烟灰,继而进入烟气净化系统和铅滤饼中,使铅滤饼中汞的含量超过  $0.1\%$ <sup>[13-14]</sup>。由此可知,铅滤饼的主要危害物质是铜、铅和汞。砷渣是硫化砷渣滤液、石膏和铁盐的共沉淀物,其铜和砷的含量分别高达  $15.9\%$ 和  $27.0\%$ <sup>[15-16]</sup>,远超出 GB 5085.3—2007 毒性物质含量、类别毒性及累积毒性限值。火法炼铜产生的收尘烟灰(HW321-002-48)主要来源于铜精矿熔炼、铜硫吹炼、粗铜精炼3个工段的烟气收尘工序。旋风收尘器和布袋收尘器所收集的烟灰中锌的含量高达  $35\%$ ,铜的含量达  $24\%$ ,铅含量达  $1.8\%$ <sup>[11-12,15]</sup>。而再生铅冶炼收尘烟灰(HW321-027-48)来源有二,分别是顶吹转炉烟气收尘和精炼炉烟气收尘。锌是这2种收尘烟灰的主要污染物,含量约为  $25\%$ ;其次为铅,含量约为  $2\%$ <sup>[12,15-16]</sup>。

### 3 铅冶炼过程中的危险废物

#### 3.1 铅冶炼工艺

铅冶炼以铅精矿(主要成分是方铅矿)或含铅废料(废旧铅酸蓄电池等)为原料。铅冶炼  $95\%$ 以

上是火法冶炼,再生铅冶炼工艺衍生于铅精矿冶炼。铅冶炼过程一般由精矿或含铅废料直接熔炼、粗铅精炼、贵金属回收3个工段组成,最终产生精铅。

铅精矿的直接熔炼是将铅精矿加入熔炼炉的高温熔池,从熔炼炉底部、顶部或两侧向熔池通入富氧空气,将物料中铅硫化物氧化成部分金属铅和部分氧化铅,再将高温熔融态的氧化铅以焦炭、天然气等还原剂还原成金属铅的过程<sup>[17-18]</sup>。直接熔炼生产的粗铅含一定杂质,通过电解精炼除杂,同时回收电解阳极泥中的贵金属。由工艺(图3)过程看,直接熔炼包括富氧熔炼、还原熔炼和配套的制酸及污酸和收尘处理,而粗铅电解精炼涉及粗铅熔化铸阳极(主要目的是除杂,制备符合要求的阳极板)、电解和铸锭过程,并配有电解液和阳极泥的处理,粗铅电解精炼工序较复杂,产生的废物种类较多<sup>[19-20]</sup>。

再生铅冶炼是单一或以废铅酸蓄电池为主要原料回收铅的工艺,其主要冶炼过程与铅精矿火法冶炼一致,包括废铅料熔炼、电解精炼和贵金属回收。但原料废铅蓄电池熔炼前需通过破碎和筛分将铅膏和铅金属分开,再依据二者的熔炼温度分别冶炼。

#### 3.2 铅火法冶炼和再生铅冶炼过程中的危险废物

铅火法冶炼和再生铅冶炼过程中危险废物产生节点如图3所示。由图3可知,铅精矿、熔剂、碎煤等配混合料进行熔炼,铅精矿中的硫化物氧化,生成氧化铅渣,即熔融高铅渣。氧化铅渣在还原炉进行熔炼,产出的粗铅进入电解精制环节。熔炼产生的含二氧化硫烟气回收余热后进烟气净化和制酸过程。烟气经洗涤会产生酸泥和铅污酸,污酸直接压滤产生含铅渣,对于高砷污酸,还需与铁盐(聚合硫酸铁)和石膏(或电石渣)反应,从而实现砷和铁盐的共沉淀,产生高钙渣,即 HW321-022-48(铅锌冶炼烟气净化产生的污酸除砷过程产生的砷渣)。粗铅精炼首先进行除杂,铅密度大逐渐下沉,而粗铅中的铜等杂质上浮于表面,所产生的除铜渣属于 HW321-016-48(粗铅精炼过程中产生的浮渣和底渣)。

除铜后的铅液在模具内铸成阳极板进入以硅氟酸电解液的电解精炼。阳极铅形成二价铅离子向阴极析出,阳极逐渐消耗,金和银等贵金属附着于残极表面成为阳极泥,属于 HW321-019-48(铅锌冶炼过程中,铅电解产生的阳极泥及阳极泥处理后产生的含铅废渣和废水处理污泥)。阳极泥是铅电解过程中产出的一种富含贵金属的副产品,产量约占粗铅的  $1.20\%\sim 1.75\%$ ,通常由金、银、硒、碲、铅、铜、砷、锑、铋等组成,含水率约  $40\%$ <sup>[11]</sup>。从阳极泥中回收

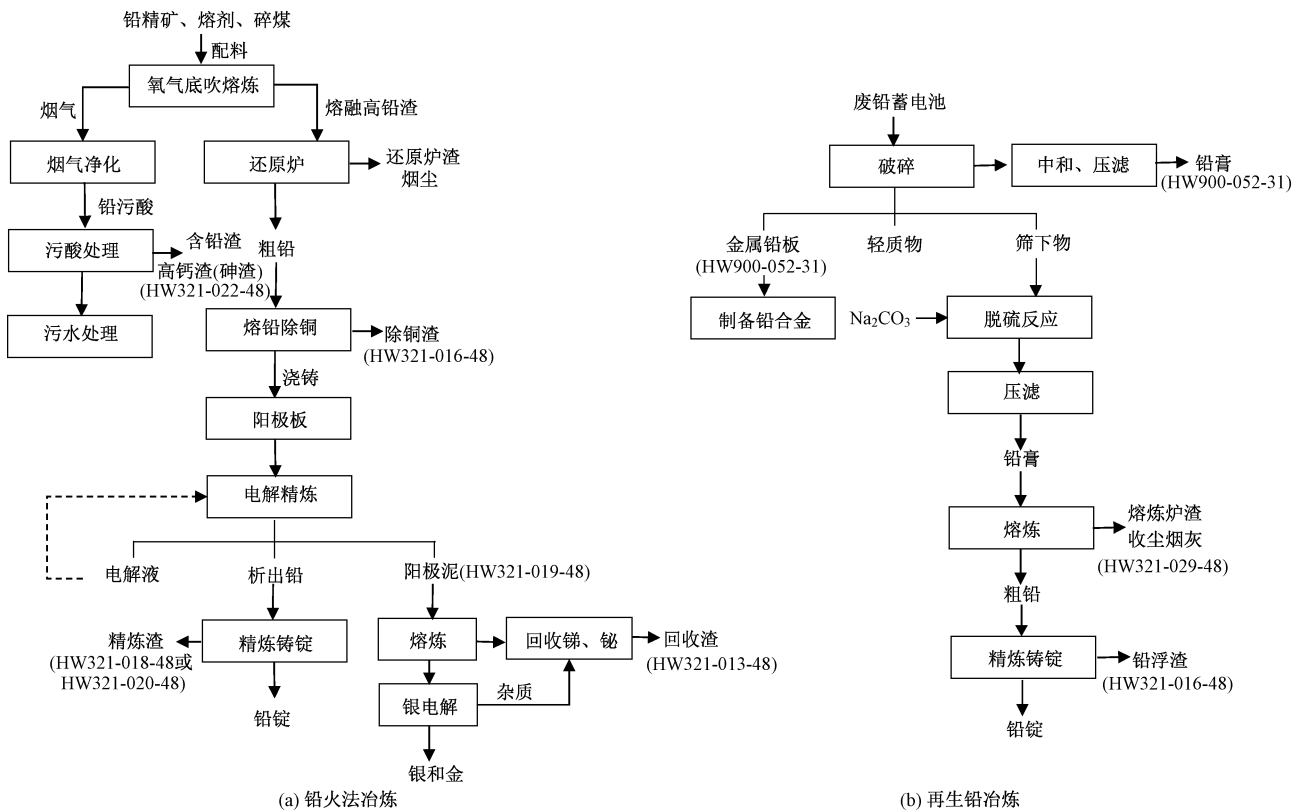


图 3 铅火法治炼、再生铅冶炼工艺及废物产生节点

Fig.3 Lead fire smelting, regeneration smelting processes and waste generation nodes

贵金属是铅冶炼的重要一步,实际上是阳极泥与纯碱、熔剂、焦粉等依次进行熔化、造渣、回收的过程。一般可分为电解提取银、金和回收镉、铋等其他金属两步,回收完成后排出残渣即为 HW321-013-48(铅锌冶炼过程中,提取金、银、镉、钼、钴、铜、锗、铈等金属过程中产生的废渣)。电解精炼完成后,阴极析出铅装入精炼锅内再次熔化,除锡产生精炼渣,可归于 HW321-020-48(铅锌冶炼过程中,阴极铅精炼产生的氧化铅渣及碱渣),也可归于 HW321-018-48(铅锌冶炼过程中,粗铅火法精炼产生的精炼渣)。精炼后铅铸成铅锭。

再生铅冶炼过程中,先将破碎废铅蓄电池的废电解液收集到集液池中,经石灰乳中和、压滤机压滤后进行筛分,依据密度筛分得到塑料等轻质物、铅膏和金属铅板,铅膏和铅板属于 HW900-052-31(废铅蓄电池及废铅蓄电池拆解过程中产生的废铅板、废铅膏和酸液)。由于铅膏和金属铅的熔炼温度差异大(金属铅的熔炼温度为 600 ℃,铅膏的熔炼温度为 1 200 ℃),二者需分别熔炼。铅膏先进行湿法脱硫,加入碳酸钠将其中的硫酸铅转化为碳酸铅,使铅膏中的硫含量从 5%降到 0.5%,再进行熔炼生成粗铅,并进行粗铅精炼。熔炼产生 HW321-029-48〔铅

再生过程中集(除)尘装置收集的粉尘和湿法除尘产生的废水处理污泥〕,粗铅精炼产生的铅浮渣属于 HW321-016-48(粗铅精炼过程中产生的浮渣和底渣)。金属铅产出的粗铅用来生产合金铅。

### 4 锌冶炼过程中的危险废物

#### 4.1 锌冶炼工艺

锌冶炼可分为火法和湿法两大类。火法炼锌是利用锌的低沸点(906 ℃),用还原剂将其从氧化物中还原成锌并挥发冷凝成为金属锌的过程<sup>[21-22]</sup>。硫化锌精矿通常经过焙烧氧化为氧化物,然后进行还原、冷凝得到粗锌,粗锌经精馏得精锌。火法炼锌因还原设备不同分为平罐、竖罐、电热法和鼓风炉炼锌法<sup>[22-23]</sup>。相对于前 3 种炼锌法,鼓风炉炼锌法具有生产能力大、原料适应性广、金属回收效率高的优点,是主要的火法炼锌工艺。但由于火法炼锌还原剂和能源消耗量巨大,并且产生大量温室气体,正逐步被湿法或半湿法炼锌替代<sup>[21,24]</sup>。半湿法炼锌采用焙烧—浸出—净化—电积工艺,将锌精矿通入空气或富氧进行焙烧,在高温下使锌精矿中硫化锌氧化成氧化锌和硫酸锌,再经中性、酸性溶液进行浸出和净化,最后通过电解生产金属锌。锌精矿的湿

法冶炼方法主要为常规湿法炼锌工艺和氧压浸出湿法工艺<sup>[21,25]</sup>。

再生锌是由含锌的废料重新熔化提炼而得到的锌合金或锌金属,是金属锌的重要来源。在镀锌、电池、黄铜、锌合金压铸、锌材、氧化锌等锌产品的生产和加工过程中都会产生再生锌,每种制品的加工制造过程和对应的再生锌回收工艺有所不同,但在含锌废料重熔工段大多会产生收尘烟灰,即 HW321-028-48[ 锌再生过程中集(除)尘装置收集的粉尘和湿法除尘产生的废水处理污泥]。

### 4.2 火法炼锌和湿法炼锌过程中的危险废物

鼓风炉、半湿法炼锌工艺及废物产生节点如图

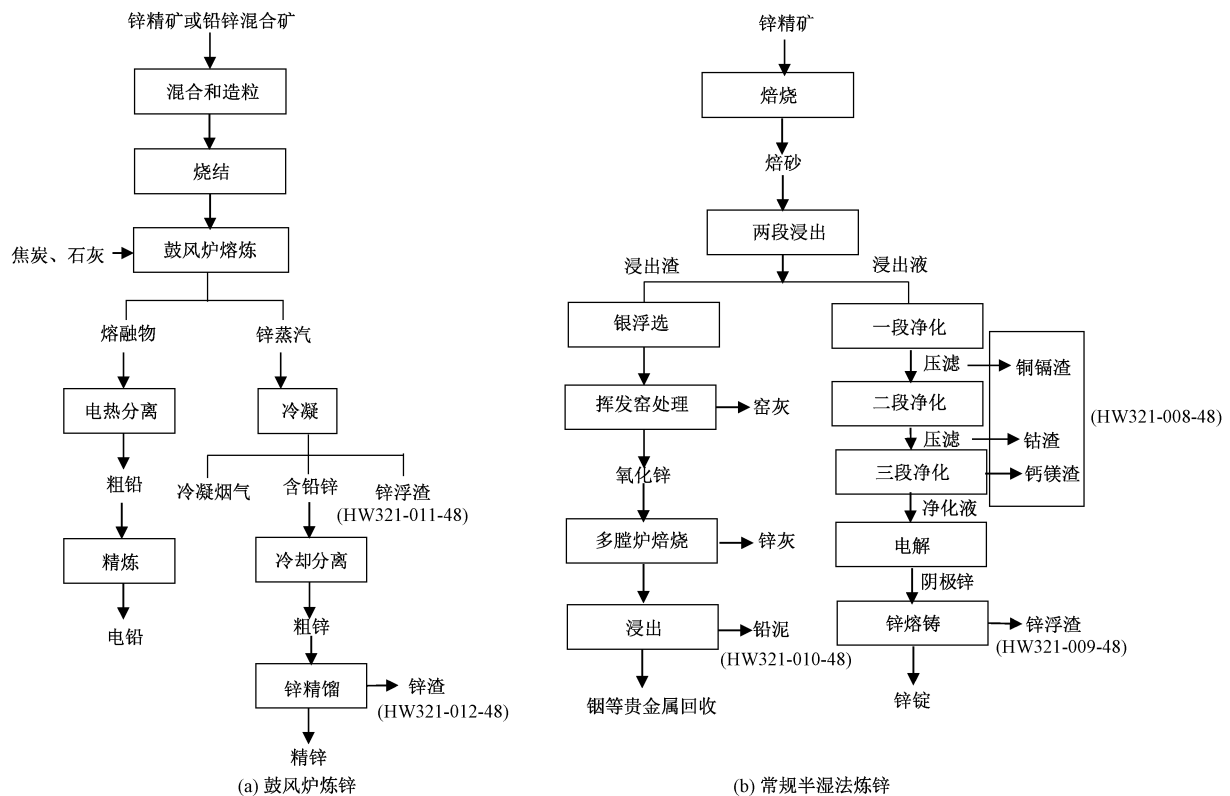


图 4 鼓风炉、半湿法炼锌工艺及废物产生节点

Fig.4 Zinc blast furnace, semi-wet smelting processes and waste generation nodes

常规半湿式炼锌工艺是我国主要的锌冶炼工艺,其锌产量占锌总产量的 80% 以上<sup>[21,26]</sup>。常规半湿式炼锌包括焙烧、浸出、净化和电积 4 个部分。焙烧锌精矿,使硫化锌氧化成氧化锌和硫酸锌,同时除去砷、镉等杂质。焙烧分中性和酸性两段浸出、压滤,产生浸出渣和浸出液<sup>[21,26-27]</sup>。浸出渣经银浮选后继续焙烧,经挥发窑处理生成氧化锌;氧化锌经多膛炉焙烧产生的锌灰,再次酸性浸出产生铅泥和浸出液,该铅泥即为 HW321-010-48(铅锌冶炼过程中,氧化锌浸出处理产生的氧化锌浸出渣)。而浸出液

4 所示。由图 4 可知,鼓风炉炼锌法可大体分为铅锌精矿烧结和烧结块熔炼 2 个部分。将铅锌矿与熔剂等按比例混合、造粒后在烧结机上烧结生成烧结块,再经破碎及筛分(该过程产生部分粉尘,属于 HW321-014-48)后和焦炭一并加入到密闭鼓风炉熔炼,炉气经冷凝产生浮渣、液态铅锌合金及冷凝炉气。冷凝浮渣即为 HW321-011-48(铅锌冶炼过程中,鼓风炉炼锌蒸气冷凝分离系统产生的鼓风炉浮渣)。对液态铅锌合金经分离后产生的粗锌进行精馏产出精锌,精馏炉排出的锌渣即为 HW321-012-48(铅锌冶炼过程中,锌精馏炉产生的锌渣)。

合并进入焙砂两段浸出压滤产生的浸出液进行多级净化。锌冶炼的浸出液净化产生多种净化渣,包括浸出液直接压滤的除铜渣,浆化回收铜、镉的镉渣,加铈盐深度除去钴的钴渣和钙镁渣,均属于 HW321-008-48(铅锌冶炼过程中,锌浸出液净化产生的净化渣,包括锌粉-黄药法、砷盐法、反向铈盐法、铅铈合金锌粉法等工艺除铜、镉、钴、镍等杂质过程中产生的废渣)。经过以上多级净化后,生成的硫酸锌净化液进入电解炼锌,以铅钙合金作阳极,铝作阴极,硫酸锌电解液中的锌离子将在阴极析

出,析出的锌铝阴极清洗后熔化铸成锌锭,此过程产生熔铸废渣,即 HW321-009-48(铅锌冶炼过程中,阴极锌熔铸产生的熔铸浮渣)。

## 5 有色金属冶炼危险废物管理的建议

(1) 基于我国铜、铅、锌冶炼的主要工艺梳理出《名录》中涉及的铜、铅和锌冶炼类共 22 种废物的来源,明确了 22 种废物的具体产生节点。细化《名录》中废物产生节点,精准描述废物来源,精确定义危险特性,是我国危险废物分类管理的基础,关系到废物分类、污染特性识别和处理处置去向选择等关键问题。因此,提高有色金属冶炼废物管理的精细度是未来需进一步努力的重要方向。

(2) 无论是铜、铅与锌原矿冶炼还是再生回炼,大多经历熔炼和电解精炼 2 个过程。《名录》中电解阳极泥仅在 HW321-019-48(铅锌冶炼过程中,铅电解产生的阳极泥及阳极泥处理后产生的含铅废渣和废水处理污泥)中体现。铜冶炼阳极泥和其他金属回收过程中产生的阳极泥尚未列入,需进一步开展危险特性鉴别。若明确其污染特性与铅电解阳极泥差异较小,可作为《名录》废物管理。

(3) 我国推行的低风险废物有条件豁免管理,由于简化管理流程和处置成本提高了管理效率。对于有色金属冶炼废物,《名录》中仅规定了铝灰和二次铝灰回收铝的利用可豁免管理。目前,有色冶炼废渣中提取金属的技术尚不成熟,去向不确定,风险不可控,因此尚无其他废物纳入豁免管理。未来应加强铜、铅和锌冶炼废渣利用或处置污染控制技术的研究,尽快出台相关技术规范,使此类废物中风险可控部分纳入豁免管理,以提高管理能效。

## 参考文献

- [1] 国家统计局.中国统计年鉴 2017[M].北京:中国统计出版社,2017.
- [2] 舒波,任军祥,刘大方,等.从铜冶炼烟气制酸污泥中富集汞试验研究[J].湿法冶金,2021,40(1):57-61.  
SHU B,REN J X,LIU D F,et al.Enrichment of Hg in acid sludge from acid production using flue gas during copper smelting[J].Hydrometallurgy of China,2021,40(1):57-61.
- [3] 郭盼盼,孔令昊,胡星云,等.铜冶炼污酸废水中  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  的同步去除研究[J].有色金属工程,2020,10(10):120-126.  
GUO P P,KONG L H,HU X Y,et al.Study on simultaneous removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  from copper smelting waste acidic water[J].Nonferrous Metals Engineering,2020,10(10):120-126.
- [4] 廖亚龙,叶朝,王祎洋,等.铜冶炼渣资源化利用研究进展[J].化工进展,2017,36(8):3066-3073.  
LIAO Y L,YE C,WANG Y Y,et al.Resource utilization of copper smelter slag: a state-of-the-arts review [J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2017,36(8):3066-3073.
- [5] 蒋开喜,王海北,王玉芳,等.铜冶炼过程中硫化砷渣综合利用技术[J].有色金属科学与工程,2014,5(5):13-17.  
JIANG K X,WANG H B,WANG Y F,et al.Comprehensive utilization technology of arsenic sulphide slag in copper smelting process[J].Nonferrous Metals Science and Engineering,2014,5(5):13-17.
- [6] 王鹏,高利坤,董方,等.铜冶炼渣浮选回收铜的研究现状[J].矿产综合利用,2017(1):16-20.  
WANG P,GAO L K,DONG F,et al.Status of copper recovery from copper smelting slag by flotation[J].Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2017(1):16-20.
- [7] 韩明霞,孙启宏,乔琦,等.中国火法铜冶炼污染物排放情景分析[J].环境科学与管理,2009,34(12):40-44.  
HAN M X,SUN Q H,QIAO Q,et al.Pollutants emission scenario analysis of China's copper smelter industry [J]. Environmental Science and Management,2009,34(12):40-44.
- [8] 李先和,马成聘,马平一.铜冶炼物料中铅、砷、汞的分布走向及回收处理技术研究[J].中国有色冶金,2019,48(4):17-20.  
LI X H,MA C C,MA P Y.Investigation on distribution trend and recovery technology of lead, arsenic and mercury in copper smelting materials [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(4):17-20.
- [9] 金尚勇,李永鹏,陈虎.铜冶炼危险废物环境管理问题探讨[J].中国资源综合利用,2019,37(3):142-143.  
JIN S Y,LI Y P,CHEN H. Discussion on environmental management of copper smelting hazardous waste [J]. China Resources Comprehensive Utilization,2019,37(3):142-143.
- [10] 赵伟,严文勋,封亚辉.精矿冶炼过程中固体废物的鉴别[J].冶金分析,2016,36(10):57-61.  
ZHAO W,YAN W X,FENG Y H.Identification of solid wastes in the concentrate smelting process [J]. Metallurgical Analysis, 2016,36(10):57-61.
- [11] 白猛.铜冶炼伴生元素砷、锑、铋、铊的增值冶金新方法研究[D].长沙:中南大学,2013.
- [12] 李方鸿.硫酸废渣中有害重金属的浸出毒性研究及综合利用建议[D].长沙:湖南农业大学,2014.
- [13] 吴清茹,王书肖,惠霖霖.污酸处理过程的汞流向[J].环境工程学报,2017,11(9):4965-4970.  
WU Q R,WANG S X,HUI M L.Mercury flow during waste acid disposal processes [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2017,11(9):4965-4970.
- [14] 吴清茹,王书肖,王祖光,等.锌回转窑处理浸出渣过程汞排放特征研究[J].中国环境科学,2017,37(7):2513-2519.  
WU Q R,WANG S X,WANG Z G,et al.Study on mercury emission characteristics during leaching slags disposal process in the rotary kilns of Zn smelters[J].China Environmental Science, 2017,37(7):2513-2519.
- [15] 胡生杰.1 450 kt/a 铜冶炼烟气制酸硫化工序砷处理能力分析[J].硫酸工业,2019(3):6-8.

- HU S J. Analysis to increase arsenic treatment capacity in the sulfurization process of 1 450 kt/a copper smelting off-gas acid production system[J]. Sulphuric Acid Industry, 2019(3): 6-8.
- [16] 谭聪,肖筱瑜,孙伟,等.铜冶炼污泥中砷的固化/稳定化处理[J].矿产与地质, 2020, 34(3): 579-582.
- TAN C, XIAO X Y, SUN W, et al. The solidificating/stabilizing treatment of arsenic element in copper smelting sludge [J]. Mineral Resources and Geology, 2020, 34(3): 579-582.
- [17] 高志正.铜冶炼含砷污酸处理工艺的生产实践与改进[J].有色冶金节能, 2009, 25(5): 53-55.
- GAO Z Z. Production and improvement on arsenious content acid treatment in copper smelter [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2009, 25(5): 53-55.
- [18] 钟琴道,乔琦,李艳萍,等.粗铅冶炼过程铅元素流分析[J].环境科学研究, 2014, 27(12): 1549-1555.
- ZHONG Q D, QIAO Q, LI Y P, et al. Lead flow analysis of lead bullion smelting process [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(12): 1549-1555.
- [19] 王兵,孙启宏,扈学文,等.铅冶炼污染防治最佳可行技术筛选研究[J].环境工程技术学报, 2011, 1(6): 526-532.
- WANG B, SUN Q H, HU X W, et al. Screening of best available techniques for lead smelting pollution prevention and control [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2011, 1(6): 526-532.
- [20] 蒋继穆.我国铅锌冶炼现状与持续发展[J].中国有色金属学报, 2004, 14(增刊1): 52-62.
- JIANG J M. Status and sustainable development of lead and zinc smelting industry in China [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(Suppl 1): 52-62.
- [21] 牛学奎,吴学勇,吴文卫,等.典型鼓风炉铅冶炼废渣重金属浸出特性及化学形态分析[J].环境工程, 2019, 37(10): 174-177.
- NIU X K, WU X Y, WU W W, et al. Analysis of leaching characteristics and chemical speciation of heavy metals in the slag of lead smelting by blast furnace [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(10): 174-177.
- [22] 刘大钧,汪家权.铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征[J].环境科学, 2016, 37(9): 3315-3321.
- LIU D J, WANG J Q. Characterization of particle size distributions of the no-organized lead emission for a lead and zinc smelter [J]. Environmental Science, 2016, 37(9): 3315-3321.
- [23] 黄汝杰,谢建宏,刘振辉.从锌冶炼渣中回收银的试验研究[J].矿冶工程, 2013, 33(2): 52-55.
- HUANG R J, XIE J H, LIU Z H. Experiential study on silver recovery from hydrometallurgical zinc residue [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013, 33(2): 52-55.
- [24] 高峰,贾永忠,孙进贺,等.锌冶炼废渣浸出液硫化法除砷的研究[J].环境工程学报, 2011, 5(4): 812-814.
- GAO F, JIA Y Z, SUN J H, et al. Study on arsenic removal from acid-leaching solution of zinc smelter slag with sulfide precipitation process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(4): 812-814.
- [25] 李贺,陈露露,王海北,等.锌冶炼净化钴渣综合回收工艺研究[J].有色金属(冶炼部分), 2019(9): 67-71.
- LI H, CHEN L L, WANG H B, et al. Study on comprehensive recovery process for purification cobalt residue from zinc hydrometallurgy [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(9): 67-71.
- [26] 李皓,刘美林,温建康.广西某锌冶炼厂萃原液中铜的离心萃取研究[J].稀有金属, 2019, 43(4): 420-427.
- LI H, LIU M L, WEN J K. Indium centrifugal extraction from feeding liquid [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(4): 420-427.
- [27] 段宏志.锌冶炼污酸处理工艺改进实践[J].中国有色冶金, 2017, 46(2): 57-60.
- DUAN H Z. Practice of zinc smelting waste acid treatment process improvement [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017, 46(2): 57-60. ◇