

有色冶炼行业典型危险废物污染特性研究

王菲^{1,2}, 李雪冰^{1,2}, 黄启飞^{1,2,*}, 杨玉飞^{1,2}

(1. 中国环境科学研究院 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012;

2. 中国环境科学研究院 生态环境部危险废物鉴别与风险控制重点实验室, 北京 100012)

摘要:《国家危险废物名录》是我国危险废物判定的主要法律依据,也是我国危险废物环境管理的基础。有色冶炼行业的工艺复杂且存在多种副反应,所产生的固体废物种类繁多且污染特性复杂。有色冶炼废物是《国家危险废物名录》中的重要分类之一。实践表明,有色冶炼危险废物的环境管理遇到了固体废物产生节点识别困难、属性不明确以及污染特性不清晰的问题。通过对铜、铅、锌和铝冶炼过程中典型危险废物的来源进行分析,揭示了不同产生节点固体废物的表面形态、含水率、化学组成、浸出毒性浓度等理化特性与污染特性之间的关系,并阐明了铅滤饼、砷渣等重点类别固体废物的环境风险。研究结果支撑修订《国家危险废物名录》中有关铜、铅、锌和铝冶炼过程的危险废物分类。研究认为,获取以上基础数据对于明确危险废物产生节点、精准描述危险废物来源以及精确定义危险特性至关重要,并提出了提升有色冶炼行业危险废物环境管理水平的建议。

关键词: 危险废物; 有色冶炼; 污染特性; 重金属; 毒性

中图分类号: X705

文献标识码: A

Research on the pollution characteristics of typical hazardous wastes in the non-ferrous smelting industry

WANG Fei^{1,2}, LI Xuebing^{1,2}, HUANG Qifei^{1,2,*}, YANG Yufei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012; 2. Key Laboratory of Hazardous Waste Identification and Risk Control, Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Chinese Research Academy of Environmental, Beijing 100012)

Abstract: The National Catalogue of Hazardous Wastes is the primary legal document for identifying hazardous wastes and also provides the foundation for its environmental management in China. The non-ferrous smelting industry involves a complex process with numerous side reactions, resulting in diverse solid wastes and complex pollution characteristics. Non-ferrous smelting waste constitutes a significant category within the National Catalogue of Hazardous Waste. However, the practical environmental management of hazardous waste in non-ferrous smelting reveals challenges in identifying solid waste generation points, unclear attributes of solid waste, and uncertain pollution characteristics. To address these issues, this study analyzes the sources of typical hazardous wastes from copper, lead, zinc, and aluminum smelting. It examines the physical and chemical properties, as well as pollution characteristics, of solid wastes at the various production stages, including surface morphology, moisture content, chemical composition, leaching toxicity concentration, etc. Moreover, this research clarifies the environmental risks associated with key types of solid wastes, such as lead filter cake and arsenic residue. The findings from this study support the revision of hazardous waste classification in the smelting processes of

收稿日期: 2024-04-07

修回日期: 2024-04-29

DOI: 10.20078/j.eep.20240509

基金项目: 黄河流域生态保护和高质量发展联合研究资助项目 (2022-YRUC-01-0301)

作者简介: 王菲 (1991—), 女, 河北保定人, 助理研究员, 主要研究方向为危险废物鉴别。E-mail: wangfei@craes.org.cn

通讯作者: 黄启飞 (1973—), 男, 湖北宜昌人, 研究员, 主要研究方向为固体废物管理与处理处置技术。E-mail: huangqf@craes.org.cn

copper, lead, zinc, and aluminum, as outlined in the National Catalogue of Hazardous Waste. Acquiring the aforementioned foundational data is crucial for refining the identification of hazardous waste generation points, accurately describing the waste's source, defining its hazardous characteristics, and proposing suggestions to enhance environmental management practices within the non-ferrous smelting industry.

Keywords: Hazardous waste; Non-ferrous smelting; Pollution characteristics; Heavy metal; Toxicity

0 引言

我国有色金属冶炼固体废物产量巨大,2022年全国有色冶炼危险废物产生量达1 522万t,占当年危险废物产生总量的16.0%^[1],主要产生于云南、内蒙、湖南等地^[2]。我国有色冶炼危险废物主要源于铜、铅、锌和铝的火法、湿法、再生冶炼,工艺流程长、副反应多,产生的危险废物种类繁多、污染特性复杂。受利用率低的限制,有色冶炼危险废物堆存对环境造成巨大污染和潜在威胁,不仅侵占土地,其中砷、镉、铬、铅等重金属还极有可能进入环境累积^[3-4]。有色金属冶炼炉渣、精炼渣、净化渣、收尘灰等共30余种危险废物被列入《国家危险废物名录》(以下简称“《名录》”)管理。然而,我国铅、锌、铜矿资源储量不足^[5],有色冶炼危险废物中含有铅、锌、铜、金、银等多种有价金属^[6-7]。因此,有色冶炼废物具有资源和污染双重属性。

近些年,由于研究基础比较薄弱,铜、铅、锌、铝冶炼危险废物中出现产生工艺描述不够明确,污染特性不够清晰、危险特性不够全面等问题,使产废单位与管理部门对该类废物识别困难,导致对其管理属性判断存在争议。其根本原因在于有限的有色冶炼废物特性基础数据,难以支撑精细化管理需求,因此,亟须结合主流工艺研究有色冶炼行业中铜、铅、锌、铝冶炼典型危险废物的来源,揭示危险废物基质组成和污染特征,为提升危险废物环境管理能力提供理论依据。

1 有色冶炼行业产生的主要危险废物类别

有色金属冶炼是将伴生元素从矿石、二次资源等材料中分离出来,从而产出目标金属的过程^[8]。有色金属种类繁多,矿物原料成分复杂,金属提取的步骤不尽相同^[9-10]。即使是同种金属,由于其矿石性质及对产品的等级要求差异,冶炼

工艺差别较大。冶炼有色金属大致分为分解矿物和提炼化合物、目标金属提炼、金属精炼3个主要过程。分解矿物和提炼化合物主要是破坏矿物原有结构,从伴生元素中分离出目标金属;目标金属提炼是以各种还原法从精矿中产出目标粗金属;金属精炼是制取符合等级要求的金属依靠火法或电解等方法去除粗金属中的杂质。

研究表明,《名录》中的危险废物根据其来源工艺,主要包括火法炼铜、炼铅、炼锌,湿法炼铅、炼锌,电解铝,铜、铅、锌、铝的再生冶炼。在危险废物具体类别上,主要包括尾气处理产生的废酸、污酸处理产生的废渣、酸浸渣和各种精炼渣^[11-12],总计30余种。表1为《名录(2021年版)》和2024年《名录(修订稿)》(征求意见稿)中有色冶炼废物及其代码情况,对比可知,《名录(修订稿)》(征求意见稿)较现行版《名录》新增4种锡冶炼废物,分别是锡火法冶炼过程中烟气处理集(除)尘装置收集的粉尘、冶炼烟气净化产生的酸泥、烟气净化产生的污酸处理过程产生的中和渣、锡再生过程中集(除)尘装置收集的粉尘和湿法除尘产生的废水处理污泥。新增的锡冶炼废物与《名录》中的铜冶炼废物产生过程和节点相似,主要是收尘灰烟气净化产生的酸泥、污酸处理废渣和再生过程的粉尘和污泥,危险特性均为毒性。

危险废物重金属含量高,产生源差异大,来源于工艺的危险废物、污染控制设施产生的危险废物和其他非特定过程的危险废物^[13-14],识别和监管难度大,例如铜、铅、锌冶炼过程废水处理污泥的种类和产生节点不够明确(主要是“321-002-48铜火法冶炼过程中集(除)尘装置收集的粉尘和废水处理污泥”和“321-022-48铅锌冶炼过程中产生的废水处理污泥”)等。铝冶炼废物存在“易燃性撇渣”等描述不准确、危险特性不全面的问题,亟待系统分析产生节点,明确污染特性。

表1 《名录(2021年版)》和《名录(修订稿)》(征求意见稿)中铜、铅、锌、铝冶炼废物对比

Table 1 Copper, lead-zinc and aluminum smelting wastes in NCHWs and in the NCHWs (draft for comment)

《名录(2021年版)》					
废物类别	行业来源	废物代码	危险废物	危险特性	征求意见稿修订情况
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	无改动
		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、反向锑盐法、铅锑合金锌粉法等工艺除铜、锑、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、铈、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处理过程产生的砷渣	T	
		321-023-48	电解铝生产过程电解槽阴极内衬维修、更换产生的废渣(大修渣)	T	
		321-024-48	电解铝铝液转移、精炼、合金化、铸造过程熔体表面产生的铝灰渣,以及回收铝过程产生的盐渣和二次铝灰	R,T	
		321-025-48	电解铝生产过程产生的炭渣	T	
		321-026-48	再生铝和铝材加工过程中,废铝及铝锭重熔、精炼、合金化、铸造熔体表面产生的铝灰渣,及其回收铝过程产生的盐渣和二次铝灰	R	
		321-034-48	铝灰热回收铝过程烟气处理集(除)尘装置收集的粉尘,铝冶炼和再生过程烟气(包括:再生铝熔炼烟气、铝液熔体净化、除杂、合金化、铸造烟气)处理集(除)尘装置收集的粉尘	T, R	
		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	
		321-035-48	锡火法冶炼过程中烟气处理集(除)尘装置收集的粉尘	T	新增
		321-036-48	锡火法冶炼烟气净化产生的酸泥	T	新增
		321-037-48	锡火法冶炼烟气净化产生的污酸处理过程产生的中和渣	T	新增
		321-038-48	锡再生过程中集(除)尘装置收集的粉尘和湿法除尘产生的废水处理污泥	T	新增

注:T和R分别表示毒性和反应性危险特性

2 有色冶炼危险废物理化特性与污染特征

2.1 有色冶炼危险废物的宏观特征

选取铅冶炼火法精炼渣、浸出渣、集除尘粉尘和废水处理污泥 4 种固体废物,测定并研究其表面形貌、含水率和 pH。4 种固体废物的表面形貌如图 1 所示,火法精炼渣由团聚球状颗粒构成,表面不光滑,伴有沫状凸起结构。浸出渣由不规则块状或条形结构组成,表面光滑,有颗粒状凸起物质夹杂在块状结构间隙。集除尘粉尘是由球状微粒和带有明显团聚性的小屑末微粒两部分组成。废水处理污泥主要由不规则大板状物组成,结构紧凑、光滑。

由 4 种固体废物的含水率和 pH(图 2)可知,较于浸出渣和废水处理污泥,火法精炼渣和集除尘粉尘的含水率较低。其中,集除尘粉尘平均含水率为 1%,污泥的含水率最高,可达 60%。火法精炼渣的 pH 在 5.5~13.1,集除尘粉尘 pH 偏碱性,最高可达 11.3。浸出渣的 pH 在 1.1~5.0,为

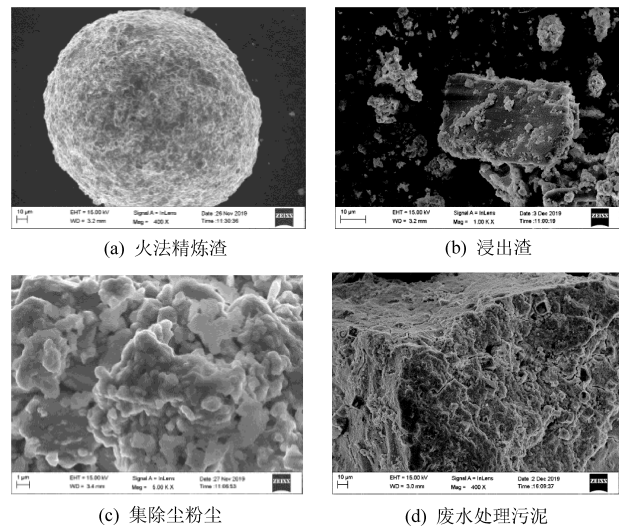


图 1 有色冶炼典型危险废物的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of typical solid waste in non-ferrous smelting industry

酸性废物,废水处理污泥的 pH 在 1.1~13.5,多为中性废物,还有一些酸泥和石膏呈强酸或强碱性^[15-16]。

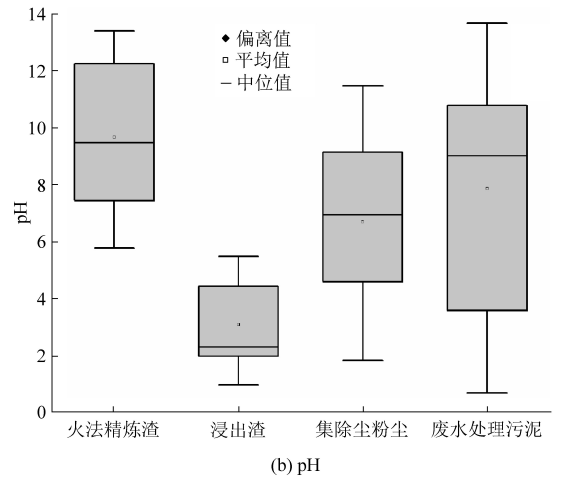
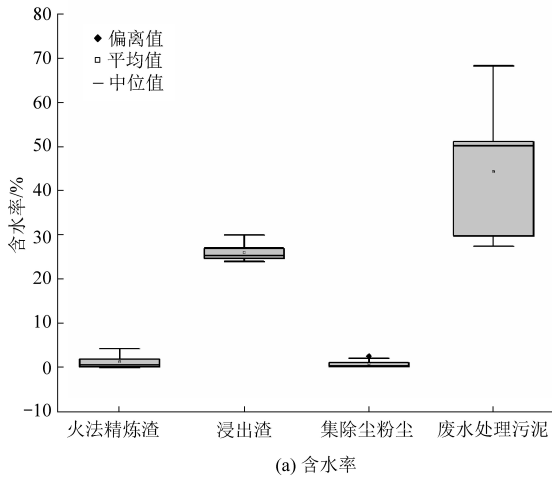


图 2 有色冶炼典型危险废物的含水率和 pH

Fig. 2 Moisture content and pH of solid waste from non-ferrous smelting

2.2 有色冶炼危险废物的组分特征

测定并分析了铅冶炼火法精炼渣、浸出渣、集除尘粉尘和废水处理污泥 4 种固体废物的化学组成,如图 3 所示。火法精炼渣的主要物质组成主要是 Fe_2O_3 与 As_2O_3 ,其余成分包括 CuO 、 ZnO 、 PbO 、 SiO_2 、 CaO 等。其中 Fe_2O_3 与 As_2O_3 的含量分别可达 43% 和 8%。集除尘粉尘的物质成分主要是 ZnO 和 PbO ,其余组分有 Al_2O_3 、 CuO 、 Na_2O 等。其中 ZnO 和 PbO 的含量分别可达 19% 和 13%。

浸出渣主要由 PbO 和 Al_2O_3 组成,其他成分

有 ZnO 、 As_2O_3 、 CuO 及 Fe_2O_3 。其中, PbO 和 Al_2O_3 的含量分别可达 20% 和 38%。废水处理污泥主要由 CaO 和 Fe_2O_3 组成,其余成分有 MgO 、 ZnO 、 Na_2O 等。其中 CaO 占 17%, Fe_2O_3 占 25%。

测定并分析了 4 种固体废物的物相组成。火法精炼渣的主要物相为铁橄榄石、辉铜矿、钙铁辉石、砷铜矿,其他物相有方铅矿、蓝水氯铜石、石膏等。集除尘粉尘主要物相为铅矾、铜砷矾,其他物相有氯铅矿、白砷石、闪锌矿等。浸出渣的主要物相为中磁铁矿、皓矾占、六水锌矾和石膏。废水处理污泥的主要物相为三水胆矾、副雄黄和黑铅矿。

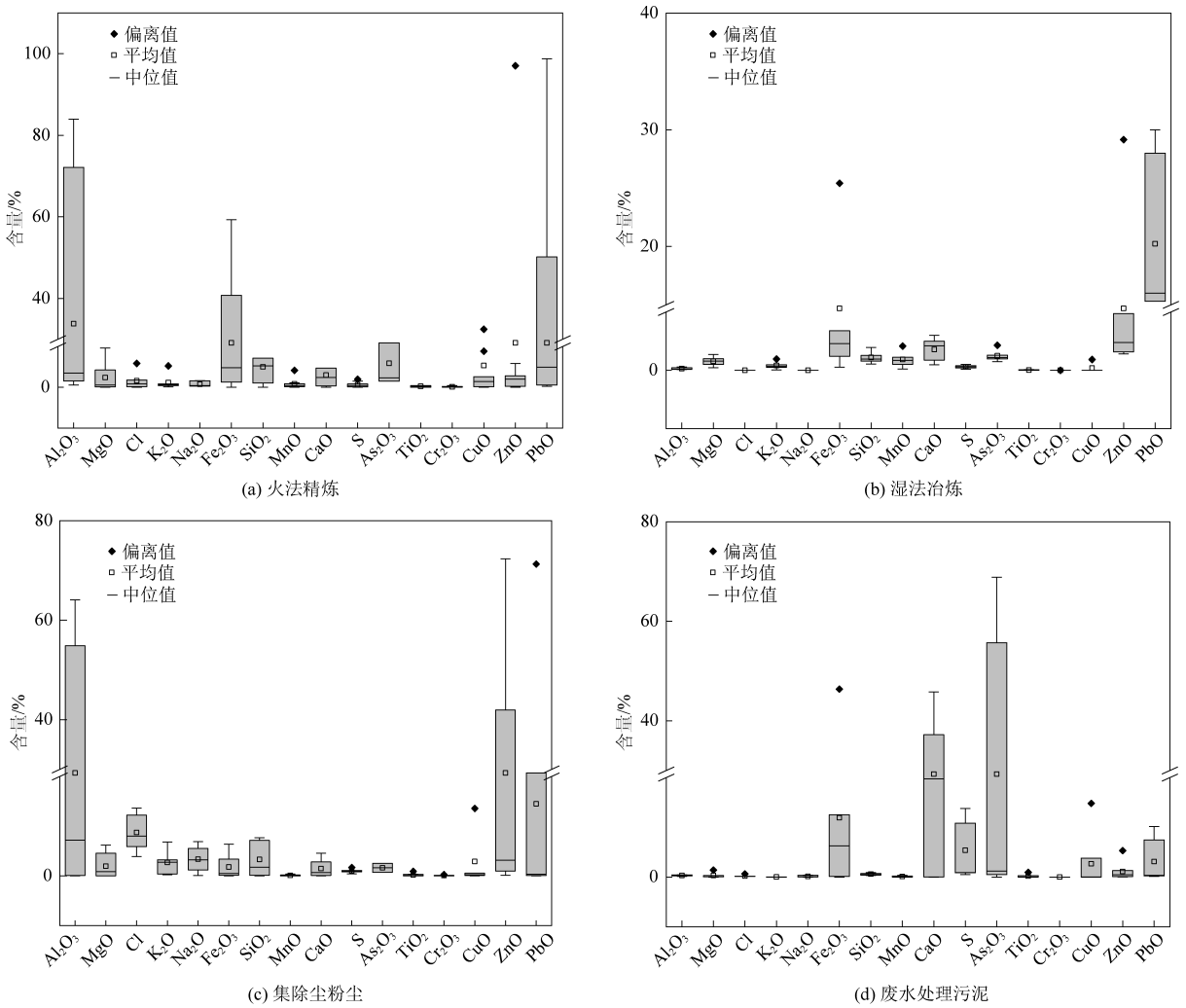


图 3 有色冶炼典型危险废物的化学组成

Fig. 3 Chemical composition of solid waste from non-ferrous smelting

2.3 有色冶炼危险废物的污染特征

通过重金属含量和浸出毒性浓度两项指标可以区分出危险废物的具体产生单元,浸出毒性浓度可作为快速识别的依据。测定并分析了上述 4 类固体废物的铜、铅、锌、砷等金属浸出浓度,如图 4 所示。火法冶炼渣中铅的浸出浓度远高于其他金属,尤其是除铜渣和精炼渣,分别可达 100 mg/L 和 1 100 mg/L。集除尘粉尘表现为铜、锌和砷的高浸出浓度。尤其是熔炼收尘烟灰中铜、锌和砷的浸出浓度依次可达 700、130 和 450 mg/L,具有一定的环境风险。

浸出渣中高浸出浓度金属主要体现在锌和铜,尤其是锌的浸出,可达 3 000 mg/L,具有显著环境风险。废水处理污泥则突出表现为高砷浸出,尤其是砷渣中砷的浸出浓度可达 140 mg/L。

3 危险废物污染特征研究支撑《名录》修订

3.1 铜、铅锌冶炼危险废物的修订

铜、铅锌冶炼过程污泥的种类和产生节点不够明确的问题,集中体现在“321-002-48 铜火法冶炼过程中集(除)尘装置收集的粉尘和废水处理污泥”和“321-022-48 铅锌冶炼过程中产生的废水处理污泥”的描述较为宽泛、笼统。通过系统梳理铜、铅、锌冶炼工艺和危险废物的产生节点,明确了废水处理污泥来自冶炼烟气湿法除尘环节。水洗、沉降处理火法炼铜的烟气,洗去烟尘杂质沉降分离后即产生酸泥(铅滤饼)。经过上述洗涤后的污酸进入污酸处理程序,经压滤形成铜渣,铜渣滤液随后进入硫化程序,使主要含砷的重金属与 S^{2-} 反应生成硫化砷渣,硫化砷渣的滤液再与石灰乳中和离心生成的滤渣为石膏渣,此后以砷为特征污染物的污

酸再与石膏、铁盐共聚形成的渣即为砷渣。以上危

险废物的产生节点如图 5 所示。

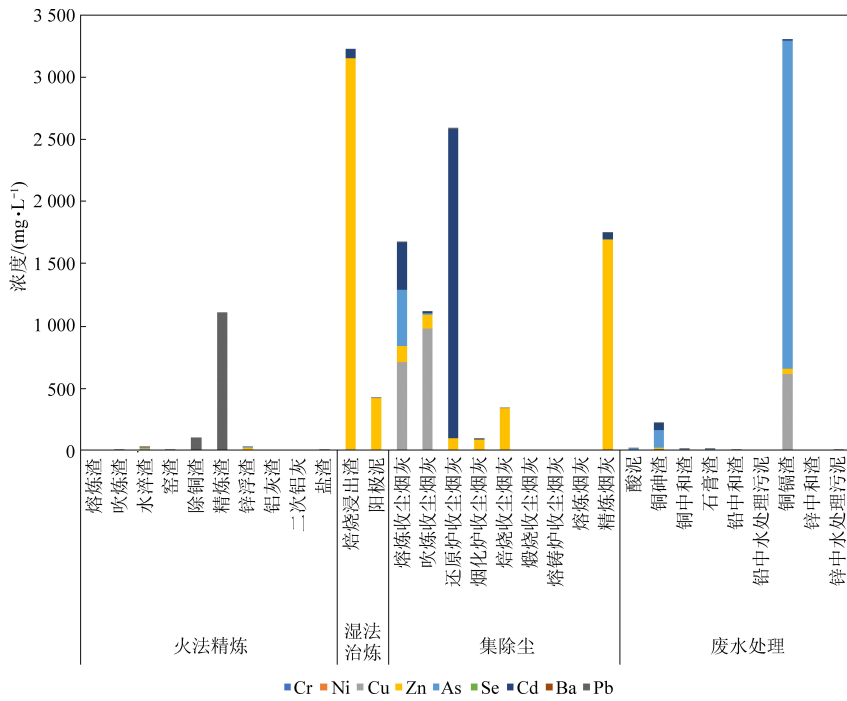


图 4 有色冶炼典型危险废物的浸出浓度

Fig. 4 Leaching concentration of solid waste from non-ferrous smelting

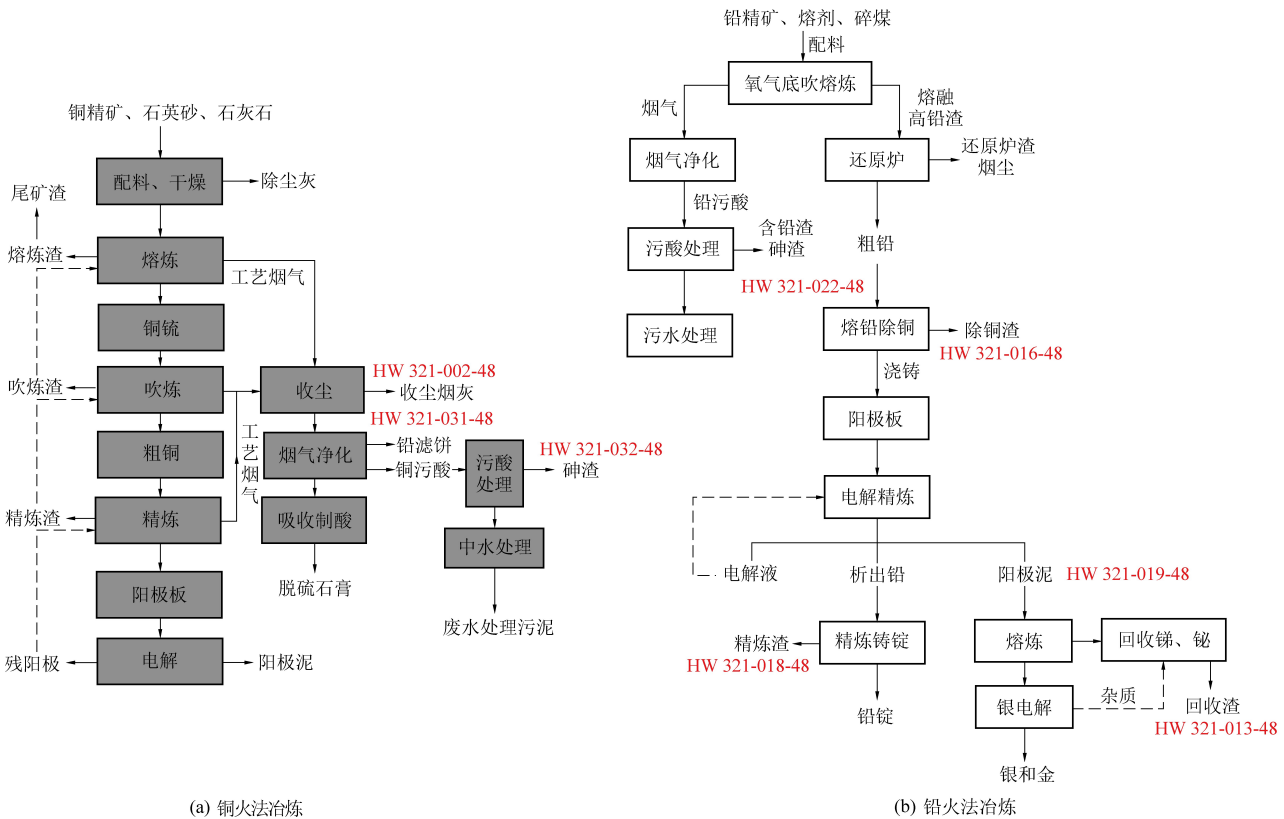


图 5 铜火法冶炼和铅火法冶炼工艺和废物产生节点

Fig. 5 Copper pyrometallurgy and lead pyrometallurgy processes and waste generation nodes

研究表明,除了特征污染物铜以外,铜火法冶炼烟气净化产生的酸泥中,铅的浸出浓度也超过《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB

5085.3)》限值。此外,铜矿含有的 Hg 在冶炼过程中挥发并随烟气处理沉降进入酸泥中^[17-18]。由此可知,铜火法冶炼烟气净化酸泥(铅滤饼)的主

要危害物除了铜,还有铅和汞。由砷渣的产生过程可知,砷渣的特征污染物是铜和砷,研究表明,砷渣中铜和砷的含量分别达到 15% 和 26%^[19-21],大幅超出《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别 (GB5085.6)》的限值。《名录》修订过程也据此明确了相关危险废物的污染特性。

3.2 铝冶炼危险废物的修订

铝冶炼危险废物污染特征研究结果表明,电解铝灰渣主要物质组成为铝、刚玉、尖晶石、方镁石、氮化铝,二次铝灰物的主要物质组成为尖晶石、刚玉、氮化铝和铝。氟化物、氮化铝在一次铝灰和二次铝灰中含量较高,因此遇水会产生氨、甲烷等。再生铝一次铝灰和二次铝灰的特征污染物为碳化铝和氮化铝。因此,针对铝冶炼废物名称描述不准确、危险特性不全面的问题,首先对铝冶炼废物进行了工艺梳理和污染特性调查,明确铝灰的不同工艺来源,按电解铝和再生铝两种工艺过程产生的灰渣列入,其次是在铝灰等铝冶炼危险废物污染特征研究基础上,进一步明确铝再生行业铝灰主要的危险特性为反应性,电解铝行业铝灰危险特性为反应性,同时具有毒性。

4 结论与建议

(1)危险废物的理化性质和污染特征可以通过物理形态、外观形貌、物相、化学组成、污染物含量、浸出毒性等体现。获取以上基础数据对于细化危险废物产生节点、精准描述危险废物来源、精确定义危险特性十分重要,关系到危险废物污染特性识别和处理处置去向选择等关键问题。

(2)《名录》中有色冶炼废物种类仍不完整,如部分锡冶炼固体废物的污染特征普遍表现为砷、铅污染,且锡冶炼行业的污染物管理主要根据环境影响评价、《锡、锑、汞工业污染物排放标准》(GB 30770)等要求执行,存在管理短板。因此,建议对此类固体废物开展环境风险研究并重点考虑纳入管理。

(3)我国推行的低风险固体废物有条件豁免管理,提高了管理效率。《名录》中规定了从铝灰、二次铝灰中回收金属铝的利用豁免,建议加强铝冶炼固体废物利用或处置污染控制技术及相关标准研究。

参考文献 (References):

[1] 生态环境部. 2022 年中国生态环境统计年报. https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/sthjtnb/202312/t20231229_1060181_sht

ml.

[2] 闵小波, 柴立元, 柯勇, 等. 我国有色冶炼固体废物处理相关技术及政策建议[J]. 环境保护, 2017, 45(20): 24-30. MIN Xiaobo, CHAI Liyuan, KE Yong, et al. Treatment and suggestions of solid waste from non-ferrous industries in China [J]. Environmental Protection, 2017, 45(20): 24-30.

[3] 李凯茂, 崔雅茹, 王尚杰, 等. 铅火法冶炼及其废渣综合利用现状[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(2): 70-73. LI Kaimao, CUI Yaru, WANG Shangjie, et al. Present situation of lead pyrosmelting and comprehensive utilization of waste slag [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(2): 70-73.

[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 Yalong, YE Chao, WANG Weiyang, 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] 刘志文. 重要有色金属冶炼废渣的特征及处理技术[J]. 世界有色金属, 2020(2): 6+9. LIU Zhiwen. Characteristics and treatment technology of important non-ferrous smelting slag [J]. Metallurgical Smelting, 2020(2): 6+9.

[6] 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 Mingxia, SUN Qihong, QIAO Qi, et al. Pollutants emission scenario analysis of China's copper smelter industry [J]. Environmental Science and Management, 2009, 34(12): 40-44.

[7] 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 Fei, ZHANG Manli, WANG Xuejiao, et al. Generation and pollution characteristics of hazardous wastes from smelting of copper, lead and zinc [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2021, 11(5): 1012-1019.

[8] 李先和, 马成鹏, 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 Xianhe, MA Chengcheng, MA Pingyi. Investigation on distribution trend and recovery technology of lead, arsenic and mercury in copper smelting materials [J]. Nonferrous Metals Smelting of China, 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): 142-147. JIN Shangyong, LI Yongpeng, CHEN Hu. Discussion on environmental management of copper smelting hazardous waste [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2019, 37(3): 142-147.

[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 Wei, YAN Wenxun, FENG Yahui. 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、铼的增值冶金新方法研究[D]. 长沙:中南大学, 2013: 22-26.
BAI Meng. Research on novel methods of value-added metallurgy of associated elements arsenic, antimony, bismuth and rhenium in copper smelting process [D]. Changsha: Central South University, 2013: 22-26.
- [12] 李林涛. 有色金属冶炼废渣中的有价金属可回收技术探讨[J]. 世界有色金属, 2019(19): 9+12.
LI Lintao. Discussion on the recovery technology of valuable metals from smelting waste residue of nonferrous metals [J]. Metallurgical Smelting, 2019(19): 9+12.
- [13] 蒋开喜, 王海北, 王玉芳. 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 Kaixi, WANG Haipei, WANG Yufang. Comprehensive utilization technology of arsenic sulphide slag in copper smelting process [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2014, 5(5): 13-17.
- [14] 舒波, 任军祥, 刘大方. 从铜冶炼烟气制酸污泥中富集汞试验研究[J]. 湿法冶金, 2021, 1(40): 51-55.
SHU Bo, REN Junxiang, LIU Dafang. Enrichment of Hg in acid sludge from acid production using flue gas during copper smelting [J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 1(40): 51-55.
- [15] 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 Hongzhi. Practice of zinc smelting wasteacid treatment process improvement [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017, 46(2): 57-60.
- [16] 王黎阳. 基于产生源共性分类的有色冶炼固废资源环境属性研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2020: 53-58.
WANG Liyang. Study on resources and environmental attributes of non-ferrous smelting solid waste based on source-generic classification [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2020: 53-58.
- [17] 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 Qingru, WANG Shuxiao, HUI Mulin. Mercury flow during waste acid disposal processes [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(9): 4965-4970.
- [18] 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 Qingru, WANG Shuxiao, WANG Zuguang, 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.
- [19] 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 Shengjie. 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.
- [20] 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): 579-589.
TAN Cong, XIAO Xiaoyu, SUN Wei, et al. The solidifying/stabilizing treatment of arsenic element in copper smelting sludge [J]. Mineral Resources and Geology, 2020, 34(3): 579-589.
- [21] 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 Zhizheng. Production and improvement on arsenious content acid treatment in copper smelter [J]. Nonferrous Metallurgy and Energy Conservation, 2009, 25(5): 53-55.