

ICS XXXXXX  
CCS XXXX

# 团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—20XX

## 白烟尘与硫化砷渣协同处理资源化利用技 术规范

Technical specification for resource utilization of co-treatment of copper  
smelting dust and arsenic sulfide slag

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国工业节能与清洁生产协会 发布



## 目 次

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 前言 .....                   | II |
| 1 适用范围 .....               | 1  |
| 2 规范性引用文件 .....            | 1  |
| 3 术语和定义 .....              | 1  |
| 4 一般要求 .....               | 1  |
| 5 工艺方法 .....               | 2  |
| 5.1 工艺流程 .....             | 2  |
| 5.2 工艺步骤及原理 .....          | 2  |
| 5.3 作业标准 .....             | 3  |
| 5.4 生产设备 .....             | 4  |
| 5.5 质量标准 .....             | 4  |
| 6 环境保护要求 .....             | 5  |
| 6.1 废水处理 .....             | 5  |
| 6.2 废气处理 .....             | 5  |
| 6.3 固废处理 .....             | 5  |
| 6.4 危险固体废物日常管理要求 .....     | 5  |
| 图 1 白烟尘协同硫化砷渣处理工艺流程图 ..... | 2  |
| 表 1 液体硫酸锌质量指标 .....        | 4  |

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件起草单位：云南锡业股份有限公司铜业分公司、。

本文件主要起草人：。

# 白烟尘与硫化砷渣协同处理资源化利用技术规范

## 1 范围

本文件规定了铜冶炼白烟尘与含砷废渣协同处理资源化利用的一般要求、工艺方法、环境保护要求。本文件适用于白烟尘硫酸浸出液硫化砷渣沉铜，烟气二氧化硫还原沉砷，硫化氢深度脱砷产硫酸锌液、硫化砷渣，最终实现白烟尘与硫化砷渣的资源化利用。

本文件适用于处理**白烟尘原料含砷 $\geq 12\%$ 、含锌 $\geq 5\%$ ；硫化砷渣含硫 $\geq 30\%$ 、含砷 $\geq 35\%$ 。**

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB 5085.7 危险废物鉴别标准通则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB/T 9723 化学试剂火焰原子吸收光谱法通则
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准

## 3 术语和定义

下列属于和定义适用于本文件。

### 3.1

**白烟尘** Copper smelting dust

铜冶炼过程熔炼炉、吹炼炉产生含尘烟气经电收尘器捕集得到含砷、锌、铜、铅、铋、锡等元素的固体颗粒物危险固废总称。

### 3.2

**硫化砷渣** Arsenic sulfide slag

铜冶炼过程含砷溶液通过硫化、矿化产生的三硫化二砷或五硫化二砷形态存在的含砷危废渣。

## 4 一般要求

4.1 一般要求处理方法的白烟尘物料含砷一般不低于 12%，属于危险固废；

4.2 硫化砷物料含砷一般不低于 35%，属于危险固废；

4.3 白烟尘与硫化砷协同沉铜后，烟气二氧化硫沉砷产出的含砷渣，含砷一般不低于 70%，属于危险固废。

## 5 工艺方法

### 5.1 工艺流程

白烟尘经过硫酸浸出、压滤产出铅铋渣，作为回收铅、铋、锡、锑的原料。压滤得到的酸浸液经浆化后的硫化砷渣进行硫化沉铜，压滤后产出的沉铜渣返回铜冶炼火法系统。压滤得到的沉铜后液，通入制酸 SO<sub>2</sub> 烟气还原沉砷，抽滤后产出沉砷渣，交由有资质的专业危险废物处理机构进行处理。抽滤得到的还原终液，部分返回浸出补酸，部分送硫化深度脱砷及重金属离子，压滤后产出液体硫酸锌产品，产出的硫化砷渣可用于硫化沉铜，实现了白烟尘与硫化砷渣协同处理的资源化利用的目的。

白烟尘协同硫化砷渣处理工艺流程图如下：

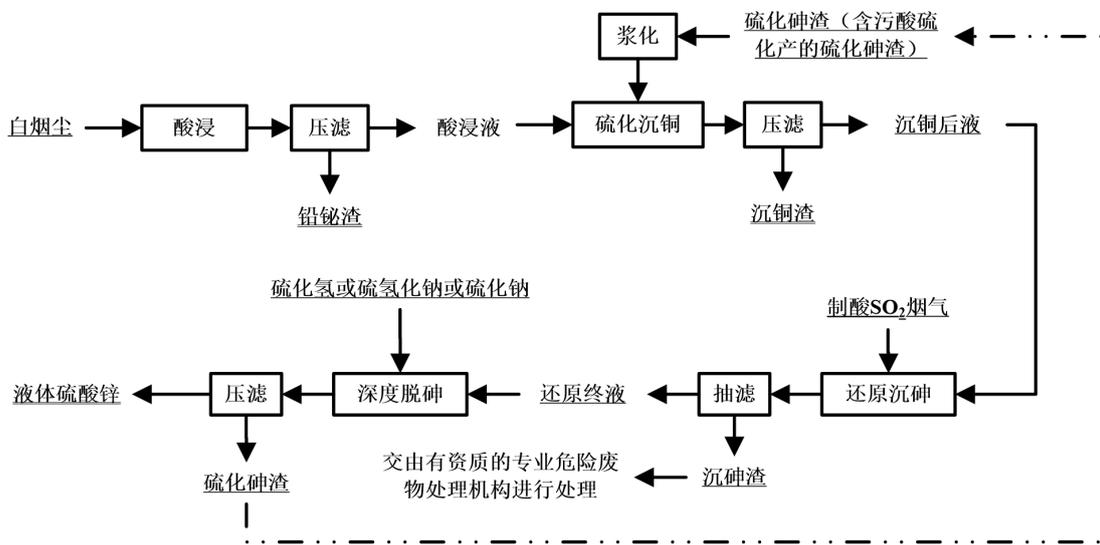


图 1 白烟尘协同硫化砷渣处理工艺流程图

### 5.2 工艺步骤及原理

#### 5.2.1 酸浸工序

白烟尘中的砷、锌、铜、镉等金属主要以氧化物的物态形式存在，与硫酸的反应生成相应的硫酸盐，完成烟尘的不溶解物硫酸铅和少量硫化物分离，反应方程式如下：



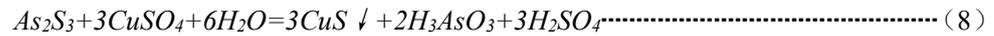
#### 5.2.2 硫化沉铜工序

### 5.2.2.1 浆化

硫化砷渣沉铜反应为固—液反应，将结块状态的硫化砷渣，在反应釜中加入一定比例的水或酸液，在搅拌条件下使其分散成松散的泥浆，加快脱铜反应的动力学速率，降低铜渣含砷。

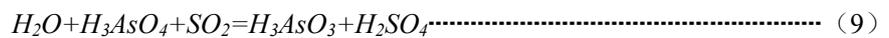
### 5.2.2.2 硫化沉铜

硫化砷渣中砷主要以  $As_2O_3$  物态形式存在。根据  $CuS$  溶度积为  $6.3 \times 10^{-36}$  与  $As_2S_3$  的溶度积  $2.1 \times 10^{-22}$  的大小关系，硫化砷与溶液中铜离子发生反应生成溶度积更小更难溶的  $CuS$  沉淀，化学反应为：



### 5.2.3 还原沉砷

在反应釜内通入  $SO_2$  烟气进行还原，将溶液内  $As^{5+}$  砷还原为  $As^{3+}$ ，利用  $As^{3+}$  在溶液中溶解度小的原理，将  $As^{3+}$  以亚砷酸形式析出，经离心机脱水后形成含砷渣 ( $As_2O_3$ )，还原沉砷反应方程式为：



### 5.2.4 深度脱砷

还原沉砷终液循环返回白烟尘浸出工序，当溶液中的砷富集一定程度时，需要按一定比例进行开路处理，用硫化氢气体强化硫化矿化沉淀法，将含砷硫酸锌溶液中的砷、铜等重金属进行硫化反应生成难溶的硫化物，产出溶液的为硫酸锌液。主要反应方程式如下：



## 5.3 作业标准

### 5.3.1 浸出工序

5.3.1.1 液固比（所配制的硫酸溶液的体积 ( $m^3$ ) : 投入的白烟尘的重量 (t) ) : 4~6:1。

5.3.1.2 硫酸酸度：80g/L~150g/L。

5.3.1.3 反应温度：50℃~80℃。

5.3.1.4 反应时间：2h~4h。

5.3.1.5 铅铋渣含砷：≤3.5%。

### 5.3.2 硫化沉铜工序

5.3.2.1 铜砷比（溶液中铜量与硫化砷渣中砷量的质量比）：0.8~1.2。

5.3.2.2 硫化砷渣浆化液固比：1:1~2。

5.3.2.3 硫化砷渣浆化时间：1h~5h。

5.3.2.4 反应温度：80℃~90℃。

5.3.2.5 沉铜后液含铜：≤1g/l。

5.3.2.6 沉铜渣质量：含水≤40%、渣含砷≤5.5%。

### 5.3.3 还原沉砷工序

还原终液含砷：≤18g/l、滤渣含水：≤5%。

### 5.3.4 深度脱砷工序

硫化后液含砷：≤0.5 g/l。

## 5.4 生产设备

主要设备有：浸出反应釜、过滤设备、沉铜反应釜、结晶槽、冷冻机、包装打包、硫化氢制备系统、强化硫化反应釜等设备。

## 5.5 技术指标和质量要求

### 5.5.1 技术指标

#### 5.5.1.1 浸出技术指标

铜浸出率宜大于 95%；砷浸出率宜大于 88%；锌浸出率宜大于 92%。

#### 5.5.1.2 沉铜技术指标

铜的直收率宜大于 90%。

#### 5.5.1.3 沉砷技术指标

沉砷率宜大于 70%。

#### 5.5.1.4 深度脱砷技术指标

硫化砷渣回用率 100%。

### 5.5.2 产品化学成分

表 1 液体硫酸锌技术指标

| 质量指标 |          |
|------|----------|
| 项目   | 指标 (g/L) |
| Zn   | ≥60.00   |
| Fe   | ≤10.00   |
| Co   | ≤0.03    |
| Ni   | ≤0.03    |
| Cu   | ≤0.05    |

### 5.5.3 外观质量

溶液外观清亮透明，不浑浊，无悬浮物、夹渣及外来杂物。

### 5.5.4 验收规则

5.5.4.1 液体硫酸锌产品锌、铁、钴、镍、铜的分析检验过程使用标准滴定溶液、标准溶液及制剂及制品的制备，参照执行 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603，实验用水应符合 GB/T 6682 中三级水规定。

5.5.4.2 出厂、入厂硫酸锌液的检验规则：

- 每批出厂、进厂的液体硫酸锌都应符合本文件要求，取样方法执行 GB/T 6680 ；
- 接收单位按本文件规定的技术指标、检验规则和试验方法对所接收产品进行验收；
- 若检验指标不符合本文件要求，应重取样品复验。复验结果仍不符合本文件的技术要求，则判定为不符合接收标准；
- 产品按批检验，以同一贮罐（槽）为一批；
- 产品用槽车、贮槽装运时，应按 GB/T6680 规定采取具有代表性样品；
- 产品中锌（Zn）含量的测定用 EDTA 滴定法测定；
- 产品中铁（Fe）、钴（Co）、镍（Ni）按 GB/T 9723 的规定测定；
- 测定结果的极限数值判定采用 GB/T 8170 中的“修约数值比较法”。

## 6 环境保护要求

### 6.1 废水处理

在处理处置过程中应加强系统内的废水循环利用，产生的工艺废水应送至浸出工序中循环使用。设备冷却废水、尾气处理废水应返回污水处理系统进行处理，采用聚合硫酸铁法、化学吸附法、离子交换法、膜处理法以及生物法等进行深度处理，排放应符合 GB 8978 的要求。

### 6.2 废气处理

在处理处置过程中产生的废气，应采用专业的喷淋吸收或脱硫、降尘处理，排放应符合 GB 14554 和 GB16297 的要求。

### 6.3 固废处理

在处理处置过程中产生的固体废物，应按 GB 5085.7 的规定进行鉴别，并符合下列规定：

- a) 经鉴别属于危险废物，应根据自身条件进行自行利用资源化处理，或交由有资质的专业危险废物处理机构进行处理；
- b) 经鉴别属于一般固体废物，应按 GB 18599 的要求进行处理。

### 6.4 危险固体废物日常管理要求

#### 6.4.1 分类标识

参照《国家危险废物名录》进行分类，严禁将不相容的危废渣混合存放；在容器或堆放区域显著位置张贴符合《危险废物识别标识设置规范》（HJ1276-2022）的标签，清晰标注废渣的名称、成分、危险特性、产生日期、产生单位等信息。

#### 6.4.2 贮存管理

固态危废包装须完好无破损，悬挂或张贴危废标签并按要求填写。

#### 6.4.3 台账与转移

建立详细的管理台账，如实记录危废渣的产生、收集、贮存、转移、处置等环节的信息，包括时间、数量、来源、去向、运输单位等，确保台账记录与实际情况相符，并保存相关凭证和记录至少5年。转移危废渣时，必须按照《危险废物转移管理办法》的规定，如实填写转移联单，经生态环境部门批准后，交由有相应处置资质的单位进行运输和处置。