

团 体 标 准

T/CIECCPA 127—2026

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

2026 - 01 - 28 发布

2026 - 02 - 02 实施

中 国 工 业 节 能 与 清 洁 生 产 协 会 发 布

CLECCRA

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、赛恩斯环保股份有限公司、济源豫光有色冶金设计研究院有限公司、凉山矿业股份有限公司、山东中金岭南铜业有限责任公司、江西江铜环境资源科技有限公司、广西华锡有色金属股份有限公司、昆明理工大学、河南中原黄金冶炼厂有限责任公司、广西锐异环境科技有限公司、深圳市新能通环境科技有限公司、阳新弘盛铜业有限公司、北京绿碳循环信息技术咨询有限公司。

本文件主要起草人：蔡兵、罗永春、蒋国民、刘永丰、吴艳新、刘腾腾、赵璧、崔宇勋、吴成春、浣永刚、杨兴文、陈强、蒋光佑、陈日凡、蒋文龙、张旭、廖忠义、李晓恒、刘维、张立、李清湘、乔涛、邓方林、董冕、邓向辉、陈珑文、马子辉、蔡辉、孟云、夏胜文、张宇云、刘兴文、张文婷、梁晓苏、李成功。

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硫化砷渣协同处理资源化利用的一般要求、工艺方法、环境保护要求等。

本文件适用于铜冶炼白烟尘有价金属浸出，并对含砷稀酸溶液进行净化与硫化脱砷，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 $\geq 3\%$ ；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/T 9723 化学试剂火焰原子吸收光谱法通则
- GB 14554 恶臭污染物排放标准
- GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
- GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准
- GB 25467 铜、镍、钴工业污染物排放标准

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

白烟尘 Copper smelting dust

铜冶炼过程中熔炼炉、吹炼炉产生烟气经电收尘器捕集形成含砷、锌、铜、铅、铋、锡等元素的固体颗粒物总称。

3.2

硫化砷渣 Arsenic sulfide slag

铜冶炼过程污酸或含砷溶液通过硫化、矿化产生三硫化二砷或五硫化二砷形态的含砷废渣。

4 一般要求

4.1 企业资质

处置单位应依法取得危险废物经营许可证，具备与处置规模匹配的环保、安全、职业健康等相关资质，符合国家产业政策和区域环境准入要求。

4.2 总体目标

协同处置应实现“无害化、减量化、资源化”目标，确保砷及重金属等有害物质得到有效控制，处置后产物环境风险达标。

4.3 合规性要求

过程应严格遵守《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》《中华人民共和国安全生产法》等法律法规，以及相关国家标准、行业标准的要求。

5 工艺方法

5.1 工艺流程

白烟尘经稀硫酸浸出产出铅铋渣，作为回收铅、铋、锡、锑的原料。压滤得到酸浸液少量与污酸硫化产出硫化砷渣浆化后硫化沉铜，产出沉铜渣返回铜冶炼火法系统。压滤得到沉铜后液通入制酸 SO_2 烟气低温还原沉砷，反应结束后抽滤产出沉砷渣交由有资质的专业危险废物机构进行处置。抽滤得到的还原终液少量返回酸浸补酸，剩余部分送硫化通过加入硫化氢（硫化钠或硫氢化钠）深度脱砷及重金属离子，压滤后产出液体硫酸锌，产出的硫化砷渣可用于硫化沉铜，完成白烟尘与硫化砷渣协同处理的资源化利用目的。

白烟尘协同硫化砷渣处理工艺流程图如下:

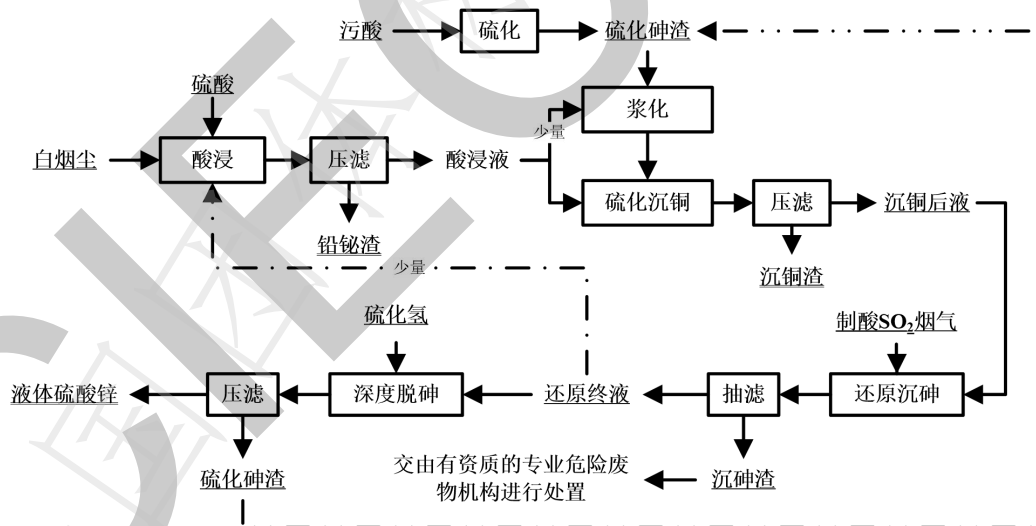
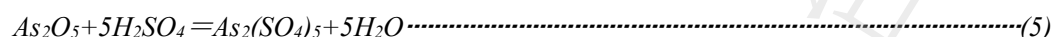
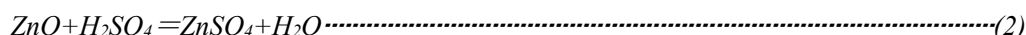


图 1 白烟尘协同硫化砷渣处理工艺流程图

5.2 工艺步骤及原理

5.2.1 酸浸

白烟尘中的砷、锌、铜、铅等金属主要以氧化物的物态形式存在，与硫酸反应生成相应的硫酸盐，完成烟尘中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

5.2.2.1 浆化

将结块状态的硫化砷渣,在反应釜中加入一定比例的酸浸液,在搅拌条件下使其分散成松散的泥浆,以加快硫化沉铜反应的速率。

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。利用 CuS 溶度积小于 As_2S_3 的基本原理,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,反应方程式为:



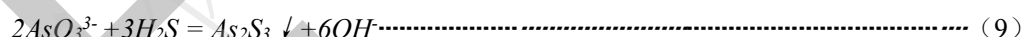
5.2.3 还原沉砷

在反应釜内通入制酸 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,通过循环冷冻水间接控温,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

沉砷还原终液少量返回白烟尘酸浸工序,当溶液中的锌富集一定程度时,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重金属 M (砷、铜、镉、铁) 等进行硫化反应生成难溶的硫化物,产出硫酸锌溶液。主要反应方程式如下:



5.3 过程关键参数控制

5.3.1 酸浸

5.3.1.1 液固比 (所配制硫酸溶液体积:投入白烟尘重量): $4 \sim 6\text{m}^3:1\text{t}$ 。

5.3.1.2 硫酸酸度: $80\text{g/L} \sim 150\text{g/L}$ 。

5.3.1.3 反应温度: $50^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 。

5.3.1.4 反应时间: $2\text{h} \sim 4\text{h}$ 。

5.3.1.5 铅铋渣含砷: $\leq 3.5\%$ 。

5.3.2 硫化沉铜

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

5.3.2.2 硫化砷渣浆化液固比: $1:1 \sim 2$ 。

5.3.2.3 硫化砷渣浆化时间: $1\text{h} \sim 5\text{h}$ 。

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

还原终液含砷：≤18g/L、滤渣含水：≤5%。

5.3.4 深度脱砷

液体硫酸锌含砷：≤0.5g/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、包装打包机、硫化氢制备系统、强化硫化反应釜等设备。

5.5 技术标准和质量要求

5.5.1 产品总体要求

本文件通过白烟尘和硫化砷渣协同处理后，最终获得液体硫酸锌产品，可以作为锌电解原料。

5.5.2 主要技术指标

5.5.2.1 酸浸技术指标

铜浸出率宜大于 95%；砷浸出率宜大于 88%；锌浸出率宜大于 92%。

5.5.2.2 硫化沉铜技术指标

铜的直收率宜大于 90%。

5.5.2.3 还原沉砷技术指标

沉砷率宜大于 70%。

5.5.2.4 深度脱砷技术指标

硫化砷渣回用率宜大于 98%。

5.5.3 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	≤0.005
Pb	≤0.01
As	≤0.5
Cd	≤0.5

5.5.4 外观质量

液体硫酸锌溶液外观清亮透明，不浑浊，无悬浮物、夹渣及外来杂物。

5.5.5 检验规则

5.5.5.1 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。

5.5.5.2 出厂、入厂硫酸锌液的检验规则：

- a) 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 ；
- b) 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；
- c) 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；
- d) 产品按批检验，以同一贮罐（槽）为一批；
- e) 产品用槽车、贮槽装运时，应按 GB/T 6680 规定采取具有代表性样品；
- f) 产品中锌（Zn）含量的测定用 EDTA 滴定法测定；
- g) 产品中铁（Fe）、钴（Co）、镍（Ni）按 GB/T 9723 的规定测定；
- h) 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 废水处置

在处置过程中应加强系统内的废水循环利用，产生工艺废水返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置，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置，排放应符合 GB 25467 要求。

6.2 废气处置

在处理过程中产生的废气，应采用专业的喷淋吸收或脱硫、降尘处置，排放应符合 GB 14554、GB 25467 的要求。

6.3 固废处置

处置过程产生的固体废物，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，应按 GB 18597 进行标签、贮存，若需时根据自身资源开展资源化处置，或交由有资质的专业危险废物处理机构进行处置；
- b) 经鉴别属于一般固体废物，应按 GB 18599 的要求进行处置。

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，禁止混合收集、贮存、运输、处置性质不相容而未经安全性处置的危险废物；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，并按要求填写完整。

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。
