

引用格式:羊建波,马文军,杨逸,等.我国铅基固废现状、趋势及建议[J].有色设备,2024,38(5):11-16,23.

YANG Jianbo, MA Wenjun, YANG Yi, et al. Status, trend and suggestions of lead-based solid waste resources[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(5): 11-16, 23.

我国铅基固废现状、趋势及建议

羊建波, 马文军, 杨逸, 王悦

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 有色金属是国民经济发展的重要物质基础,其生产过程产生的铅基固废既是资源又是污染物,处置得当可为经济发展提供资源,反之则会对环境造成一定污染。本文分析了铅基固废的来源、资源及环境属性、产量、区域分布及未来产量变化等,结果表明:2022年我国有色金属冶炼的铅基固废产量为1152万t,预计2024年铅基固废产量达峰值1216万t,2030年降至1110万t,铅基固废主要分布在河南、安徽、云南、湖南和广西(五省区合计占比近60%)。结合铅基固废的技术特点对铅基固废处置和产业布局提出了完善政策法规、提高技术研发水平、协同处置等建议。

[关键词] 铅基固废; 环境属性; 区域分布; 发展趋势; 发展建议; 铜; 锌

[中图分类号] TF812 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2024)05-0011-06

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.05.002

铅基固废指的是含铅的固体废物,其主要来源包括:①有色金属冶炼过程产生的固体废弃物;②含铅终端产品回收过程产生的固体废弃物。铅基固废含有多种有价金属,处理得当可以产生经济效益,但处置不当也会对环境造成一定污染,因此研究铅基固废的来源、特性、产生量及区域分布具有重要的意义。本文通过对企业调研和文献研究,分析了我国主要有色金属冶炼过程和铅再生回收过程的铅基固废的来源、资源及环境属性、产量、区域、分布及技术发展趋势,在此基础上提出铅基固废处置和相关产业布局的发展建议,以期为铅基固废处置技术开发研究及产业布局提供基础支撑。

1 铅基固废资源环境特征

1.1 主要来源

铅基固废主要来源于铜铅锌等金属品种的原生金属冶炼和再生金属回收过程。原生矿物冶炼产生的含

铅固体废物主要来自锌冶炼、铅冶炼和铜冶炼,见表1。

1) 锌冶炼铅基固废主要产生于湿法冶炼的浸出过程、污酸和污水处理系统等,主要包括浸出渣、砷滤饼、污水处理渣、铅银渣等^[1],均为危险固废。其中,污水处理渣因有价元素含量较高,需返料处理,砷滤饼、铅银渣和浸出渣均外售处理。

2) 铅火法冶炼铅基固废主要来源于还原过程、污酸处理系统、污水处理系统等,主要包括水碎渣、砷滤饼、污水处理渣和烟尘等^[2]。其中,水碎渣为一般固废,一般堆存或外售处理;污水处理渣和烟尘为危险固废,需返回工艺流程或单独处理;砷滤饼一般外售给专业公司处理。

3) 铜冶炼的铅基固废主要来源于熔炼环节、污酸处理系统和电解阶段,铅基固废主要有白烟灰、砷滤饼、阳极泥和铜浮渣等^[3-4],均为危险固废。其中阳极泥和铜浮渣会返料处理,砷滤饼和白烟灰一般外售给专业公司处理。白烟灰含有Cu、Zn、Pb、Au等有价元素,是潜在的二次资源。

再生系统产生的铅基固废主要来源于废旧铅酸蓄电池所含的铅膏、板栅、含铅废酸、含铅显示器等。其中,废旧铅酸电池易回收且量大,占比高达99%;极少量来自铅玻璃等。

基于砷滤饼、污水处理渣、阳极泥、含铅废酸单

[收稿日期] 2024-07-28

[作者简介] 羊建波(1981—),女,江苏靖江人,博士,主要从事资源产业经济研究工作。

[基金项目] 国家重点研发计划-复杂铅基多金属固废协同冶炼技术与大型化装备-协同熔炼过程自适应在线智能优化控制系统(2019YFC1907305)。

表 1 铜铅锌冶炼过程产生的主要铅基固废及处置方式^[5]

Table 1 Main lead-based solid wastes generated from copper-lead-zinc smelting process and disposal methods^[5]

冶炼过程	铅基固废名称	固废性质	固废来源	处理方式
锌冶炼	浸出渣	危险固废	湿法炼锌的常规浸出	外售
	砷滤饼	危险固废	制酸烟气污酸处理系统	外售
	污水处理渣	危险固废	冶炼废水处理污泥	返料
	铅银渣	危险固废	热酸浸出黄钾铁矾法 热酸浸出铁针矿法	外售
铅冶炼	水碎渣	一般固废	还原炉渣烟化炉吹炼或回转窑挥发	外售
	砷滤饼	危险固废	制酸烟气污酸处理系统	外售
	污水处理渣	危险固废	冶炼废水处理污泥	返料
	烟尘	危险固废	烟气收尘	返料
铜冶炼	白烟灰	危险固废	熔炼电除尘器	外售
	砷滤饼	危险固废	制酸烟气污酸处理系统	外售
	阳极泥	危险固废	电解精炼	再处理
	铜浮渣	危险固废	综合回收熔析除铜产出渣	返料

吨精炼金属产出比很低,本文研究的铅基固废不再限于生产系统内循环的铅基固废,包括锌湿法冶炼产生的浸出渣、铅冶炼的水碎渣、铜冶炼的白烟灰和废旧铅酸电池回收的铅膏。

1.2 资源环境属性

1.2.1 锌冶炼的浸出渣

锌冶炼的浸出渣含有铅、锌、镉、砷等元素。由于原料和生产工艺的不同,浸出渣金属含量不尽相同。部分锌冶炼企业的酸浸渣主要化学成分见表 2。

表 2 部分锌冶炼企业浸出渣主要化学成分

Table 2 Main chemical compositions of leach slag in some zinc smelting enterprises

成分	Zn	Pb	Cd	Fe	Cu	As	Sb	S
浸出渣 1 ^[6]	17.09	3.22	0.19	19.23	0.57	0.20	0.08	4.6
浸出渣 2 ^[7]	3.94	6.40	0.38	7.76	—	—	—	24.91
浸出渣 3 ^[8]	36	1.65	0.26	15.6	—	0.38	—	10.05

1.2.2 铅冶炼的水碎渣

铅冶炼的水碎渣呈玻璃体状态,是由烟化炉渣经水碎后形成,为铅火法冶炼的后序工段产物,通常已无处理经济价值,以往的主要处理方法是售往水

从表 2 中数据可知,铅含量在 1.65% ~ 6.4% 浮动;锌含量相差较大,含量可低至 3.94%,也可高达 36%,锌含量高的浸出渣可资源化处理;镉含量则相对平稳,在 0.19% ~ 0.38% 范围内;铁含量相对较低,仅为 7.76% ~ 19.23%,低于 20%,经济利用价值较低;砷含量为 0.20% ~ 0.38%,含砷大于 0.10% 即可认为属于危废。总之,湿法浸出渣产出量大、金属元素品种多,如单独处理,其经济性较差,但其含有砷、镉、铅等污染元素,需进行无害化处理。

泥厂作为建材使用^[9]。水碎渣含有铁、锌、铅、铜等金属元素,部分铅冶炼企业的水碎渣成分分析见表 3。其中,某企业的水碎渣铁含量可高达 30%,硅含量也较高,可作为二次资源重新利用。

表 3 部分铅冶炼企业水碎渣主要化学成分

Table 3 Main chemical compositions of water quenching slag in some lead smelting enterprises

成分	Cu	Pb	Zn	Fe	S	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	As
水碎渣 1 ^[10]	0.13	0.34	1.56	30.73	—	19.26	11.94	—	—	0.012
水碎渣 2 ^[11]	0.31	0.48	3.45	28.97	0.61	10.37	12.94	1.54	8.54	—

1.2.3 铜冶炼的白烟灰

白烟灰是由铜冶炼熔炼炉和吹炼炉产生,经烟气处理装置收集且需要开路处理的烟尘,含有铜、锌、铅、铁、铋及金等金属元素。某铜冶炼企业的白烟灰主要化学成分见表4。白烟灰铅含量较高,达32.6%,一般外售给铅冶炼企业作原料。砷含量高达4.23%,如将白烟灰返回熔炼过程,有害元素将

在铜冶炼系统内循环和积累,从而降低阳极铜的质量。以往由于技术、经济等原因,国内大部分铜冶炼企业未对白烟灰进行综合利用,多数采取堆存处理。因其铅、铜含量高,同时含金、银等多种有价元素,目前国内企业已着手处理白烟灰,一般先经湿法提锌,后进行火法提铅铋处理。典型工艺为高压酸浸+鼓风炉还原熔炼。

表4 某铜冶炼企业白烟灰元素分析构成^[12]

Table 4 Elemental analysis composition of white soot of a copper smelting enterprise^[12] %

元素	Cu	Zn	Pb	Fe	Bi	Sb	As	Au	Ag*
含量	6.8	7.9	32.6	8.56	1.42	0.96	4.23	0.82	123

注：*表示该元素的单位为g/t。

1.2.4 废旧铅酸蓄电池

废旧铅酸蓄电池中含铅物料包括铅连接条和板栅,其中,铅物料平均含铅约87%,板栅含铅约93%。回收生产中,重力分选出的混合料,即为铅膏,其铅品位约70%,硫酸铅占铅膏总铅量的60%。目前,硫酸铅膏主要采用由中国恩菲工程技术有限公司和湖北金洋有色金属公司共同发明的富氧侧吹熔炼技术回收再生铅。

生的铅基固废产量约为277万t,铜冶炼生产的白烟灰产量约为11万t,再生系统的铅膏产量约为416万t。2000—2022年,原生系统铅基固废的产量以浸出渣为主,再生系统中的铅膏产生量增长速度远高于其他品种。

2 我国铅基固废现状

2.2 铅基固废的区域分布

原生系统铅基固废产生量的分布与原生金属铅锌铜产量分布基本一致,再生系统铅基固废产量的分布与再生铅产量分布高度重合。

2.1 铅基固废产量

铅基固废的产量与我国铜、铅、锌等有色金属产量变化密切相关。随着我国有色金属产量的逐年增长,我国铅基固废产量保持增长态势(图1)。

2022年,锌冶炼产生的浸出渣主要来自于湿法冶炼,主要分布在云南、广西、内蒙古、湖南和河南,上述5省区合计占比63.1%;原生铅冶炼产生的水淬渣主要分布在河南、湖南、云南、内蒙古和江西,合计占比74.3%;再生铅的水淬渣和铅膏主要分布在安徽、河南、江苏、湖北和广西,合计占比79.6%;铜冶炼产生的白烟灰,其产生量较少且分布比较分散,主要分布在安徽、广西、内蒙古、江西和云南,合计占比44.7%。

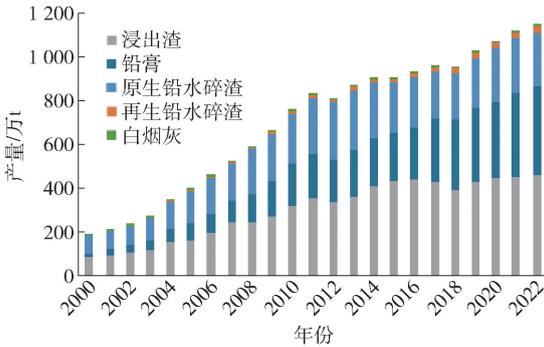


图1 2000—2022年铅基固废产量(万t)

Fig. 1 Production of lead-based solid waste from 2000 to 2022 (10kt)

2022年,全国铅基固废产量为1152万t,其中锌冶炼产生的铅基固废产量约为457万t,铅冶炼产

综上,我国铅基固废的分布较为集中,主要分布在河南、安徽、云南、湖南和广西等省区。2022年,这5个省区的铅基固废产生量合计占比近60%,分别占全国总量的17.2%、12.7%、11.3%、10.4%和8.2%(图2)。

3 我国铅基固废发展趋势

3.1 铜铅锌需求预测

3.1.1 铜

2022年,中国铜主要应用于电力(40.95%)、家用电器(15.0%)、电子通信(15.18%)、机械

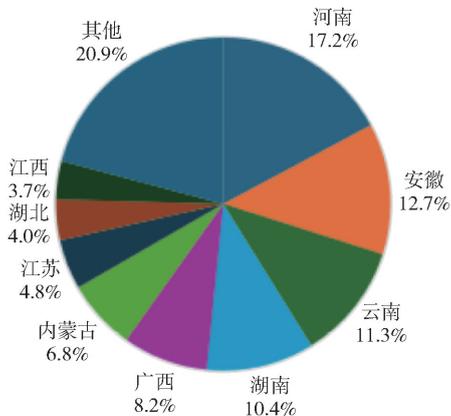


图 2 2022 年铅基固废区域分布

Fig.2 Regional distribution of lead-based solid waste in 2022

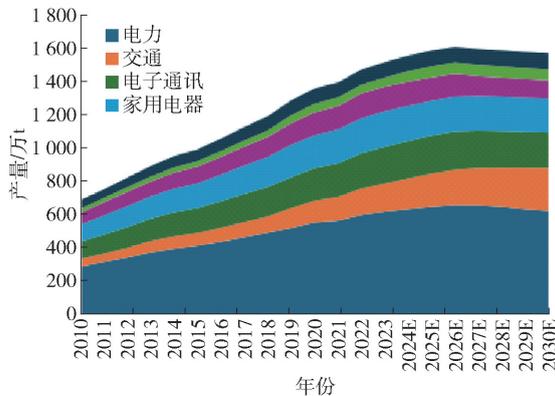


图 3 中国精炼铜需求趋势及预测 (万 t)

Fig.3 Trend and forecast of refined copper demand in China (10kt)

(10.5%)、交通(8.67%)、建筑业(3.05%)和其他(6.65%)，其中电力、家用电器、电子通信合计占比为71.13%(图3)。“十四五”期间，风电、光伏等新能源占比持续上升，电网系统中特高压及配电网不断完善，电力投资保持1%~4%的稳定增长，将拉动铜需求进一步增加；因家电出口的增加、内需的拉动，铜需求仍有一定增长空间，随着家电产业的逐步海外转移，预计2026年达到顶峰；中国新能源汽车近年来快速发展，预计2025年将超过千万辆，未来充电桩、储能行业发展潜力较大，新能源领域对铜需求增量明显；2022年集成电路产量同比下降9.8%，智能手机产量自2017年开始下降，市场已逐渐饱和；穿戴设备由2017年的0.39亿台增长到2021年的1.4亿台，短期内电子通讯用铜需求平稳，2026年将达峰值。综上，电力部门铜消费量将于2026年达顶点650万t，之后缓慢下降，2030年为615万t；电子通信行业用铜量2026年达峰值230万t；家电行业和机械制造业2030年需求量分别为203万t和110万t；交通行业用铜量2030年增至259万t，为第二大消费部门，消费占比约为16.5%(图3)。2025年和2030年精炼铜需求量分别为1580万t和1565万t。

3.1.2 锌

锌主要用于镀锌、压铸锌合金、氧化锌等初级消费品，最终应用于建筑、汽车、基建等行业。2022年，耗锌量占比如下：镀锌行业64.8%，压铸锌合金10.6%，黄铜10.5%，氧化锌8.3%，电池3.2%，其他2.6%。中国镀锌材料50%用于建筑行业，22%

用于汽车行业，21%用于基础设施及轻工业。房地产耗锌量保持零或负值增长，将进入平台期；目前中国汽车千人保有量为230辆，未来千人保有量或达400辆，以14亿人口计算，汽车保有量峰值约5.6亿辆，市场缺口为1.43亿辆，预计中国汽车保有量将于2027—2028年达到峰值；2023年1~9月基建投资增速8.7%，未来几年基建投资将保持低速增长。氧化锌用于车胎、橡胶、陶瓷行业，近年来橡胶配方体系改进，氧化锌的用量在逐步降低，陶瓷行业需求量同步下降，未来年平均增速约为-2%。黄铜主要用于卫浴、电工电气、装备制造等，预计黄铜耗锌量将缓慢下降，年平均增速约-1%。锌在电池领域的需求呈现下降趋势，年均增速约为-0.5%。综上，镀锌板锌需求量将在2026年达峰值465万t，压铸合金在2025年达峰值112万t，2025年锌需求量达峰值705万t，此后缓慢下降，2030年为667万t，其中镀锌板仍为第一大消费领域，占比为68%，压铸合金占比为15.3%(图4)。

3.1.3 铅

铅主要用于铅酸蓄电池，消费占比约为90%，化工、铅管材、焊料和铅弹领域的铅需求约占10%。因汽车启动电池仍有增量，有一定增长空间，但考虑锂电池的替代，未来铅需求增速约为-0.5%；随着锂电的替代加快，动力电池的铅需求下降，幅度约为-1%；固定电池用作电信装置、信号系统、开关控制、计算机、事故照明和其他固定安装的各种直流电源，考虑铅酸电池的安全性，未来铅需求量稳定；储能电池，如铅碳电池，未来需求将保持0.5%的增速。综上，铅需求已于2022年达峰值555万t，2025年和

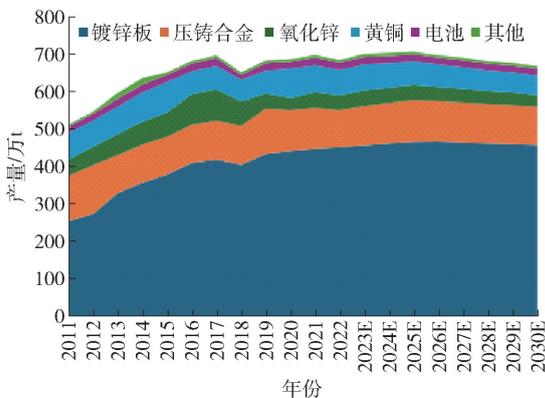


图4 中国精炼锌需求趋势及预测 (万 t)

Fig. 4 Trend and forecast of refined zinc demand in China (10kt)

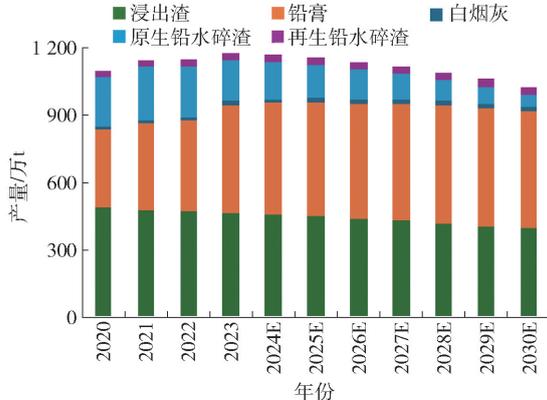


图5 铅基固废产量变化及预测 (万 t)

Fig. 5 Change and forecast of lead-based solid waste production (10kt)

2030年分别降至530万t和430万t。

再生铅产量随着回收体系的进一步完善,废旧铅酸电池回收量仍在高位,将于2028年达峰值335万t,2030年回落至330万t。按铅酸电池占比为90%反推,2030年再生铅的回收量为366万t。

3.2 铅基固废产量预测

假设精炼铜和精炼锌进口量保持不变、再生铜产量保持0.5%的增速、再生锌产量保持不变,铜铅锌冶炼产生的铅基固废已于2021达到峰值,为774万t,2025年降至700万t,2030年为587万t。铅膏的回收量与再生铅产量同步,将于2028年达峰值528万t。综上,铅基固废的产量将于2024年达峰值1216万t,2025年和2030年分别为1213万t和1110万t。2020—2030年铅基固废产量预测如图5所示。

3.3 冶炼技术发展与铅基固废处置

3.3.1 炼铅技术

目前传统烧结-鼓风机炼铅法已被淘汰,再生铅冶炼企业大多采用较为环保和先进的富氧侧吹熔炼铅膏技术,冶炼工艺基本实现绿色化。未来,在国家绿色发展的战略指导下,除了少数企业需要淘汰落后产能(约100万t/a),大部分企业更需要关注清洁生产^[13]。

3.3.2 炼锌技术

锌冶炼密闭鼓风机熔炼法(ISP法)占比约为17%,常规浸出法占50.5%,热酸浸出法占22.2%,全湿法浸出占10.2%。热酸浸出+黄铜铁矾湿法冶炼(产能约为112万t/a)产生的铁渣目前只能堆

存处理,整体经济性较差,发展空间有限,是未来锌冶炼技改的主要方向。

3.3.3 炼铜技术

铜冶炼企业以闪速熔炼+PS转炉、双闪连续冶炼技术为主,还包括顶吹+PS转炉、双顶吹、底吹+PS转炉、底吹+闪速等工艺。目前的铜熔炼+吹炼工艺是平行熔炼,由于国家对环境保护的要求越来越严,推动炼铜技术进一步发展,缩短冶炼流程,实现一步炼铜将是更高的目标。

未来除了淘汰落后产能,冶炼工艺将在已颁布的清洁生产标准和清洁生产评价指标体系的基础上进行整合、补充、修正和完善,企业将采用更先进的清洁生产和末端治理技术,减少“三废”对周围环境的污染^[14],主要包括提高铜铅锌各工序中铅、汞、砷、镉等元素的回收率,最大限度地减少排放量,提高资源综合回收利用率。

随着企业、社会环境责任意识不断提高和固废处理资源化和无害化趋势的深入,冶炼技术的发展也与之相适应,传统铅、锌、铜冶炼技术在处理精矿原料的同时,也在统筹考虑铅基固废的协同处置问题,通过技术创新和产业升级,将有色金属冶炼环节产生的铅基固废在不同类型冶炼厂进行协同处理,在提高传统冶炼原料保障能力的同时,实现了铅基固废的资源化,推动企业经济效益和社会环境效益最大化。

4 铅基固废处置建议

在我国,随着铜、铅、锌冶炼产能的不断扩大,铅

基固废的产生量逐年增加。预计2024年全国铅基固废产生量达峰值1216万t,2025年和2030年分别为1213万t和1110万t。目前,我国铅基固废主要以浸出渣、铅膏和水碎渣为主,但仍有很多种其他产生量较少的铅基固废冶炼渣产生,未来铅膏产量占比增加。随着我国有色金属冶炼的转型升级,原生金属冶炼、生产发展及固废处置如何统筹发展,需要有很好的产业引导。在此背景下,提出以下发展建议,以推动铅基固废处置及有色金属冶炼产业的协同发展,实现环境保护和资源循环利用协调发展的绿色目标。

1)政府应完善和加强有关铅基固废处理的政策法规。政府从产业发展、财政政策、生态保护等多个方面协调统筹不同部门,在保障有效监管的前提下,促进不同种类铅基固废在不同企业、邻近区域的协同处理,实现大宗铅基固废的企业内处置、少量铅基固体废物区域协同处理,提升铅基固废的无害化、减量化和资源化水平,在实现保障社会环境效益的同时,提升企业经济效益,减少铅基固废对环境的影响。

2)大力支持铅基固废协同处理技术的研发和应用。鼓励科研机构、高校和企业合作,在最大限度发挥现有企业资源优势的基础上,建立专门的研究机构或技术中心,集中攻关铅基固废协同处理的技术难题。通过国家科研项目和专项资金的支持,鼓励技术突破和产业化应用,推动开发高效、低成本、环境友好的协同处理技术,重点推进量少、难处理铅基固废的协同处理与资源回收,提高各种资源的综合利用率。

3)铅基固废具有种类多、杂且不少类别总量低的特点,企业单独处置存在技术及经济难度,建议建立区域性的铅基固废协同处理体系,将分散的处理资源整合起来,形成规模化、集约化的铅基固废协同处理模式,集中处理不同来源及区域的铅基固废,有

助于实现资源共享和污染集中控制,降低处理成本,提高处理效率。

[参考文献]

- [1] 石升友,马爱元,李国江,等. 锌冶金固废渣综合利用现状研究[J]. 世界有色金属,2019(13):7-8.
- [2] 刘贵豪,徐贤,常瑞英. 论铅矿及其冶炼过程中危险废物的产生与防治[J]. 中国资源综合利用,2018,36(3):114-116.
- [3] 李小凡,豆志河,张延安,等. 铜冶炼渣综合利用进展[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(4):108-118.
- [4] 赵晋,陈春丽. 铜冶炼企业固废产生节点分析及处置措施建议[J]. 有色冶金设计与研究,2013,34(3):75-78.
- [5] 羊建波. 铅基固废资源区域分布及环境属性分析[J]. 绿色矿冶,2024,40(1):71-77.
- [6] 中国恩菲工程技术有限公司. 株洲冶炼集团股份有限公司绿色改造升级项目环境影响报告书[R]. 2015.
- [7] 胡亚莉,颜文斌,高峰,等. 锌冶炼中浸渣氧化浸出锌和镉的研究[J]. 应用化工,2016,45(3):441-444,449.
- [8] 张纯,闵小波,张建强,等. 锌冶炼中浸渣锌还原浸出机制与动力学[J]. 中国有色金属学报,2016,26(1):197-203.
- [9] 吴卫国,宋言. 中国铅冶炼工业技术创新与应用实践[J]. 中国有色冶金,2021,50(2):7-13.
- [10] 许瑞峰,畅永锋,谢锋. 铅冶炼渣的重金属释放行为[J]. 有色金属(冶炼部分),2022(8):102-106,133.
- [11] 马雁鸿,吴红林. 烟化炉水淬渣中选铁试验研究[J]. 世界有色金属,2018(22):147-148.
- [12] 鲁兴武,何国才,程亮,等. 铜冶炼白烟灰选择性浸出新工艺研究[J]. 昆明理工大学学报:自然科学版,2015,40(4):1-5.
- [13] 张哲铠,楚金旺,郝亮钧,等. 铅基固废协同熔炼过程在线智能优化控制[J]. 中国有色冶金,2024,53(4):65-74.
- [14] 羊建波. 铅基固废资源区域分布及环境属性分析[J]. 绿色矿冶,2024,40(1):71-77.

(下转第23页)

solid waste, the reaction mechanism of primary ore smelting with lead-based solid waste under the conditions of bottom blow oxidation smelting, direct reduction of pulverized coal by bottom blowing and fuming is expounded. The process indexes of primary ore smelting with multi-form lead-based solid waste under the hot state test are listed. The process operation indexes and the engineering application effect on refractory life, lead content in reduction slag, production cost, waste slag, waste gas and waste water after application of demonstration project are summarized. The annual treatment of lead-based solid waste in the demonstration project can reach 270,000 tons, which reflects the superiority of the primary mine cooperating with multi-form lead-based solid waste smelting technology and large-scale equipment.

Keywords: primary ore; collaboration; lead-based solid waste; smelting technology; equipment; bottom blowing ▲

(上接第 16 页)

Status, trend and suggestions of lead-based solid waste resources

YANG Jianbo, MA Wenjun, YANG Yi, WANG Yue

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: Non-ferrous metal is an important material basis for national economic development, and the lead-based solid waste generated from its production process is both resource and pollutant, which can provide resources for economic development when properly disposed, and on the contrary, would cause a certain amount of pollution to the environment. This paper analyzes the source of lead-based solid waste, resource and environmental attributes, production, regional distribution, future production changes, etc. The results show that in 2022, China's non-ferrous metal smelting of lead-based solid waste production was 11.52 million tons, and it is expected that the production of lead-based solid waste in 2024 will peak at 12.16 million tons, and fall to 11.1 million tons in 2030, the lead-based solid waste is mainly located in Henan, Anhui, Yunnan, Hunan and Guangxi, which together account for nearly 60%. Combined with the technical characteristics of lead-based solid waste disposal, suggestions on lead-based solid waste and industrial layout are put forward, such as improving policies and regulations, improving the level of technology research and development and synergistic disposal.

Keywords: lead-based solid waste; environmental attribute; regional distribution; development trend; development recommendation; copper; zinc ▲