综合利用与环保

铜冶炼烟尘中有价金属回收研究现状

孙航宇，杨洪英，王志鹏，张 勤
（东北大学 冶金学院，辽宁 沈阳 110819）

［摘 要］ 铜火法冶炼过程中产生大量的烟尘，含有砷和多种有价金属，对环境有潜在的污染风险，但也是重要的二次资源。烟尘资源化处理方法主要有湿法、火法和联合法。火法工艺通过氧化焙烧（熔炼）或者还原焙烧（熔炼）实现杂质元素与有价金属选择性分离的目的，具有工艺流程短、处理量大以及投资成本较低等优势，但存在金属回收率低、综合能耗高、产生的无价值残留物多、环境污染严重等问题。湿法工艺包括酸浸法、碱浸法和水浸法，酸浸法工艺成熟，工业上应用较多，但酸浸过程也会产生大量废渣，需要进行后续处理。联合法工艺主要包括湿法-火法联合工艺和选冶联合工艺，其对于处理元素组成相对复杂、物质形态多样的烟尘优势较为明显，脱砷效果好，并可以综合回收烟尘中铜、锌、镉、铅、铋、锑、铟等有价金属，但存在处理流程长、投资成本较大等问题。

［关键词］ 铜冶炼；烟尘；资源化处理；脱砷；有价金属；回收工艺；湿法-火法联合工艺；选冶联合工艺
［中图分类号］ TF811；X758 ［文献标志码］ A ［文章编号］ 1672-6103(2021)06-0066-06
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.06.013

铜是我国有色冶炼行业的大宗金属，2019 年全国精炼铜产量 978.4 万 t，位居世界第一，其中火法冶炼产出的铜约占总量的 80%。铜火法冶炼系统具有产能大、耗能高、排放多的特点[1]，在铜冶炼过程中产生的气体排放物中含有大量的 SO_2、重金属化合物和其他微细颗粒，通过净化过滤装置清洁烟气时捕集到铜冶炼烟尘[2]。烟尘中砷和重金属含量很高，对环境有潜在的污染风险，而且是重要的二次资源[3]。近年来，由于铜精矿品位不断下降以及多元素伴生矿增多，使得烟尘的成分更加复杂。铜冶炼烟尘中砷含量高且大多数以剧毒的化合物形式存在，若不进行合理处置将严重危害人体健康以及自然生态[4-5]。如果把烟尘直接送回冶炼系统配料，大部分杂质元素将会在冶炼系统中闭路循环，不仅会降低冶炼效率，严重时还将影响整个冶炼过程的正常运转，因此目前对烟尘大都采用单独处理工艺回收其中的有价金属，并避免砷等有害杂质在系统中闭路循环[6]。

本文综合现阶段国内外铜冶炼烟尘综合利用的技术方法以及工艺路线，将烟尘处理方法归结为湿法、火法、联合法以及微生物浸出法四种主要工艺，并针对不同处理方法的适用范围及优缺点进行了讨论，对未来铜冶炼烟尘处理方向进行展望，以期对相关研究人员提供帮助。

［收稿日期］ 2021-06-08 ［修订日期］ 2021-07-08
［录用日期］ 2021-07-13 ［出版日期］ 2021-12-28
［作者简介］ 孙航宇（1997—），男，汉族，辽宁省辽宁人，硕士研究生，研究方向为湿法冶金、固废资源化处置。
［通讯作者］ 张勤（1970—），男，辽宁省辽宁人，副教授。
［基金项目］ 国家重点研发项目（2018YFC1902005）
［引用格式］ 孙航宇，杨洪英，王志鹏. 铜冶炼烟尘中有价金属回收的研究现状[J]. 中国有色冶金，2021，50(6)：66-71.

1 铜冶炼烟尘概述

1.1 铜冶炼烟尘的来源

铜冶炼烟尘主要来自于火法炼铜中精矿的熔炼、铜锍的吹炼以及粗铜的精炼三个过程[7]。在熔

炼过程中，铜精矿在高温下经富氧空气氧化后，精矿中的水分迅速挥发，硫化物被分解、氧化成氧化物和 SO_2，其中大部分 SO_2 和水蒸气以及少部分金属氧化物上浮凝结形成烟气，经过余热锅炉冷却后进入收尘器捕集到烟尘。在铜锍的吹炼过程中，烟尘主要来自部分未吹炼完全的铜锍以及少量炉渣的漂浮物，烟尘形成过程中，部分易挥发元素因气流的作用上升进入到烟尘，经冷却后形成非挥发性化合物。其中 Cu 以 Cu_2S 和 Cu_2O 形态进入烟尘，As、Sb 分别以 As_2O_3 和 Sb_2O_3 形式进入到烟尘，Zn 以 ZnS 蒸气形式挥发，后被氧化成 ZnO 进入烟尘，Pb 以 PbS 形式直接从炉渣熔体内挥发，后被氧化成 PbO 进入到烟尘[8]。在粗铜的精炼过程中，向熔融态的铜中鼓入空气时，铜熔体中的杂质元素与空气中的氧反应生成金属氧化物后浮在熔融铜表面形成一个渣层，其中一些粒度较小的熔融颗粒伴随烟气上升进而形成烟尘[9]，该部分烟尘量不大但不稳定。整个铜冶炼过程中，精矿的熔炼和铜锍的吹炼工艺产生的烟尘量大、有价金属种类多、砷含量高，处理起来较为困难。

1.2　铜冶炼烟尘的分类及特点

铜冶炼烟尘的化学成分以及物相组成相对复杂，元素存在的形式主要受冶炼和转化过程的条件和操作参数的影响。根据成分的不同，烟尘可简单分为高砷、高铅、高锌烟尘等。根据冶炼工艺不同，烟尘大体可分为富氧底吹熔炼烟尘、富氧顶吹熔炼烟尘、闪速炉烟尘、转炉烟尘、精炼烟尘等。烟尘中通常含有大量的重金属元素和含砷化合物，砷是主要的杂质元素，重金属元素主要以氧化物、硫化物和硫酸盐形式存在[10]。表 1 列出了不同炉型典型铜冶炼烟尘的主要元素含量。

表 1　典型铜冶炼烟尘主要元素含量　　%

炉型	Cu	Fe	Zn	Pb	As	Bi	S	处理工艺	参考文献
鼓风炉	1.45	2.40	10.20	35.5	1.03	2.06	12.87	密闭鼓风炉熔炼	[10]
诺兰达炉	14.90	8.23	3.63	22.41	10.54	—	10.56	诺兰达熔池熔炼	[21]
澳斯麦特炉	2.50	2.23	18.26	30.77	6.54	5.28	7.75	顶吹浸没熔炼	[11]
艾萨炉	1.0	—	0.7	30 ~ 45	0.8	5 ~ 10	—	顶吹浸没熔炼	[17]
闪速炉	20.66	14.35	—	3.61	5.14	0.84,	10.03	闪速熔炼	[16]
白银炉	1.1	—	0.9	28 ~ 35	0.12	4 ~ 8	—	白银法	[17]
P-S 转炉	14.52	4.42	4.34	17.31	6.51	6.66	—	转炉吹炼	[25]

2　铜冶炼烟尘的处理方法

目前，国内外对铜冶炼烟尘处理的研究大体分为两种途径，一是对烟尘进行无害化处置，将烟尘中的砷以砷铁渣等形式进行固化处理；二是将烟尘进行资源化处理，综合回收其中的 Cu、Zn、Pb 等有价金属元素。下文仅对现阶段资源化处理工艺进行介绍，主要有火法工艺、湿法工艺和联合法处理工艺。

2.1　火法工艺

火法工艺处理铜烟尘就是将烟尘置于还原或氧化气氛下进行焙烧处理，利用烟尘中 As、Cu、Zn、Pb、Bi、Sb、Te 等元素在高温下不同气氛的挥发性不同，实现不同元素的综合回收。但由于一些元素的化学性质很相似（如铅和铋），需要进行单独处理从而达到有效回收。基于当前常用的火法处理铜冶炼烟尘的方法，火法工艺可以分为氧化焙烧和还原焙烧。

2.1.1　氧化焙烧

烟尘中 Cu、Fe、Pb 等元素在形成烟尘的过程中，原矿内部分未反应完全的金属硫化物挥发性较低，在一定温度下向反应炉内通入氧气或富氧空气对烟尘进行氧化焙烧，可使烟尘中大部分硫化物被氧化，提高铜、铁等金属的回收率。OKANIGBE 等[12]研究了在氧化焙烧过程中，焙烧时间和焙烧温度对烟尘中 Cu、Fe 回收的影响，结果表明：焙烧时间相对于焙烧温度对铜和铁的回收率影响更大，烟尘经 800 ℃ 高温焙烧 3 h 后，烟尘中 $CuSO_4$ 含量由 7.95% 下降到 0.52%，这是因为大部分的 $CuSO_4$ 分解为 CuO。而温度和时间对烟尘中 Fe 元素的影响不大，因为 FeS 很容易被氧化为 Fe_2O_3。

2.1.2　还原焙烧

在直接氧化焙烧过程中，部分元素的化合物挥发性不好（如 As_2O_3、Sb_2O_3），这时需要向反应体系

内引入一定量的还原剂来保证这些化合物被有效收集,常用的还原剂有碳粉和硫化物等。还原焙烧处理铜冶炼烟尘对砷的化合物脱除效果较好,由于As_2O_3的沸点低且挥发性好,当温度在 300 ℃以上时,便可以使烟尘中的As_2O_3有效挥发,而其他有价金属元素富集在焙烧渣中进行二次冶炼,实现杂质元素与有价金属的选择性分离。

LI 等[13]采用低温碳热还原的方法处理含砷 15%的铜烟尘,依据热力学原理确定As_2O_3在焙烧过程中挥发性始终降低,添加碳粉可有效促进砷的挥发。控制焙烧温度为 350 ℃,焙烧时间为 150 min,添加碳粉质量分数 30%时达到最佳实验条件。此时,砷的挥发率为 97.2%,其他有价金属被固定在炉渣中,选择性地从 Cu、Sn、Pb 和 Zn 中分离出砷,并以As_2O_3的形式回收砷,纯度达到 96.21%。

梁勇等[14]采用还原焙烧的方法处理铜、砷含量较高的闪速炉烟尘,通过正交试验确定不同试验因素对烟尘脱砷率影响性顺序为:焦碳配入量 > 焙烧时间 > 焙烧温度。最终在焙烧温度 1 100 ℃、焦炭配入量 12%的条件下焙烧 1 h 后,烟尘中的砷以As_2O_3形态挥发,脱砷率大于 80%,铜富集在焙烧渣中,回收率可达 95%。

综上,火法工艺普遍具有工艺流程短、处理量大以及投资成本较低的特点。早期的工业化应用较多,但随着烟尘处理技术的不断发展,火法工艺相对于其他方法显现出金属回收率低、综合能耗高、产生的无价值残留物多、环境污染严重等问题。

2.2 湿法工艺

湿法处理铜冶炼烟尘主要分为两个过程,先将烟尘中的有价金属或杂质转入溶液,之后使有价金属以及杂质元素以固态或气态形式从溶液中脱除[15],从而实现烟尘脱砷以及 Cu、Zn、Pb、Bi 等有价金属的综合回收。常用的湿法工艺主要分为酸浸法、碱浸法和水浸法。

2.2.1 酸浸法

酸浸过程就是以硫酸、盐酸等介质为浸出剂,将烟尘中 Cu、Zn、Pb、As 等元素溶解进入溶液或留存在渣中的过程。目前用稀硫酸做浸出剂的研究和应用较多,铜烟尘中有价元素在硫酸介质下发生反应,大部分元素由氧化物转化成硫酸盐,再经过中和、置换以及氧化还原等反应过程被进一步脱除。在常规酸浸的基础上,采取加压、氧化等方式可以有效改善烟尘中各金属的浸出率。

WU 等[16]研究了两阶段酸浸回收烟尘中铜和锌的处理工艺,为了排除烟尘中氯化物对铜和锌浸出的影响,预先采用酒精和水对烟尘进行表面改性处理,可以去除 80% ~86%水溶性氯化物。第一阶段,控制 PH 值为 2.0 ~2.5,对烟尘中的锌进行选择性浸出,铜留存在酸浸渣中。第二阶段,下调 PH 值至 1.5 ~2.0,对一段酸浸渣中的铜进行回收。研究发现,随着温度的升高和 pH 值的降低,烟尘中铜和锌的浸出率均会增加。

LIU 等[17]以含铅 22.41%、铜 14.90%、砷 10.54%的底吹熔炼炉烟尘为原料,采用H_2SO_4和 HCl 混酸作浸出剂,对烟尘进行氧化浸出。研究发现选取适当的氧化还原电位可以有效改善氧化浸出效率,通过控制H_2O_2用量决定电位大小。试验证明氧化还原电位达到 429 mV 时浸出效果最好,此时H_2O_2投加量为 0.8 mL/g。在最优条件下的铜、砷平均浸出率分别为 95.27%、96.82%,铅富集在渣中送火法处理。

XU 等[18]研究了加压酸浸技术在处理铜冶炼烟尘工艺上的应用。通过实验确定最佳条件为:液固比(mL/g)为 5∶1,浸出温度为 453 K,浸出时间为 2 h,初始硫酸浓度为 0.74 mol/L,氧气分压为 0.7 MPa,搅拌速度为 500 r/min。其主要反应原理见式(1)~(4)。同时发现,在浸出系统中添加少量的亚铁离子可以加强铁与砷的共沉淀效果,进一步优化浸出过程。最终烟尘中 95%的铜和 99%的锌被回收,浸出效果良好。

$$CuS + H_2SO_4 + 1/2O_2 = CuSO_4 + S + H_2O \quad (1)$$

$$ZnS + H_2SO_4 + 1/2O_2 = ZnSO_4 + S + H_2O \quad (2)$$

$$PbS + H_2SO_4 + 1/2O_2 = PbSO_4 + S + H_2O \quad (3)$$

$$As_2S_3 + 3H_2O + 5/2O_2 = 2H_3AsO_4 + 3S \quad (4)$$

HA 等[19]研究了硫酸-氯盐浸出体系回收铋的工艺流程,发现增加溶液中的Cl^-浓度可以使 Pb、Ag 等杂质金属离子与Cl^-形成配位电子,从而促进这些金属离子的溶解,显著提高 Bi 的浸出率。实验中将烟尘进行硫酸浸出预脱铜,使 80%的铜进入浸出液,铋则富集在浸出渣中。采取H_2SO_4-NaCl 体系回收铋,控制H_2SO_4∶NaCl 浓度比为5∶3,在 70 ℃的温度下浸出 2 h 后,Bi 浸出率达到92%,经过净化后得到纯度为 97.8%的Bi_2O_3产物。

综上,酸浸法是湿法工艺处理铜烟尘中应用较

为广泛的方法[20]，该方法处理铜烟尘铜、铅、锌、砷、铋等元素回收率较高，工艺投资成本较低，但相比其他工艺浸出环境不够友好，易产生有毒的硫化氢等气体。此外，酸浸过后产生大量废渣，尤其是含砷废渣，若处置不好会对环境造成二次污染。

2.2.2　碱浸法

碱浸工艺是利用铜烟尘中某些元素的化合物呈酸性状态存在（如 $CuSO_4$、$ZnSO_4$、As_2O_3 等）从而易溶于碱性体系的原理，将烟尘中不同的元素进行分离回收，常用的碱性浸出剂有 NaOH、Na_2S、氨水等。相对于酸浸工艺，碱浸工艺对烟尘中不同元素的选择性较好，但对碱度的控制要求较高，不同碱度下 As、Cu、Zn 等元素的浸出率差别较大。

吴星琳等[21]研究了二级逆流碱浸除砷工艺，通过对 As、Cu 及 Pb 的热力学分析，确定在 NaOH 碱性浸出体系下 As 可被选择性脱除。在最优实验条件下，即 NaOH 初始浓度 100 g/L、浸出温度 80 ℃、液固体积质量比 5∶1、反应时间 2 h，砷浸出率达到 85.23%。随后进行二级逆流浸出，砷的浸出率可达 94% 以上，浸出液中铜、铅质量浓度可降至 0.03%、0.05 g/L。

SHAHNAZI 等[22]采用 Na_2S 浸出脱砷-$Fe_2(SO_4)_3$ 固化的方式处理含砷 2.96% 的铜冶炼转炉烟尘。实验分为 Na_2S 浸出和铁盐沉淀两部分，温度为 80 ℃ 时用 100 g/L 的 Na_2S 溶液以及 0.163 g/mL 的固液比可以浸出烟尘中 89% 的砷，在 pH 值为 4.8、Fe/As 摩尔比为 5∶1以及 H_2O_2/As 摩尔比为 4∶1条件下，$Fe_2(SO_4)_3$的沉砷率达到 99.93% 以上。

GUO 等[23]研究了微波增强浸出工艺对铜烟尘碱浸过程中砷的浸出机理，发现经微波处理后，烟尘中 As（Ⅲ）的快速氧化降低了砷在碱介质中溶解的势能，同时烟尘颗粒形成的裂纹以及溶液中暂时性的局部过热，增加了活性物质的表面扩散速率。与传统碱浸方法相比，该工艺可将浸出时间从 1.5 h 缩短到 10 min，砷的浸出效率可以达到 98%。

碱浸法处理铜冶炼烟尘对砷的选择性脱除效果较好，但其他有价金属大多赋存在碱浸渣中，后续进行综合利用存在一定困难。此外，碱浸法的药剂成本较高，产生的砷酸钠等一些副产品的经济价值有限，这些问题都制约了该工艺的大规模应用。

2.2.3　水浸法

水浸法处理工艺就是将铜烟尘放置在一定温度（30～90 ℃）的水中，烟尘中易溶于水的物质由固相转移到液相，难溶物质留在水浸渣中从而实现元素间的选择性分离，该工艺大多需要对烟尘进行预处理以达到最佳的浸出效果[24]。相对于酸浸和碱浸，水浸法处理铜烟尘的研究与应用较少。

MORALES 等[25]研究了闪速熔炼炉烟尘的水浸处理工艺，烟尘在室温下水浸 1 h 后，溶解率约为 54% 且溶解过程大部分发生在前 5 min。水浸过程中烟尘中的 Fe、Pb、As 几乎都留在水浸渣中，这是由于这几种物质的化合物溶解度较低，而 Cu、Zn 均匀分布在水浸液和水浸渣中。李林波[26]针对常规硫酸浸出的铜烟尘提铟工艺进行改进，发现经浓硫酸熟化后进行水浸可有效提高烟尘中铟的浸出效率，在最佳实验条件下，铟的浸出率由原酸浸工艺的 65.73% 提升到 88.73%，同时烟尘中 Cu、Zn、As、Cd 等杂质也被有效浸出。水浸法具有处理成本低，工艺简便等优点，但各元素浸出率相较于其他湿法工艺较低，原料适用范围有限，大多需要与其他烟尘处理方法联合使用。

2.3　联合法工艺

由于烟尘中物质组成比较复杂，单独采用某种工艺具有一定局限性。因此，现阶段的研究大多把几种工艺联合使用以达到对铜冶炼烟尘的最佳处理效果。联合法工艺主要包括湿法-火法联合工艺和选冶联合工艺，对于铜冶炼烟尘中易浸出的元素（如 Cu、Zn、Cd 等）采取湿法浸出处理同时分离 As，对于易存在于渣中的元素（如 Pb、Bi、Sb 等）采取重选、浮选等流程后进行火法熔炼对其进行回收。

2.3.1　湿法-火法联合工艺

对于烟尘中的难溶性物质，如铅、铋的氧化物，直接进行湿法处理不易被回收，烟尘经初步浸出后对含铜、锌、砷等物质的浸出液以及含铅、铋、锑等物质的浸出渣分别进行分级提取和火法熔炼做进一步处理，可以明显提高各金属的回收率。

PRIYA 等[27]研究了“硫酸化焙烧-水浸-电解”工艺回收烟尘中铜，经过差热分析后发现，烟尘在 600 ℃的温度下硫酸化焙烧 3 h 后，可以选择性地将 Cu 转化为可溶性 $CuSO_4$，而 Fe 继续以不溶性的 Fe_2O_3形式存在。焙烧产物在室温下进行水浸，可以得到浓度为 42 g/L 的含铜水浸后液，采用电解精炼法最终得到纯度为 99.9% 铜片。

宋丹娜等[28]研究了真空蒸馏技术在铜烟尘处

理中的应用,利用各类金属及化合物在真空条件下更易于气化,以及各类物质具有不同的饱和蒸气压的特点,实现不同元素间的分离。烟尘经硫酸浸出后对浸出渣进行还原熔炼,得到富集有铅、铋、砷、锑等元素的还原合金,之后进行真空蒸馏处理。在最佳条件下,还原合金中 99.99% 以上的铅、铋被脱除,约 65% 的砷和约 40% 的锑进入挥发物中,绝大部分的银富集在残留物中。

2.3.2 选冶联合工艺

铜冶炼烟尘以颗粒态存在,不同密度、粒度以及磁性的颗粒都聚集在烟尘中,回收其中的有价元素时可以利用这些特征进行不同元素间的分离回收。针对铜烟尘具有较强磁性的特征,汪金良等[29]提出酸浸 - 磁选预处理工艺处理含 Cu 13.69%、Cd 14.29%、Fe 4.81% 的电收尘烟灰。将磁选工艺应用于硫酸浸出过程中,烟尘中大部分的铁和约半数的铜进入磁选渣,避免了后续对酸浸渣中的铅、铋等金属进行富集时的影响。为了实现烟尘中主金属与杂质元素的分离,陈雯等[30]将铜转炉烟尘经水浸处理后,浸出渣采用重选工艺,对其进行磨矿、分级、摇床选矿试验后得到的精矿以及次精矿中分别含铜 66.21%、48.21%,可直接返回火法冶炼系统。通过水浸以及重选后的烟尘中铜的总回收率可达 98.95%,实现了杂质的开路处理。

联合法工艺对于处理元素组成相对复杂、物质形态多样的烟尘优势较为明显,脱砷效果好,并可以综合回收烟尘中铜、锌、镉、铅、铋、锑、铟等有价金属。但由于兼具火法和湿法两套处理系统,该工艺也存在处理流程长,投资成本较大等问题。

3 结语与展望

铜冶炼烟尘作为一种典型污染物,具有排放量大、污染高的特点。随着近年来铜原矿品位下降,间接导致烟尘成分趋于复杂,对其进行综合利用的难度加大。冶炼工艺与原料种类的多样化使得各烟尘的性质存在一定差异,处理方法也不尽相同。目前,国内外主流处理工艺包括火法、湿法、联合法三类。火法主要是对烟尘进行焙烧或还原熔炼,使砷以三氧化二砷形式挥发收集,再对铅、铋等金属进行富集回收,但金属回收率低且二次污染问题难以避免。湿法可分为酸浸、碱浸和水浸几类,由于酸浸工艺技术成熟,工业化应用较多,近年来在主流工艺的基础上,研究人员针对湿法工艺进行了大量改进,采用加压、氧化、微波辅助等方式可以有效提高烟尘中各金属回收率。目前,实现烟尘处理过程的无害化以及产物的减量化研究受到广泛重视。此外,对烟尘进行资源化处置,拓宽处理后产物的用途,仍是未来铜冶炼烟尘综合利用的重点。

[参考文献]

[1] MONTENEGRO V, SANO H, FUJISAWA T. Recirculation of chilean copper smelting dust with high arsenic content to the smelting process[J]. Minerals Engineering, 2013, 49:184 - 189.

[2] ALICE J, ETTLER V, MARTIN M, et al. Characterization and pH-dependent environmental stability of arsenic trioxide-containing copper smelter flue dust[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 209: 71 - 80.

[3] GONZÁLEZ A, FONT O, MORENO N, et al. Copper flash smelting flue dust as a source of germanium[J]. Waste & Biomass Valorization, 2016, 8(6):1 - 9.

[4] MAR C L, MELIDA G, TERESA A H M. Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA[J]. Chemosphere, 2011, 83(3).

[5] STRAIF K, LAMIA B T, ROBERT B, et al. A review of human carcinogens—Part C: metals, arsenic, dusts, and fibres[R]. 2012.

[6] MONTENEGRO V, SANO H, FUJISAWA T. Recirculation of high arsenic content copper smelting dust to smelting and converting processes[J]. Minerals Engineering, 2013, 49: 184 - 189.

[7] 李明周, 童长仁, 黄金堤, 等. 底吹炼铜工艺全流程模拟计算[J]. 过程工程学报, 2016, 16(6): 1028 - 1037.

[8] 彭容秋. 铜冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004.

[9] 周俊, 陈卓, 周孑民. 闪速炼铜中烟尘的形成过程[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(2): 1 - 8.

[10] 柯家骏, 郝鸣芷, 李敏玉. 铜烟尘密闭浸取渣浮选回收铜和湿法提铋研究[J]. 化工冶金, 1981(1): 25 - 30.

[11] 王绍宇. 澳斯麦特炉炼铜烟尘预处理脱除砷锌的工艺研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2018.

[12] OKANIGBE O D, MICHAEL K A, OLAWALE M P, et al. Oxidative roasting experimentation and optimum predictive model development for copper and iron recovery from a copper smelter dust[J]. Results in Engineer, 2020, 7.

[13] LI X, LIU D, WANG J, et al. Selective removal of arsenic from arsenic-containing copper dust by low-temperature carbothermal reduction[J]. Separation Science & Technology, 2018: 1 - 10.

[14] 梁勇, 李亮星, 廖春发, 等. 铜闪速炉烟灰焙烧脱砷研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(1): 9 - 11.

[15] 刘洪萍. 湿法冶金-浸出技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016.

[16] WU J Y, CHANG Fang-Chih, PAUL WANG H, et al. Selective leaching process for the recovery of copper and zinc oxide from

copper-containing dust[J]. Environmental Technology, 2015, 36(23).

[17] LIU W F, FU X X, YANG T Z, et al. Oxidation leaching of copper smelting dust by controlling potential[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(9): 1854 - 1861.

[18] XU Z F, LI Q, NIE H P. Pressure leaching technique of smelter dust with high-copper and high-arsenic[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(1): 59 - 63.

[19] HA T K, Bok Hyun Kwon, Kye Sun Par, et al. Selective leaching and recovery of bismuth as Bi2O3 from copper smelter converter dust[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 142: 116 - 122.

[20] YANG T Z, Fu X X, Liu W F, et al. Hydrometallurgical treatment of copper smelting dust by oxidation leaching and fractional precipitation technology[J]. JOM, 2017, 69(10): 1982 - 1986.

[21] 吴星琳, 罗仁昆, 李涛, 等. 铜冶炼烟尘碱浸除砷试验研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(6): 488 - 493.

[22] SHAHNAZI A, FIROOZI S, FATMEHSARI H D. Selective leaching of arsenic from copper converter flue dust by Na_2S and its stabilization with $Fe_2(SO_4)_3$[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(6): 1674 - 1686.

[23] GUO L, LAN J R, DU Y G. et al. Microwave-enhanced selective leaching of arsenic from copper smelting flue dusts[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 386.

[24] OKANIGBE D O, POPOOLA A P I, ADELEKE A A, et al. Investigating the impact of pretreating a waste copper smelter dust for likely higher recovery of copper[J]. Procedia Manufacturing, 2019, 35: 430 - 435.

[25] MORALES A, CRUELLS M, ROCA A, et al. Treatment of copper flash smelter flue dusts for copper and zinc extraction and arsenic stabilization[J]. Hydrometallurgy, 2010, 105(1 - 2): 148 - 154 .

[26] 李林波, 任军权, 李路路, 等. 铜烟灰浓硫酸熟化-浸出提铟工艺研究[J]. 有色金属工程, 2019, 9(7):54 - 58.

[27] PRIYA J, RANDHAWA N S, HAIT J, et al. High-purity copper recycled from smelter dust by sulfation roasting, water leaching and electrorefining[J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(1).

[28] 宋丹娜, 王雪婷, 郭亚静, 等. 真空蒸馏技术在湿法火法联合处理铜转炉白烟灰中的应用[J]. 矿冶工程, 2015, 35(6): 101 - 103, 108.

[29] 汪金良, 胡华舟, 谢凌峰. 铜烟灰酸浸-磁选预处理过程中元素的分配[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(5): 5 - 9, 16.

[30] 陈雯, 沈强华, 王达建, 等. 铜转炉烟尘选冶联合处理新工艺研究[J]. 有色矿冶, 2003, 19(3): 45 - 47.

Research status of the recovery of valuable metals in copper smelting dust

SUN Hang-yu, YANG Hong-ying, WANG Zhi-peng, ZHANG Qin

Abstract: The large volumes of offgas dust generated from copper pyrometallurgical processes contains arsenic and multiple valuable metals, a potential environmental hazard but important secondary resources at the same time. The approaches of recovering resources from the smelter dust are mainly: hydrometallurgical, pyrometallurgical, and combination. In the pyrometallurgical approach, impurity elements and metal values are selectively separated through oxidizing roasting (smelting) or reducing roasting (smelting). Such processes are short, capable of treating large quantities of dust, and low in capital costs, but at the same time have several disadvantages: low metal recovery, high overall energy consumption rate, large quantities of waste, and heavy environmental impact. The hydrometallurgical processes include acid leaching, alkaline leaching, and water leaching. Comparatively acid leaching is more developed, and numerous in industrial applications. However, acid leaching also generates large amounts of residue which requires treatment. The combined processes are mainly a combination of hydro and pyro metallurgical process or of mineral processing and metallurgical treatment. Such a combined approach has salient advantages when treating smelter dusts of complex composition in terms of elements and substances. These processes have good arsenic removal performance, and allow the recovery of multiple metal values including copper, zinc, cadmium, lead, bismuth, antimony, indium, but is also long in process flow and high in capital costs.

Key words: copper smelting; dust; resource recovery; arsenic removal; valuable metals; recovery processes; hydro-pyro combined processes; mineral processing-metallurgy combined processes