



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202110155 中图分类号 X5 文献标识码 A

闫敏捷, 高红, 孟棒棒, 等. 典型进口含铜原料熔炼烟气中重金属的释放特性[J]. 环境工程学报, 2022, 16(2): 594-600. [YAN Minjie, GAO Hong, MENG Bangbang, et al. Release characteristics of heavy metals in smelting flue gas of typical imported copper-bearing raw materials[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(2): 594-600.]

典型进口含铜原料熔炼烟气中重金属的释放特性

闫敏捷^{1,2}, 高红^{1,✉}, 孟棒棒², 岳波², 赵彤², 孟聪¹, 袁续胜¹

1. 昆明理工大学建筑工程学院, 昆明 650504; 2. 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所, 北京 100012

摘要 为了解我国进口含铜原料熔炼烟气中重金属的释放特性, 以近年进口申报的铜精矿、铜铈、铜转炉渣和含铜污泥 4 种典型含铜原料为研究对象, 通过高温管式炉模拟研究不同含铜物料、熔炼温度、熔剂添加比例等条件下, 熔炼烟气中重金属的释放特性。结果表明, 4 种进口含铜原料熔炼烟气中 As、Pb 质量分数较高, 进口铜精矿和含铜污泥熔炼烟气重金属质量分数高于进口铜铈和铜转炉渣; 熔炼温度从 1 000 °C 升至 1 300 °C 时, 铜精矿和铜铈熔炼烟气中 Zn、Cu、As、Pb 等重金属的质量分数随着温度的升高而增加, Mn 的质量分数随温度升高变化不大; 熔剂添加比例由 0 增至 18% 时, 铜精矿熔炼烟气中 Zn、As 的质量分数分别降低了 28%、44%, Mn、Cu 和 Pb 质量分数变化不大, 进口铜铈熔炼烟气中 Zn 质量分数减少了 85.2%, As 的质量分数则随熔剂添加比例的增加而增加。本研究结果可为进口含铜原料熔炼烟气中重金属减排提供参考。

关键词 进口含铜原料; 熔炼温度; 熔剂添加比例; 重金属释放

含铜原料在熔炼过程中会释放大量重金属, 熔炼原料中所含的锌、铜、铅、锰等重金属在氧化气氛和高温环境中, 加上烟气中 SO₂ 的作用, 容易形成 ZnO、CuO、PbO、MnO 等氧化物, 并以大气为介质迁移到地下水和土壤等, 对周边环境造成威胁^[1-2]。国务院办公厅印发了《禁止洋垃圾入境推进固体废物进口管理制度改革实施方案》^[3], 其中包括限制铜精矿、铜铈和废铜的进口, 禁止铜冶炼渣、冶炼烟尘、含铜污泥等的进口。为引导进口高品质含铜原料, 研究进口含铜原料熔炼过程污染物释放特征变得尤为重要。

目前, 国内对于进口含铜原料的处理方式多为在高温还原气氛下火法熔炼。火法熔炼是炼铜最重要的过程, 即在 1 000~1 250 °C 高温下, 使铜原料和熔剂在熔炼炉内进行熔炼, 炉料中的铜、硫及未氧化的铁形成硫铁铜共熔体, 炉料中的 SiO₂、Al₂O₃、CaO、FeO 一起形成液态炉渣^[4]。其中, 温度和熔剂是影响含铜原料熔炼过程重金属释放的 2 个重要因素^[5-6]。温度主要通过改变重金属的饱和蒸汽压力影响其挥发迁移, 重金属的蒸汽压随温度的升高而增大, 从而提高其挥发效率^[7-9]。柴桢^[10]提出, 废杂铜熔炼过程保持炉内温度在 1 250 °C 左右, 可在保证铜的回收率的同时提高杂质元素的去除效率。周凯等^[11]研究了进口再生铜材冶炼烟气中的重金属, 控制冶炼温度在 1 200 °C 以下可有效控制烟气中杂质元素的挥发。另外, 熔炼等高温状态下的重金属的挥发行为也受气体

收稿日期: 2021-10-30; 录用日期: 2021-12-26

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1904802)

第一作者: 闫敏捷 (1996—), 女, 硕士研究生, 1921106398@qq.com; ✉通信作者: 高红 (1967—), 男, 博士, 副教授, gaohong208@163.com

组分的影响，石英熔剂的添加能与重金属元素形成不同化合价态的硅酸盐等不易挥发物，从而能够在去除含铜原料中杂质的同时降低熔炼烟气中各类重金属的产生^[12-13]。熔炼过程中，Fe/SiO₂的含量对炉渣性质起决定作用，通过提高炼铜弃渣的SiO₂含量和熔炼温度会降低铜氧化物在炉渣中的溶解度^[14]。

目前，全面禁止进口废物政策实施后，尚缺乏基于进口含铜原料特性及熔炼工艺等对于熔炼过程重金属释放特征的相关研究。本研究将从不同温度和不同熔剂条件出发，在实验室采用高温管式炉模拟进口铜精矿、铜硫、铜转炉渣和含铜污泥的熔炼过程，比较其熔炼烟气中重金属的释放特性，以探寻进口含铜原料熔炼的最佳温度和熔剂添加比例，以期为我国进口含铜原料熔炼烟气中重金属污染源控制以及海关对于含铜原料的高效监管提供基础数据支撑。

1 材料与方法

1.1 实验原料

本研究选择进口量大的铜精矿和其中间产物铜硫为主要研究对象，同时比较铜硫吹炼第一阶段形成的铜转炉渣、印刷电路板生产和电镀过程中产生的含铜污泥等不同原料熔炼烟气中重金属产生的差异。通过采集宁波某铜冶炼厂和南宁海关留存的样品，利用五点采样法，每个点采集 50 kg，混合后带回实验室。每份样品称取 100 g，研磨机研磨至样品通过 200 目筛网，将样品于 105 ℃ 烘干后移至干燥器中留作实验用。含铜物料冶炼工艺流程如图 1 所示。利用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 分析样品干基的成分，分析结果如表 1 所示。

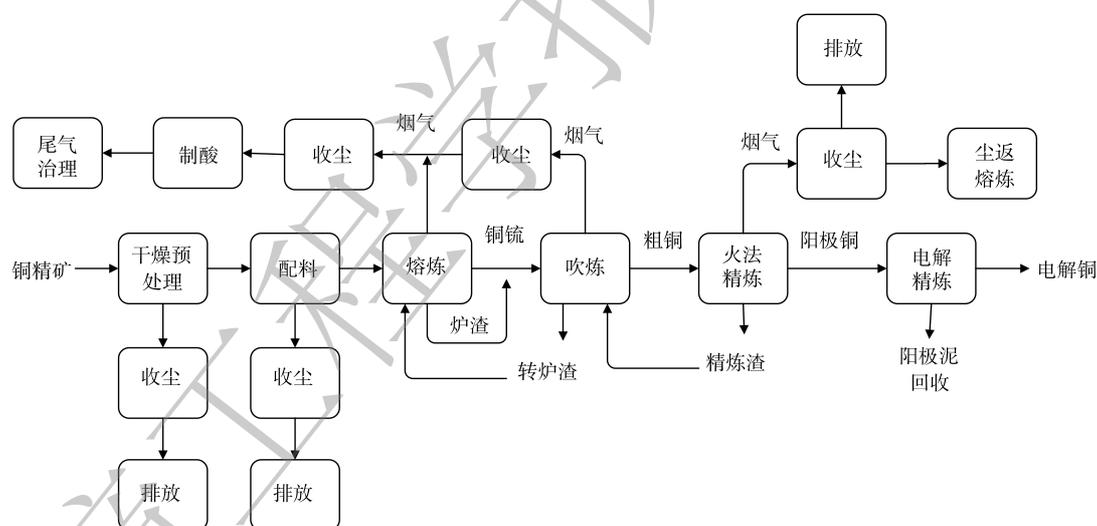


图 1 含铜原料冶炼工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of copper-containing material smelting process

1.2 实验装置

实验室模拟反应装置如图 2 所示。该装置主要由通气装置 (T40 L, 气体为 21% 空气和 79% 氮气组成的合成空气)、高温管式炉装置 (KJ-T1 700, 郑州科佳电炉有限公司, 最大功率为 5 kW, 最高调节温度为 1 500 ℃, 升温速率为 10 ℃·min⁻¹, 刚玉管内径 60 mm, 刚玉瓷舟大小为 100 mm×40 mm×22 mm)、重金属收集

表 1 进口含铜样品的元素组成

Table 1 Elemental analysis of imported copper samples % (质量分数)

供试样品	Cu	Fe	S	Si	As	Zn	Pb	Ca	Al	Mn	其他
铜精矿	30.10	23.49	14.84	2.56	1.33	1.08	1.15	0.81	0.68	0.09	23.94
铜硫	33.38	15.15	12.46	8.37	4.79	1.59	0.61	0.31	0.41	0.13	22.90
铜转炉渣	16.70	39.39	5.21	4.72	-	1.87	0.47	-	0.64	0.05	30.95
含铜污泥	29.71	21.48	1.81	1.48	-	1.03	0.25	4.97	2.55	-	36.72

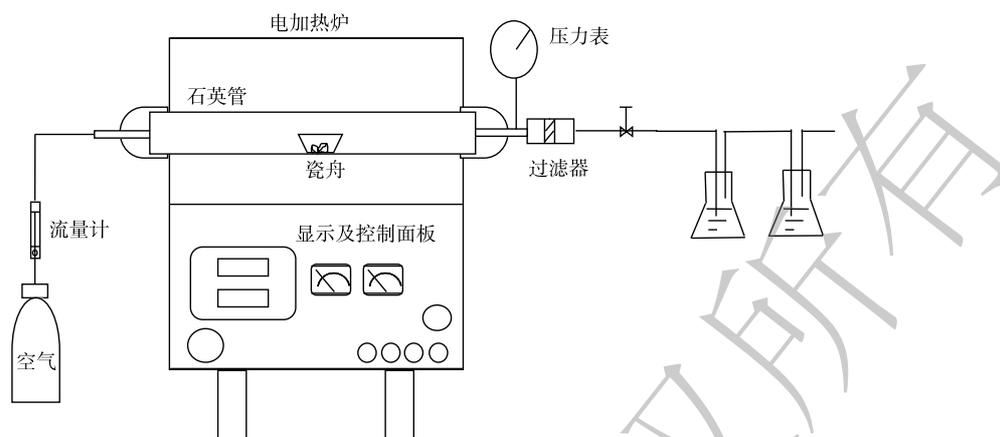


图2 实验室模拟反应装置和收集系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of laboratory simulation reaction device and collection system

系统(两级洗气瓶串联组成,洗气瓶内装有200 mL的10%的 H_2O_2 和5%的浓硝酸混合组成的吸收液)3部分组成,用于模拟进口含铜原料熔炼及烟气收集过程。

1.3 实验方法

分别称取50 g供试样品,按比例添加熔剂石英,搅拌均匀后待管式炉升至模拟温度,将瓷舟迅速推入管式炉中部并密封处置,持续通入混合空气反应30 min,模拟过程中产生的烟气通过过滤器后进入重金属收集系统,吸收液定容至500 mL。用ICP-MS检测仪(Agilent Technology Co, 1500 A, Ltd, USA)测定熔炼烟气吸收液中Mn、Zn、Cu、As、Pb 5种重金属元素的质量分数,取3次实验的平均值,所有平行双样的分析误差均小于20%,加标回收率为85%~115%,符合《水质32种元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ776-2015)^[15]质量控制标准。

1.4 实验设计

1) 不同种类的进口含铜原料熔炼烟气中重金属释放特性。选用铜精矿、铜铕、铜转炉渣及含铜污泥4种含铜原料作为研究对象,控制熔炼温度为1200℃,熔剂石英的添加比例为36%。

2) 温度对进口含铜原料熔炼烟气中重金属释放的影响。选用进口量大的铜铕和铜精矿为研究对象,自变量熔炼温度设置为1000、1100、1200、1300℃,控制熔剂石英的添加比例为36%。

3) 熔剂添加比例对进口含铜原料熔炼烟气中重金属释放的影响。选用进口量大的铜铕和铜精矿为研究对象,因为熔剂石英的添加比例主要由硅铁比决定,硅铁比为1.2~1.7^[16],根据样品中Fe元素的质量分数,所以自变量石英的添加比例设置为0、18%、36%。控制熔炼温度为1200℃。

2 结果与讨论

2.1 不同含铜原料熔炼烟气中重金属释放特性

进口铜精矿、铜铕、铜转炉渣和含铜污泥原料熔炼烟气中重金属释放特性如图3所示。4种进口含铜原料熔炼烟气中重金属质量分数的分布差异较大,总体上铜精矿和含铜污泥熔炼烟气中的重金属高于铜铕和铜转炉渣。其

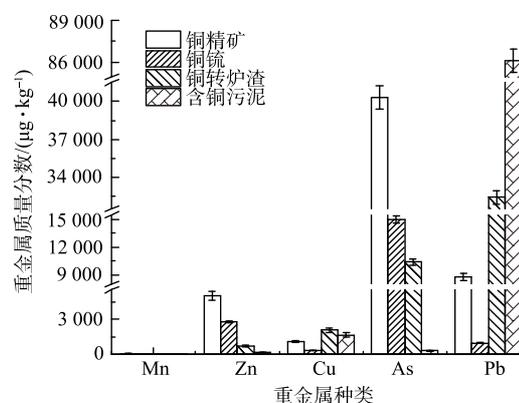
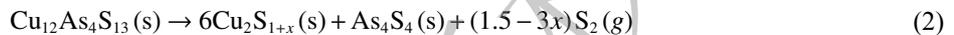
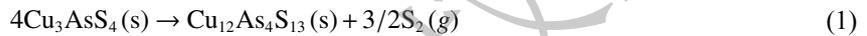


图3 不同含铜原料熔炼烟气中重金属释放的质量分数

Fig. 3 Mass fraction of heavy metals released from smelting flue gas of different copper-containing raw materials

中，进口铜精矿熔炼烟气中的重金属主要来自于As，其质量分数分别是铜铕、铜转炉渣和含铜污泥的2.70、3.88和131.93倍。这是由于：进口铜精矿多为硫砷铜精矿，Cu、As主要以 Cu_3AsS_4 化合物状态存在^[17-18]，当温度超过700℃便会发生完全的脱砷反应(反应机制见式(1)~式(2))，铜精矿熔炼过程Cu富集于铜铕形成 Cu_2S 、 FeS 组成的共熔体^[19-20]，其他大部分元素与加入的熔剂形成炉渣液相，因此，进口铜精矿中的熔炼烟气质量分数高于铜铕和铜转炉渣。进口含铜污泥熔炼烟气中Pb的质量分数最高，分别是进口铜精矿、铜铕和铜转炉渣的9.9、88.3和2.66倍。这是因为：印刷线路板的刻蚀液以及电镀产生的废液中含有大量的导电能力强的Pb元素，部分废液被滞留在含铜污泥中，而Pb的活性较强，在高温和氧化气氛条件下大量挥发，导致其熔炼烟气中Pb的质量分数升高。综上所述，4种进口含铜原料熔炼烟气中重金属As、Pb质量分数高于其他重金属，在对进口铜精矿和含铜污泥回收利用时，应分别着重考虑熔炼烟气中As、Pb的处理。



2.2 温度对进口含铜原料熔炼烟气中重金属释放的影响

温度对进口铜精矿熔炼烟气中重金属释放质量分数的影响如图4所示。当熔炼温度从1000℃升至1300℃时，Zn、Cu、As和Pb重金属质量分数随着温度增加而增加，Mn质量分数变化不大，且整体呈现出 $\text{As} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn}$ 的规律。当温度为1000~1100℃时，Zn、As的质量分数分别增加了482%、518%，Pb的质量分数增加则相对缓慢。铜精矿中伴随着氯元素的存在，氯在高温下容易和重金属反应生成氯化物，Zn、As和Pb的氯化物蒸发压力高于其氧化物，因此更容易挥发^[9, 21-22]。这与谭鹏夫等^[23]研究铜炉渣的研究结果相似。Cu属于较难挥发的重金属，当温度超过1200℃时，Cu挥发率有所增加，但总体增幅不大。这说明温度对Cu挥发率的影响小于对Zn、As、Pb挥发的影响。这与胡济民^[24]发现飞灰焚烧温度对Cu挥发的影响小于Pb的结果相似。随着熔炼温度增加，熔炼烟气中Mn质量分数变化不大，变化幅度为 $60.0 \sim 65.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，Mn在铜精矿中整体占有比例较小，整体的挥发比例亦不大。综上所述，铜精矿熔炼温度控制在1100℃以下时，可有效减少进口铜精矿熔炼烟气中重金属的释放。

温度对进口铜铕熔炼烟气中重金属释放影响质量分数的影响如图5所示。当温度从1000℃升至1300℃时，Zn、Cu、As和Pb重金属质量分数随着温度增加而增加，Mn浓度变化不

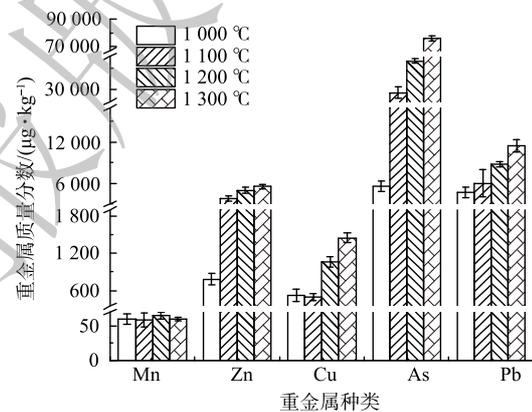


图4 温度对铜精矿熔炼烟气中重金属释放的影响

Fig. 4 Effect of temperature on release of heavy metals from melting flue gas of copper concentrate

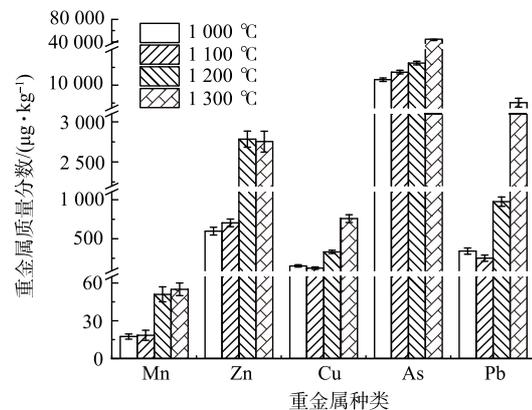


图5 温度对铜铕熔炼烟气中重金属释放的影响

Fig. 5 Effect of temperature on release of heavy metals from melting flue gas of copper matte

大,且整体呈现出As>Pb>Zn>Cu>Mn的规律。这与铜精矿熔炼烟气中重金属释放的规律类似。当温度从1100℃升至1200℃时,Zn、As和Pb的质量分数分别增加了3.65、0.14和1.85倍。进口铜钽在运输过程会沾染各种杂质包括Cl元素,少量的Cl和Zn、As等便会结合生成易挥发的ZnCl₂、AsCl₃,从而促进Zn和As等元素的挥发^[25]。这与柴桢^[10]报道的研究结果不一致,该研究中,随着温度从1100℃升至1200℃,废杂铜熔炼烟气中Pb挥发率变化不明显。这可能与反应过程熔剂剂的添加比例不同有关,熔剂越多,则有更多的Pb氧化物参与造渣反应而进入炉渣。当温度在1200℃以下时,熔炼烟气中Pb质量分数较低。这是因为:铜钽中的Pb主要以硫化物形式存在,温度低于1200℃时PbS多与Cu₂S、FeS形成低熔共晶体进入渣相,继续升温则PbS被氧化为PbO,最终导致烟气中Pb的质量分数迅速增加^[26]。随着熔炼温度增加,熔炼烟气中Mn质量分数较小且增加相对缓慢,低于55.0 μg·kg⁻¹,挥发比例较小。综上所述,控制进口铜钽冶炼温度在1200℃以下,可有效减少烟气中各类重金属的释放。

2.3 熔剂添加比例对进口含铜原料熔炼烟气中重金属释放的影响

控制熔炼温度为1200℃,不同的熔剂添加比例对进口铜精矿熔炼烟气中重金属释放的影响如图6所示。石英对铜精矿熔炼烟气中各类重金属挥发的抑制效果有所差别。铜精矿熔炼烟气中Zn和As的质量分数随熔剂添加比例的增加而降低,随着熔剂比例由0增至18%,Zn、As的质量分数分别降低了28%和44%,这说明添加较少的熔剂时已经在很大程度上降低了Zn、As金属元素的产生。这是因为,加入石英的与铜精矿在高温熔融下产生了造渣反应,Zn、As等元素被固溶在SiO₂网状结构中,从而形成不易挥发的硅酸盐物质^[27]。随熔剂比例的增加,熔炼烟气中Cu、Pb和Mn的质量分数变化不大。Cu难以与SiO₂反应,故随着熔剂的增加,熔炼烟气中Cu质量分数变化不大。降低重金属的最大挥发效果与体系中两类反应机制有关:一类是重金属与Cl元素结合生成的易挥发机制;一类是重金属与硅铝反应形成的难挥发机制^[12,14]。PbCl₂能促进Pb的挥发,而PbSiO₃则抑制铅的挥发,随熔剂添加比例的增加,熔炼烟气Pb的挥发质量分数变化不大,这说明该反应体系中氯化物的促进挥发机制和SiO₂的抑制挥发机制相均衡。综上所述,控制进口铜精矿熔炼过程熔剂的添加比例在18%左右,可有效减少烟气中重金属的释放。

控制熔炼温度为1200℃,不同熔剂添加比例对进口铜钽熔炼烟气中重金属释放的影响如图7所示。随着熔剂添加比例的增加,进口铜钽熔炼烟气中重金属变化规律不一致。铜钽熔炼烟气中Mn质量分数变化不大,其质量分数均不超过50 μg·kg⁻¹,而Zn的质量分数呈下

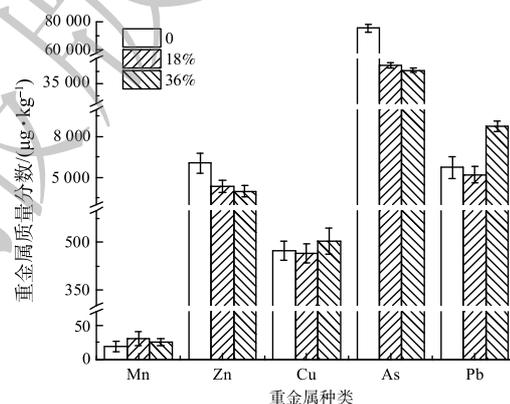


图6 熔剂添加比例对铜精矿熔炼烟气中重金属释放的影响

Fig. 6 Effect of flux addition ratio on release of heavy metals from melting flue gas of copper concentrate

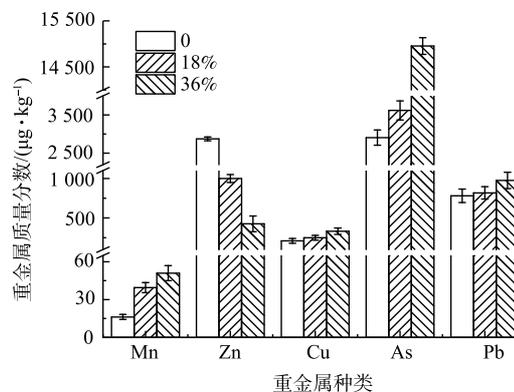


图7 熔剂添加比例对铜钽熔炼烟气中重金属释放的影响

Fig. 7 Effect of flux addition ratio on release of heavy metals from melting flue gas of copper matte

降趋势。熔剂由0增至18%时, Zn质量分数降幅达85.2%, 其原因与铜精矿熔炼烟气中Zn质量分数降低的原因一致。熔剂由18%增至36%时, As质量分数增加了3.13倍, 这说明熔剂的大量添加不仅没有抑制铜铈中As的挥发, 反而促进了烟气中As质量分数增加。这可能是由于熔炼温度为1200℃, 该温度接近于铜铈的软化温度, 铜铈和熔剂SiO₂在一起则会发生烧结现象, 影响砷化物的逸出, 进而影响脱砷率^[28]。与铜精矿类似, 铜铈熔炼烟气中Cu的挥发效果受熔剂添加比例的影响不大。另外, 随熔剂比例的增加, 铜铈熔炼烟气中Pb的质量分数变化不大, 这与铜精矿熔炼烟气中Pb挥发规律类似。可见, SiO₂网状结构对Pb的包括作用不明显。这与JAKOB等^[29]报道的研究结果类似: 在Al₂O₃-CaO-SiO₂体系中, Pb的挥发率达98%~100%。以上研究表明, 虽然铜铈冶炼过程中添加熔剂对烟气中Cu、As、Pb等重金属没有明显的抑制作用, 但考虑到熔剂添加对Zn、As挥发的抑制作用以及铜铈中的FeO与加入的熔剂反应造渣有利于降低炉渣中的铜质量分数, 所以铜铈冶炼过程中熔剂添加比例在18%左右为宜。

3 结论

1) 进口铜精矿和含铜污泥熔炼烟气重金属质量分数高于进口铜铈和铜转炉渣。其中, 进口铜精矿熔炼烟气中As的质量分数最高, 进口含铜污泥熔炼烟气中Pb的质量分数最高。

2) 随着温度增加, 进口铜精矿和进口铜铈熔炼烟气中重金属的释放规律类似, 即Zn、Cu、As和Pb的质量分数随温度增加而增加, 而Mn的质量分数变化不大。分别控制进口铜精矿、进口铜铈的熔炼温度在1100、1200℃以下, 可有效减少熔炼烟气中重金属的释放。

3) 随着熔剂添加比例的增加, 进口铜精矿熔炼烟气中Zn、As的质量分数有所下降, Mn、Cu和Pb质量分数变化不大; 进口铜铈熔炼烟气中As的质量分数随熔剂添加比例的增加而增加, 而Zn的质量分数逐渐减少。控制进口铜精矿、进口铜铈熔剂添加比例在18%左右可有效减少熔炼烟气中重金属的释放。

参 考 文 献

- [1] BOHDAN K, ADELA S, VOJTECH E, et al. Variability of the copper isotopic composition in soil and grass affected by mining and smelting in Tsumeb, Namibia[J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 121-135.
- [2] 陶美娟, 周静, 梁家妮, 等. 大型铜冶炼厂周边农田区大气重金属沉降特征研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(7): 1328-1334.
- [3] 中华人民共和国国务院办公厅. 禁止洋垃圾入境推进固体废物进口管理制度改革实施方案[EB/OL].[2017-07-27]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2017-07/27/content_5213738.htm.
- [4] 于海波. 铜火法吹炼、精炼脱杂工艺技术研究与应用[D]. 云南: 昆明理工大学, 2020.
- [5] ERDENE BOLD U, CHOI H M, WANG J P. Recovery of pig iron from copper smelting slag by reduction smelting[J]. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2018, 63(4): 1793-1798.
- [6] LI L, HU J H, WANG H. Smelting oxidation desulfurization of copper slags[J]. *Journal of Iron & Steel Research*, 2012, 19(12): 14-20.
- [7] MAO C, CUI Z, ZHAO B. Slag chemistry of bottom blown copper smelting furnace at Dongying Fangyuan[M]. Springer International Publishing, 2015.
- [8] 付中华, 张延玲, 王玉刚, 等. 熔融条件下飞灰中Zn与Pb的挥发行为及其影响因素[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(S1): 473-481.
- [9] ZHOU C C, LIU G J, XU Z Y, et al. Effect of ash composition on the partitioning of arsenic during fluidized bed combustion[J]. *Fuel*, 2017, 204: 91-97.
- [10] 柴祯. 废杂铜冶炼过程中污染物迁移转化规律研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2014.
- [11] 周凯, 高红, 岳波, 等. 典型进口废铜废铝初级加工原料模拟熔炼烟气中重金属产生特性研究[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(6): 1482-1488.
- [12] JIAO F C, ZHANG L, SONG W J, et al. Effect of inorganic particulates on the condensation behavior of lead and zinc vapors upon flue gas cooling[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(2): 2821-2829.
- [13] PARK K, HYUN J, MAKEN S, et al. Vittrification of municipal solid waste incinerator fly ash using Brown's gas[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(1): 258-262.
- [14] 边瑞民, 王智, 魏传兵, 等. 降低炼铜弃渣含铜技术的应用研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2018(4): 10-14.
- [15] 中华人民共和国环境保护部. 水质32种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法: GB HJ 776-2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [16] 李良斌, 代红坤, 李强, 等. 旋浮熔炼+旋浮吹炼与富氧侧吹熔炼+多枪顶吹连续吹炼工艺比较[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(2): 51-59.
- [17] 谭春梅. 处理高砷铜精矿的火法冶金处理技术[J]. *中国有色冶金*,

- 2016, 45(4): 1-6.
- [18] CAMUS F, DILLES J H. A special issue devoted to porphyry copper deposits of northern Chile[J]. *Economic Geology*, 2001, 96(2): 233-237.
- [19] 李科, 罗永春, 徐祥, 等. 顶吹熔炼过程冰铜品位控制实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(11): 8-11.
- [20] SARRAFI A, RAHMATI B, HASSANI H R, et al. Recovery of copper from reverberatory furnace slag by flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2004, 17(3): 457-459.
- [21] ABANADES S, FLAMANT G, GAUTHIER D. Kinetics of heavy metal vaporization from model wastes in a fluidized bed[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(17): 3879-3884.
- [22] 宋闯. 垃圾焚烧飞灰中重金属高温挥发影响因素分析[J]. *环境保护与循环经济*, 2015, 35(5): 40-42.
- [23] 谭鹏夫, 张传福. 铜熔炼中熔炼温度对伴生元素分配行为的影响[J]. 有色金属, 1998, 50(2): 59-63.
- [24] 胡济民. 垃圾焚烧过程中重金属铅和铜迁移分布特性的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- [25] WANG K S, CHIANG K Y, LIN S M, et al. Effects of chlorides on emissions of toxic compounds in waste incineration: Study on partitioning characteristics of heavy metal[J]. *Chemosphere*, 1999, 38(8): 1833-1849.
- [26] 周叶刚, 李江涛, 李汝云, 等. 铜火法冶炼过程中杂质元素的分布规律及对回收率的影响机理探究[J]. *中国有色金属*, 2019, 48(4): 9-16.
- [27] STUCKI S, JAKOB A. Thermal treatment of incinerator fly ash: Factors influencing the evaporation of ZnCl₂[J]. *Waste Management*, 1998, 17(4): 231-236.
- [28] 万新宇, 齐渊洪, 高建军, 等. 含砷铜渣高温焙烧过程中砷的挥发行为[J]. *有色金属工程*, 2017, 7(4): 40-45.
- [29] JAKOB A, STUCKI S, KUHN P. Evaporation of heavy metals during the heat treatment of municipal solid waste incinerator fly ash[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(9): 2429-2436.
- (责任编辑: 金曙光)

Release characteristics of heavy metals in smelting flue gas of typical imported copper-bearing raw materials

YAN Minjie^{1,2}, GAO Hong^{1,*}, MENG Bangbang², YUE Bo², ZHAO Tong², MENG Cong¹, YUAN Xusheng¹

1. Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504, China; 2. Research Institute of Solid Waste Management, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

*Corresponding author, E-mail: gaohong208@163.com

Abstract To understand the release characteristics of heavy metals in the melting flue gas of imported copper-bearing raw materials in China, four typical copper-containing materials, namely copper concentrate, copper matte, copper converter slag, and copper-bearing sludge, were imported in recent years as research objects, and the distribution characteristics of heavy metals in the melting flue gas was studied by high-temperature tube furnace simulation under the conditions of different copper-containing materials, melting temperatures and melt addition ratios. The results showed that the four imported copper-bearing raw materials contain high As and Pb mass fractions in smelting flue gas, imported copper concentrate and copper-containing sludge smelting flue gas has a higher concentration of heavy metals than imported copper matte and copper converter slag; the mass fractions of Zn, Cu, As and Pb in the melting flue gas of copper concentrate and copper matte increased with the increase of temperature when the melting temperature increased from 1 000 °C to 1 300 °C, and the mass fractions of Mn did not change significantly with the increase of temperature; when the flux addition ratio is increased from 0 to 18%, the mass fractions of Zn and As in copper concentrate and copper matte smelting flue gas decreased by 28% and 44% respectively, while the mass fractions of Mn, Cu and Pb does not change much, the mass fractions of Zn in the flue gas of imported copper matte smelting decreased by 85.2%, while the mass fractions of As increased with the increase of flux addition ratio. This study can provide a reference for the reduction of heavy metals in the smelting flue gas of imported copper-bearing raw materials.

Keywords imported copper-bearing raw materials; melting temperature; flux addition ratio; release of heavy metals