

附件 3

# 《砷污染防治技术政策》编制说明

(征求意见稿)

《砷污染防治技术政策》编制组  
2012 年 12 月

项目名称：砷污染防治技术政策

项目统一编号：47.1.1

承担单位：中南大学

编制组主要成员：郭朝晖 柴立元 肖细元 彭兵 袁珊珊 刘  
亚男

项目管理负责单位及负责人：清华大学环境学院 高志永

技术处项目负责人：刘睿倩

## 目 录

<b>1 项目背景</b> .....	<b>1</b>
1.1 任务由来.....	1
1.2 编制进展情况.....	1
<b>2 编制《砷污染防治技术政策》的必要性</b> .....	<b>2</b>
2.1 涉砷行业国内现状及发展趋势.....	2
2.1.1 涉砷行业发展及污染现状.....	2
2.1.2 涉砷行业发展趋势.....	11
2.1.3 砷污染控制技术现状.....	11
2.1.4 砷污染控制相关政策现状.....	20
2.2 砷污染问题.....	25
2.2.1 砷的危害.....	25
2.2.2 造成砷污染的主要原因.....	26
2.3 《砷污染防治技术政策》编制的必要性.....	26
<b>3 《砷污染防治技术政策》编制的原则和依据</b> .....	<b>27</b>
3.1 制定原则.....	27
3.2 制定依据.....	28
3.2.1 法律依据.....	28
3.2.2 国务院及有关部门发布的行政法规.....	28
3.2.3 产业政策.....	28
<b>4 《砷污染防治技术政策》编制的主要工作方法和技术路线</b> .....	<b>28</b>
4.1 主要工作方法.....	28
4.2 技术路线.....	28
<b>5 主要技术内容的说明</b> .....	<b>29</b>
5.1 总则.....	29
5.2 砷污染控制主要技术.....	30
5.2.1 清洁生产.....	30
5.2.2 末端治理.....	32
5.2.3 综合利用.....	34
5.2.4 此生污染防治.....	34
5.2.5 鼓励研发的新技术.....	35
5.3 运行管理.....	35

## 1 项目背景

### 1.1 任务由来

2006 年第六次全国环境保护大会上温家宝总理指出，“做好新形势下的环保工作，关键是要加快实现三个转变”，其一就是要“从主要用行政办法保护环境转变为综合运用法律、经济、技术和必要的行政办法解决环境问题”。发达国家的成功经验表明，环保技术发展与应用不能仅仅依靠市场的源动力，还应来自政府的法规要求。政府法规、标准的制订与实施需要环保技术作为强有力的支撑。为了贯彻国务院“实现三个转变”的精神，2007 年，环境保护部发布了《国家环境技术管理体系建设规划》。根据规划，我国环境技术管理体系的主要构成包括技术政策、技术发展年度报告（白皮书）、污染防治最佳可行技术指南（BAT）和环境工程技术规范。

《重金属污染综合防治“十二五”规划》要求，到 2015 年，重点区域铅、汞、铬、镉和类金属砷等重金属污染物的排放，比 2007 年削减 15%。非重点区域重金属污染排放量不超过 2007 年的水平。《重金属污染综合防治“十二五”规划》重点防控行业为有色金属矿（含伴生矿）采选业、有色金属冶炼业、含铅蓄电池业、皮革及其制品业、化学原料及化学制品制造业等 5 大行业，重点防控的重金属污染物中砷位列第一类污染物。

环境技术管理是以系统、科学地调查和评估各行业环境污染防治技术为基础、以污染防治最佳可行技术指南和工程技术规范为核心，通过制定和发布各类环境技术指导性文件，为各项环境管理目标的设定以及环境管理制度的实施提供技术支持。为防治环境污染、维护生态平衡、保护人体健康，完善和协调我国的环境标准体系，2010 年，国家环境保护部下达了环境技术政策指南的文件和通知，明确提出制定砷污染防治技术政策，按照清洁生产、节能降耗、科学适用的原则，从适应涉砷行业未来发展需要出发，积极创新工业污染防治技术政策，引导全国涉砷行业持续健康发展。2010 年 12 月，环境保护部下发《关于 2011 年度环境技术管理体系建设对外委托项目公开选择承担单位的通知》，公开征集 2011 年度部分环境技术管理体系建设项目的承担单位，中南大学组织人员积极开展相关申报工作。2011 年 5 月，环境保护部在《关于开展 2011 年度国家环境技术管理项目工作的通知》（环办函[2011]565 号）下达了《砷污染防治技术政策》编制任务，项目统一编号为 2011-11，项目承担单位为中南大学。

### 1.2 编制进展情况

《砷污染防治技术政策》编制任务下达后，2011 年 5 月，成立了砷污染防治技术政策编制组。自 2011 年 5 月以来，编制组开展了大量调研、编制、论证等工作。

#### （1）文献调研

2011 年 5-7 月，对国内外砷污染防治技术政策的相关法规、标准等要求和发展趋势进行了文献调研，收集了国家相关产业政策、行业发展规划及国内外有涉砷行业清洁生产技术和

污染控制技术等资料，总结和分析了国内砷污染现状，并编制了砷污染防治技术及政策的文献调研报告。

## (2) 现场考察

2011年7-11月，选取主要涉砷有色金属行业和化工行业代表性企业进行实地调研，编制了污染防治技术现场调研报告。

## (3) 技术政策编制培训及初稿编制

2011年9月，环境保护部科技标准司在北京召开技术政策编制培训会。编制组主要编制人员接受了培训。在此基础上，编制组综合考虑涉砷生产工艺、砷污染防治技术等，参考相关污染防治技术政策，初步确定《砷污染防治技术政策》体系框架，编制了《砷污染防治技术政策》初稿及其编制说明。

2011年10月-2012年1月，通过邮寄资料或电子邮件向部分涉砷企业征求《砷污染防治技术政策》初稿意见，6家企业反馈意见。向部分高校和科研院所通过递送、邮寄资料或电子邮件征求初稿意见，12位专家反馈具体意见。根据企业和专家意见，对《砷污染防治技术政策》初稿及其编制说明进行了修改、完善。

2012年5月，主要编制人员参加了环境技术与技术评估学术交流会。

## (4) 完成开题报告及征求意见稿编制

在上述工作基础上，编制了《砷污染防治技术政策》开题报告。2012年4月22日，环境保护部科技标准司在北京组织召开了《砷污染防治技术政策》开题论证会，参加会议的有中国有色金属工业协会、中国地质大学、中国矿业大学、中国环境科学研究院、北京师范大学、清华大学、中国科学院地理科学与资源研究所、中南大学等单位的专家和代表。与会专家针对《砷污染防治技术政策》开题报告、初稿及编制说明提出了许多宝贵意见，编制组对此给予了充分重视，并逐一进行修改。

2012年11月，就修改完善的《砷污染防治技术政策》征求意见稿及编制说明，编制组邀请湖南省环境保护厅、株洲冶炼集团股份有限公司、郴州金贵银业股份有限公司、湖南省环境科学研究院和中南大学等单位专家进行编制形式、内容的审查与评审论证。

2012年12月-2013年1月，根据专家意见进行了认真修改、完善。再次与环境保护部技术处领导就《砷污染防治技术政策》征求意见稿及编制说明的体例、内容等方面进行讨论、修订与完善，形成完整的《砷污染防治技术政策》征求意见稿及编制说明，提交国家环境保护部，申请面向全国征求意见。

## 2 编制《砷污染防治技术政策》的必要性

### 2.1 涉砷行业国内现状及发展趋势

#### 2.1.1 涉砷行业发展及污染现状

全球砷矿资源探明储量70%集中在中国。砷主要来源于砷和含砷矿石的开采、选矿、冶炼加工等(图1)，以及在工农业生产和应用过程中形成的二次砷污染。据2010年环境统

计数据，我国各行业工业废水中砷排放总量 118.092 吨。其中，化学原料及化学制品制造业占总排放量 41%，有色金属矿采选业排放量占 36%，有色金属冶炼及压延加工业占 20%，三者合计砷排放量比例占 97%（图 1）。据中国有色金属工业协会对全国主要有色金属企业（包括锡、锑、汞工业企业）统计，2001~2009 年有色金属工业废水排放总量已达到 25.57 万吨，砷污染物达到 841 吨（表 1）。我国砷污染形势严峻。

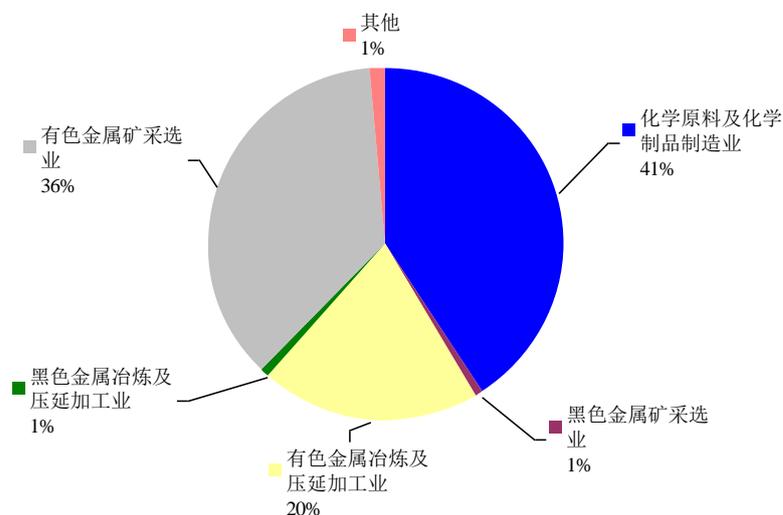


图1 各行业工业废水中砷排放量比例

表1 2001~2009年有色金属工业废水中砷的排放量

年份	废水量（吨/年）	砷污染物排放量（吨/年）
2001	29004.88	134.48
2002	25948.75	138.72
2003	24866.77	115.42
2004	27678.72	121.76
2005	24518.33	108.72
2006	32751.00	120.56
2007	31807.01	23.92
2008	30175.00	41.64
2009	28976.00	35.86

#### （1）含砷矿采选业

自然界中砷大多以硫化物形式夹杂在锡、金、铜、铅、锌、镍、钴矿中。截至 2003 年底，我国累计探明砷矿资源储量为 397.7 万吨，保有储量 279.6 万吨，其中 87.1% 的保有储量以共生、伴生砷矿形式存在。我国砷资源主要伴生在锡、金、铅、锌、铜等矿产资源中。共生、伴生砷的金属矿中砷与主金属含量的比值相对较高，据估算，含砷金矿开采 1 吨金带出 1732 吨以上的砷，含砷锡矿开采 1 吨锡带出 1 吨左右的砷，开采 1 吨其他金属相应带出 0.12 吨以上的砷。据不完全统计，目前堆存的固体废物已达 200 亿吨，且每年以几亿

吨的速度增加。2000 年我国尾矿排放量就达 6 亿吨左右，但尾矿综合利用率仅为 7%，大量尾矿只能堆放在尾矿库或一些自然场地中，不可避免地带来一系列的问题。

有色金属矿选矿工艺流程见图 2。我国矿产资源共、伴生组分丰富。在原矿破碎和输送过程中，会损失一部分矿产进入周围环境中；在金属矿分级过程中，主金属分级出来，伴生的砷等常弃于尾矿中。据统计，全国约 70% 的砷采出量废弃于选矿尾砂中，只有 20% 左右进入冶炼厂；进入冶炼厂的砷有 70%~75% 进入产品中。一些单独砷矿或伴生砷的有色金属矿区的尾矿中砷含量非常高，数量巨大，总砷量超过 50 万吨。因此，大量砷流失到环境中。据调查资料，广西等地尾矿库中尾砂砷含量均超出国家原生砷矿的工业品位，尾砂是一个潜在的巨大砷污染源。

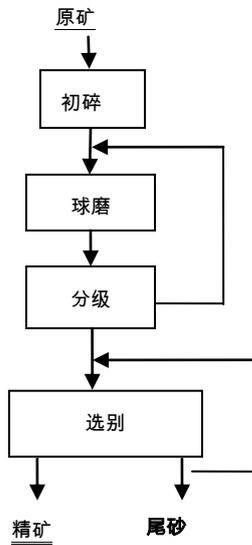


图2 主要有色金属选矿工艺流程示意图

## (2) 有色金属冶金业

有色金属冶炼过程中，铜、锑、金、铅、锌、锡等矿石的冶炼是最重要的砷污染源。有色金属精矿中砷含量见表 2。

表2 有色金属精矿中砷含量

有色金属精矿	Cu	Pb	Zn	Sn	Sb	As-Co	Au	Pb-Sb
As/%	0.19 ~ 1.88	0.46	0.34-0.625	0.5-1.65	0.09-0.16	50-55	1-5	0.76-1.2

有色金属矿石中砷以含砷废气( 烟尘 )、废渣、废水形式进入环境，这部分砷量相当大。据不完全统计，每年随精矿进入冶炼厂的砷总量已超过 8 万吨，由于砷产品市场非常有限，致使金属砷价格长期低迷，回收的砷不足进厂总砷量的 10%。有色金属矿提取过程中，除个别厂家以  $As_2O_3$  形式回收少量砷外，大量含砷废物以堆存或“三废”形式排放，有不少砷进

入到废水中。火法冶炼中，砷主要以  $As_2O_3$  形态挥发进入烟尘。冶炼废气、废水中砷只有少部分被综合利用，最终大部分转化为含砷固体废物，和直接产生的固体废物一起排放或堆积，对周边环境造成严重污染。近年来，我国年产砷渣 50 多万吨，已囤积的砷渣 200 余万吨，但砷渣的无害化处理和综合利用率低，许多工厂设置专门仓库堆存含砷物料及砷的副产品，以防止对环境造成污染。

### ① 铜冶炼

2000~2010 年期间，我国粗铜产量从 98 万吨提高至 284 万吨，增长 189.8%；精铜产量从 137 万吨提高至 457 万吨，增长 233.6%。我国铜矿产量占全球比例从 2000 年 4.6% 提高至 2009 年 6.8%，同期粗铜产量占全球比例从 21.9% 提高至 95%，精铜产量占全球比例从 9.4% 提高至 24.0%，已成为全球最大粗铜和精铜生产国。铜精矿通常含砷量 0.2% 左右，粗精铜产量大幅度增长导致矿石中砷被大量采出。随着资源的匮乏和国外进口铜精矿比例的增大，一些企业降低了对原料中砷含量的质量要求，部分含砷较高的铜精矿也进入了冶炼系统。国家有关质量标准规定原料中 As 含量低于 0.3%，但国内个别矿山生产的铜精砂中 As 含量高达 1%。据统计，2007 年从铜系统带入的砷量已超过 24000 吨，由此带来严重砷污染。

铜冶炼大体可分为火法（图 3）和湿法两种工艺。火法冶炼主要向环境排放备料过程产生的含尘废气、工业炉窑烟气、环保通风烟气、制酸尾气等含砷废气。在脱铜电积槽中，会有大量的  $AsH_3$  气体排出。铜冶炼过程中产生的冲渣水和直接冷却水、制酸系统烟气净化和车间地面冲洗水、压滤机滤布清洗水等含有部分砷；排放冶炼水淬渣、渣选矿尾矿、浸出渣、污酸污水处理渣等固体含砷废物。其中，污酸处理系统排放的硫化渣含有大量的砷、铜等重金属元素，含砷量约 3%，主要用来制取  $As_2O_3$ ；絮凝沉淀渣含砷约 5%，主要为砷酸钙和砷酸铁沉淀，属于危险固体废物，对人体及环境产生较大危害。湿法炼铜主要针对铜尾矿、低贫品位铜矿和再生含铜物料，所占比例小，砷含量也不高，主要进入尾渣中。

### ② 金冶炼

高砷金矿常见伴生组分有毒砂、砷黄铁矿、黄铁矿、雄黄、雌黄等含砷硫化物。砷还与铜伴生，以硫砷铜矿与黄铜矿共生于金矿中。含砷金精矿处理有热压氧化法、细菌氧化法、焙烧氧化法等，其中热压氧化法金回收率最高，但未工业化。两段焙烧工艺可有效回收矿物中砷，回收率达 96% 以上。氧化焙烧-氰化浸出工艺是传统工艺，适用于含高砷金矿的预处理。在焙烧过程中燃烧生成的气体硫和  $As_2O_3$ ，可用加固定剂回收制备砷酸盐和硫酸盐。

### ③ 锑冶炼

含砷锑矿石中砷主要以硫铁矿（ $FeAs_2S$ ）、砷黄铁矿（ $FeAsS$ ）、砷铁矿（ $FeAs_2$ ）等形式，且多呈砷黄铁矿形态存在。锑矿石中砷经过氧化挥发、还原熔炼后进入粗锑。锑冶金过程中粗锑除砷产生的砷碱渣是一种含有剧毒砷酸钠的废渣，极易溶于水。我国每年有 5000 多吨砷碱渣产生，仅世界锑都湖南锡矿山就贮存有 1 万多吨砷碱渣，每年还有 400 吨左右的增加量，预计全国砷碱渣贮存量在 5 万吨以上。

#### ④ 锡冶炼

近年来含锡品位逐渐下降，杂质品位（包括砷）含量逐渐升高。通过选矿处理后进入锡精矿中平均含砷量由上世纪 90 年代的 0.97% 左右上升到 1.1% 左右。这些砷在锡冶炼过程中进行再分配。据某锡矿公司统计，锡精矿中含砷 0.238%~3.669%，平均为 1.221%，烟化炉处理中矿含砷 1.034%。砷对氧的亲合力比锡小，在  $\text{SnO}_2$  还原前就大部分被还原进入粗锡，部分以氧化砷形态挥发进入烟气，少部分砷则留在渣中。有数据表明，砷进入粗锡占 41.27%，进入烟尘占 30.28%，3.37% 的砷进入富渣中。

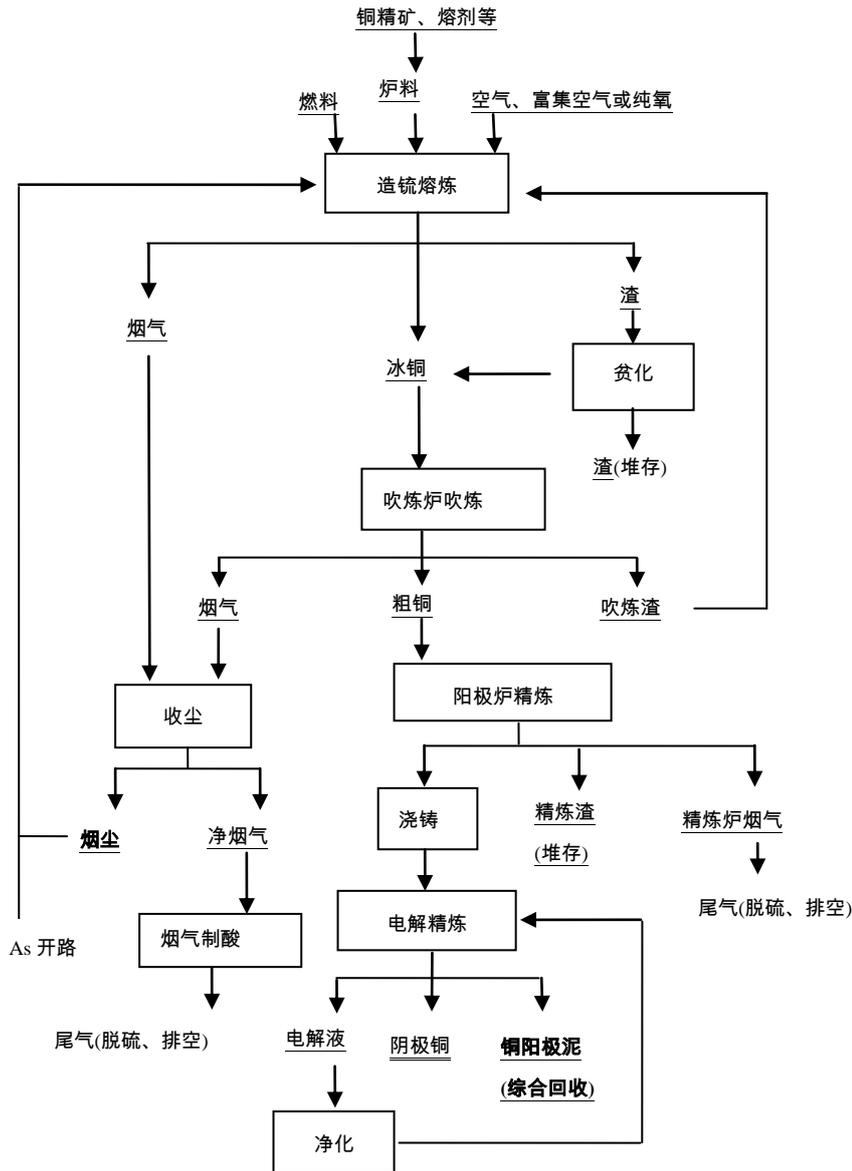


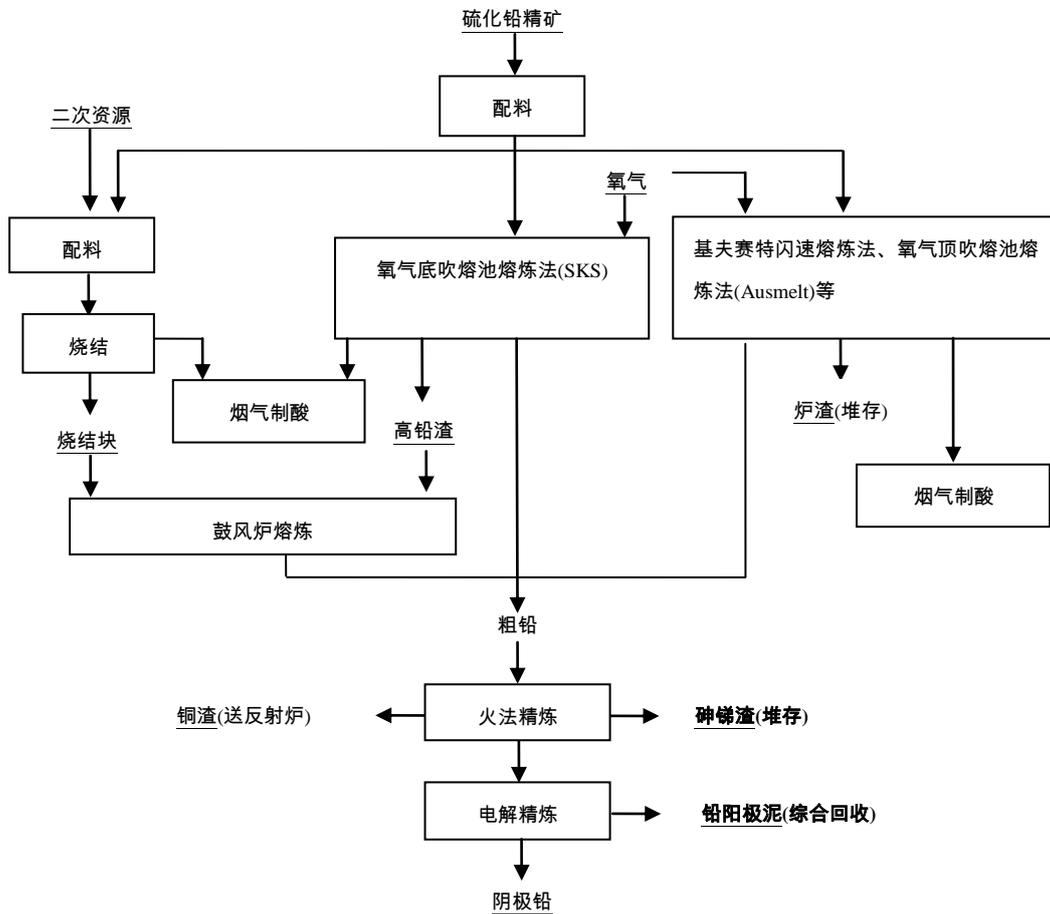
图 3 火法炼铜生产工艺流程图示意图

#### ⑤ 铅冶炼

我国铅产量每年约以 20% 的速度增长，产量由 2000 年的 100.9 万吨增加到 2009 年的 360 万吨。快速增长的铅产量，必然导致铅矿石中伴生砷的产出量增加，据推算，2007 年进

入铅厂的砷量就达到 1.2 万吨。

现有工业应用的铅冶炼工艺全部是火法。火法炼铅主要包括直接反应熔炼法、烧结焙烧-鼓风机熔炼和直接炼铅法三种。直接反应熔炼方法包括沉淀熔炼和反应熔炼两种。沉淀熔炼用铁作还原剂，使硫化铅发生沉淀反应得到金属铅；反应熔炼将硫化铅精矿中的部分 PbS 氧化成 PbO，然后与未氧化的 PbS 反应生成金属铅。两种炼铅方法均存在金属回收率低、产量小、劳动条件差等缺点，已经很少使用。烧结焙烧-鼓风机熔炼法是将硫化铅精矿经过烧结焙烧产出烧结块，然后进入鼓风机熔炼得到粗铅，经过火法精炼和电解精炼产出电铅。传统的烧结焙烧-鼓风机熔炼工艺对原料的适应性强，广泛应用于工业生产。为了简化工艺流程、改善生产环境、提高热利用率，一直探索硫化铅精矿直接炼铅的方法，即将 PbS 高度分散于熔体或气体中氧化产生金属铅与 PbO，后者与 FeO 及其它组分造渣熔化，最终产



出粗铅、高铅渣和 SO<sub>2</sub> 烟气，如已工业应用的氧气底吹熔池熔炼法 (SKS 等) 和闪速熔炼的基夫赛特熔炼法等 (图 4)。

图 4 火法炼铅工艺流程示意图

### ⑥ 锌冶炼

我国锌产量每年以 15% 以上的速度增长，锌产量由 2000 年的 195.7 万吨增加到 2009 年的 435.6 万吨。快速增长的锌产量，导致锌矿石中伴生砷的产出量增加，据推算，2007

年进入锌厂的砷量达 1.65 万吨，砷污染形势严重。

现有锌冶炼工艺以湿法炼锌为主，其产量为世界总锌产量的 85%；火法炼锌占 15%。火法工艺能耗高，环境污染比较严重，资源的综合利用率不高，近期世界新建和扩建的生产能力均采用湿法炼锌工艺。我国锌冶炼工艺以湿法为主。湿法炼锌中，硫化锌精矿的直接氧压浸出和常压富氧直接浸出等能实现工艺设备大型化和高效化，浸出渣综合回收及无害化处理，以及工艺过程自动控制等，但锌精矿中大部分砷等重金属污染物进入到溶液中，对环境污染风险较大。湿法炼锌工艺的传统流程是锌精矿焙烧—浸出—净液—电积—电锌产品(图 5)。因浸出条件不同分为低温常规浸出和高温高酸浸出两种。我国常规浸出工艺以株洲冶炼集团公司较典型，浸出渣多用回转窑挥发其残锌，高温高酸浸出渣则直接送渣场堆存，或视铅、银含量送铅厂处理。

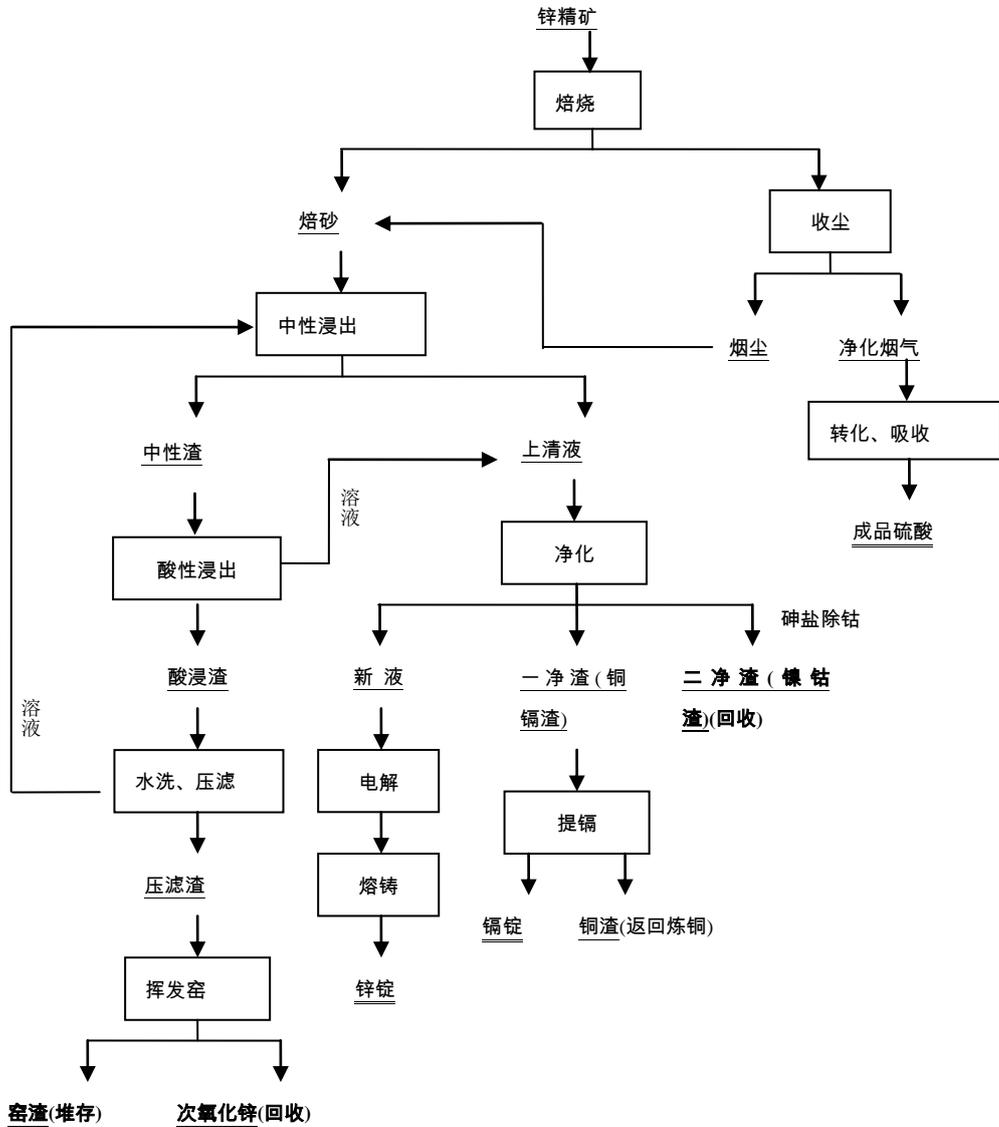


图 5 锌精矿传统冶炼工艺流程示意图

(3) 硫酸行业

硫酸生产原料有硫铁矿、硫磺、冶炼烟气、磷石膏和硫化氢等。我国拥有丰富的硫铁矿资源，已探明硫品位大于 35% 的硫铁矿在 2.2 亿吨左右，与有色金属伴生的硫铁矿储量在 30 亿吨以上。在我国主要硫资源中，硫铁矿占 53%，伴生硫铁矿占 27%。据中国硫酸工业协会数据，至 2010 年底，全国规模以上硫酸企业 464 家，硫酸生产能力约 7033 万吨。其中，硫磺制酸约 3298 万吨，冶炼烟气制酸约 1929 万吨，硫铁矿制酸约 1772 万吨。硫铁矿中常伴生大量的砷，其品位为 0.1%~4.83%。因此，在硫铁矿制酸的原料洗涤、破碎、筛分过程中会造成砷污染（图 6）。按 1 吨硫铁矿生产 1 吨硫酸、硫铁矿中  $w(\text{As})0.1\%$  估算，2008 年全国硫铁矿和冶炼烟气制酸就产生约 3 万吨砷。在沸腾焙烧条件下，硫铁矿中砷大部分以砷酸铁形态被固定于矿渣中，有 20%~30% 的砷进入烟气，经水洗后进入废水，易造成水体砷污染。同时，沸腾炉烟气中也存在大量的砷，砷含量可达 0.5~1.0 g/L，特殊情况下可达 6~15 g/L。

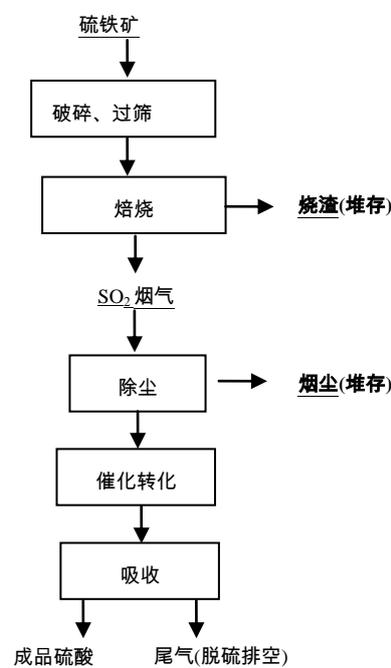


图6 硫铁矿制酸工艺流程示意图

烟气制酸工艺主要是“二转二吸”工艺，主要包括净化、干吸、转化和酸库等四个工序（图 7）。在净化工段中，通过绝热冷却和洗涤，大部分砷已被去除，在两级管式电除雾器下除雾，也使烟气中砷得到去除。一般情况下烟气制酸的砷排放浓度可达到 3~10 g/L，特殊情况下可达到 20 g/L。

在制酸过程中，烟气中砷经净化处理进入酸性废水中，再经酸性废水处理转移到废渣中。废渣中可能含有砷酸钠、亚砷酸钠、三氧化二砷、五氧化二砷等砷化合物，如超过相应标准限值将成为危险固体废物。事实上，若焙烧高砷矿，矿渣和废渣均有可能因砷含量高而成为危险废物。

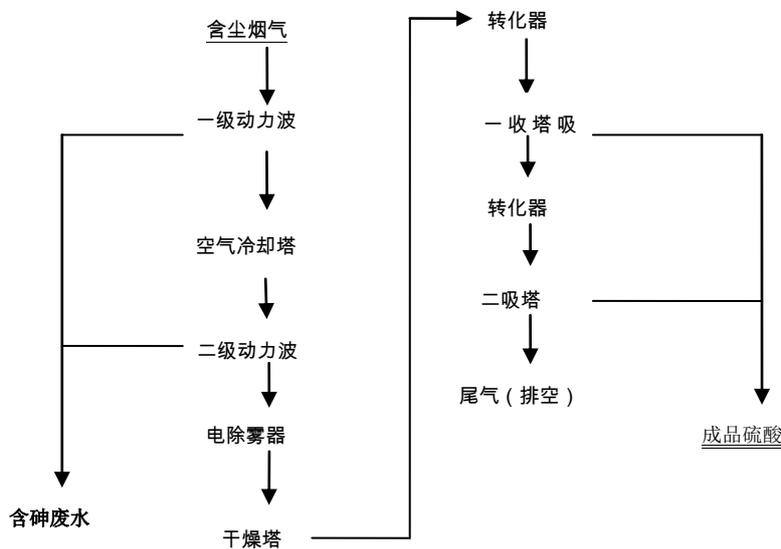


图7 冶炼烟气制酸工艺流程图（常压接触法）

#### (4) 其他行业

砷在农业、畜牧养殖业、玻璃搪瓷、木材防腐、合金、医药等领域均有应用。全世界对砷的需求主要以  $As_2O_3$  产品形式消费，金属砷的需求量只占砷总需求量的 3%。

砷在农业上用作为除草剂、杀虫剂、土壤消毒剂、杀鼠剂（一般为砷酸、亚砷酸盐类）等，在畜牧养殖业中用作饲料添加剂。20世纪六七十年代，我国用含砷农药做杀虫剂、杀菌剂。欧盟和日本也先后批准过允许在饲料中使用有机砷制剂。我国在1996年批准在猪鸡饲料中可以使用对氨基苯砷酸（阿散酸）和四硝基苯砷酸（洛克沙砷）等有机砷制剂。目前，我国已限制含砷制剂在农业领域使用；农业部在《无公害食品 生猪饲养饲料使用规则（NY 5032-2001）》中已明确禁用对氨基苯砷酸和硝基羟基苯砷酸等有机砷制剂。然而含砷的除草剂、脱叶剂、杂交水稻杀雄剂等仍在部分地区使用。

砷在玻璃搪瓷、木材防腐及合金方面应用也较为普遍。中国70%~80%的  $As_2O_3$  用于玻璃行业，美国玻璃行业的砷用量仅为5.15%。砷及其化合物在木材防腐方面较多，全世界每年生产的  $As_2O_3$  量中35%用作防腐剂，但近年来，美国等国家在这一领域已经禁止使用。雌黄还可以用来制成颜料或褪色剂，是提取砷和硫的重要矿物，雌黄与雄黄都是制造硫酸的重要原料。另外，砷可用于制作固态电子元件的掺杂半导体。我国建国初期，曾由湖南水口山冶炼厂和辽宁沈阳有色铜加工厂共同研究开发出含砷高达20%的铜砷合金，主要用于抗海水腐蚀的军事工业。

在医药领域，砒霜 ( $As_2O_3$ ) 作为一种传统的以毒攻毒药物，可用于治疗恶性肿瘤。据 1993 年国家中医药局的统计资料，作为药用的雄黄量每年约为 1200 吨左右。医学上制成砷酸盐药物，用于治疗梅毒、变形虫等，还用于治疗白血病。由于砷污染缘故，我国已限制含砷制剂在医疗领域的使用。

### 2.1.2 涉砷行业发展趋势

#### (1) 有色金属行业

据有色金属工业协会预计，2015 年，我国 Cu、Pb、Zn、Al 等四种基本金属消费量就将达到 4380 万吨。根据我国矿产资源需求量预测，到 2015 年，因矿石采选冶活动预计将带出 16.84 万吨以上的砷。《有色金属工业“十二五”发展规划》指出，“十二五”期间，精炼铜产量预期将达到 650 万吨、铅 550 万吨、锌 720 万吨，锡 19.1 万吨、锑 11 万吨。预期矿石中砷的采出量和向环境的排放量将进一步增大。因此，规范涉砷行业企业排污行为，促进产业技术升级，推动节能减排工作，对严格控制砷污染有着重要意义。

#### (2) 硫酸行业

根据国民经济对硫酸需求的预测，到 2015 年，硫酸产量将达到 9000 万吨左右。其中，冶炼烟气制酸将达到 2800~3000 万吨以上，约占 31%；硫磺制酸约 4200 万吨，约占 47%；硫铁矿制酸约 1800~2000 万吨，约占 20%；其它原料如石膏、硫化氢、高硫煤等原料制酸产量在 100~200 万吨左右。按 1 吨硫铁矿生产 1 吨硫酸、硫铁矿  $w(As)0.1\%$  保守估算，到 2015 年硫铁矿制酸将排放 1.8 万吨以上的砷。

#### (3) 含砷制剂使用行业

有机砷制剂作为饲料添加剂在我国已应用将近二十年，随之带来的问题也日益凸显。近年来，很多地方的饲料中总砷超过国家允许含量 (2 mg/kg)，有的甚至高达 300 mg/kg。饲料中砷不仅会残留在动物体内，还随畜禽排泄物进入周围环境中，通过植物，特别是水生生物 (鱼类、贝介类) 富集，最后转移到人类食物链中，危害人体健康。

### 2.1.3 砷污染控制技术现状

含砷矿产开发过程中，砷大部分进入尾矿，部分进入金属精矿。金属精矿冶炼过程中，砷进入炉渣、烟气和废水。烟气冷却后经布袋收集下含砷烟尘；废水中砷经沉淀分离处理后最终转入废渣。如在铜冶炼过程中，原料中 77%-93% 的砷挥发进入烟气，继而进入烟尘，5%-15% 进入渣，1%-7% 进入粗铜。烟气中砷经洗涤进入废酸，通常经硫化沉淀法产出含砷废渣。传统铅冶炼流程中，炉料中砷约 33.6% 进入鼓风炉渣和烟气，66.4% 进入粗铅。粗铅精炼时，41.18% 的砷进入铜浮渣，进而转入铅砷冰铜，其余 58.82% 进入阳极泥。铅砷冰铜吹炼时，产出高砷铅烟尘；阳极泥处理时，产出高砷锑烟尘；特别是阳极泥熔炼烟尘，砷锑含量均高达 35% 左右，砷主要以  $As_2O_3$  形态存在，易溶于水，易造成严重污染。锡精矿含砷 0.5%~3.5%，含砷较高时则在熔炼前进行焙烧脱砷。采用沸腾炉焙烧脱砷，有 65%~75% 的

砷进入烟尘，25%~35%的砷进入焙砂。反射炉熔炼时，80%的砷进入粗锡，20%进入烟尘。粗锡火法精炼时，约70%砷进入煤粉渣，其余分配在硫磺渣、高铈含金渣等精炼中间产物内。

废渣、烟气和废水中砷主要以白砷形式进行回收。如江西铜业公司贵溪冶炼厂从日本引进湿法技术由硫化砷渣生产白砷，每年生产出3000-4000吨三氧化二砷。柳州华锡集团来宾冶炼厂采用水浸法处理锡冶炼高砷烟灰生产工业白砷。云南锡业公司采用回转窑挥发处理锡冶炼含砷烟灰生产工业白砷。另外，一些砷、铈含量均较高的砷烟灰直接用作玻璃澄清剂，如株洲冶炼厂阳极泥处理过程中产生的高砷铈烟灰作玻璃澄清剂。然而，每年进入冶炼厂的砷仅少量回收利用，绝大部分就地堆存。

针对废气、废水（污酸）和废渣中砷污染控制，主要有以下技术：

#### （1）含砷矿石脱砷技术

含砷矿石脱砷的方法主要有焙烧氧化法和湿法氧化法。焙烧氧化法是工业中应用较广的脱砷法。焙烧法主要有沸腾炉焙烧和回转窑焙烧两种，设备方面从单膛炉发展到多膛炉，由固定床焙烧发展到流动态沸腾焙烧直至闪速焙烧。工艺方面从一段焙烧发展到两段焙烧，从利用空气焙烧到富氧焙烧。两段焙烧采用在一段炉缺氧焙烧，在二段炉氧化焙烧。一段炉的烟气经两级旋风收尘器收尘，收集的物料进入二段炉氧化焙烧。经过一段炉焙烧，精矿中砷以 $As_2S_3$ 、 $As_3O_4$ 从烟气中排出，二段炉烟气 $As_4S_6$ 和 $As_2O_3$ 转化为 $As_4O_6$ 。常规的两段焙烧工艺烟气中砷的回收，主要是先将烟气经过旋风收尘处理，再经冷却塔降温冷却，使烟气温度从600~700℃降至约350℃。烟气进入骤冷塔，通过高压喷水，温度从350℃骤降到125℃，其中气态的 $As_2O_3$ 成为粉状，形成粗砷。如我国高含砷金精矿提金采用两段沸腾焙烧脱砷法除砷工艺，收集的白砷既可解决污染源问题，又可增加经济效益。我国目前采用两段焙烧工艺处理含砷金精矿的有山东东方股份有限公司、湖南中南冶炼有限责任公司、潼关中金冶炼有限责任公司等。此外，含As、S较高的金矿用传统焙烧工艺存在环境污染大、尾气净化负担重等问题，加盐焙烧技术，即在焙烧物料中加入适量的无机盐混合焙烧，以达到固化As、S的目的，常用的盐类为 $Na_2CO_3/NaHCO_3$ 和钙盐（ $CaCl_2$ 、 $Ca(OH)_2$ ）。

湿法常压氧化脱砷法有碱浸法、电化学氧化法、硝化法、多硫化铵法等。碱浸脱砷是采用物理与化学综合分离的方法，利用边磨边浸工艺及其主体设备塔式磨浸机对含砷难浸矿进行超细磨，然后在常温常压下，利用搅拌槽进行强化碱浸预处理，使金属与硫化物充分解离，从而提高金属的浸出率和回收率。常压碱浸预处理是通过添加化学试剂对矿石的有关组分进行氧化和处理，如前苏联用 $HNO_3$ 处理砷金矿，As和S被氧化成亚砷酸和硫酸，从而达到充分解离包裹金的目的，浸出渣氰化提金回收率大于95%。97%的As和92%的S溶解于溶液中，Au留于渣中。电化学氧化法是在硫酸、硝酸、盐酸等电解质体系中利用电极反应氧化黄铁矿或砷黄铁矿，使矿物生成砷酸铁和硫酸铁从而解离金。该法不产生环境污染，氧化速度快。

与其他方法相比，采用微生物法来进行含砷矿石除砷具有对环境友好、安全、投资小等优点，适合规模较小的企业，对不需要深度氧化就可以大幅度提高金浸出率的含砷硫化难浸金矿有较好适用性。中国科学院微生物研究所在广西平果上岭金矿对砷金精矿进行了脱砷试验，As 含量约 6% 的原精矿，Au 的回收率高于 90%，脱砷率可达 90%。该所还在新疆克拉玛依金矿进行了类似研究，取得良好效果。但微生物法通常具有矿浆浓度较低、易腐蚀铁器和驯化处理速度慢等不足。

## (2) 含砷废水污染控制技术

我国含砷废水主要来自有色金属采选冶及砷化工加工行业，一般具有以下特点：废水常呈酸性，一般 pH 值小于 2；含砷浓度范围大，为 10-20000 mg/L；成分复杂，常伴有铁、铜、铅、锌等多金属污染，治理难度大。

含砷废水处理可分为物理法、化学法、物理化学法和生物法四类。化学法主要有中和沉淀法、絮凝共沉淀法、硫化法、软锰矿法等，是利用化学反应去除废水中砷酸根和亚砷酸根。物理化学法主要是利用离子交换法、吸附法、萃取法和膜分离法等来去除废水中溶解物质和胶体物质。微生物法是利用微生物对砷的选择性表面吸附以及细胞内吸收等去除作用，降低水体砷浓度，达到除砷目的。活性污泥法除砷通常在活性污泥法处理系统中，利用初沉池去除污水中 5%-20%、曝气池去除 10%-80% 的可溶性金属。国内外研究表明，活性污泥胞外多聚物能大量吸附溶液中重金属离子，但活性污泥除砷受到砷浓度及价态、有机负荷、pH 值、生物固体停留时间、污泥浓度等影响。

目前，含砷废水治理主要有石灰中和法、高浓度泥浆法、硫化法和铁氧体法。

### ① 石灰中和法

向含砷废水中投加石灰，使砷、钙离子与羟基反应，生成难溶的磷酸钙等沉淀而实现泥水分离。石灰中和法对砷离子的去除率很高（大于 98%）；对水质有较强的适应性；工艺流程短、设备简单；石灰价格低廉、废水处理费用低。但该技术处理后出水浊度较高，过滤脱水性能差，污泥组成复杂，含重金属品位低，综合回收利用与处置难，易造成二次污染。

### ② 高浓度泥浆法

高浓度泥浆法是在常规石灰中和法产生大量含固率不足 1% 底泥基础上，通过将底泥不断循环回流，使稀疏底泥颗粒出现比较显著晶体化、粗颗粒化现象，由此改进沉淀物形态和沉淀污泥量，提高底泥含固率。与常规石灰法相比，处理同体积酸性废水可减少石灰消耗 5%~10%，砷去除率达到 90%~95%；可提高水处理能力 1~3 倍，且易于对现有石灰法处理系统改造，改造费用低；产生污泥含固率高，提高设备使用率。

### ③ 硫化法

向水中投加  $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Fe}_2\text{S}$  等硫化剂，使金属离子与硫反应生成难溶的金属硫化物沉淀而去除。硫化法可用于去除水中 As、Cd、Sb、Cu、Zn、Hg、Ag、Ni 等重金属，As 去除率 96%~98%。含砷、汞、铜离子较高的废水普遍采用硫化法处理。优点是生成的金属硫化物

溶解度比金属氢氧化物溶解度小，处理效果比中和法更彻底，且沉渣量少、含水率低，便于回收有价值金属。缺点是硫化剂价格贵、货源少。此外，在反应过程中，会产生硫化氢气体，有剧毒，对人体造成危害。

#### ④ 铁氧体法

铁氧体法通过铁氧体的包裹、夹带作用，使重金属离子进入铁氧体的晶格中形成复合铁氧体，由于铁氧体不溶于水、酸、碱、盐溶液，故有害的重金属离子不会浸出，从而达到去除重金属的目的。处理过程需要不断添加  $\text{Fe}^{3+}$  和铁屑，As 去除率 96%~98%。铁氧体法处理含砷等重金属废水效果好，处理范围广，可一次除去污水中多种重金属离子，沉淀物具磁性且颗粒较大，容易分离，投资省，沉渣量少，且产物化学性质比较稳定无返溶现象。

国内处理含高砷废水的方法主要有硫化钠—石灰中和法、石灰—铁盐共沉淀法、镁盐沉淀法、离子交换法、吸附法等，应用较多的是硫化钠—石灰中和法和石灰—铁盐共沉淀法。对含砷浓度极高的废水，采用硫化钠脱砷，再与厂内其他废水混合后一并中和处理，如贵溪冶炼厂、金隆铜业有限公司等采用此法；对含砷浓度较低的废水一般采用石灰—铁盐共沉淀法，如葫芦岛锌厂、安徽金昌冶炼厂、铜陵第一冶炼厂等采用此法。

### (3) 含砷污酸污染控制技术

污酸处理主要有硫化法-石灰中和法、高浓度泥浆法-铁盐中和、生物制剂法等处理工艺。

#### ① 硫化法+石灰中和法

一段反应控制 pH 值在 1.5~3.5，控制氧化还原电位在 -50mV~+50mV 之间，二段反应控制 pH 值在 10~11。

#### ② 高浓度泥浆法+铁盐中和处理工艺

该工艺在高浓度泥浆法去除大部分(80%以上)重金属后使用铁盐石灰法进一步去除砷、氟等污染物，出水 pH 值在 6~9、As 小于 0.3 mg/L。污水处理产生的中和渣含  $\text{As}^{3+}$ 、F<sup>-</sup>、 $\text{Cu}^{2+}$  等重金属离子，属于危险固体废物，应按危险固体废物处理处置。对无金属回收利用价值的含砷危险固体废物，应建立危险固废填埋场。对危害较大的固体废物(如砷渣)，可先固化后填埋。固化法能大幅度减少废物中砷离子的溶出量，消除(或减轻)污染。

#### ③ 生物制剂法

该技术是以硫杆菌为主的复合功能菌群代谢产物与其它无机化合物进行组分设计，通过基团嫁接技术制备出含有大量羟基、巯基、羧基、氨基等功能基团组的生物制剂。中南大学柴立元教授等研发了深度净化多金属离子的复合配位体水处理剂-生物制剂，并成功实现了产业化，建成了 1 万吨/年的 As、Hg、Cd 等重金属废水生物制剂处理剂生产线。生物制剂在 pH 4-6 时开始水解，诱导生物配位体胶团长大形成溶度积非常小的非晶态化合物，从而使 As、Hg、Cd、Pb、Zn 等多种重金属离子高效脱除。

### (4) 高含砷废气和烟尘污染控制技术

高含砷烟尘主要指铅、锑等冶炼过程中产生的高含砷烟尘及次氧化锌等含砷物料。

含砷废气中砷主要以粉尘形式存在废气中，通过布袋除尘、电除尘等净化处理。如硫铁矿制酸的高温炉气依次通过文氏管、泡沫塔、间接冷凝器、电除雾器，除去炉气中 As、酸雾等有害杂质，同时降低炉气温度至 40℃ 以下后送干吸工序。当熔炼炉烟气中含砷较高时，须将砷回收利用。烟气进入收尘系统后，先采用电收尘器回收有价金属。电收尘器处理后的烟气经骤冷塔降温，使砷绝大部分变为固态，再经袋式收尘器回收，收砷效率约 92%。收下的砷烟尘经包装后外卖或进一步加工处理，净化烟气送硫酸厂制酸。收尘系统需设旁路，当处理低砷精矿时，烟气可不经骤冷塔和布袋收尘器，直接经电收尘器收尘后由风机送酸厂制酸。收下的砷烟尘往往含砷量高，不得采用正压气力输送，宜采用就地包装后外运。

### ① 高铅砷烟尘

在火法处理高铅砷转炉烟尘中，烟尘中砷主要以游离氧化物和砷酸铅形态存在，在物料中加入碳质还原剂，在还原性气氛中焙烧，高价  $As_2O_5$  还原为  $As_2O_3$ ，砷酸盐还原成亚砷酸盐，亚砷酸盐被还原成金属砷化物，最后均以  $As_2O_3$  的形态挥发，实现氧化还原的交换过程。也可以在还原气氛下进行造锍熔炼，使砷进入砷冰铜（黄渣）而被固定。

### ② 锡冶炼高砷烟尘

锡冶炼过程中产出熔析渣、硬头等含砷物料经回转窑焙烧处理，产出的烟气经收尘系统捕集得到的高砷物料，通常采用电热回转窑焙烧法和湿法提取白砷。高砷烟尘电热回转窑焙烧法脱砷是充分利用不同温度下  $As_2O_3$  的蒸汽压不同达到净化的目的。烟尘中  $As_2O_3$  在 120℃ 已开始升华，到 500℃ 时，其蒸汽压达到 101.324 kPa 便强烈挥发。高砷烟尘湿法脱砷提取白砷在国外已占相当大的比重，其主要优点是试剂消耗少，过程易自动控制，产品纯度高，经济效益好，环境污染比火法小。

针对高砷烟尘处理，唐谟堂等提出了 CR 蒸砷法，即在 100℃ 左右的温度下，用一种氯化剂和一种还原剂或氧化剂与含砷物料反应，同时完成氯化、还原或氧化、浸出、蒸砷等过程，使绝大部分砷与其他金属分离并富集成较纯的三氯化砷。用该方法处理广西大厂砂锡矿复杂锡烟尘及铜转炉烟灰获得了良好效果。CR 蒸砷法能将砷较彻底除去，并富集成较纯的砷溶液，既避免了砷在生产过程中的循环和粉尘产生，大大减轻环境污染，又便于砷的回收和利用。较纯的砷馏出液既可用硫化剂沉淀成稳定且毒性小的三硫化二砷，又可还原成金属砷。三硫化二砷是处理多金属高砷烟尘最理想的砷中间产物，在砷畅销时，可以用成熟的方法制成白砷出售；白砷市场不景气时，可暂时保存或长期固化埋存。

### ③ 含砷次氧化锌烟尘

次氧化锌是烟化炉处理铅锌密闭鼓风炉炉渣产出的烟尘，富集了入炉砷量的 40~50%。矿物采用酸浸除砷、碱浸除砷和硫酸焙烧除砷进行综合回收。酸浸法除砷工艺为硫酸浸出-N235 萃取锗-氧化沉砷-制硫酸锌。浸出选择两段逆流硫酸浸出，再用 N235 萃取锗，然后加铁氧化沉砷，通常加入  $Fe^{2+}$ ，通过空气缓慢氧化成  $Fe^{3+}$ 。脱砷后的硫酸锌溶液经锌粉置换除铜、镉后，蒸发、浓缩、冷却结晶制七水硫酸锌，或采用气流干燥生产一水硫酸锌。该工

艺生产周期长、铁砷渣难以利用。碱浸除砷是在次氧化锌中加入次氧化锌量 25%-50%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，配适量水，在 700~750 °C 焙烧 2 小时，然后加水浸出，砷浸出率达 90% 以上，浸出液经浓缩结晶得到粗砷酸钠，碱浸渣经酸浸后可以得到合格的锌电解溶液。硫酸焙烧除砷工艺是加入次氧化锌量 80% 左右的浓硫酸，于 550 °C 在转炉中焙烧 4 小时，有 60% 左右的砷挥发，可收集到含砷 30%-40% 的高砷物料，焙砂经加水浸出时，砷不被浸出，浸出液含砷小于 4 mg/L，得到合格的锌电解溶液。但浸出渣含砷量仍偏高，需另行处理。

#### ④ 高砷废气

高温下砷多以气态形式存在，除尘设备难以去除，选择性催化还原系统在 320~420°C 之间，气态砷氧化物进入催化剂容易使催化剂中毒失去作用，通常采用固体吸附剂来处理高温下含砷废气，固体吸附剂的加入可以为气态砷化物冷凝提供表面积，同时对其进行化学或物理吸附。通常采用如下两种方式：一是直接向烟气中喷入吸附剂，二是使烟气通过表面覆盖吸附剂的流化床和固定床。

### (5) 含砷阳极泥污染控制技术

#### ① 铅阳极泥

铅阳极泥是粗铅电解精炼过程中所产生的重要副产物，含有铅、铋、铜、砷、锑和贵金属等多种有价金属。由于铅的需求量增加和炼铅技术的巨大进步，高砷铅精矿在铅冶炼过程中被大量采用，导致后续电解工序产生的铅阳极泥含砷越来越高。铅阳极泥除含有大量的贱金属外，还含有稀贵金属硒、碲、金和银等。因此，避免砷在后续流程中的污染以及对其他金属提取造成的影响，必须对铅阳极泥进行预脱砷处理。现有预脱砷的工艺主要分为三类：火法工艺、湿法工艺、火法-湿法联合工艺。

火法脱砷主要有挥发焙烧法、还原焙烧法、熔炼脱砷法、真空脱砷法及水蒸气焙烧脱砷法。挥发焙烧法是利用阳极泥中砷、锑极易挥发的特性（图 8）。铅阳极泥中其他组分的蒸汽压（除  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ）与  $\text{As}_2\text{O}_3$  的蒸汽压有很大的差异，该法的原理就是利用这种差异将砷、锑与其他金属进行分离。其处理原料含砷范围广，流程简单，操作简便。但除砷效率较低，除砷率只能达到 40%-70%。主要是因为高砷铅阳极泥的物相成分较复杂，砷化合物中有相当量的  $\text{As}_2\text{O}_5$  和  $\text{MeO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  存在，在焙烧过程中，这些砷的化合物不能有效分解，且因氧势太高会使  $\text{As}(\text{III})$  转化为难挥发的  $\text{As}(\text{V})$ ，从而降低  $\text{As}$  的挥发性。还原焙烧法中砷的挥发率与挥发焙烧法相比有所提高，但脱除效果仍不理想。由于高价砷氧化物及砷酸盐挥发困难，在回转窑中配入煤粉或焦炭进行焙烧， $\text{As}_2\text{O}_5$  还原为  $\text{As}_2\text{O}_3$  形态挥发。且在较强的还原气氛下，其他金属的化合物也大量还原，生成的金属态物质不但使炉料严重烧结，产生结窑现象，而且金属物质与砷形成固溶体或金属砷化物而使砷难以挥发。因此，还原焙烧法在工业生产上应用具有一定的局限性。熔炼脱砷是在氧气底吹熔炼炉中，利用喷枪喷出的氧气使砷氧化为  $\text{As}_2\text{O}_3$  与  $\text{As}_2\text{O}_5$ ， $\text{As}_2\text{O}_5$  被熔池表面的焦炭还原为  $\text{As}_2\text{O}_3$ ，并迅速挥发与高温熔液分离。同时熔池剧烈的搅动，熔炼过程中砷的脱除率与熔炼温度、挥发时间及阳极泥的氧

化程度有关，此法已在河南豫光金铅股份有限公司投入使用，砷的脱除率在 90% 以上，由于砷、锑脱除比较彻底，为下一步砷的回收奠定了基础，同时减少了砷的反复污染，改善操作环境。但因氧气底吹熔炼炉采用密闭措施，收尘系统庞大，存在投资大、成本高等缺点。火法脱砷工艺较为成熟，适应性强，流程简单，操作简便，很多冶炼厂采用，但存在脱砷率低、环境污染严重等缺点。特别是对高砷铅阳极泥火法处理中，砷比较分散，20% 的砷进入熔炼烟灰中，50% 的砷进入熔炼系统的还原渣中，30% 的砷进入精炼烟灰中。精炼烟灰在生产过程中由于含银较高，作为中间物料需返回熔炼系统，易造成砷的反复污染。

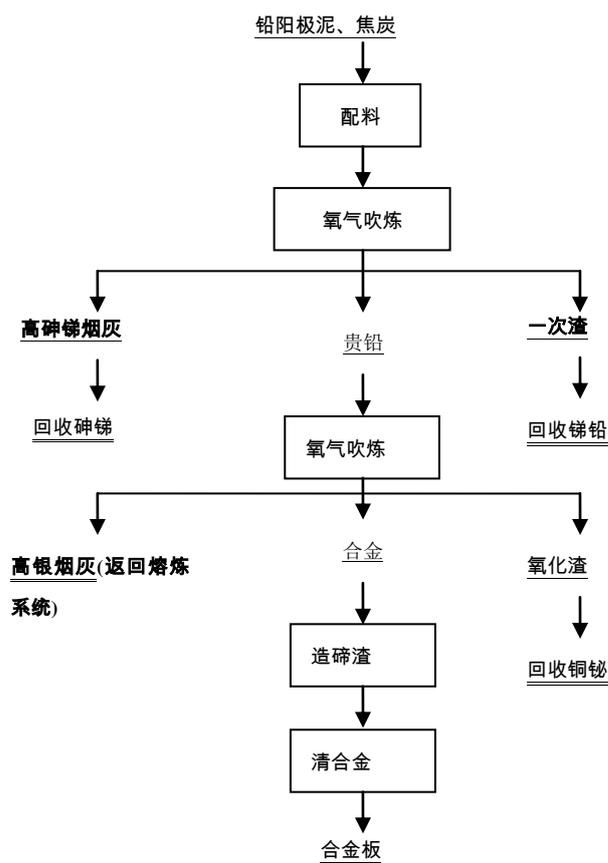


图 8 铅阳极泥火法处理工艺流程示意图

湿法工艺主要有酸浸脱砷法、碱浸脱砷法以及氧化浸出法等。湿法工艺脱砷率高、污染少，但浸出液的处理流程长、工序比较繁琐、分离困难、回收利用砷等有价金属元素复杂等。酸浸脱砷又可分为硫酸浸出法、硝酸法以及硅氟酸浸出法等。这些方法都是通过酸浸使砷、锑等进入浸出液与贵金属分离。株洲冶炼厂利用硫酸和盐酸的混合溶液对阳极泥进行处理，砷、锑的浸出率都能达到 90% 以上。酸浸法处理高砷铅阳极泥，虽然砷的浸出率较高，但浸出液量很大，浸出液中含有锑、铋、铜等元素，给下一步浸出液中砷的净化治理及回收带来困难。另外，浸出液酸度较高，废液治理难度较大，难以回收利用，不仅污染环境，而且酸耗较高。碱浸脱砷是在常压或高压下，铅阳极泥中的砷与碱反应生成砷酸盐进入浸出液而使砷脱除。主要有常压碱浸法、加压碱浸法及甘油碱浸法等。碱性浸出需要消耗大量的碱，

生产成本低,经济效益低,工业上基本不采用。现有湿法处理大多数都是在酸性体系中进行,存在废水量大和设备腐蚀严重等缺点。

火法-湿法联合流程主要为苏打烧结-水浸脱砷,原理为纯碱与砷的氧化物在高温下反应生成可溶性亚砷酸钠,焙烧产物经热水浸出,砷进入浸出液,使砷与有价金属分离。此工艺消耗大量添加剂,成本太高,工业上很少应用。

## ② 铜阳极泥

铜阳极泥是伴生金、银的一个主要来源。同时,铜阳极泥中还富含铂、钯、硒、碲等有价元素。铜阳极泥处理技术的改进对伴生金、银冶炼技术的进步和金、银产量提高有重要作用。火法电解工艺是处理铜阳极泥的传统方法,国内外至今仍在使用。但火法流程存在返渣多,金、银直收率低,生产周期长,积压大量贵金属等缺点;在一些中小企业,还存在设备利用率低,砷、铅烟尘危害等问题。因此,铜阳极泥湿法处理工艺应运而生(图9)。如用氨水浸出经酸处理后的铜阳极泥混合液中,Cu以 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的形式存在,As以 $\text{AsO}_3^{3-}$ 形式存在。溶液经空气氧化后加石灰沉淀,砷以砷酸钙的形式沉淀于石灰渣中,氨可循环使用。

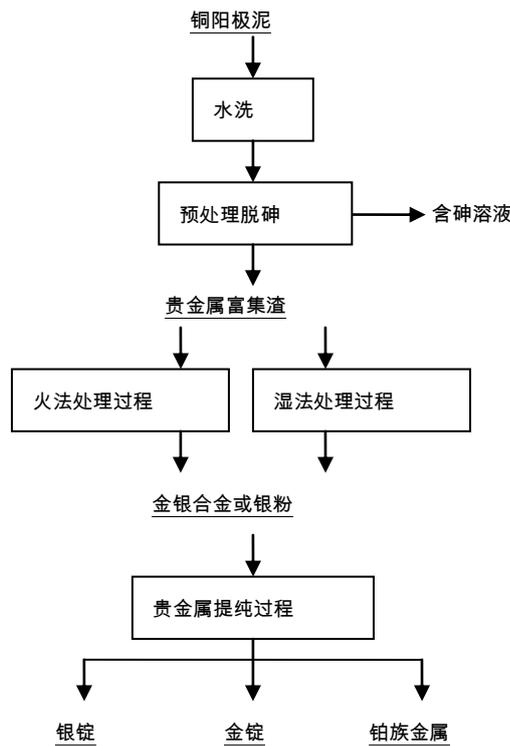


图9 铜阳极泥的处理工艺流程示意图

## (6) 含砷尾矿、废渣处理技术

有色金属硫化物矿尾矿中,常含有一定量的砷元素。云南云锡集团公司针对含锡高砷高硫尾矿中砷、硫的赋存状态和工艺矿物学性质,采用加药预处理进行硫、砷分离,砷精矿用火法脱砷,脱砷烧渣再用选矿回收锡的选冶方法,把砷、硫变成有价产品进行回收。广西南丹大厂也曾对砂坪选厂尾砂矿进行重新选矿回收毒砂,获得过一定的经济效益和环境效

益。广西华锡集团股份有限公司车河选矿厂针对大厂矿田铜坑矿的尾矿中的硫砷矿物，采用“浮-磁-重”流程，从中选锌尾矿中成功分离产出硫精矿、砷精矿，2009年投入正式生产，除砷精矿因销路问题暂未生产外，硫精矿、低锡精矿生产已达产达标。

目前国内外处理含砷废渣的方法可分为二种：一种是用氧化焙烧、还原焙烧和真空焙烧等火法进行处理，砷直接以白砷形式回收；另一种是采用酸浸、碱浸或盐浸等湿法流程，先将砷从渣中分离出来，然后再进一步采用硫化法处理或其它无害化处理。将高砷废渣通过氧化焙烧制取粗白砷，或者将粗白砷进行还原精炼以制取单质砷。含砷渣在 600~850℃下氧化焙烧可使其中 40%-70%的砷挥发，加入硫化剂（黄铁矿）可挥发 90%-95%的砷，在适度真空中对磨碎砷渣进行焙烧，脱砷率可达 98%。火法工艺的含砷物料处理量大，特别适于含砷量大于 10%的废渣，但存在环境污染严重、投资较大和原料适应范围小等不足。目前采用火法回收砷的企业有日本足尾冶炼厂、瑞典波利顿公司、我国云南锡业集团（控股）有限责任公司、柳州冶炼厂及赣州冶炼厂等。

湿法脱砷包括物理脱砷法和化学沉淀法，化学沉淀法又可分为硫化沉淀法、钙盐沉淀法、铁盐沉淀法等。国内外砷碱渣普遍采用湿法回收工艺，将渣中的锑转入浸出渣中回收，而砷则进入浸出液中，形成了碱性含砷废水。如将砷碱渣经过水浸出过滤后，得到锑渣和含砷碱液；在含砷碱液中通入二氧化硫烟气，控制 pH 值，过滤得到还原溶液和锑渣；其中，没有吸收完全的二氧化硫用含砷碱液喷雾吸收，使之达到排放标准；在还原液中加入硫化剂一类的硫化剂，砷生成硫化砷沉淀，进行初步脱砷；溶液再用硫酸铁等铁盐进行深度脱砷，使溶液中砷含量小于 0.5 mg/L。过程中产生的锑渣和含砷铁渣返回鼓风炉回收锑和造渣。

国内外在处理有毒砷渣和污泥时，大都采用钙盐沉淀法和铁盐沉淀法等化学方法将其稳定，即通过化学反应生成相对难溶的、自然条件下较稳定的金属砷酸盐和亚砷酸盐如亚砷酸钙、砷酸钙、砷酸铁等。其稳定化方法主要包括水泥固化、有机聚合物固化、塑性材料固化和熔融固化。

#### (7) 砷资源化处置技术

砷资源化技术主要是从冶炼中间渣、废渣中回收砷和其他金属资源，解决中间渣和废渣的砷污染和出路问题，从源头上避免砷污染。图 10 为从硫酸铜渣分离铜、砷生产三氧化二砷的基本流程示意图，目前，该技术已经实现工业化。

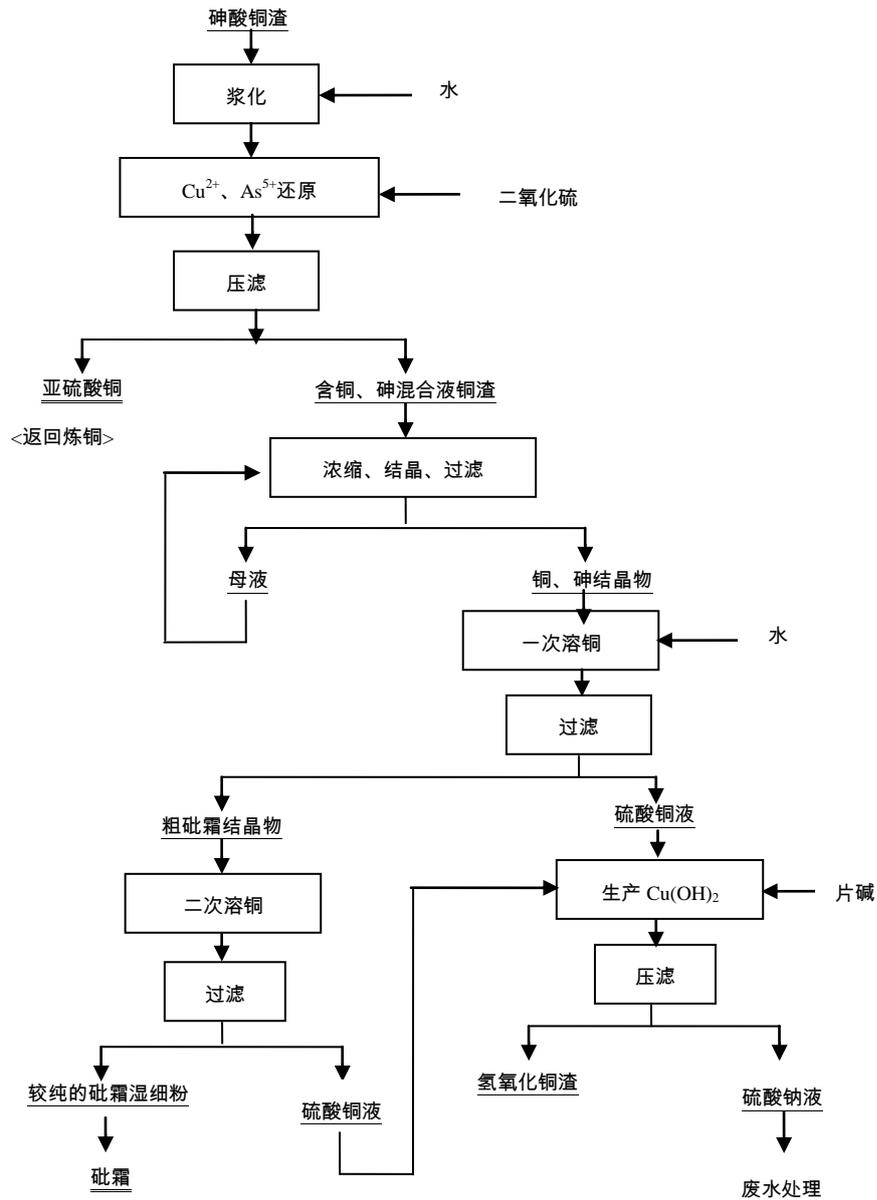


图10 硫酸铜渣分离铜、砷生产三氧化二砷流程示意图

#### 2.1.4 砷污染控制相关政策现状

##### (1) 环境质量标准

我国陆续出台了土壤、大气、水体中砷的环境质量标准。我国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)和《地下水水质标准》(GB/T14843-93)规定,对于集中式饮用水源地,砷标准值为0.05 mg/L,这一限值与我国1985年颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-85)中的砷标准值相同。但在2006年修订的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)中,对于集中式供水系统,砷标准值已提高到0.01 mg/L;对于农村小型集中式供水和分散式供水系统,砷标准值放宽至0.05 mg/L。我国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)规定,总砷的最高允许排放浓度为0.5 mg/L。《土壤环境质量标准 GB15678-1995》中规定了土壤中砷的二

级标准值 ( 水田 : pH<6.5 下 30 mg/kg ; pH 6.5~7.5 25 mg/kg , pH>7.5 As 20 mg/kg ; 旱地 : pH<6.5 40 mg/kg; pH 6.5~7.5 As 30 mg/kg ; pH>7.5, 25 mg/kg ) 和三级标准 ( 水田 pH>6.5 30mg/kg ; 旱地 pH>6.5 40 mg/kg )。我国《工业企业卫生标准》规定 : 地面水中砷最高允许浓度为 0.04 mg/L , 居民区大气中砷化物 ( 按砷计 ) 日平均最高允许浓度为 0.003 mg/m<sup>3</sup>。工业三废排放试行标准规定 : 水中砷及其无机化合物最高允许浓度为 0.5 mg/L。

2004 年 11 月 23 日至 26 日 , 在中国太原举行了“改善水质减轻砷中毒危害国际研讨会” , 会后发表了关注饮水卫生的《关于水质和砷含量问题的太原宣言》 , 使机构和政府、企业和市民等更广泛意识到砷污染治理的重要性。卫生部早在《中国卫生科技发展第十个五年计划及 2010 年远景规划纲要》中就着重提出要加强“高效、经济、无害的除砷剂、除砷技术和设备研究”。

## ( 2 ) 涉砷行业相关控制政策和标准

针对砷污染问题 , 国家先后出台了一系列砷污染控制政策和标准。

### ① 工业领域

1987 年 , 国家化工部在《化学矿山环境保护管理暂行规定》中明确规定 , “含砷 0.5% 以上的高砷硫铁矿石在用户未解决砷污染防治及消除等技术之前 , 严禁开采”。国家质量监督检验检疫总局 2006 年第 49 号公告《关于公布进口铜精矿中砷等有害元素限量》 : 自 2006 年 6 月 1 日起 , 进口铜精矿中砷 ( As ) 不得大于 0.5%。

硫酸行业 : 根据《硫酸工业污染物排放标准》( GB26132-2010 ) , 自 2011 年 10 月 1 日起至 2013 年 9 月 30 日止 , 现有企业执行水污染物中砷排放限值为 0.5 mg/L ; 现有企业自 2013 年 10 月 1 日起 , 新建企业自 2011 年 3 月 1 日起执行水污染物中砷排放限值 ( 车间或生产装置排放口 ) 为 0.3 mg/L。

稀土工业 : 根据《稀土工业污染物排放标准》( GB 26451-2011 ) , 所有企业自 2012 年 1 月 1 日起执行水污染物中砷排放浓度限值为 0.3 mg/L。

铜、镍、钴工业 : 根据《铜、镍、钴工业污染物排放标准》( GB 25467-2010 ) , 所有企业自 2010 年 1 月 1 日起执行水污染物砷排放浓度限值为 0.5 mg/L。在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱 , 或环境容量较小、生态环境脆弱 , 容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区 , 在上述地区的企业执行水污染物排放先进控制技术 , 砷限值为 0.1 mg/L。

铅、锌工业 : 根据《铅、锌工业污染物排放标准》( GB 25466-2010 ) , 所有企业自 2012 年 1 月 1 日起执行水污染物砷排放限值为 0.3 mg/L。

锡、锑、汞工业 : 根据《锡、锑、汞工业污染物排放标准》 , 生产锡、锑、汞矿产品和生产锡、锑、汞金属产品的企业或设施的所有企业执行的水污染物排放控制要求 : 污染物排放监控位置在车间或生产装置排放口 , 排放总量砷控制在 0.5 mg/L。锡冶炼 ( 熔炼、烟化 )、锑和汞冶炼、采选 ( 破碎、筛分、其他 ) 中执行大气污染物总砷排放限值 3 mg/Nm<sup>3</sup>。新建

企业自 2010 年 7 月 1 日起大气污染物总砷排放量要求为  $2.5 \text{ mg/Nm}^3$ ，同时企业边界处环境中空气中砷浓度限值为  $0.045 \text{ mg/Nm}^3$ 。

国家发展和改革委员会会同有关部门于 2006 年 12 月 22 日以第 94 号令发布的《锡行业准入条件》和《锑行业准入条件》，其环境保护要符合以下规定：

锡行业：设有专用的废渣堆存处置场地，并符合《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》(GB18599-2001)；含砷废渣应当有专用防渗、防漏、防雨的堆存场地，并安全可靠地处置。对含砷废渣应当进行危险废物特性鉴别，经鉴别不属于危险废物的按一般工业固体废物管理，属于危险废物的依法按危险废物管理，其贮存设施符合《危险废物贮存污染控制标准》(GB18597-2001)、《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598-2001)等规定。

锑行业：设有专用的鼓风炉炉渣堆存处置场地，并符合《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》(GB18599-2001)。对砷碱渣应进行危险废物特性鉴别，经鉴别不属于危险废物的按一般工业固体废物管理，属于危险废物的依法按危险废物进行管理，其贮存设施符合《危险废物贮存污染控制标准》(GB18597-2001)、《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598-2001)等的规定。

在提出相应标准的同时，我国也从法律角度强调了对砷随意排放的惩罚力度。《中华人民共和国水污染防治法》第三十一条：禁止将含有汞、镉、砷、铬、铅、氰化物、黄磷等的可溶性剧毒废渣向水体排放、倾倒或者直接埋入地下。《中华人民共和国水污染防治法实施细则》第三十九条：依照水污染防治法第四十六条第一款第(三)项规定处以罚款的，按照下列规定执行(一)向水体排放剧毒废液，或者将含有砷、汞、镉、铬、氰化物、黄磷等可溶性剧毒废渣向水体排放、倾倒或者直接埋入地下的，可以处 10 万元以下的罚款。

在国家《产业结构调整指导目录(2011 年本)》中，对涉砷行业砷污染问题，提出了明确要求：

鼓励类：

- 1) 难选贫矿、(共)伴生矿综合利用先进工艺技术。
- 2) 冶金固体废弃物(含冶金矿山废石、尾矿)综合利用先进工艺技术。
- 3) 冶金废液(含废水、废酸、废油等)循环利用工艺技术与设备。
- 4) 高效、低耗、低污染、新型冶炼技术开发。
- 5) 鼓励推广共生、伴生矿产资源中有价元素的分离及综合利用技术。
- 6) 低品位、复杂、难处理矿开发及综合利用。
- 7) 尾矿、废渣等资源综合利用。
- 8) 削减和控制重金属排放的技术开发与应用。

限制类：

- 1) 20 万吨/年以下硫铁矿制酸。

淘汰类：

- 1) 10 万吨/年以下的硫铁矿制酸 ( 边远地区除外 )。
- 2) 环保不达标的冶金炉窑。
- 3) 采用土坑炉或坩埚炉焙烧、简易冷凝设施收尘等落后方式炼制氧化砷或金属砷工艺装备。
- 4) 烟气制酸干法净化和热浓酸洗涤技术。
- 5) 高毒农药产品：福美砷、福美甲砷及所有砷制剂。
- 6) 添加白砷、三氧化二锑、含铅、含氟、铬矿渣等辅助原料玻璃配合料。

国外对砷污染防治也有一些规定。欧盟于 1993 年颁布了综合污染预防与控制 ( IPPC ) 指令，指令中提出预防或减少污染物排放的技术措施应基于最佳可行技术 ( BAT )。欧盟在生产过程中实行协同控制，执行以《综合污染防治指令》( IPPC , 1996/61/EC ) 为核心、以许可证管理为手段的过程控制措施。特别是针对采矿、金属冶炼、化工、化石燃料焚烧、水泥生产等行业，制定了操作性很强的可行技术指南 ( BREF )，公布了各种污染物排放的建议限值，并对二氧化硫、氮氧化物、重金属和持久性有机污染物等进行协同控制。进入上世纪九十年代，欧美发达国家发生了环境战略重大转变，总结三十多年来实行污染控制战略的经验和教训，先后提出了污染预防战略。2001 年 2 月 10 日欧盟营销与使用指导委员会发布了一项议案，拟禁止将含砷防腐剂处理木材销售给消费者，并限制其只能在基础工业 ( 电线杆和电话线杆、铁路枕木、工业冷却塔 ) 中使用。

一些欧盟成员国建立了非法律约束的空气环境质量指南或目标值，As 含量范围为 0.5~12.5 ng/m<sup>3</sup>，欧盟委员会提出了环境空气中 As 的评价阈值为 6 ng/m<sup>3</sup>。2004 年欧盟发布了《环境空气中砷、镉、汞、镍和多环芳烃指令》，规定了砷污染物 2012 年目标浓度限值为 6 ng/m<sup>3</sup>。而且欧盟和英国还对主要来源于燃煤和机动车排放的 As 等重金属污染物进行了规定。此外，欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：废水经适当最佳技术处理后 As 浓度低于 0.01 mg/L。

**表3 部分国家有关废水中砷排放限值**

国家和标准	总砷排放限值 ( mg/L )
比利时	1.0
德国	0.1
西班牙	0.5
日本	0.1
新加坡	排入下水道 5.0

排入水体	1.0
排入控制水体	0.05
新建企业	0.05

## ② 农业领域

砷制剂作为商品饲料药物添加剂使用时，必须符合 2001 年农业部公告第 168 号《饲料药物添加剂使用规范》。阿散酸在使用时，用量不得超过 100 mg/kg，洛克沙肿不得超过 50mg/kg；母鸡产蛋期禁止使用，同时要严格执行 5 天休药期制度，减少对环境和人类健康造成的危害。农业部发布的《无公害食品 生猪饲养饲料使用准则 ( NY5032-2001 ) 》中明确规定不得添加氨苯胂酸、洛克沙肿等有机胂制剂类药物饲料添加剂。

## ( 3 ) 国家鼓励的砷污染控制技术

针对砷、铅、镉、铜等污染物的防治，国家环境保护部近年来连续发布了一系列环境保护技术和先进污染防治示范技术。其中，涉及砷污染防治、国家鼓励发展的环境保护技术和先进污染防治示范技术名录列于表 4 和表 5。

**表4 国家鼓励发展的相关砷污染环境保护技术**

技术分类	技术名称	年份
含砷烟气治理技术	冶炼烟气洗涤废酸处理技术	2008、2010、2011
	黄磷尾气回收利用技术	2011
含砷废渣处理技术	湿法三氧化砷生产技术	2008
含砷废水处理技术	高浓度泥浆法 ( HDS ) 处理重金属废水技术	2010
	重金属废水深度处理及资源回收技术	2011

**表5 国家鼓励发展的相关砷先进污染防治示范技术**

技术分类	技术名称	年份
含砷废水	砷污染地区饮用水处理技术	2009、2010、2011
( 饮用水 )	重金属 ( 汞、镉、铅、砷 ) 废水生物制剂法处理与资源化	2009

处理技术	技术	
	含砷废水沉淀法制备三氧化二砷技术	2010
	砷铜混合有色冶炼废水处理技术	2011
	砷氰混合金矿尾矿浆处理技术	2009、2010、2011
	硫化砷滤饼加压氧化浸出技术	2009、2010
	冶炼烟尘环保治理并回收有价及稀贵金属技术	2010
含砷烟尘	火法有色冶炼烟尘中砷、铜、铅、锌及稀贵重金属分离去	2011
废渣处理	除资源化回收技术	
技术	铜冶炼烟灰等废弃物湿法处理技术	2011
	旋流电解回收镍铜冶炼废渣中有价金属技术	2011
	电解锰废渣混合重金属离子碱性固化稳定化技术	2011
	砷、铜、镍混合湿法有色冶金污泥处理技术	2011
砷污染土	重金属污染场地土壤固化稳定化治理技术	2009
壤治理技	砷污染土壤的富集植物-微生物联合修复技术	2010
术	重金属污染农田的超富集植物—经济作物间作修复技术	2011

## 2.2 砷污染问题

### 2.2.1 砷的危害

砷及其化合物是致癌、致畸变物质。进入人体的砷易与酶蛋白质中巯基结合形成硫醇盐,可使一系列含巯基酶的活性和蛋白质的合成受到抑制,影响人体健康。当人体摄入超过一定剂量的砷就会引起急性或慢性中毒,如长期饮用含砷量 0.8 mg/L 的水或每日进食中含砷近 3 mg 达 2-3 周可引起中毒。砷的急性中毒症状是口腔、鼻腔灼热干燥,吞咽困难,腹痛,突发性呕吐,血尿休克麻痹等。急性和慢性砷中毒均可引起皮肤损害,主要表现为皮炎;慢性中毒主要为皮肤过度角化和色素沉着。对湖南省石门县雄黄矿附近地区慢性砷中毒流行病学症状研究发现,中毒病人出现胸背手足皮肤颜色变暗、手足掌长厚茧或长疔、皮肤色素沉着、脱失,掌跖过度角化及砷疔鸡眼状角化。砷化物还可引起肺癌、肝癌、膀胱癌及皮肤癌

等。1980 年国际癌症研究机构公布砷为致癌因子。其中砷引起的肺癌与皮肤癌在我国已列为国家法定职业病。

### 2.2.2 造成砷污染的主要原因

含砷矿产资源开发利用造成的地区性、流域性甚至更大范围的环境砷污染事故在国内、外时有发生。我国一些地方相继发生过重金属、类金属污染事件，特别是近年来发生了如“滇中明珠”阳宗海砷污染事件、湖南岳阳砷污染、河南民权砷污染事件等，给人体健康带来了严重威胁。造成砷污染事故的主要原因有以下几个方面：

(1) 企业在追求经济利润的同时忽略法律法规的约束。有色金属工业和硫酸行业等主要涉砷行业产能迅速扩大，砷污染物排放总量和增量较大，导致全国砷污染事件频发，砷污染形势更加严峻。因此，急需积极采用清洁生产工艺，实现砷污染物源头减排。

(2) 环境污染治理技术相对落后，含砷废气、废水、废渣处理难以稳定达标。含砷工业废水处理主要采用石灰中和沉淀法，废气主要通过除尘，往往难以稳定达到国家污水、废气排放标准；废渣主要采用固化技术，含砷废渣极少综合利用，而且治理效果有待进一步提高。

(3) 环境监管力度与管理措施有待加强。我国的环境监管力度以及政策实施强度较西方发达国家尚存在一定的距离，环境形势的变化、环保工作的目标对技术政策提出了新的要求，迫切需要进一步完善砷污染防治技术政策等管理措施。

针对以上存在的砷污染问题及原因，政府有关部门有必要出台一项技术政策，明确砷污染防治的技术规范和要求及今后的发展趋势，为含砷废物的管理、处理方式和规模提供技术指导。本技术政策将提出相应指导性对策，以提高含砷废物的管理水平，促进含砷废物处理处置技术的发展，在砷污染防治方面起到引导、推荐作用。

### 2.3 《砷污染防治技术政策》编制的必要性

#### (1) 砷毒害大，易产生二次污染，易在食物链中累积

矿山资源开采中，暴露于地表的含砷废石、尾砂及冶炼废渣在地表风化、淋滤，砷被活化以各种形式逸散到周围环境中，对水体、大气、土壤等造成污染，人和畜禽通过直接接触或食物链摄入过量的砷而发生中毒。如何才能防止损害人民群众健康、危害生命的事件发生，应该成为高度重视的课题。

#### (2) 全国砷污染事件频发，砷污染防治必须高度重视

土地是砷的主要归宿地。含砷废渣或尾砂不仅占用土地，同时严重污染土壤。近年来涉砷等重金属的污染事件频发，如湖南郴州邓加塘和岳阳新墙河砷污染、“滇中明珠”阳宗海砷污染、广西河池砷污染、河南民权县砷污染等一系列事件再次敲响环境砷污染的警钟。从我国这些与矿业活动相关的砷害案例来看，含砷“三废”通过污染土壤（食物）、饮用水源和大气是引发砷中毒事件的主要途径和原因。

#### (3) 有色金属工业产能迅速扩大，砷污染物排放量巨大，迫切需要控制

预期到 2015 年，有色金属采选冶活动将带出 16.84 万吨以上的砷，硫铁矿制酸将排放 1.8 万吨以上的砷。主要涉砷行业砷污染严重，治理形势严峻。在“十二五”期间，如果不能实现涉砷行业发展与环境保护相协调，将面临更高的生态环境风险。

#### (4) 环境形势的变化、环保工作的目标对技术政策提出新的要求

砷是我国实施水排放总量控制的重要指标之一。《重金属污染综合防治“十二五”规划》确定了对重点区域砷的排放实施总量控制的要求，但存在以下问题制约了砷总量控制目标的实现：

1) 我国缺乏国家层面的砷防治技术政策。在主要涉砷行业，涉及砷的水污染物排放标准已颁布，但是目前尚无国家层面的砷污染防治的技术政策对砷污染防治、治理、资源化利用进行规范和指导。

2) 砷污染控制技术的应用缺乏有效评价和统一指导。随着我国经济的不断发展，环境质量标准不断提高，对砷控制的要求日益加强。如有色金属行业及化工行业砷排放标准均有提高，硫酸、铅和铜冶炼等行业废水中砷排放标准由 0.5 mg/L 提高至 0.3 mg/L，更迫切需要制定国家层面的砷污染防治技术政策。

### 3 《砷污染防治技术政策》编制的原则和依据

#### 3.1 制定原则

《砷污染防治技术政策》编制基本思路是结合目前我国砷污染的重大环境问题，有针对性的提出污染防治的总体技术路线和思路，充分体现以人为本、预防为主、防治结合、全过程控制的原则。

本技术政策的总原则是：立足我国的实际情况和发展趋势，完善砷污染防治的相关法律法规；借鉴发达国家的成功经验和相关标准，鼓励将高效、经济、无害的涉及砷元素的各行业生产工艺与先进的砷污染控制技术相结合，积极推行清洁生产及末端治理相结合的综合防治措施；对涉砷行业工艺过程中产生的含砷物料尽可能实现减量化、资源化和无害化，遵循砷污染物全过程管理和总量控制的原则。

1) 全过程控制原则：从立项、建设、运行管理到企业关闭或搬迁均进行污染控制；从厂址、原料来源、生产工艺和设备的选择、资源回收、废物利用、污染治理、运行管理及环境修复等全方位控制项目建设、运营造成的环境砷污染。

2) 总量减排控制原则：禁止采用浮选毒砂尾矿或单一砷矿生产砷产品；限制高含砷矿石或原料使用；对含砷原料进行除砷处理，实行清洁生产。

3) 末端治理与环境监管原则：涉砷企业须配套完备的污染物末端治理设施和健全的排放监测、环境管理体系；鼓励企业配置环保备用设施和设备。

4) 科学性和实用性相结合原则：强制淘汰国家产业政策明令的落后生产工艺及装备；大力发展科学、实用的清洁生产工艺、污染防治技术及装备，综合回收砷产品满足市场需求。推荐的生产技术与工艺、污染物处理技术，要考虑到经济可行性及企业的承受能力，对综合

利用产品要考虑其市场和二次污染问题。

## 3.2 制定依据

### 3.2.1 法律依据

《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》及部门规章和地方法规等。

### 3.2.2 国务院及有关部门发布的行政法规、标准和部门规章

《化学矿山环境保护管理暂行规定》、《稀土工业污染物排放标准》( GB26451-2011 )、《硫酸工业污染物排放标准》( GB26132-2010 )、《铜、镍、钴工业污染物排放标准》( GB25467-2010 )、《铅、锌工业污染物排放标准》( GB25466-2010 )、《镍冶炼污染防治最佳可行技术指南》、《铅冶炼污染防治最佳可行技术指南》、《铜冶炼污染防治最佳可行技术指南》、《钴冶炼污染防治最佳可行技术指南》、《关于公布进口铜精矿中砷等有害元素限量》( 国家质量监督检验检疫总局，2006 年第 49 号公告 ) 等。

### 3.2.3 产业政策

根据国家发展和改革委员会 2011 年公布的《产业结构调整指导目录( 2011 年本 )》、《钨行业、锡行业、锑行业准入条件》( 2006 第 94 号 )。

## 4 《砷污染防治技术政策》编制的主要工作方法和技术路线

### 4.1 主要工作方法

#### ( 1 ) 文献调研与对比分析相结合

查阅国内外相关参考文献、年鉴资料和技术专利，在充分了解和掌握目前国内外涉砷行业砷的产生与排放情况及其污染控制先进技术案例的基础上，对涉砷行业砷污染控制技术进行对比分析和总结。

#### ( 2 ) 专家咨询与现场调研相结合

开展专家咨询，通过学术研讨，共同修订、制定一个科学、合理的整体工作方案。针对涉砷业从原料到产品的生产全过程中砷的排放情况，包括烟尘、废水、废渣等，开展现场调研，调查涉砷企业砷污染防治技术。

#### ( 3 ) 技术筛选与行业实践相结合

根据我国涉砷行业发展现状，重点针对具有一定生产规模、工艺技术相对比较先进、砷排放强度较低的典型案例进行剖析，筛选适合我国国情、经济上切实可行的涉砷行业砷污染防治最佳可行技术。

### 4.2 技术路线

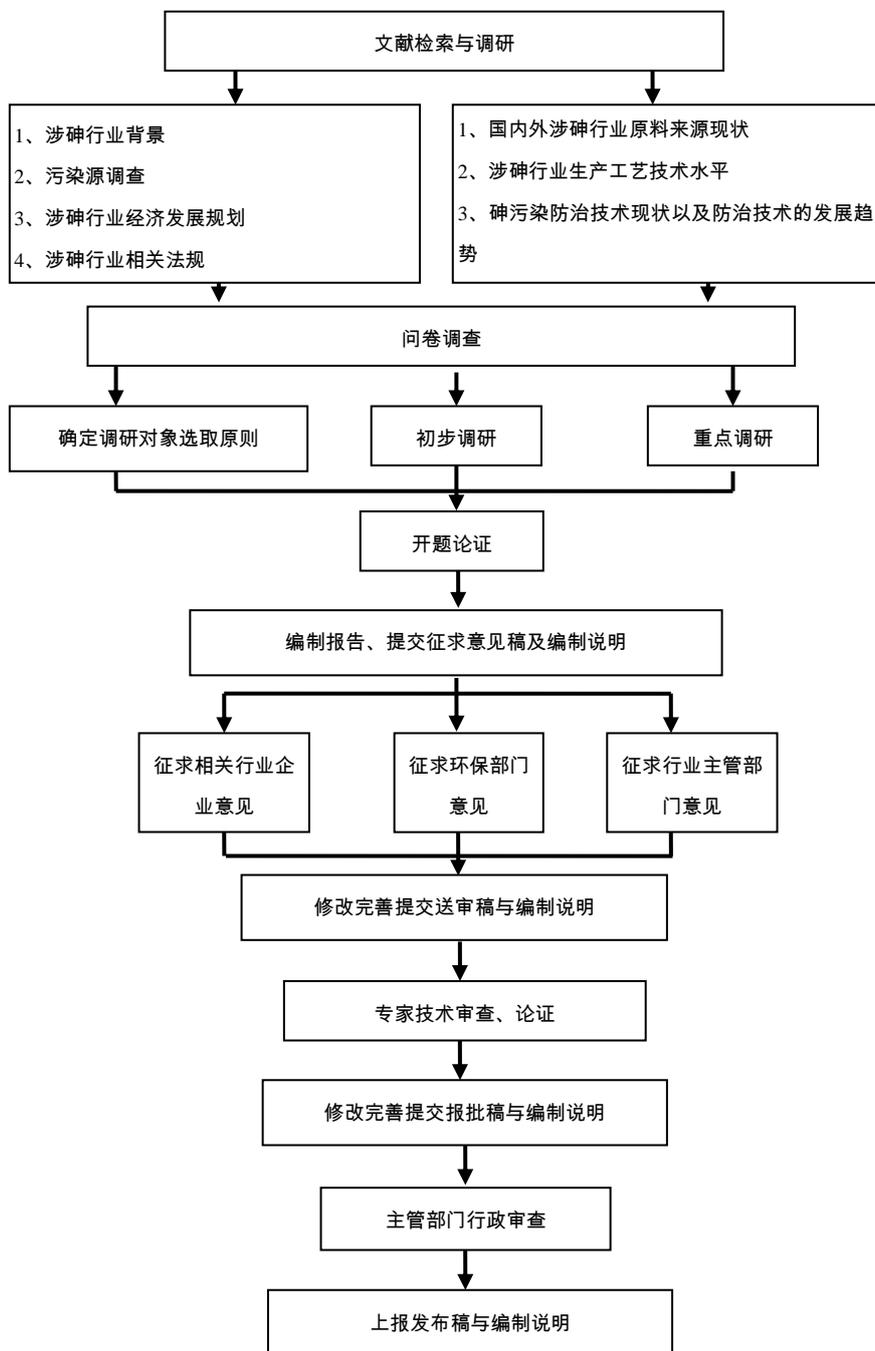


图11 砷污染防治技术政策研究技术路线

## 5 主要技术内容的说明

本技术政策编制内容是建立在充分调研、文献检索、实地调查、专家咨询和论证等基础上，技术政策由总则、清洁生产、末端治理、综合利用、次生污染防治、新技术研发及运行管理等七部分组成。主要内容说明如下：

### 5.1 总则

**(1) 为贯彻《中华人民共和国环境保护法》等相关法律法规，防治环境污染，保障生态安全和人体健康，促进涉砷行业生产工艺和污染治理技术进步，制定本技术政策。**

本技术政策的制订是为保护人体健康和生态环境，有效控制涉砷行业污染，促进涉砷行业的可持续发展。

**(2) 本技术政策为指导性文件，供各有关单位在环境保护工作中参照采用；本技术政策提出了防治砷污染可采取的技术路线和技术方法，包括清洁生产、末端治理、综合利用、次生污染防治以及新技术研发等方面的内容。**

本技术政策的制订是指导全国涉砷行业为砷污染物减排目标和规划的实施、建设项目环境影响评价、环境管理执法监督等提供技术支撑，引导涉砷行业有序、健康、可持续发展。本条款主要界定了本技术政策包含的主要内容。

**(3) 本技术政策所指涉砷行业包括含砷矿石采选、冶炼等生产过程对应的有色金属行业、硫铁矿制酸等化工行业，以及兼有砷回收的生产企业、涉砷制剂生产和使用行业。**

本条款指定了主要涉砷行业包括有色金属行业、硫铁矿制酸等化工行业，以及兼有砷回收的生产企业、涉砷制剂生产和使用行业。

**(4) 涉砷行业应加大产业结构调整和技术升级力度，加快淘汰低水平落后产能。**

本条款体现了涉砷行业污染防治技术政策与国家产业政策的衔接性，提出了涉砷行业必须采用先进适用的生产工艺与污染防治技术及装备，控制好砷污染。

**(5) 涉砷行业应遵循末端治理与全过程控制相结合的原则，积极推广先进适用的生产工艺、污染防治技术及装备，提高含砷废物综合回收利用水平，防止次生污染。**

本条款明确了涉砷行业砷污染防治技术政策制定的基本原则和技术路线。即全过程控制原则、总量减排控制原则、末端治理与环境监管原则、科学性和实用性相结合原则；采用清洁生产与末端治理相结合的技术路线。

**(6) 到 2015 年末，涉砷行业基本实现砷污染物的全过程监控，涉砷行业的含砷废气、废水稳定达标排放；含砷烟尘、废渣与污泥等固体废物的安全处置率达到 100%。**

本条款结合《重金属污染综合防治“十二五”规划》总体目标要求，明确提出了涉砷行业砷污染防治必须达到的阶段性目标。

## 5.2 砷污染控制主要技术

### 5.2.1 清洁生产

清洁生产是对生产过程采取整体预防性措施，从源头降低污染物的产生和排放，针对污染产生的全过程和每一排放环节提出明确的控制目标。

**(1) 鼓励采矿企业优先开采低砷含量的矿石；采选和冶炼含砷矿石应符合国家相关要求；高砷精矿进行选别、冶炼前应进行除砷处理。**

本条款根据我国矿产资源伴生砷的特点，提出低砷原生矿优先开采的原则；提出开采、选别和冶炼含砷矿石应明确含砷限量的要求；采用高品位硫铁矿制酸时，根据硫铁矿（DZ/T0210—2002）要求，硫铁矿含砷量应低于 0.15%，硫精矿含砷量应低于 0.1%。对高砷精矿应进行预除砷处理，从源头控制砷污染。

**(2) 鼓励采用先进装备及技术开采、破碎和干燥含砷矿石，防止扬尘污染；鼓励选矿用水循环利用；采矿废石和选矿尾砂应进行安全处置。**

本条款是从源头控制砷污染：在开采、破碎、选别和干燥含砷矿石中采用先进装备及技术减少砷污染，选矿用水循环利用减少砷排放，采矿废石和选矿尾砂安全处置防控砷扩散。

**(3) 含砷金属矿和硫铁矿等原料以及再利用的含砷废料在收集、运输、储存时，应采取密闭或其他防漏散措施。**

铜、铅、锌、锡、锑、金等主要含砷有色金属矿和硫铁矿原料在原料收集、运输、储存过程中易形成粉尘外泄造成砷粉尘污染。因此，本条款明确涉砷行业生产应完善含砷矿渣的运输机械，采取密闭或其他防漏散措施。鼓励使用增湿输送的干法排渣工艺或管式皮带输送工艺装置，如刮板输送机-冷却滚筒（增湿）-带式输送机流程、冷却滚筒加冷却滚筒（增湿）—带式输送机流程，可以减少粉尘外泄，改善现场环境。

**(4) 鼓励冶炼企业采用符合一、二级清洁生产标准的有色金属短流程冶炼工艺。硫化铜精矿冶炼宜采用闪速熔炼、富氧顶吹熔炼、奥斯麦特炉熔炼及富氧底吹熔炼等工艺及装备；硫化铅精矿冶炼宜采用富氧底吹熔炼、液态高铅渣直接还原和基夫赛特直接炼铅等工艺及装备；硫化锌和氧化锌精矿冶炼宜采用传统湿法冶金、富氧直接浸出等冶金技术及装备。**

本条款主要针对有色金属行业砷污染防治问题，从清洁生产工艺上控制砷污染。为深入贯彻落实《中华人民共和国清洁生产促进法》，加快重点行业先进清洁生产技术的应用和推广，提高行业清洁生产水平，中华人民共和国工信部组织编制了铜铅锌冶炼等行业清洁生产技术推广方案，即到 2013 年，通过铜冶炼行业清洁生产技术的推广，每年可增收铜金属 0.75 万吨，增加硫酸产量 2.3 万吨，减少 SO<sub>2</sub> 排放 1.5 万吨，节约标准煤 10.9 万吨，减少烟尘排放量 4200 吨，减少硫酸雾排放 300 吨，减少蒸汽用量 80 万吨。通过铅锌冶炼行业清洁生产技术的推广，每年可节约标准煤 35 万吨，消减二氧化硫排放量 21.3 万吨，减少工业废气排放量 256.1 亿标立方米，减少烟尘排放量 1.5 万吨，减少铅尘排放量 0.2 万吨，回收废水资源 7000 万吨，减少工业废水排放量 7000 万吨，废水减排铅 60 吨、镉 7.5 吨、砷 27 吨。铜冶炼主要针对精炼部分，而对粗铜冶炼没有界定，本技术政策提出鼓励采用闪速熔炼、富氧顶吹熔炼、奥斯麦特炉熔炼及富氧底吹熔炼等工艺及装备。铅锌冶炼主要提出了氧气底吹-液态高铅渣直接还原铅冶炼技术、富氧直接浸出湿法炼锌技术、铅锌冶炼废水分质回用集成技术等。传统湿法冶金炼锌占目前锌冶炼的 70% 以上，因此，在本技术政策中，进一步细化为硫化铅精矿冶炼鼓励采用富氧底吹熔炼、液态高铅渣直接还原和基夫赛特直接炼铅等工艺及装备。硫化锌和氧化锌精矿冶炼目前采用的主要是传统的湿法冶金技术，富氧直接浸出等清洁生产工艺使用比例还较小，因此，本技术政策中提出硫化锌和氧化锌精矿冶炼采用传统湿法冶金、富氧直接浸出等冶金技术及装备。

**(5) 铜、铅、锌、锡、锑、金等金属矿和硫铁矿冶炼应考虑原料、辅助材料中伴生有价及稀贵金属成分的资源回收，严格控制各生产工序中砷元素的分布与去向，减少中间产品和各生产工序的砷污染物排放。**

本条款主要针对有色金属行业砷污染防治问题，结合《有色金属工业中长期科技发展

规划（2006-2020年）中指出的“大力研究开发行业清洁生产技术、装备，着重技术集成创新。对‘三废’实行减量化，从源头削减固体废物、废水、废气的产生量和排放量，加快‘三废’治理和资源化的步伐；加强循环经济共性技术研究，提高工业用水循环利用率”。明确通过适宜的生产工艺控制、减少中间产品和各生产工序的砷污染物排放。

**（6）对于铅、铜等电解精炼过程产生的阳极泥，鼓励采用搭配铅精矿等进富氧底吹熔炼炉、循环浸出-闭路电积法等技术，回收金、银等贵金属和稀有金属。**

本条款主要针对有色金属行业砷污染防治问题，结合《有色金属工业“十二五”发展规划》提出的“鼓励低品位矿、共伴生矿、难选冶矿、尾矿和熔炼渣等资源开发利用。促进铜、铅、锌等冶炼企业原料中各种有价元素的回收，冶炼渣综合利用，以及冶炼余热利用。支持改扩建形成一批锌、钴、镍、锡、锑、锆、铟、贵金属等回收利用及冶炼废渣综合利用示范工程。”通过矿石搭配，实现综合利用，控制或减轻其中的砷污染。

**（7）逐步限制或淘汰玻璃行业和木材防腐行业使用含砷制剂；逐步限制或淘汰养殖业和饲料生产企业使用和添加砷制剂应用。**

本条款明确了含砷制剂在含砷制剂使用行业的相关政策措施。在20世纪六七十年代，我国用含砷农药做杀虫剂、杀菌剂，甚至治疗皮肤病。为控制砷污染，七八十年代我国已限制在农业和医疗方面使用砷制剂。有机砷制剂作为饲料添加剂在我国已应用近二十年，带来的砷污染问题日益凸显。因此，必须逐步限制、淘汰甚至禁止使用。

## 5.2.2 末端治理

**（1）鼓励采用微孔膜复合滤料等新型织物材料的布袋除尘器、湿式除尘器和电除尘器等高效捕集装置处理颗粒物烟气。硫铁矿制酸和有色金属冶炼烟气制酸前，应采用电除尘器、湿式除尘器等高效除尘器脱除烟气中的颗粒物。**

烟气中砷扩散范围大，影响面广，必须采取高效措施进行防治。本条款鼓励采用微孔膜复合滤料等新型织物材料的布袋除尘器、湿式除尘器和电除尘器等高效捕集装置处理含砷等重金属颗粒物烟气。尤其是硫铁矿制酸和有色金属冶炼烟气制酸时，烟气中残留的砷对催化剂使用寿命影响非常明显，因此，必须采用电除尘器、湿式除尘器等高效除尘器脱除烟气中的砷。

**（2）有色金属矿选矿企业排放的含砷选矿废水（含尾矿库溢流水）可采用中和、脱稳、混凝等多种工艺组合处理；鼓励处理后废水循环利用。**

本条款明确了有色金属选矿业废水处理优选技术，并鼓励其处理后循环利用。

**（3）涉砷企业生产区初期雨水、地面冲洗水、渣场渗滤液和生活污水应集中单独处理，实现循环利用或达标排放；生产废水应在其产生车间或生产设施中进行分质处理或回用；排放口废水中砷含量应达到国家相应标准要求。**

本条款明确了涉砷企业含砷废水处理要求。

**（4）有色金属冶炼行业酸性含砷废水处理可采用硫化法、石灰-亚铁法、低pH值铁-**

**砷体系氧化等絮凝共沉淀法、电絮凝法等技术；碱性含砷废水处理可采用双氧水氧化-硫酸铁混凝等技术；含砷污酸处理可采用生物制剂法、硫化-石灰中和法、高浓度泥浆-铁盐中和法等技术。**

本条款依据国家环境保护部近年来连续发布的一系列环境保护技术和先进污染防治示范技术提出。上述优选技术主要根据国家鼓励发展的相关砷污染环境保护技术与相关砷先进污染防治示范技术。

有色金属冶炼行业酸性含砷废水可根据其中砷等重金属成分及浓度采用硫化法、石灰中和法、石灰-铁盐法、铁氧体法等单一或组合工艺去除砷、铅、镉、铬、汞等污染物后排放或回用。硫化法是处理含砷重金属废水的有效方法，可回收有色金属。冶炼烟气制酸净化过程中产生的废水中含砷和多种重金属，且含量高，可以采用硫化法。采用硫化法处理后如不达标，再结合石灰中和法、石灰-铁盐法、铁氧体法，进一步处理后达标排放。

**(5) 硫铁矿制酸工艺中，处理低浓度含砷废水可采用石灰或电石渣中和法、硫酸亚铁或聚硫酸铁混凝沉淀法等工艺；处理高浓度含砷废水可采用石灰或电石渣中和法、硫化法、石灰-铁盐共沉淀法等组合工艺。**

本条款明确了硫铁矿制酸废水的处理技术优选问题。硫酸生产原料不同，硫酸工业废水水质差异很大。针对不同制酸原料，硫酸工业含砷废水末端治理技术主要有石灰中和法、硫化法、石灰-铁盐法、混凝沉淀法等。含砷浓度（小于 80-100mg/L）较低的硫铁矿制酸（包括石膏制酸）废水可采用石灰（或电石渣）中和法处理最为简单，如中和法处理达不到控制要求，可采用硫酸亚铁或聚硫酸铁混凝沉淀法处理；含砷浓度高（大于 80-100mg/L）的可采用石灰或电石渣中和法、硫化法、石灰-铁盐共沉淀法等组合工艺处理。但硫化法投资大，流程复杂，运行费用和操作技术要求较高，建议大型硫铁矿制酸企业才采用。

**(6) 鼓励含砷废渣年产生量较大的企业进行含砷废渣和废料的综合利用；鼓励采用硫化砷滤饼加压氧化浸出技术、冶炼烟尘环保治理并回收有价及稀贵金属技术、冶炼烟灰湿法处理技术等回收含砷污泥、砷烟尘、砷碱渣等废渣和废料中重金属和贵金属，二次砷渣应安全无害化处置；未回收利用的含砷废渣和废料应按国家相关要求安全贮存、运输和处置。**

本条款依据国家环境保护部近年来连续发布的一系列环境保护技术和先进污染防治示范技术提出。上述优选技术主要根据国家鼓励发展的相关砷污染环境保护技术与相关砷先进污染防治示范技术。

含砷废渣和废料中含有大量重金属和贵金属，很多大型企业在生产过程中有专门的工段对这些废渣和废料进行综合回收利用，因此，在工况条件和技术水平允许的前提下，鼓励含砷废渣年产生量较大的规模以上工业企业开展含砷废渣和废料的综合利用。含砷污泥、砷烟尘、砷碱渣等废渣和废料属于危险固体废物，没有回收或经回收重金属和贵金属后的含砷残渣应按危险固体废物处理处置。

涉砷行业污染控制过程中可能产生的硫化渣、含砷污泥等危险固体废物。硫化渣主要

成分为  $\text{CuS}$  和  $\text{As}_2\text{S}_3$  等。含砷污泥进入压滤机脱水后进行安全处置。

对目前无回收利用价值的含砷危险固体废物，应建立危险固废填埋场填埋。对危害较大的固体废物砷渣，可先固化后填埋。固化法能大幅度减少废物中砷离子的溶出数量，消除（或减轻）污染。

**（7）鼓励采用固化稳定化技术治理砷污染场地；鼓励采用植物修复技术、植物-微生物联合修复技术或农业生态工程措施治理砷污染农用土壤。**

本条款依据国家环境保护部近年来连续发布的一系列环境保护技术和先进污染防治示范技术提出。上述优选技术主要根据国家鼓励发展的相关砷污染环境保护技术与相关砷先进污染防治示范技术。

### 5.2.3 综合利用

**（1）鼓励有条件的企业采用硫化沉淀法去除冶金工业酸性废水中的砷，并对含砷废渣进行脱硫、分离、结晶，获取三硫化二砷等产品。**

对含砷量高的工业废水，可以从废水中回收三硫化二砷。三硫化二砷是处理含砷废渣最理想的砷中间产物，在砷畅销时，可以用成熟的方法制成白砷出售；白砷市场不景气时，可暂时保存或安全固化长期埋存。

**（2）鼓励采用氧化焙烧、还原焙烧和真空焙烧等火法处理技术预处理硫化砷渣，再采用酸浸、碱浸、盐浸及氧化浸出等湿法处理技术制取三氧化二砷或砷酸钠等产品。**

砷渣可以提炼出各种含砷的产品。对于含砷量高的废渣一般采用以下两种方法回收：一种是用氧化还原焙烧等火法处理，使其中的砷以白砷形式回收；另一种是用酸或碱浸等湿法处理，先把砷从废渣中分离出来，然后再做进一步处理。

**（3）淘汰简易冷凝和收尘设施等炼制氧化砷或金属砷的工艺装备。**

本条款按照国家产业政策执行。

### 5.2.4 此生污染防治

**（1）含砷废石、尾矿、废渣堆场应采取种植植物或覆盖等措施，防止滑坡、水土流失及风蚀扬尘等；毒砂尾矿库应采取防渗漏、防氧化、防流失等无害化处置措施，确保长期安全封存。**

本条款主要针对含砷废石、尾矿、废渣中潜在的砷污染问题提出相应的控制、监管措施和处理要求。

**（2）含砷制剂的使用应遵循国家相关要求，防止其使用和消费过程中造成污染。**

本条款主要针对含砷制剂潜在的砷污染问题提出相应的控制、监管要求。

**（3）基本农田区、蔬菜基地等环境敏感区内砷污染土壤不应种植食用作物，水源保护区、重要养殖基地等环境敏感区内砷污染水源应深度净化，防止砷进入食物链；自然保护区、重要生态功能区、城镇人口密集区等环境敏感区及其防护区内经生态修复的砷污染场地应定**

## 期监测，防止砷的污染。

本条款主要针对在砷污染环境中严格防控砷可能产生的二次污染问题，明确提出相应的使用原则和监管要求。

### 5.2.5 鼓励研发的新技术

#### (1) 低能耗、高效率、环境友好的涉砷项目新工艺及装备。

本条款鼓励通过新工艺及装备从清洁生产工艺源头控制砷污染。

#### (2) 低贫品位矿、采矿废石和选矿尾砂中有价元素和砷综合回收的先进技术及装备；含硫、砷的难处理金矿等贵金属资源并入先进的铜或铅冶炼工艺内处理的先进技术及装备。

本条款主要针对目前砷的出路窄、经济效益低等情况，提出针对各种矿石中有价元素和砷开发综合回收的先进技术、工艺及装备，在生产过程中回收砷，降低砷回收和安全处理处置的成本。

#### (3) 烟气高效收集与深度脱除烟气中砷的技术及装备；粒度在 0.1 $\mu\text{m}$ 以下含砷超细烟尘的高效去除技术及装备。

本条款主要针对烟气中含砷烟尘的高效净化提出开发高效去除技术及装备。

#### (4) 高效、经济可行的含砷废水处理及回用技术及装备。

本条款根据《硫酸工业污染物排放标准》(GB26132-2010)，水污染物砷排放限值(车间或生产装置排放口)为 0.3 mg/L；《稀土工业污染物排放标准》(GB 26451-2011)水污染物砷排放浓度限值为 0.3 mg/L；《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467-2010)水污染物砷排放浓度限值为 0.5 mg/L，在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区砷限值为 0.1 mg/L；《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466-2010)水污染物砷排放浓度限值为 0.3 mg/L 等标准要求的日益严格而提出。鼓励研发经济可行的废水中砷污染物高效、经济的治理、回用技术及装备。

#### (5) 含砷固体废物的高效固定(无害化)技术及装备。

本条款主要针对我国含砷固体废物量大面广，潜在危害形势严峻而提出含砷固体废物高效固定(无害化)技术及装备研发。

### 5.3 运行管理

主要从涉砷行业角度来确保砷污染防治技术的落实和实施：

涉砷企业应建立健全的砷污染防治、日常运行管理制度及其污染事故应急预案，并严格执行，确保生产和污染治理设施稳定运行，尽可能减少砷的排放。