

附件 2

《砷渣稳定化处置工程技术规范 (征求意见稿)》编制说明

《砷渣稳定化处置工程技术规范》编制组

二〇一九年四月

项目名称：砷渣稳定化处置工程技术规范

项目统一编号：2016-57

承担单位：中南大学

编制组主要成员：柴立元、闵小波、王庆伟、史美清、陈润华、闫国孟、王克勇、梁彦杰、
杨志辉、王振兴、费讲驰、尤翔宇、刘湛、向仁军、文涛

标准所技术管理负责人：姚芝茂

部科技与财务司投资处项目经办人：吕奔、岳子明

目 次

1 任务来源.....	23
2 标准制定必要性.....	23
3 主要工作过程.....	24
4 国内外相关标准研究.....	25
4.1 国内相关标准.....	25
4.2 国外相关标准.....	25
5 同类工程现状调研.....	26
5.1 稳定化方法.....	26
5.2 固化处理法.....	27
5.3 工程实例.....	29
6 主要技术内容及说明.....	33
6.1 适用范围.....	33
6.2 规范性引用文件.....	33
6.3 术语和定义.....	33
6.4 砷渣来源与分类.....	33
6.5 总体要求.....	34
6.6 工艺设计.....	35
6.7 主要工艺设备和材料.....	38
6.8 检测与过程控制.....	39
6.9 主要辅助工程.....	39
6.10 劳动安全与职业卫生.....	39
6.11 施工与环境保护验收.....	39
6.12 运行与维护.....	39
7 标准实施的环境效益与经济技术分析.....	39
8 标准实施建议.....	40

《砷渣稳定化处置工程技术规范》编制说明

1 任务来源

《砷渣稳定化处置工程技术规范》编制任务由原国家环境保护部于 2016 年下达，下达文件名称为《关于开展 2016 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2016〕633 号），项目统一编号为 2016-57。中南大学承担本标准的编制工作，参编单位有赛恩斯环保股份有限公司、湖南省环境保护科学研究院。

2 标准制定必要性

我国拥有世界上 70% 的砷矿资源。自然界中的砷大多以硫化物形式夹杂在锡、金、铜、铅、锌、镍、钴矿中。砷污染主要来源于含砷矿石的开采、选矿、冶炼加工，以及在工农业生产和应用过程中形成的二次污染。有色冶炼是我国最主要的砷污染源，据统计每年随精矿进入冶炼厂的砷总量已超过 8 万吨，年排放的砷达 4 万吨以上，约占全国砷排放总量的一半。有色冶炼过程中砷以含砷废水、废气（烟尘）、废渣的形式进入环境，冶炼废气、废水中的砷只有少部分被综合利用，90% 以上都转化为含砷固体废物，但由于缺乏合适的处理方法或处理处置成本过高，砷渣的无害化处理和综合利用率低。此类高危固废处置不当，对周边环境造成严重污染，导致了多起重大砷污染事件，严重危害国民健康。《重金属污染综合防治“十二五”规划》明确将砷污染物列为重点防控对象，含砷固废治理与安全处置已成为我国环保领域特别是有色金属行业的重要任务。

目前国内有工程应用的含砷废渣稳定化处理普遍采用传统的水泥固化或加入部分稳定剂后再进行水泥固化。实际上，砷渣中砷的含量和形态、含水率、颗粒粒度、pH 值、杂质成分等特性均会对处理工程和处理效果产生影响。而目前没有针对砷渣的特点进行有效的分类，不同砷含量和物相的砷渣均采用相似的稳定化处置工程方案，在工程技术方案选择不合理的同时造成了处理效率低、稳定化效果不佳、处置成本高等问题。另一方面，传统砷渣稳定化技术工程应用的过程中存在工程建设质量差，技术性能不可靠、稳定达标运行率低，市场秩序混乱等问题，甚至有些砷渣在自然条件下仍会发生砷及重金属的泄露。针对传统的砷渣稳定化处理方法效率低、增容大等难题，众多冶金和环保工作者长期致力于砷渣稳定化新技术与新工艺的开发，目前已形成了满足各种需求的砷渣稳定化处理新技术。但是新技术的推广应用难度较大，新的、极具应用前景的砷渣稳定化工程技术亟需通过制定标准来统一技术要求。总结国内外成功的含砷废渣稳定化的工程实践，经过充分验证，提炼上升为工程技术规范，在全行业实施，加速含砷废渣稳定化的规范化和标准化，降低并防止稳定化过程中产生的重金属对人和自然的危害，实现经济和自然的和谐发展，是十分必要的。

总之，严谨、完善的砷渣稳定化处置工程技术规范是促进涉砷行业健康发展的必要基础，也是保障生态安全与居民健康的必备条件。

3 主要工作过程

(1) 编制组成立与前期调研

《砷渣稳定化处置工程技术规范》编制任务下达后，2016年1月，主编单位成立了砷渣稳定化处置工程技术规范编制组，并展开了调研、编制、论证等工作。

第一阶段工作从2016年1月3日至2016年2月20日，编制组从国内外相关标准和文献资料调研开始，收集了大量砷渣产生、污染治理和综合利用的相关资料，并对这些文献资料进行了认真的归纳和分析，初步形成了砷渣的现场调研方案。

第二阶段工作从2016年3月至2016年10月，走访、调研了大量有色金属采选冶企业，对各企业生产工艺、砷渣生成环节、砷渣产生量、砷渣处理处置方式等进行了详细的了解，并对调研数据进行了分类整理和综合分析。同时，向相关专家咨询、学习，比对调研数据的准确性。

(2) 开题报告起草与论证

2016年11月至12月，编制组根据调研资料完成开题报告和标准编制大纲。2017年2月28日在北京召开了《砷渣稳定化处置工程技术规范》开题论证会。专家组详细审阅了编制单位提交的开题报告和标准初稿，听取了编制组的汇报。经质询和讨论，提出了专家意见，确定了标准编制的技术路线和工作方案，通过了标准编制大纲。

(3) 征求意见稿起草与完善

2017年3月至11月，编制组根据开题论证会的精神，补充了砷渣稳定化处置工程的调研和实验，通过现场调研、专家咨询和实验室论证研究，并结合国内外的有关资料，完成了《砷渣稳定化处置工程技术规范》（征求意见稿初稿）和《砷渣稳定化处置工程技术规范》（编制说明）。

2018年7月30日，编制组在长沙组织召开了《砷渣稳定化处置工程技术规范》（征求意见稿初稿）的技术咨询会，邀请了相关行业专家对标准初稿进行审阅，并提出修改意见，编制组根据专家意见对初稿进行了修改、完善。

2019年2月19日—28日，编制组将初步完善的《砷渣稳定化处置工程技术规范》（征求意见稿初稿）和《砷渣稳定化处置工程技术规范》（编制说明）发送至生态环境部环境标准研究所、中国环境科学研究院、清华大学、北京矿冶科技集团有限公司、北京科技大学、中国有色金属工业协会、生态环境部固体废物与化学品管理技术中心等单位，邀请相关专家对标准进行函评，编制单位根据专家函评意见进一步完善了标准内容，2019年4月形成《砷渣稳定化处置工程技术规范》（征求意见稿）报生态环境部科技与财务司。

(4) 技术审查

2019年4月19日，生态环境部科技与财务司在北京组织召开了标准征求意见稿技术审查会。与会专家听取了编制单位对本标准及编制说明的报告，经专家评议、讨论，一致通过标准技术审查，建议进一步修改完善后履行征求意见手续。

4 国内外相关标准研究

4.1 国内相关标准

2015年12月国家环境保护部发布了《砷污染防治技术政策》，鼓励电解精炼过程产生的阳极泥回收有价金属前进行源头除砷及砷无害化处理；含砷污泥和含砷废渣应固化、稳定化处理，按国家相关要求运输、贮存和安全处置；鼓励对含砷废渣和废料进行资源化处置，采用湿法冶金技术回收含砷污泥、砷烟尘等废渣和废料中有价金属，二次砷渣安全无害化处置；鼓励研发含砷污泥、高砷烟尘等固体废物的固化/稳定化技术及装备。

根据《国家危险废物名录》和《危险废物鉴别标准》，大部分砷渣属于危险废物，尤其是铜火法冶炼过程、粗锌精炼加工过程及铅锌冶炼过程中产生的废水处理污泥等均被列入危险废物名录中（HW48）。为有效开展我国危险废物管理工作，国家环境保护部发布了《危险废物贮存污染控制标准》（GB18597）、《危险废物焚烧污染控制标准》（GB 18484）和《危险废物填埋污染控制标准》（GB 18598）；先后出台了《危险废物安全填埋处置工程建设技术要求》、《危险废物集中焚烧处置工程建设技术要求》、《危险废物收集 贮存 运输技术规范》（HJ 2025）、《危险废物处置工程技术导则》（HJ 2042）等一系列标准和规范，同时也颁布了许多针对专项处理处置技术的工程技术规范，但面对众多的处理处置技术还未能实现一一对应。

按照2014年国家环境保护部发布的《危险废物处置工程技术导则》（HJ 2042）规定：有毒性废物可选择解毒处理，也可选择焚烧或填埋等处置技术，其中含砷废物适用处理处置方法为安全填埋。而《危险废物填埋污染控制标准》（GB 18598）入场要求规定，废物中砷及其化合物的浸出浓度超过2.5 mg/L则需经预处理后方可入场填埋。目前关于砷渣的稳定化预处理工程尚缺乏专项工程技术规范，很多没有在国内推广的砷渣稳定化处理技术在应用和研究方面缺乏指导依据，尤其是在工程建设和设施运行管理和技术环节依据不足。

4.2 国外相关标准

美国固体废物环境管理的基本法规是资源保护与再生法（Resource Conservation and Recovery Act, RCRA），其中 Subtitle C 专门针对危险废物环境管理方面。美国危险废物根据其判定方法可分为两大类，即列表危险废物和特性危险废物，在列表危险废物基础上，美国建立了系统的危险废物鉴别体系以及根据鉴别结果而形成的列表调整机制和豁免机制。

通过浸出实验来检测砷等有害化合物的稳定性已成为一种习惯做法，目前各国大都采用美国环保局“毒性特征程序实验”（TCLP 实验）来检测。该实验将醋酸缓冲溶液与有害固体废物按20:1的液固体积质量比混合，翻转震荡 18 ± 2 h，液固分离后分析浸出液中有害元素的浓度。当含砷固体物料通过TCLP实验后浸出液中砷含量高于5mg/L时，该含砷废弃物必须加以处理而不能直接排放。但TCLP实验是在特定条件下的短期实验方法，无法从根本上评价有害物料的长期稳定性。

日本在 1991 年修订的《废弃物处理法》中，把产业废弃物中具有爆炸性、毒性、感染性以及对人体健康和生活环境有危害、威胁的物质列为“特别管理产业废弃物”。在该概括性定义的基础上，日本又以列举危险废物的方式，规定危险废物包括“水银或其化合物、铅或其化合物、有机磷化合物、六价铬化合物、砷或其化合物、氰化物、PCB(多氯联苯)”。

国外尚无砷渣稳定化处置工程的相关标准，可借鉴的经验较少。

5 同类工程现状调研

对砷渣的处置目前国内是采用简单的填埋、堆放等方法，在自然条件下，废渣中的重金属离子可能再次进入水体或土壤中；而国外处置含砷废渣则大多是采用固化法，也就是通过化学反应，生成相对难溶的砷酸铁盐。

《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、铅蓄电池制造业、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。《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。2011 年国家环境保护部和卫生部发布了环发[2011]19 号文件，文件提出加强研发砷渣等危险废物的污染防治和利用处置技术，加快先进、适用技术示范与推广。2012 年 3 月实施的《铅锌冶炼工业污染防治技术政策》中明确指出要防止砷等各种重金属的污染，同时回收砷等各种有价金属，开展清洁生产，实现资源循环利用。

目前国内外有工程应用的或者报道的砷渣处理技术主要有三种方法，分别为稳定化方法、固化处理法、水泥窑协同处理。

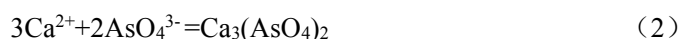
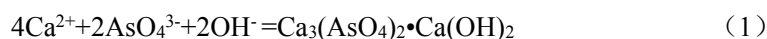
5.1 稳定化方法

稳定化处理主要包括药剂稳定化和焙烧结晶法。

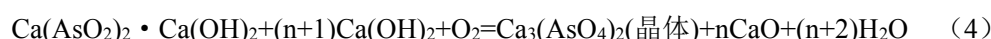
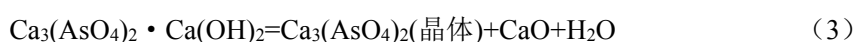
药剂稳定化技术是利用化学药剂通过化学反应使有害废物转变为低溶解性、低迁移性及低毒性物质的过程。这类方法主要用于处理含水量较高的含砷废渣或者含砷污泥，通过加入添加剂，生成相对难溶的并且自然条件下较为稳定的含砷钙盐、铁盐等。国内最常用的方法是钙盐和铁盐稳定法。

铁盐稳定化技术是将铁盐或者亚铁盐加入含砷固废中，在合适环境下与砷酸根离子结合生成较稳定的砷酸铁，此外，在碱性环境下铁离子会和氢氧根结合生成大量氢氧化铁胶体，其可以与溶液中的含砷离子发生吸附共沉淀，提高砷的稳定率。同时在特定条件下，铁离子还可以和砷酸根离子反应生成更加稳定的臭葱石。臭葱石是含两个结晶水的砷酸铁，属砷酸盐矿物。臭葱石因其在自然条件下卓越的稳定性能而成为一种很稳定的固砷化合物形式，但其缺点在于臭葱石的合成条件较为苛刻。

钙盐稳定化技术是利用钙盐、氢氧化钙或者氧化钙作为稳定剂，使废渣中活性态的砷酸根离子转变成较稳定的砷酸钙。具体化学反应方程式如（1，2）。此技术处理成本低廉，工艺简单，是目前最常用的一种稳定化处理技术，但也存在药剂耗量大、渣量大和增容比大等不足。此外，相比较臭葱石和砷酸铁等物质，钙盐沉淀生成的砷酸钙具有溶解度较大，环境稳定性差等缺点，这些不足和缺点导致其工业化应用前景受到极大的限制。



焙烧结晶法是通过高温焙烧，将污泥中的砷酸盐脱去结晶水，改变渣的结构，达到稳定化处理的目的。对于高浓度含砷废水常采用石灰、铁盐或石灰-铁盐联合沉砷的工艺，这些沉砷方法在工业上应用十分广泛。就废水中砷的脱除而言，上述方法尚属可行。然而，在常规工艺条件下，产出的沉砷渣结晶度较差，甚至砷是以吸附的方式被脱除，尤其是石灰沉砷工艺中所生成的砷钙渣组分十分复杂，呈 $\text{CaHAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4$ 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 等物相，无定形或结晶度很低，且各个物相的溶解性相差较大，因而，湿法沉砷渣环境稳定性较差，不能满足安全堆存或填埋要求。一般采用煅烧工艺提高其稳定性，煅烧过程中，无定形的砷酸钙和亚砷酸钙可以转变成晶体结构的砷酸钙，且煅烧温度越高其溶解度越小：



用石灰沉砷法处理含砷废水加上砷酸钙煅烧技术曾在智利几个铜冶炼厂得到应用，并取得了较好的结果。

5.2 固化处理法

目前，用于固砷的固化方法主要是水泥固化、聚合物固化（包括聚酯树脂、环氧树脂、聚乙烯、聚氯乙烯、沥青）和熔融固化方法。

水泥固化技术是把含砷废渣按一定水灰比和水泥混合，有时添加一定的添加剂，固化后，送到废物填埋场填埋。水泥固化是国际上处理有毒有害废弃物最主要的方法之一，美国环保局也将水泥固化称为目前处理有毒废弃物的最佳技术。水泥固化含砷固废主要是通过：1）水泥中矿物组分水化，生成铝酸钙和硅酸钙，这些物质再与水发生反应生成水化凝胶，在水泥水化的过程中可以束缚砷等污染物质，将其包裹并使这些污染物分子进入到凝胶内，同时阻截孔隙之间的连接，悬浮的污染物即溶入到最终硬化的水泥中；2）水泥中的 Ca 可与 As 形成微溶的钙砷化合物，如 CaHAsO_3 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 、 $\text{NaCaAsO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$ 、 $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等，使砷稳定下来。水泥固化因具有处理效果良好、固化材料来源广泛以及成本低廉的优点而受到广泛的关注，但是其具有的缺点也限制了它的发展，比如孔隙率高、增容比大等。为了改善水泥固化工艺效果，往往需要在固化过程中加入适当添加剂。很多研究提出可掺不同比例的粉煤灰、黄砂、碎石、累托石、石膏、化学添加剂等进行固化，得出最佳工艺条件，固化体抗压强度和浸出浓度达到相关行业和危废填埋场进场标准，其中砷浸出浓度小于 5 mg/L。也有研究表明向固化块中添加絮凝剂 PAM 可以提高固

化效果，降低含砷固渣的毒性。昆明理工大学陶志超等提出利用地聚物水泥（碱激发富含 Si 和 Al 的物质形成三维网状结构、无定型或半结晶硅铝酸盐胶凝材料）固化含砷废渣，通过在地聚物材料水化聚合过程中，以同晶取代的方式实现 AsO_4^{3-} 与 SiO_4^{4-} 、 AlO_4^{5-} 之间的化学键合，并辅以地聚物材料的高强、耐久性好的优良特性，利用地聚物材料固化含砷废渣实现砷的大容量、持久性地安全稳定固封。地聚物水泥胶凝材料固砷也存在一定的问题：1）地聚物水泥胶凝材料需在较高的温度条件下进行养护才能达到较高的强度，而对于固化砷渣不宜使用较高的养护温度；2）地聚物材料种类较多，如何选择合适的碱性激发剂存在较大的难度。

有机聚合物固化是将某种有机聚合物的单体与废物在一个特殊设计的容器中完全混合并加入某些催化剂，使其聚合、固化。如日本某家冶炼厂用硫化沉淀法处理含砷废水得到的硫化砷渣就是经过有机物聚合固化处理后就地堆放的。有机聚合固化的优点是对某些有害物质有特殊抑制作用，添加的催化剂数量很少，最终产品体积比其他固化法小，既能处理干渣，也能处理湿泥浆。缺点是不够安全，有时需要使用的强酸性催化剂，有时需要高温或者高压等条件，这些条件在聚合过程中可能会使有害物质溶出，并要求使用耐腐蚀设备，固化体耐老化性能差，且固化体易松散，需使用特殊设备，增加了处置费用。

玻璃固化又被称之为熔融固化。此法是将待处理的危险废物与玻璃质或玻璃粉混合，经过混合造粒成型后，在高温下熔融形成玻璃固化体，借助玻璃体的致密结构体将危险废弃物永久固定在玻璃内。目前玻璃固化过程主要应用于放射性废物的处置。也有人就对含砷渣进行了玻璃固化，并且通过实验证明砷可使其长期稳定保存。玻璃固化的优点比较明显，它可以稳定的包容毒害物质，并且同时具有耐久性、耐腐蚀性好，抗渗透性强等优点。但是玻璃固化工艺复杂，设备要求和成本都较高，且对于砷来说，处理量比较小，只能对单纯的砷进行固定，掺入大量砷渣会影响玻璃的物理化学性能，稳定性及浸出毒性难以达标，这些因素都成为了玻璃固化砷渣所面对的难题。

针对碱性中和渣、石膏渣、硫化渣等砷渣处理难题，中南大学和赛恩斯环保股份有限公司开发了矿化稳定化技术，该技术采用常温全湿法工艺：对于钙砷渣，通过加入钙基矿化剂与钙砷渣强制搅拌混合，改变钙砷渣中无定型砷化合物晶型，得到晶型规整、形貌单一、性质稳定含砷矿物晶体，使砷的浸出毒性降低，从而达到稳定化的目的；对于硫化砷渣，则通过加入钙铁基矿化剂及复合氧化物催化剂，使硫化砷渣中的砷转变为具有以菱砷铁矿 ($\text{Ca}_3\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和晶型水砷钙铁矿为主的稳定晶型矿物形态，从而使砷的浸出毒性降低，实现无害化。矿化稳定化技术在大冶有色冶炼厂、湖南辰州矿业有限责任公司、紫金铜业有限公司和福建省福化工贸股份有限公司实现了工业化应用，经过矿化稳定化处理后的砷渣，其浸出毒性检测砷浓度低于 2.5 mg/L ，其余重金属含量均低于危险废物浸出毒性标准。

5.3 工程实例

5.3.1 湖北某企业钙砷渣稳定化处理工程实例

本工程处理的砷渣为湖北某铜冶炼企业产生的钙砷渣，项目建设两套并联系统，处理规模为 120 t/d。企业建设危险废物填埋场，砷渣处理后满足 GB 18598 规定的各项指标要求，运输至填埋场安全填埋。

(1) 原料性质

本工程处理的砷渣由企业铜冶炼污酸经石灰铁盐法中和沉砷、压滤产生，属于砷酸盐类砷渣，主要砷化物为砷酸钙，主要指标如表 1 所示。

表 1 钙砷渣主要指标

含水率	莫氏硬度	砷含量	砷浸出毒性
47.4 %	<1.0	5 %-6 %	50 mg/L-300 mg/L

(2) 处理工艺

采用矿化稳定化工艺处理。

(3) 工艺流程

本工程处理的砷渣含水率 47.4 %，莫氏硬度小于 1.0，因此无需加湿、烘干、破碎预处理。压滤产生的钙砷渣经密闭式皮带机输送至中间储仓，通过中间储仓底部密闭式双螺旋给料机将渣料输送至提升机斗，再提升至布料储仓，由布料储仓将渣料分配至两个平行主称料系统，分别输送至两个平行矿化反应器；固体粉料矿化剂储存在两个平行立式储罐中，采用密闭式螺旋给料机输送至辅称料系统，投加至矿化反应器中，进行矿化反应。矿化反应器配备除尘系统，平衡反应器内外压强和净化药剂投加过程产生的粉尘。反应完毕得到矿化料，矿化料经检测达标后，运送至企业自建危险废物填埋场进行填埋处置。

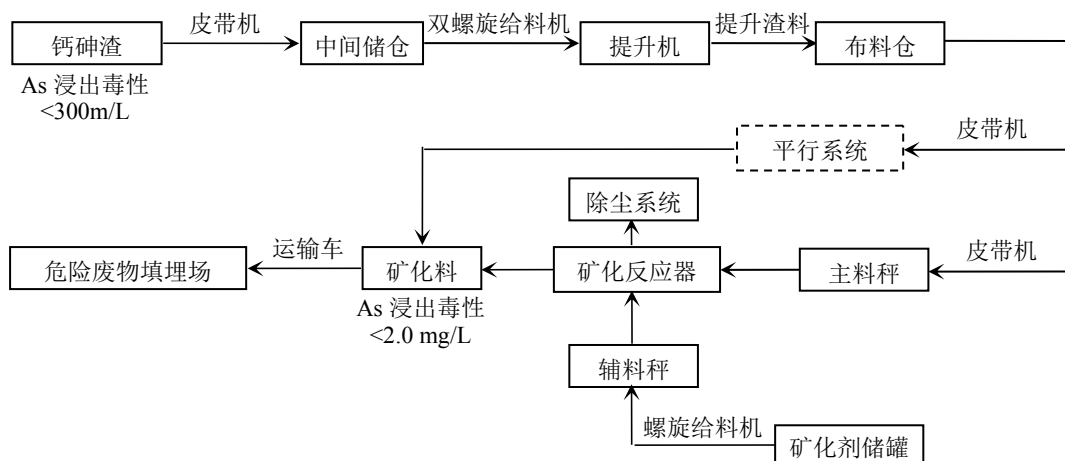


图 1 湖北某企业钙砷渣稳定化处理工艺流程

(4) 工艺参数控制及运行效果

本工程工艺参数如下：矿化反应时间在 10 min-15 min 范围内，搅拌速度在 80 r/min-100 r/min 范围内，矿化剂投加比例在 20:1-10:1 范围内，矿化剂有效成分含量 80%，粒度为 300 目筛孔径；在工艺参数范围内生产运行处理效果见下表。

表 2 工艺参数控制及处理效果

处理工段	物料变化	参数控制	As 浸出毒性 (mg/L)	
			处理前	处理后
矿化稳定化	钙砷渣→矿化料	反应时间 10 min，搅拌强度 80 r/min，矿化剂投加比例 20:1	50.5	1.57
		反应时间 15 min，搅拌强度 80 r/min，矿化剂投加比例 20:1	115.0	1.68
		反应时间 15 min，搅拌强度 100 r/min，矿化剂投加比例 10:1	250.8	1.03

5.3.2 湖南某企业砷碱渣稳定化处理工程实例

本工程处理的砷渣为湖南某企业锑冶炼产生的砷碱渣，处理规模为 12 t/d。本项目为资源化回收和稳定化处理联合项目，为矿化稳定化和胶凝固化稳定化两种处理工艺联合项目。砷渣处理后满足 GB 18598 规定的各项指标要求。

(1) 原料性质

本工程处理的砷渣，砷碱渣由企业精锡冶炼环节产生，属于砷酸盐类砷渣，主要砷化合物为砷酸钠，钙砷渣由砷碱渣的浸泡液采用生物制剂法脱砷处理产生，属于砷酸盐类砷渣，主要砷化物为砷酸钙，主要指标如表 3 所示。

表 3 砷碱渣和含砷中和渣主要指标

砷渣名称	含水率	莫氏硬度	砷含量	砷浸出毒性
砷碱渣	1.0 %	>1.0	7 %-8 %	6500 mg/L-8500 mg/L
钙砷渣	48.6 %	<1.0	10 %-12 %	500 mg/L-1000 mg/L

(2) 处理工艺

- ① 采用浸泡工艺回收富锡渣；
- ② 采用生物制剂深度脱砷工艺净化高浓度含砷浸泡废水；
- ③ 采用矿化稳定化工艺和胶凝固化工艺联合处理“②”产生的钙砷渣。

(3) 工艺流程

本工程处理的砷碱渣含水率为 1%，莫氏硬度大于 1.0，浸泡前加湿、破碎；本工程处理的钙砷渣含水率为 48.6%，莫氏硬度小于 1.0，无需加湿、烘干、破碎预处理。

砷碱渣经浸泡系统产生高浓度含砷浸泡液，经生物制剂深度脱砷系统得到含砷中和渣，进入稳定化处理系统，脱砷后液进入总废水处理系统；浸泡渣富含锡，返回冶炼炉提炼。

钙砷渣由皮带机输送至渣料秤，称重、卸料至矿化反应器中；矿化剂储存于 1#立式储罐中，通过螺旋给料机输送至 1#辅料秤，称重、投加至矿化反应器中，进行矿化反应，产出矿化料，砷浸出毒性满足危险废物填埋要求；矿化料卸料至箱式称重皮带机，输送至提升机，再提升、卸料至胶凝固化反应器中；胶凝剂储存于 2#立式储罐中，通过螺旋给料机输送至 2#辅料秤，称重、投加至胶凝固化反应器中，进行胶凝固化反应，产出胶凝料；胶凝料卸料至皮带输送机，输送至液压成型机，产出坯体，运送至养护车间，养护 3d-7d 得到固化体。固化体经检测达标后进行安全处置。

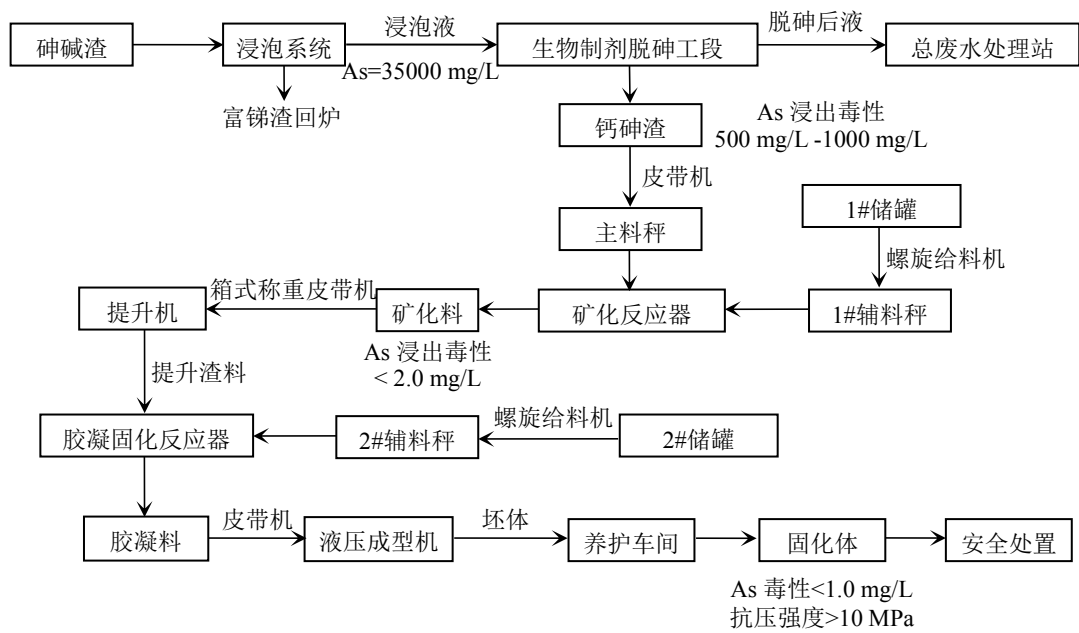


图2 湖南某企业砷碱渣处理工艺流程

(4) 工艺参数控制及运行效果

本工程工艺参数如下：

① 矿化稳定化工段。矿化反应时间在 20 min-30 min 范围内，搅拌速度在 80 r/min-100 r/min 范围内，矿化剂投加比例在 10:1-5:1 范围内，矿化剂有效成分含量 80%，粒度为 300 目筛孔径；

② 胶凝固化工段。胶凝反应时间 10 min，搅拌速度 80 r/min，胶凝剂投加比例 5:1，胶凝剂有效成分含量 80%，粒度为 200 目筛孔径；

③ 成型养护工段。胶凝料含水率控制 25 %-30%，控制湿度 60 %-80%，养护时间 3 d。在工艺参数范围内生产运行处理效果见下表。

表4 工艺参数控制及处理效果

处理工段	物料变化	参数控制	As 浸出毒性 (mg/L)	
			处理前	处理后
矿化稳定化	钙砷渣→矿化料	反应时间 25 min, 搅拌强度 80 r/min, 矿化剂投加比例 10:1	516	1.87
		反应时间 30 min, 搅拌强度 100 r/min, 矿化剂投加比例 5:1	998	1.65
胶凝固化	矿化料→胶凝料	反应时间 5 min, 搅拌强度 80 r/min, 矿化剂投加比例 5:1	1.87	1.53

		反应时间 25 min, 搅拌强度 80 r/min, 矿化剂投加比例 5:1	1.65	1.48
成型 养护	胶凝料→ 固化体	含水率 25% 湿度 60 %-80 %, 常温, 养护 3 d	1.53	1.25 (抗压强度 12.8 MPa)
		含水率 30% 湿度 60 %-80 %, 常温, 养护 3 d	1.48	1.19 (抗压强度 11.3 MPa)

6 主要技术内容及说明

6.1 适用范围

有色冶炼工艺复杂, 产生的砷渣种类繁多, 大体可分为两大类: 有金属回收价值的砷渣和不具有金属回收价值的砷渣。前者一般先进行综合利用, 回收其中有价金属, 最终产生不具备金属回收价值的砷渣。本标准仅对不具备金属回收价值的砷渣的稳定化处置工程进行规范。本标准规定了砷渣稳定化处置工程的总体要求、工艺设计、设备和材料、检测与过程控制、辅助工程、劳动安全与职业卫生、施工与环境保护验收、工程运行管理等的技术要求。

6.2 规范性引用文件

本章节列出了规范条文中出现的标准。

6.3 术语和定义

本标准规定了砷渣稳定化处置工程技术规范所涉及到的有关术语及定义。根据本标准的技术内容, 给出了砷渣、砷渣稳定化、砷渣矿化稳定化、砷渣胶凝固化稳定化四个术语, 并进行了定义或解释。本术语和定义仅适用于本标准。

6.4 砷渣来源与分类

根据《环境工程技术规范制订技术导则》要求, 本标准针对有色冶炼主要工序特点, 对有色冶炼过程产生的砷渣种类及特性进行说明, 以便在工程总体设计和工艺设计时对不同砷赋存形态的砷渣的工艺分述要求。

有色冶炼主要工序有配料、焙烧、浸出、熔炼、吹炼、火法精炼、电解精炼、制酸、污酸处理、总废水处理等, 其中焙烧、熔炼、吹炼、火法精炼等高温过程产生炉渣, 此类渣中的砷主要以氧化物形态存在于炉渣网络结构中, 含量一般 <1 %。

在有色冶炼烟气生产硫酸的过程中, 会产生大量的酸性废水(即污酸), 当前大部分冶炼企业采用硫化法处理, 从而产生大量的硫化沉渣, 其中铜冶炼污酸处理产生的硫化沉渣称为砷滤饼, 硫化沉渣主要成分是 As_2S_3 , 大部分砷含量在 20 % 以上; 此类砷渣呈黄色或黄棕色, 具有酸腐蚀性和还原性, 在空气中易被氧化而释放砷, 砷浸出毒性为 5 mg/L-1000 mg/L。

有色冶炼含砷废酸或废水采用石灰中和法或石灰-铁盐法处理过程产生中和渣、石膏渣, 中和渣包括钙砷渣和铁砷渣, 其中的砷主要以砷酸钙、砷酸铁、亚砷酸钙等形式存在, 含量

一般<6%。钙砷渣一般具有碱腐蚀性，砷浸出毒性为 5 mg/L-1000 mg/L，铁砷渣一般具有酸腐蚀性，砷浸出毒性为 10 mg/L -100 mg/L。

锑冶炼的粗锑火法精炼加碱脱砷过程产生一次砷碱渣，其主要成分是砷酸钠(Na_3AsO_4)，亚砷酸钠(Na_3SbO_3)及过量的碳酸钠，其中含 Sb 30 %-40 %，As 8 %-15 %，每生产 1 万吨精锑将产生一次砷碱渣 800~1000 吨，因这类渣中含锑较高，通常冶炼企业还要将一次砷碱渣投入反射炉进行处理，这一过程产生的渣称为二次砷碱渣，其中锑含量为 2 %以下，砷 8 %-15 %。砷碱渣呈灰白色、团结块状，具有碱腐蚀性，砷浸出毒性为 8000 mg/L-15000 mg/L。

砷渣产生量是确定稳定化处置规模的重要参数，砷渣中砷含量及形态是工艺技术选择的重要依据，设计前应现场调研、采样分析砷渣化学成分，以实测结果作为工程设计依据，没有实测数据的可根据相似工程经验确定，也可根据物料平衡或工艺分配系数进行估算。

6.5 总体要求

6.5.1 本标准在总体要求中，提出了 5 项基本规定

(1) 砷渣稳定化处置应符合我国现行的危险废物管理办法、固体废物污染防治法、环境质量标准、污染物排放标准、建筑设计防火规范、给排水、采暖通风设计规范等国家标准及其他有关规定。

(2) 砷渣的稳定化处置工程应实行全过程控制，形成一套完整的设计、建设、运行及污染防治、应急措施等规范体系。

(3) 砷渣稳定化处置工程是有色冶炼企业建设中的重要组成部分，因此提出了砷渣稳定化处置工程应以企业发展规划为依据，与企业生产工艺相配套，砷渣稳定化工程技术方案的选择与确定应遵循的基本原则：经济合理、技术先进。

(4) 提出了砷渣稳定化处理的具体技术指标要求。一方面，按传统思路，砷渣依据本技术规范进行稳定化处理之后应进行安全填埋，且应满足 GB 18598 规定；另一方面，该方法成本较高，且受填埋场地限制，对于砷渣产生量较大的企业缺乏处置动力，而按照本技术规范处理之后的砷渣可形成规则的、有一定强度且化学稳定的固化体，基于《固体废物鉴别标准 通则》(GB 34330) 中 5.2 规定，有望将砷渣固化体制成相关产品而不进行固体废物管理，但目前尚缺乏有关的产品质量标准，故提出砷渣进行稳定化处理之后生产制备成相关产品，待经过充分论证出台相关产品质量标准，则可实行。

(5) 由于全国砷渣产生企业类型众多，生产规模不一，产生的砷渣种类也不尽相同，因此，砷渣稳定化处置工程的建设规模不宜定量规定，只能做原则性的规定，各砷渣产生企业根据生产特点，按照实际的产生量和渣中砷含量及形态，选择处理工艺，确定工程的建设规模。

6.5.2 工程项目构成

砷渣稳定化处理基本工艺流程包括预处理、配料、稳定化反应、养护等内容，这些流程的设施构成项目主体工程，除此之外，还应包括保证主体工程正常运行的辅助工程和配套设

施。本标准明确了砷渣稳定化处置工程项目的主体工程、辅助工程和配套设施等各部分的具体项目构成。

6.5.3 场址选择

本标准规定了场址选择应符合的相关标准和规范，同时砷渣稳定化处置工程作为有色冶炼企业的重要固废治理设施，场址选择应符合企业砷渣的分布情况。

6.5.4 总平面布置

本标准规定了总平面布置应符合的相关标准和规范，规定了总平面布置原则。

6.6 工艺设计

本标准将砷渣按照砷渣性质、来源、砷的形态、浸出毒性进行分类，将相关的处理技术从一般规定、工艺路线选择、基本工艺流程、控制的主要条件与参数、二次污染的控制等方面分别提出了相应的技术要求。

6.6.1 在工艺路线选择上，本标准遵循了以下原则：

(1) 根据砷渣的特性、处理技术的成熟度、稳定性和技术经济比较，给出了基本工艺流程及工艺技术路线的基本要求。

(2) 本标准根据砷渣分类推荐三种处理技术：

① 矿化稳定化技术：矿化剂种类多、适用性强，适宜处理各种硫化类、砷酸盐类砷渣，如硫化沉砷渣、钙砷渣、铁砷渣、一次砷碱渣和二次砷碱渣；

② 胶凝固化稳定化技术：胶凝剂和稳定剂种类较多，适宜处理部分浸出毒性较低的砷酸盐类砷渣和氧化类砷渣，如钙砷渣、铁砷渣及炉渣；

③ 矿化稳定化-胶凝固化稳定化联合处理技术：适用于采用其中一种技术不能满足 5.1.4 要求的砷渣的处理，同时可满足企业对处理后渣料的外观形状或机械强度的要求，联合处理情况一般在进行矿化稳定化处理硫化沉砷渣、砷碱渣、高浸出毒性的钙砷渣和铁砷渣后，再进行胶凝固化处理，同时满足 GB 18598 规定和企业对处理后渣料要求。

(3) 每种处理工艺都分为给料单元、加药单元、稳定化反应单元，依次进行了说明，并对每一个工艺单元都提出了技术要求，包括设计参数和运行参数的具体规定。

(4) 本标准确定的工艺参数，以连续生产运行、处理结果稳定达标为基本原则，一般是通过综合调查国内典型工程案例及全面分析评价确定的。

(5) 对于非典型的砷渣不符合处理工艺的要求，需要进行预处理的，在标准中对预处理工艺要求进行了说明。

6.6.2 本标准对砷渣稳定化处置之前的收集运输进行了规范。

6.6.3 矿化稳定化处理技术

本技术规范针对各单元主要设备组成、工艺布局、设备特殊要求、关键配置进行了规定。对规范中对应的矿化稳定化技术说明如下：

(1) 预处理单元

① 本单元对砷渣的含水率提出了要求，水分过高渣料易粘结设备，水分过低则不利于矿化反应进行且易产生粉尘，废酸、废水处理过程压滤产生的砷渣，一般含水率在40%-50%，可直接进矿化反应器搅拌反应，无需烘干、加湿、破碎预处理；

② 本单元对砷渣的硬度提出了要求，硬度过高则砷渣与药剂不能充分接触反应，粗铋冶炼过程产生的砷碱渣为团结块状，硬度较大，需加湿和破碎预处理；

③ 历史遗留或长期露天堆存的砷渣含水率较低，需加湿处理，根据硬度大小选择是否破碎处理。

(2) 给料单元

① 可根据实际工程需要增设、简化配套设备，如处理规模较小时，可不设计储仓，直接将渣料输送至称重设备；

② 采用皮带输送机、提升机等设备进行输送给料，目的是减少物料粘结设备；

③ 储仓和称重设备仓外壁安置振动电机能够有效辅助卸料。

(3) 加药单元

① 规定了固体药剂储罐附件设备设计要求，包括料位计和反冲气设施，监测药剂余量、保证下料通畅；

② 规定了液体药剂储罐和存放区设计要求，避免液体药剂在使用过程发生爆炸，引发火灾；

③ 列出了多种可选择矿化药剂，对固体粉料药剂粒度大小和有效成分含量提出了要求，对液体药剂有效成分含量最高值进行了限定；

④ 对不同砷渣的药剂投加比例、反应时间提出了要求，合适的药剂种类、粒度、有效成分含量、用量和反应时间，能够保证矿化反应安全有效进行。

(4) 矿化稳定化单元

① 硫化类砷渣（硫化沉渣）和部分硝酸盐类砷渣（砷碱渣）处理配套蒸汽收集净化设施，用于吸收矿化反应过程中放热产生的弱酸性蒸汽；

② 规定了强效搅拌机配套变频电机，用于投加物料过程控制矿化反应速率，保证反应平缓稳定进行；

③ 砷渣矿化稳定化之后进入下一步养护单元，此过程应采用防渗吨袋或相容容器封装。

(5) 养护单元

① 对养护厂房结构设计提出了规范要求；

② 对养护条件如养护温度和时间提出了要求，保证处理后的渣料检测指标达到 GB 18598 中的规定；

6.6.4 胶凝固化处理技术

本技术规范针对各单元主要设备组成、工艺布局、设备特殊要求、关键配置进行了规定。对规范中对应的矿化稳定化技术说明如下：

(1) 预处理单元

① 本单元对砷渣的含水率提出了要求，水分过高则渣料易粘结设备，难以压制成型，水分过低则易产生粉尘，同样难以压制成型；废酸、废水处理过程压滤产生的砷渣，一般含水率在 40 %-50 %，可根据实际需要搭配骨料或晾晒来调节水分；

② 本单元对砷渣的硬度提出了要求，硬度过高则砷渣与药剂不能充分接触反应，难以达到稳定化效果；

③ 历史遗留或长期露天堆存的砷渣含水率较低，需加湿处理，若莫式硬度大于 1.0，选择破碎处理。

(2) 给料单元

① 可根据实际工程需要增设、简化配套设备，如处理规模较小时，可不设计储仓，直接将渣料输送至称重设备；

② 采用皮带输送机、提升机等设备进行输送给料，目的是减少物料粘结设备；

③ 储仓和称重设备仓外壁安置振动电机能够有效辅助卸料。

(3) 加药单元

① 列出了胶凝剂和稳定剂种类，对药剂粒度大小和有效成分含量提出了要求；

② 规定应根据实验室结果，选择合适的胶凝剂和稳定剂，确定投加比例和反应时间。

(4) 固化单元

对搅拌时间和转速范围选择进行了说明，搅拌时间过短、转速过低则不能混合均匀，搅拌时间过长、转速过高则能耗高，同时物料粘度增加不利于卸料。

(5) 成型单元

建议模具内表面涂膜干粉或疏水剂，便于快速脱模，缩短工艺周期。

(6) 养护单元

① 对养护厂房结构设计提出了规范要求；

② 对养护条件如养护温度和时间提出了要求，保证处理后的渣料检测指标达到 GB 18598 中的规定；

③ 提出根据不同胶凝剂种类选择养护温度、湿度，如水泥、矿渣等水硬性胶凝剂养护需按照水泥养护条件养护，磷酸盐胶凝剂、有机胶凝剂等气硬性胶凝剂需在干燥空气条件下养护。

6.6.5 矿化稳定化-胶凝固化联合处理技术

联合处理各单元基本组成：矿化稳定化预处理单元、给料单元、加药单元、矿化稳定化单元、胶凝剂加药单元、固化单元、成型单元、养护单元，各单元控制的主要条件与参数同上，故本节仅给出联合处理工艺流程，可根据实际需要进行适当调整。

6.6.6 本标准对砷渣稳定化处置之后的贮存、转运进行了规范。

6.6.7 砷渣稳定化处置工程是相对独立和完整的系统，应建立满足处置要求的车间，稳定化处置过程中有废气、废水的产生，为避免二次污染，应对其进行收集、处理，满足相应排放标准。本标准对砷渣稳定化处置过程中可能产生二次污染的环节及避免二次污染采取的措施进行了规定，主要包括以下几个方面：

① 皮带输送机采用密封环保型，能够有效避免渣料掉落、造成二次污染；

② 砷渣稳定化处理过程中可能产生含砷粉尘的环节包括粉碎预处理过程、给料、搅拌及养护单元，所以规定这些环节必须配备除尘设施，除尘设施出口排放气体应满足 GB 16297 要求，收集的粉尘主要为含砷粉尘，故不能随意处置，应返回预处理单元；

③ 砷渣稳定化处理过程可能产生其他粉尘的部分包括固体粉料药剂输送设备和投加设备、强效搅拌机连接处，规定应进行密封处理，避免药剂在使用过程产生粉尘，造成二次污染；

④ 矿化稳定化技术处理硫化物类砷渣和砷碱渣时，需用到水汽收集净化设施净化反应过程产生的水汽，规定净化设施外排口应满足 GB 16297 要求；

⑤ 砷渣稳定化处置工程中产生的废水包括冲洗水和喷淋水，因可能含有砷及其他重金属，须集中处理，达标后回用或排放；

⑥ 粉碎设备、振动电机、搅拌设备可能产生较大的噪声，规定须配备降噪设施，控制噪声满足 GB/T 50087 要求。

6.7 主要工艺设备和材料

本技术规范对砷渣稳定化处理常用设备和材料的选型，以及设备选用应遵循的标准规范提出了具体要求。选用的设备和材料需首先满足国家现行的产品标准，其次对本工艺系统具有良好的适用性、可靠性、经济性和环保性。

针对砷渣稳定化处理工艺特点，对于常用设备选型、材料选择技术要求进行说明。

(1) 砷渣带式输送设备，充分考虑避免渣料掉落和粉尘造成二次污染，其材质宜选用橡胶、硅胶、PVC、PU 等材质。

(2) 粉碎设备包括破碎和球磨设备，应满足以下条件：

- ① 粉碎设备的破碎量应满足系统物料量变化要求，且能满足后续工艺对粒度的要求；
- ② 有效避免粉碎后渣料粘附在设备上；
- ③ 粉碎设备关键部件应耐酸碱盐或喷涂耐酸碱盐材料。

(3) 混合搅拌器选择，应满足以下条件：

- ① 搅拌机、混合机应符合 HG/T 20569 的规定；
- ② 应配有变频装置、调速电机以及过扭矩保护装置；
- ③ 应采用 SUS304 不锈钢、合金钢等材质。

(4) 矽渣稳定化处置工程中除尘设施为袋式除尘器，其设计应满足 HJ 2020 的相关规定。

6.8 检测与过程控制

为确定矽渣处理工艺、保证矽渣稳定化处置效果、防止处理过程产生二次污染，同时对选用的工艺技术进行及时调整和控制，本标准规定了矽渣稳定化处置前、处置过程中、处置后检测内容及标准、同时还规定了稳定化处置场所和设施及主要生产工序检测内容和检测要求。

6.9 主要辅助工程

本标准对矽渣稳定化处置工程设计中的电气、给水、排水和消防、采暖通风与空调、建筑与结构、厂区道路和绿化等辅助工程应遵循的现行国家标准规定、规范和相关设计规定做出了明确的规定与要求。

6.10 劳动安全与职业卫生

本标准针对矽渣稳定化处置过程的劳动安全与职业卫生提出了原则性的基本要求。为保证施工、操作人员的人身安全，本标准明确了工程实施运行过程中必须执行的规定。

6.11 施工与环境保护验收

本标准在工程施工中规定了施工程序和管理应遵循的施工技术文件，使用设备、材料、器件与国家相关标准和产品质量验证文件等的符合要求。

在工程环境保护验收中，规定了验收的依据、程序、方法和标准及验收文件、资料准备等内容。标准还规定了在生产试运行期应对工程进行性能试验，作为环境保护验收的必要内容。同时，本标准明确规定矽渣稳定化处置工程经验收合格后方可正式投入使用。

6.12 运行与维护

本标准在运行与维护一章中对矽渣稳定化处置工程的运行、维护和安全管理制度、操作规程、运行记录、人员基本要求及应急措施等做出了具体的规定。

7 标准实施的环境效益与经济技术分析

(1) 环境效益

本标准的实施有利于引导有色冶炼行业含砷固废处理技术的科学有序发展,不同类别特性的废渣采用相宜的稳定化处理技术,能够有效实现废渣中有害元素的稳定,极大的降低了其向环境中释放速率,从而最大程度的避免了废渣对环境污染风险。

(2) 经济效益

本标准的实施为企业含砷固废的处理工程提供行之有效的参考依据,无论从工艺流程设计、设备选型、材料选择、稳定药剂选用等方面,都利于企业找到投资、运营成本与工艺处理稳定达标的最佳平衡点,同时免除了企业危险废物排放税费用。

(3) 社会效益

本标准的实施能够积极引导企业建立合理规范的含砷固废处理示范工程,不仅能够为企业创造良好的形象口碑,同时为我国有色冶炼行业的含砷固废处理技术发展也有良好的推动作用。

8 标准实施建议

本标准为首次制定,建议在实施过程先试行,然后广泛听取和收集各方面的意见与建议,根据反馈的问题和技术进步情况进一步对本标准进行修订与完善,最终形成实用的、先进的行业污染治理规范性技术管理文件。