

# Research Progress of Arsenic High Temperature Solidification Technology in Non-Ferrous Metals Smelting Processes

Jingjing Hu, Huibin Zhang, Huazhen Cao, Guoqu Zheng\*

College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang  
Email: \*zhenggq@zjut.edu.cn

Received: May 2<sup>nd</sup>, 2018; accepted: May 17<sup>th</sup>, 2018; published: Jun. 6<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

The arsenic-containing solid wastes from non-ferrous metals metallurgical processes are widely concerned due to its great hazards to environment. High-temperature vitrification is an advanced solidification/stabilization technology for arsenic. Three arsenic vitrification methods and mechanisms including silicates, borates, and phosphates were summarized. However, it has no economical advantage to dispose vast arsenic-containing solid wastes from non-ferrous metals processes by the arsenic vitrification, *i.e.* secondary high-temperature vitrification. So this paper proposes a new route to solidify the arsenic directly in smelting slag, which is believed an important direction to realize the harmlessness of arsenic-containing solid wastes. Taking the copper smelting process as an example, the influences of smelting parameters on the arsenic immobilization behaviors were discussed, and the problems to be solved for the direct solidification of arsenic in the smelting process were proposed.

## Keywords

Arsenic-Containing Solid Wastes, High Temperature Solidification, Vitrification, Solidification/Stabilization, Metallurgical Processes

# 有色冶炼过程砷高温熔融固化技术研究进展

胡菁菁, 张惠斌, 曹华珍, 郑国渠\*

浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州  
Email: \*zhenggq@zjut.edu.cn

收稿日期: 2018年5月2日; 录用日期: 2018年5月17日; 发布日期: 2018年6月6日

\*通讯作者。

## 摘要

有色金属冶金过程产生的含砷固废因其较大的环境危害性而被广泛关注，高温熔融固砷是较为先进的砷固化/稳定化技术。本文综述了硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐三种主要玻璃高温熔融固砷行为及相关机理；然而，玻璃化固砷属于二次高温熔融固砷技术，用于数量庞大的有色金属冶炼含砷固废的无害化处理不具经济性优势。本文提出熔融冶炼炉渣直接固砷的思路，认为在有色金属冶炼过程进行同步固砷是实现含砷固废无害化的重要方向。以铜冶炼过程为例，探讨了冶炼工艺参数对炉渣固砷行为的影响，提出了冶炼过程直接固砷亟需解决的问题。

## 关键词

含砷固废，高温固化，玻璃化，固化/稳定化，冶炼过程

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

铜、铅、锡、锑、锌、金、银等有色金属硫化矿常伴生有大量含砷矿物，经过选矿后仍有大量砷伴随金属精矿进入冶金过程。目前有色行业每年随精矿进入冶炼厂的砷总量已超过 8 万吨[1]；仅铜冶炼行业，我国产铜年产量现已达 700 万多吨，按铜精矿含铜量 25%，含砷量 0.2%左右计算，则每年随铜精矿带入铜冶炼厂的总砷量多达 5.6 万吨[2]。有色金属冶炼过程中砷会分散进入各冶金环节的气、液、固三相中，通过各种方式处理后最终均转化为含砷固废。传统冶金过程以回收利用有价金属为主，而将砷污染的治理放在次要位置，这导致数量庞大的含砷固废成为砷的重要污染源。由于含砷产品的市场容量较小，难以消化冶炼企业产生的以万吨级计的含砷物料。再则，不稳定的含砷产品在消费使用过程中，面临着砷污染扩散的风险。因此将含砷物料进行无害化处理是解决有色金属冶炼企业砷污染问题的根本出路[3]。

目前，国内外含砷固废无害化处理包括水泥固化[4]、石灰固化[5]、聚合物或沥青固化[6]、高温固化[7]等固化/稳定化技术，其中高温熔融固化是通过高温熔融玻璃将砷稳定固化在玻璃化产物中，该技术已较为成熟，并实现了工业化应用[8]。目前国内外铜冶炼行业中造锍熔炼工艺有闪速熔炼和熔池熔炼(顶吹熔炼，底吹熔炼，侧吹熔炼)。不同工艺的反应速度、富氧浓度导致有色冶炼过程中炉渣高温熔融固砷率不同，文献[9]探讨了工艺，氧浓度，冰铜品位对高温熔融过程中炉渣固砷过程的影响。如闪速熔炼工艺因其反应速度快，富氧浓度高的特点，冰铜品位越高，高温熔融过程中砷入渣率就越高。若熔池熔炼反应过程添加焦炭粉，不是富氧气氛，砷难以生成高价氧化物，以低价态氧化物从气相中挥发。因此富氧浓度是有色冶炼过程中炉渣高温熔融固砷技术的关键因素，只有在富氧浓度下，砷被氧化成高价氧化物更易入渣；其次冰铜品位越高，炉渣固砷效果越好。另外有文献[10]探讨了高温熔融过程中，炉渣类型影响着玻璃固砷的效果，一些金属氧化物能够提高高温熔融过程炉渣的固砷率。

本文综述了硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐三种主要玻璃的二次高温熔融固砷行为及相关机理，进而基于硅酸盐玻璃的高温熔融固砷行为，深入探讨了炉渣渣型，冶炼气氛和冰铜品位对有色冶炼过程高温熔炉

渣同步固砷技术的影响, 分析了有色金属冶炼过程熔融炉渣同步固砷的可行性及其亟需解决的问题。

## 2. 高温玻璃化固砷

玻璃化技术是将含砷固废通过高温熔融转化为整体玻璃态或将砷固化于玻璃晶格, 从而达到无害化的目的。用于固化处理的常见玻璃材料包括硅酸盐玻璃[11]、硼酸盐玻璃[12]和磷硅酸盐玻璃[13]。含砷固废的玻璃化产物具有良好的化学稳定性和机械强度, 可作为一般废物进行填埋, 或用作建筑材料[14][15]。目前, 欧盟、美国、日本等均已将玻璃化技术作为处理危废物品的最佳方法[16]。

### 2.1. 硅酸盐系玻璃固砷

硅酸盐玻璃是日常生活最常见的一类玻璃。研究发现, 含砷电炉粉尘[17]、湿法冶金[18]和火法冶炼固废[19]等均能通过硅酸盐玻璃固化达到安全稳定的效果[16]。Lemicux 等[11]将含砷烟灰与碎玻璃混合后进行高温熔融固化, 得到的固化产物具有比臭葱石更好的长期稳定性和更小的体积, 并且所需要的能源成本与臭葱石沉淀的成本相当。他们的高温熔融固化过程分为三步: 首先, 将烟灰中的  $As_2O_3$  氧化成  $As_2O_5$ ; 然后, 添加  $Ca(OH)_2$  反应形成挥发性较小的  $Ca_3(AsO_4)_2$ ,  $Ca_3(AsO_4)_2$  在  $1455^\circ C$  的温度下仍稳定存在, 在玻璃高温熔融过程中不产生挥发损失; 最后将碎玻璃与含砷烟灰混合后进行高温熔融处理, 自然冷却后得到含砷固化体。Zhou 等[20]考察了水淬冷却和自然冷却对硅酸盐熔体固砷的影响, 发现自然冷却时熔体从无定型结构部分转变为晶体结构, 冷却方式只影响固化体的微观结构, 并不影响固化特性。另有研究报道, 在含砷废渣中添加  $MnO_2$ , 既可将  $As_2O_3$  氧化为  $As_2O_5$ , 又可以作为玻璃助熔剂, 使砷在随后的高温熔融中更容易掺入到玻璃结构中。Zhao 等[7]将砷酸钠添加至含铁的硅酸盐玻璃中, 发现硅酸盐玻璃化固砷时可形成  $Si-O-As$  和  $Fe-O-Si/As$  键接, 形成的玻璃固化体的砷毒性浸出浓度仅为  $1.22 \pm 0.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 差热分析结果显示添加砷可以强化玻璃的网格结构, 提高玻璃固化体的热稳定性。

### 2.2. 硼酸盐系玻璃固砷

硼酸盐玻璃是玻璃固化体中使用较广泛的玻璃基体材料, 该体系具有热稳定性、化学稳定性、耐水性等良好, 机械强度高, 工艺简便等优点[12]。单纯的  $B_2O_3$  为层状结构, 而  $SiO_2$  是网状结构, 因此难以混熔, 高温熔体冷却后会出现分层现象。通过添加游离的  $O^{2-}$ , 可使硼的层状结构转变为网状结构, 从而实现均匀混熔。在硅酸盐玻璃中加入  $B_2O_3$  后, 其粘度、玻璃转变温度( $T_g$ )、开始析晶温度( $Tr$ )等参数均发生变化, 从而对固砷行为产生影响[21]。史美清等[22]研究表明玻璃化转变温度和开始析晶温度之差, 即  $\Delta T$  ( $\Delta T = Tr - T_g$ ), 该值越大则玻璃固砷的效果越明显, 玻璃体结构越稳定; 利用  $B_2O_3$  添加可获得玻璃转变温度和开始析晶温度之差的极值, 从而得到最稳定的硼硅酸盐系玻璃。Bhargava 等[23]用红外和拉曼光谱分析了  $BaO-TiO_2-B_2O_3$  系玻璃, 利用硼反常现象改变玻璃的性质, 提高其固砷能力, 同时通过添加不同的氧化物来解决分层现象, 给硅酸盐固砷增加了另外的研究方向。但是, 硼硅酸玻璃对  $As$  含量有严格的要求, 一般须控制  $As$  含量为  $0.1\sim 0.2 \text{ wt}\%$  时才能保证硼硅酸玻璃中砷的溶出浓度不高于  $0.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [24]。

### 2.3. 磷酸盐系玻璃固砷

磷酸盐玻璃以五氧化二磷为主要成分, 它以  $(PO_4)^{3-}$  四面体相互连成网络。早在 1986 年, 前苏联的马雅克就已通过焦炭加热陶瓷熔炉, 利用磷酸盐玻璃高温熔融来固化放射性物质[25]。柴立元等[26]利用磷酸盐玻璃来高温固化砷酸钠。磷酸盐中游离的  $O^{2-}$  含量对磷酸盐玻璃固砷能力和玻璃稳定性产生影响, 发现  $CaO$  的添加可以显著提升固砷效果, 并且形成的固化产物稳定性好, 砷的浸出浓度从未添加  $CaO$  时的

3.14 mg·L<sup>-1</sup> 降至 0.99 mg·L<sup>-1</sup>。另外, 美国密苏里大学的 Day 研究小组[27]采用铁离子改性磷酸盐玻璃形成铁磷酸盐, 发现砷酸盐中[AsO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>四面体可通过桥氧或非桥氧与[PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>四面体进行连接, 从而使砷被固定到玻璃体网格中。

### 3. 冶炼过程熔融炉渣直接固砷

高温玻璃化固砷技术属于二次固砷技术, 对于大规模有色金属冶炼工业而言, 对所产生的数量庞大的含砷固废进行高温玻璃化固砷, 并不具备经济性优势。若在冶炼过程中进行高温同步固砷可从源头上实现砷污染物的安全处置, 对冶金企业清洁生产和环境保护具有十分重要的意义。冶炼过程炉渣固砷受冶炼参数影响, 进入渣相的砷与部分金属阳离子进行同质替换, 炉渣熔体冷却后砷固化于玻璃体中[28]。下面以铜冶炼过程为例, 探讨渣型、冶炼气氛、冰铜品位等因素对冶炼过程炉渣直接固砷的影响。

#### 3.1. 冶炼炉渣渣型的影响

CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub> 渣系和 FeO-SiO<sub>2</sub> 渣系在铜、铅、镍、锡等有色金属冶炼过程中被广泛使用。Nagamori 和 Chaubal [29]最先建立热力学模型用于描述 As 元素在铜冶炼炉渣中的行为。研究[30]发现, 在 1250℃、冰铜品位 60%、SO<sub>2</sub> 的分压 0.1 atm 时, 随 Fe/SiO<sub>2</sub> 比例的升高炉渣中 As 含量上升。Reddy [10]进一步运用热力学模型预测更多组系炉渣对砷酸盐容量影响, 包括 FeO-SiO<sub>2</sub>、CaO-SiO<sub>2</sub>、MgO-SiO<sub>2</sub>、FeO-FeO<sub>1.5</sub>-CuO<sub>0.5</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> 和 FeO-FeO<sub>1.5</sub>-CuO<sub>0.5</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 等渣型。通过计算结果分析可知, 在 1250℃ 温度时通过添加碱性的 CaO 和 MgO 能提高炉渣的固砷容量。单桃云[31]等也提出有色金属冶炼过程所产生的含铁硅酸盐炉渣是很好的固砷原料。在 1200℃ 下将炉渣返回到冶炼系统能固化 4.5%左右的砷, 高于玻璃固化规定的限值, 且 As 的毒性浸出浓度在 4.00 mg·L<sup>-1</sup> 左右。

#### 3.2. 冶炼气氛的影响

根据不同温度的 As-Fe-S-O 系等温平衡图[32], 可以发现当体系氧势较低时, 铜精矿中的砷大部分进入烟尘和烟气; 而当体系氧势较高时, 铜精矿中的砷会被直接氧化生成高价砷氧化物, 与炉渣反应形成更难挥发的含砷物种并滞留在炉渣熔体中[33]。文献[34]对主要铜熔炼工艺杂质砷进入炉渣的分布进行了对比分析。认为在冰铜品位相近的情况下, 不同铜熔炼工艺杂质砷的入渣率取决于熔炼过程的氧势。从表 1 中可以看出, 闪速熔炼过程杂质砷的入渣率达 23.99%, 这主要归功于其富氧浓度高达 70%~80%。文献[30]数据也表明, 在冰铜品位给定的条件下, 氧分压增大可使低价砷氧化成高价砷氧化物或砷酸盐, 从而致使熔炼过程入渣率大幅度增加。

#### 3.3. 冰铜品位的影响

文献[35]分析了铜熔炼过程中冰铜品位对杂质砷入渣率的影响。从表 2 可以看出, 随冰铜品位的提高, 闪速熔炼过程杂质砷的入渣率也逐渐增加。文献[30]也认为在铜冶炼过程中, 当冰铜品位高于 70%时, 炉渣中的 As 含量显著升高, 同时粗铜中 As 的含量也升高。在熔炼过程中, 砷主要以铜砷合金或砷单质形态进入冰铜。由于冰铜品位升高, 熔体内铁和铜的活性增强, 与之两相平衡的炉渣中铁和铜的氧化物含量也会同比例升高, 因此在炉渣熔体中的含量也相应增加。

**Table 1.** The distribution ratios of arsenic in the slag in different smelting processes

**表 1.** 不同铜熔炼工艺杂质砷的入渣率[35]

熔炼工艺	底吹熔炼炉	诺兰达炉	奥斯麦特炉	闪速炉
砷入渣率/%	7.51	7.00	12.74	23.99

### 3.4. 其他因素的影响

除上述影响因素外, 熔炼温度[33]、铜精矿含砷量[30]等对砷入渣率均有一定的影响。张传福等[33]对熔炼温度进行了模拟计算, 认为铜闪速熔炼过程中, 熔炼温度是十分重要的控制参数。随着熔炼温度的升高, 砷的挥发率增大, 降低其入渣率。

闪速炉熔炼已进入高氧分压、高冰铜品位、高热强度的工业生产摸索阶段。表 3 为不同冶炼企业闪速熔炼过程杂质砷的入渣率。从表 3 中可以看出, 金冠铜业闪速熔炼过程杂质砷的入渣率高达 47.43%。文献[36]作者认为, 金冠铜业的冶炼过程中除了采用较高氧浓、高冰铜品位外, 所产生的含砷中间物料如烟灰、吹炼渣、渣精矿和黑铜粉均作为原料进行返炉, 不断循环, 致使内循环的砷达到 48.56%, 使得整个冶炼系统中的砷主要流向渣中。

### 3.5. 冶炼过程直接高温固砷需要解决的问题

1) 冶炼过程杂质砷的入渣率较低。冶炼过程砷高入渣率是实现砷高温固化的前提。文献[38]曾报道株洲冶炼厂铜转炉吹炼过程中砷入渣率达 55.20%, 反射炉精炼过程中砷的入渣率高达 71.90%。因此, 研究株洲冶炼厂铜转炉吹炼过程和反射炉精炼过程中砷的入渣率的机制, 并借鉴金冠铜业冶炼过程中所产生的含砷中间物料作为返料的工程经验, 有望提高冶炼过程杂质砷的入渣率, 以期实现铜精矿中的砷总量与炉渣中的砷总量的平衡。

2) 冶炼炉渣中砷的稳定性有待提高。冶炼过程杂质砷入渣并不意味着已经实现固化/稳定化。炉渣高温熔融固砷需要使砷以稳定的形态赋存于炉渣, 以达到无害化的目的。然而, 现代冶炼企业已进入大处理量时代, 快速冶炼过程中未反应完全的毒砂和硫化砷进入炉渣难以避免; 毒砂和硫化砷经历熔炼反应所形成的氧化砷和砷酸盐在造渣反应过程中也可能未及时转变为稳定的砷硅酸盐形态。冶炼渣中不稳定形态的含砷物相会导致严重的砷污染[39]。因此, 如何营造一定的冶炼条件使不稳定形态的含砷物相转变为稳定的砷硅酸盐是值得深入研究的课题。

3) 对冶炼过程直接高温固砷的内在机理研究较少。国内外从有色金属冶炼过程砷分配行为的源头出发对炉渣直接固砷机制并未进行研究和设计, 冶炼过程砷的行为是否可以定向调控? 熔炼炉渣中哪些不稳定形态含砷物相可以继续转化为砷硅酸盐形态, 其转化热力学和动力学条件如何? 砷硅酸盐种类繁多, 何种砷硅酸盐类是稳定的含砷渣系? 这些内容均未见文献报道, 有待深入研究。

## 4. 结论

以玻璃化固砷为典型的二次高温熔融固砷已经获得较为成熟的工业应用, 固化体具有良好的物理化学稳定性, 可用作建筑原料。然而, 玻璃化用于处理数以百万吨计的有色冶炼含砷废渣的经济可行性较

**Table 2.** The distribution ratio of arsenic in the slag of different matte grade

**表 2.** 闪速炉熔炼过程冰铜品位对杂质砷的入渣率影响[34]

冰铜品位/%	40	55	57	62
砷入渣率/%	10.00	14.58	20.00	23.99

**Table 3.** The distribution ratio of arsenic in the flash smelting slag from different smelting factories

**表 3.** 不同冶炼企业闪速熔炼过程杂质砷的入渣率

冶炼企业	贵溪冶炼厂[35]	金冠铜业[36]	金隆铜业[37]
砷入渣率/%	21.09	47.43	37.00

差。在冶炼过程中利用复合硅酸盐炉渣熔体实现冶炼伴生砷的同步固化, 工艺简单, 能耗低, 具有良好的经济可行性, 是未来清洁冶金的发展方向。应加快推进冶炼过程高温直接固砷的研究, 解决冶炼过程砷高入渣率、砷稳定转化、固化以及炉渣固砷容量提高等方面的科学技术问题, 以避免数量庞大的冶炼含砷固废的二次处理。

## 致 谢

该工作受国家自然科学基金(NO.51374185)资助。

## 参考文献

- [1] 郭薇, 刘晓星. 砷污染防治技术政策有哪些[J]. 环境经济, 2016, 13(z1): 92-92.
- [2] 羊建波, 柳群义, 陈其慎, 等. 未来 10 年中国矿山铜供应能力分析[J]. 中国矿业, 2014, 23(10): 1-4.
- [3] 聂静. 有色金属冶炼生产中含砷废水及废渣的治理研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2006.
- [4] Moon, D.H., Wazne, M., Yoon, I.H. and Grubb, D.G. (2008) Assessment of Cement Kiln Dust (CKD) for stabilization/Solidification (S/S) of Arsenic Contaminated Soils. *Journal of Hazardous Materials*, **159**, 512-518. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.069>
- [5] Andcarlo, V.D. and Vandecasteele, C. (1998) Immobilization Mechanism of Arsenic in Waste Solidified Using Cement and Lime. *Environmental Science & Technology*, **32**, 2782-2787. <https://doi.org/10.1021/es971090j>
- [6] Bednarik, V., Vondruska, M. and Koutny, M. (2005) Stabilization/Solidification of Galvanic Sludges by Asphalt Emulsions. *Journal of Hazardous Materials*, **122**, 139-145. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.021>
- [7] Zhao, Z.W., Chai, L.Y., Peng, B., et al. (2017) Arsenic Vitrification by Copper Slag Based Glass: Mechanism and Stability Studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **50**, 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.039>
- [8] Lalancette, J.M., Lemieux, D. and Nasrallah, K. (2018) Method for Vitrification of Arsenic and Antimony. US Patent No. 20180023165.
- [9] 程利振, 许歆. 铜造硫熔炼杂质元素分布及回收利用研究进展[J]. 有色金属材料与工程, 2016, 37(3): 103-109.
- [10] Reddy, R.G. and Font, J.M. (2003) Arsenate Capacities of Copper Smelting Slags. *Metallurgical & Materials Transactions B*, **34**, 565-571. <https://doi.org/10.1007/s11663-003-0025-x>
- [11] Lalancette, J.M., Dubreuil, B. and Lemieux, D. (2015) Method and Composition for Sequestration of Arsenic. US Patent No. 8998790.
- [12] 谭宏斌, 李玉香. 放射性废物固化方法综述[J]. 云南环境科学, 2004, 23(4): 1-3.
- [13] 柴立元, 史美清, 梁彦杰, 等. 一种固化含砷废料的方法及生成的固砷类水晶产品和应用[P]. 中国专利, CN 103265171 A. 2013-08-28.
- [14] 张洁. 烧结处理对含砷废渣中砷的环境释放行为的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2013.
- [15] 杨子良, 岳波, 闫大海, 等. 含砷废物资源化产品中砷的浸出特性与环境风险分析[J]. 环境科学研究, 2010, 23(3): 293-297.
- [16] Nelson, L.O. (1991) BDAT Vitrification of ICPP HLW. <https://www.osti.gov/biblio/5491676>
- [17] Pelino, M., Karamanov, A., Pisciella, P., Crisucci, S. and Zonetti, D. (2002) Vitrification of Electric Arc Furnace Dusts. *Waste Management*, **22**, 945-949. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00080-6](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00080-6)
- [18] Pelino, M. (2000) Recycling of Zinc-Hydrometallurgy Wastes in Glass and Glass Ceramic Materials. *Waste Management*, **20**, 561-568. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00002-7](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00002-7)
- [19] 张洁, 王兴润, 张增强, 等. 不同添加组分对高温烧结含砷废渣中砷环境释放行为的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2013, 41(6): 91-97.
- [20] Zhou, C., Ge, S., Yu, H., et al. (2017) Study on Removal and Solidified Characteristics of Heavy Metals in the Slag from High Temperature Smelting of Copper Sludge, Electroplating and Pickling Sludge. *Advances in Engineering Research*, **129**, 963-970. <https://doi.org/10.2991/iceesd-17.2017.176>
- [21] 丁新更, 李平广, 杨辉, 等. 硼硅酸盐玻璃固化体结构及化学稳定性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(s1): 325-328.
- [22] Shi, M., Liang, Y., Chai, L., et al. (2015) Raman and FTIR Spectra of Modified Iron Phosphate Glasses Containing

- Arsenic. *Journal of Molecular Structure*, **49**, 389-394. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.10.061>
- [23] Bhargava, A., Snyder, R.L. and Sr, R.A.C. (1987) The Raman and Infrared Spectra of the Glasses in the System BaO-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*, **22**, 1603-1611. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(87\)90002-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90002-X)
- [24] 袁春梅. 关于 GB19778-2005 包装玻璃容器铅、镉、砷、锑溶出允许限量标准的简介和制定此标准的意义[J]. 轻工标准与质量, 2006, 17(4): 29-30.
- [25] Laverov, N.P., Omel'Yanenko, B.I., Yudinsev, S.V., et al. (2013) Glasses for Immobilization of Low- and Intermediate-Level Radioactive Waste. *Geology of Ore Deposits*, **55**, 71-95. <https://doi.org/10.1134/S1075701513020037>
- [26] 柴立元, 赵宗文, 梁彦杰, 等. CaO 对钠铁硼磷玻璃体系结构及固砷效果影响[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(1): 1-7.
- [27] Marasinghe, G.K., Karabulut, M., Ray, C.S., et al. (1997) Structural Features of Iron Phosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **222**, 144-152. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)90107-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)90107-1)
- [28] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 326-327.
- [29] Nagamori, M. and Chaubal, P.C. (1982) Thermodynamics of Copper Matte Converting: Part III. Steady-State Volatilization of Au, Ag, Pb, Zn, Ni, Se, Te, Bi, Sb, and As from Slag, Matte, and Metallic Copper. *Metallurgical Transactions B*, **13**, 319-329. <https://doi.org/10.1007/BF02816003>
- [30] Chen, C., Zhang, L. and Jahanshahi, S. (2010) Thermodynamic Modeling of Arsenic in Copper Smelting Processes. *Metallurgical & Materials Transactions B*, **41**, 1175-1185. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9431-z>
- [31] 单桃云, 刘鹤鸣, 廖光荣, 等. 含砷混合盐无害化处理与资源化技术研究[J]. 矿产与地质, 2013, 27(S1): 68-71.
- [32] 吴卫国. 铜闪速熔炼多相平衡数模研究与系统开发[D]: [硕士学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2007.
- [33] 张传福, 谭鹏夫, 曾德文, 等. 砷、锑、铋在铜熔炼中的分子形态[J]. 中南矿冶学院学报, 1994, 25(6): 706-709.
- [34] 曲胜利, 董准勤, 陈涛. 富氧底吹熔炼处理复杂铜精矿过程中杂质元素的分布与走向[J]. 中国有色冶金, 2016, 45(3): 22-24.
- [35] 陈晓东. 贵溪冶炼厂铜冶炼过程 As, Sb, Bi 的危害及控制措施浅议[J]. 有色金属: 冶炼部分, 1996, 48(3): 1-5.
- [36] 陈学灵, 路玲. “双闪”工艺中杂质的危害及走向探讨[J]. 世界有色金属, 2016, 32(12): 193-196.
- [37] 王舒敏. 金隆铜业铜冶炼过程中砷的走向调查[J]. 有色金属工程, 2016, 6(3): 83-86.
- [38] 易克俊. 砷在铜冶炼过程的分布及其控制[J]. 湖南有色金属, 2001, 17(z1): 1-2.
- [39] 杨振龙. 砷在铜矿中的赋存状态与去除[J]. 现代矿业, 2016, 33(6): 69-70.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2373-1478, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [meng@hanspub.org](mailto:meng@hanspub.org)