

ICS XXXXXX
CCS X XXX

团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—20XX

铜冶炼重金属协同捕集的污酸减量化技术规范

Technical specification for waste acid reduction by synergistic capture
of sulfur and heavy metals in non-ferrous industry

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国工业节能与清洁生产协会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 总体要求	1
5 主要技术指标	1
6 工艺流程	2
7 主要工艺	3
8 主要材料	4
9 检测与过程控制	4
10 主要辅助工程	7
11 运行与维护	7
图 1 重金属协同捕集的污酸减量化技术工艺流程图	3
表 1 硫化法去除重金属指标要求	2
表 2 中和反应后指标要求	2

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件起草单位：江西铜业股份有限公司。

本文件主要起草人：

铜冶炼重金属协同捕集的污酸减量化技术规范

1 范围

本文件规定了铜冶炼硫重金属协同捕集的污酸减量化的总体要求、主要技术指标、工艺流程、主要设备、主要材料、检测与过程控制、主要辅助工程和运行与维护技术。

本文件适用于铜冶炼硫重金属协同捕集的污酸减量化技术的管理，可作为有色金属冶炼硫重金属协同捕集的污酸减量化技术有关项目设计、施工、验收及运行管理参考依据。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过规范性引用构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 8978-1996 污水综合排放标准

GB 15618—2018 土壤环境质量标准

GB 18599-2020 一般工业固废贮存、处置场污染控制标准

GB 25467-2010 铜、镍、钴工业污染排放标准

GB 50988-2014 有色金属工业环境保护工程设计规范

HJ/T 242-2006 环境保护产品（污泥脱水用带式压榨过滤机）技术要求

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 总体要求

4.1 设计重金属等有害有毒物质的生产装置、储罐和管道应急池等存在土壤污染风险的设施应当按照国家有关标准 GB 15618-2018，设计、建设和安装有关防腐蚀、防泄漏设施和监测装置，防止污染土壤和地下水。

4.2 应符合经批准的环境影响评价文件的要求。

4.3 应根据硫重金属的种类、含量、协同捕集及综合利用的方式，选用单一或者组合工艺。

4.4 污酸的处理方法和药剂的选择应考虑污酸量、成分、回收有价金属和酸的形式、药剂价格、地方条件、处理后水质和回收酸的要求等因素，并进行技术经济比较后确定。

4.5 硫重金属协同捕集后的外排水污染物浓度应达到 GB 25467-1996 及地方排放标准的要求，排污许可的要求。

4.6 硫化渣的贮存、包装、处置等应符合 GB 18597-1996、HJ 242-2006 等危险废物专用标准的要求。

5 主要技术指标

5.1 首先通过气液强化硫化装置将污酸中的砷及部分重金属进行脱除，然后通过选择性电渗析将污酸进行酸、氟氯的浓缩分离，然后使用酸浓缩设备直接将 10%左右的酸进行深度浓缩，实现氟氯从酸中直接

分离并回收氢氟酸。该技术反应高效，效果优越，一方面可以在不带入盐分的前提下实现污酸的深度处理，另一方面通过电渗析工序实现酸和有价金属的资源化回收，大大减少危险废渣的产生量，与传统污酸处理技术相比优势明显，并达到表 1 规定。

表 1 硫化法去除重金属指标要求

名称	要求
铜回收率	≥90.0%
砷脱除率	≥99.0%
氟脱除率	≥80.0%
氯脱除率	≥80.0%
硫化剂药剂使用量	减少 20%
废酸处理后液回用液中氟氯浓度	低于 200mg/L
废酸处理后液回用液中氟氯回用率	50%以上

污酸在蒸发吹脱时产生一部分中间产物与两部分最终产物，中间产物为蒸发后液，最终产物为馏出液与吹脱后液（浓硫酸）。馏出液中氟离子主要受污酸原液中氟离子浓度的影响，实验过程中污酸原液氟离子浓度为 700mg/L~1000mg/L 的情况下，馏出液、吹脱后液中氟离子浓度均在 200mg/L 以下；吹脱过程中氟离子吹脱脱除效率平均在 90%以上，氟氯混酸中的氟离子的浓度在 3g/L~5g/L，氯离子的浓度大约 10g/L 左右，H⁺离子浓度约 0.4mol/L~0.5mol/L。这部分的氟氯混酸可以作为酸洗液。酸洗液进行回收，回用率在 50%以上。

5.2 用石膏中和降低废酸原液酸度、脱除氟、氯等杂质、砷循环富集回收，并达到表 2 规定。

表 2 中和反应后指标要求

名称	要求
铜回收率	≥90.0%
砷回收率	≥90.0%
氟脱除率	≥80.0%

6 工艺流程

污酸进入高效硫化中，通过系统产生的硫化氢气体可以高效的将污酸中的 As 及其它重金属去除，As 去除率可达 99%以上，其他重金属也可部分脱除。硫化后液进入多效蒸发浓缩系统，实现酸的浓缩。硫化后液通过蒸发浓缩后的馏出液可回用于生产，硫酸浓度经浓缩后质量分数可达 20%。多效蒸发后的浓缩液，进入高效热风吹脱系统。氟离子与氯离子通过催化吹脱以氯化氢和氟化氢的形式逸出并吸收形成氢氟酸，氟、氯的吹脱率可达 90%以上，吹脱后的氟氯混酸可作为产品外售；吹脱后的硫酸浓度质量分数可达 75%，可用于硫酸制备；生成的盐分安全处置，最终实现污酸资源化处理。甲醇在催化剂的作用下裂解出氢气，氢气和硫磺在反应器内合成硫化氢，产生的硫化氢气体储存在缓冲罐内，稳定供给后续硫化反应使用。

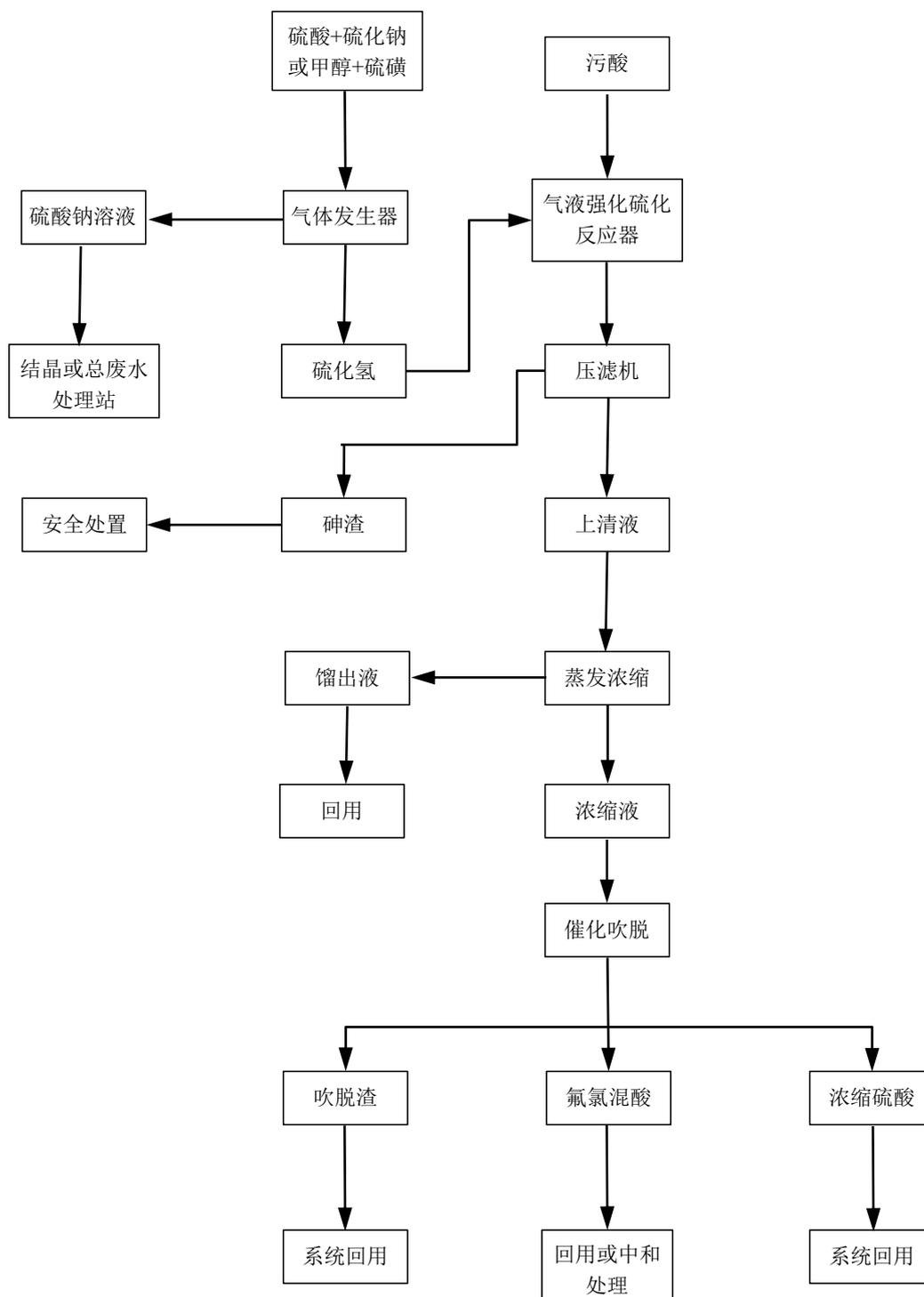


图 1 重金属协同捕集的污酸减量化技术工艺流程图

7 主要工艺

7.1 气液强化硫化系统

污酸进入高效硫化中，通过系统产生的硫化氢气体可以高效的将污酸中的 As 及其它重金属去除，

T/GIECCPA XXX-XXXX

As 去除率可达 99%以上，其他重金属也可部分脱除。

7.2 多效蒸发浓缩系统

硫化后液进入多效蒸发浓缩系统，实现酸的浓缩。硫化后液通过蒸发浓缩后的馏出液可回用于生产，硫酸浓度经浓缩后质量分数可达 20%。

7.3 高效热风吹脱系统

多效蒸发后的浓缩液，进入高效热风吹脱系统。氟离子与氯离子通过催化吹脱以氯化氢和氟化氢的形式逸出并吸收形成氢氟酸，氟、氯的吹脱率可达 90%以上，吹脱后的氟氯混酸可作为产品外售；

吹脱后的硫酸浓度质量分数可达 75%，可用于硫酸制备；生成的盐分安全处置，最终实现污酸资源化处理。

7.4 硫磺产气系统

甲醇在催化剂的作用下裂解出氢气，氢气和硫磺在反应器内合成硫化氢，产生的硫化氢气体储存在缓冲罐内，稳定供给后续硫化反应使用。

8 主要材料

主要材料有硫化氢钠、硫酸、甲醇、硫磺、蒸汽。

9 检测与过程控制

9.1 气液强化硫化工艺操作及控制

硫化钠预先加入气体发生器中。用自来水将浓硫酸稀释至 40%左右浓度，再将稀硫酸稳定输送至气体发生器，与硫化钠充分搅拌反应，产生硫化氢气体，通过控制稀硫酸泵频率保持发生器内压力基本恒定在 10 kPa 左右。

硫化氢气体输送至反应罐，进行强化硫化反应，达到脱除重金属的目的。反应临近结束时，停止添加稀硫酸，当反应罐内气体压力保持不变时，反应结束。尾气输送至除害塔用污酸吸收。开启压滤机进行固液分离，可以得到硫化渣滤饼及硫化后液。

9.2 硫磺产气工艺操作及控制

预先将甲醇配置成一定浓度的甲醇溶液，泵送至甲醇蒸发器后甲醇溶液蒸发成混合蒸汽。在裂解器内催化剂的作用下，蒸汽裂解产生氢气。硫磺在熔硫槽中加热至 140℃左右熔解，而后泵入反应器，继续加热至 380℃，产生硫蒸汽。

高温氢气、硫蒸汽在催化剂的作用下，合成硫化氢气体。通过调节甲醇泵频率及加热功率，控制硫化氢生成速度。硫化氢气体输送至反应罐，进行强化硫化反应。

9.3 蒸发浓缩工艺操作及控制

9.3.1 物料的流动

蒸发浓缩装置采取逆流蒸发。冷却水压力保持在 0.2 MPa，整套蒸发器在-0.090 MPa 真空度状态下

工作。物料经预热器进入第一效分离室，液位升高的同时，第 I 效分离室内部分物料在负压的作用下通过液位自动控制系统分别进入第 II 效循环管，第 II 效分离室内物料液位在强制循环泵的作用下升高。

I、II 效分离室内物料在液位自动控制系统的的作用下，各效分离室内的物料液位被设定在适当的参数范围内，并达到设计液位。当第 II 效分离室内物料达到所需的浓度时，控制系统自动出料。各效因出料与水份蒸发而产生液位降低，这时在进料泵的作用下自行补充各效分离室内的物料。

9.3.2 蒸汽的流动

来自锅炉的生蒸汽经调压阀调至 ≥ 0.4 MPa，进入第 I 效壳程加热物料，作为第 I 效蒸发器热源。

第 I 效分离器产生的二次蒸汽进入第 II 效蒸发器作为热源。

第 II 效分离室产生的二次蒸汽进入表面冷凝器冷凝成低氟、氯的馏出液，满足回用要求。各效蒸发室、分离室内压力由冷凝水罐串连的真空泵控制。

9.3.3 蒸发浓缩工艺污酸减量化方案一

酸性废水先经硫化处理去除砷和重金属，再经蒸发浓缩+石灰三级中和处理+铁盐进一步去除砷和重金属，与经深度处理后生产辅助系统排放的少量废水混合，再进行膜前预处理+膜处理。以 2 月份处理 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) 4\%$ 酸性废水 $568 \text{ m}^3/\text{d}$ 为例，生产辅助废水经深度处理后变为 $66 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

9.3.4 蒸发浓缩工艺污酸减量化方案二

酸性废水先经硫化处理去除砷和重金属，再经蒸发浓缩+热风吹脱或再沸除氟氯处理，回收硫酸。经深度处理后生产辅助系统排放的少量废水混合进行膜前预处理+膜处理。同样以 2 月份酸性废水和生产辅助废水处理为例，废酸废水处理系统进出水情况见图 2。

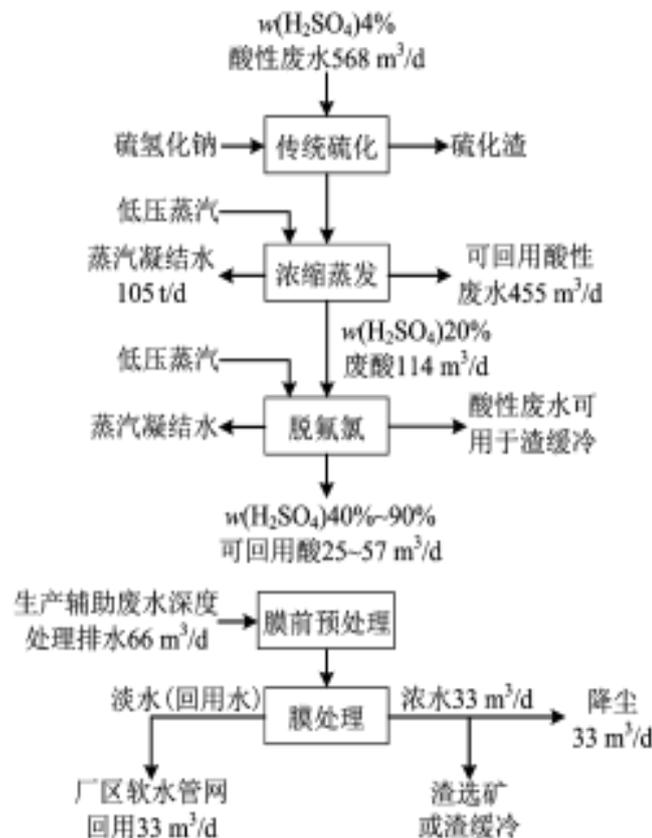


图 2 方案二废酸废水处理系统进出水情况

9.3.5 蒸发浓缩工艺污酸减量化方案三

酸性废水先经硫化处理去除砷和重金属，再经石灰三级中和处理+铁盐进一步去除砷和重金属，与经深度处理后生产辅助系统排放的少量废水混合，再进行膜前预处理+膜处理+蒸发浓缩处理。同样以2月份酸性废水和生产辅助废水处理为例，废酸废水处理系统进出水情况见图3。

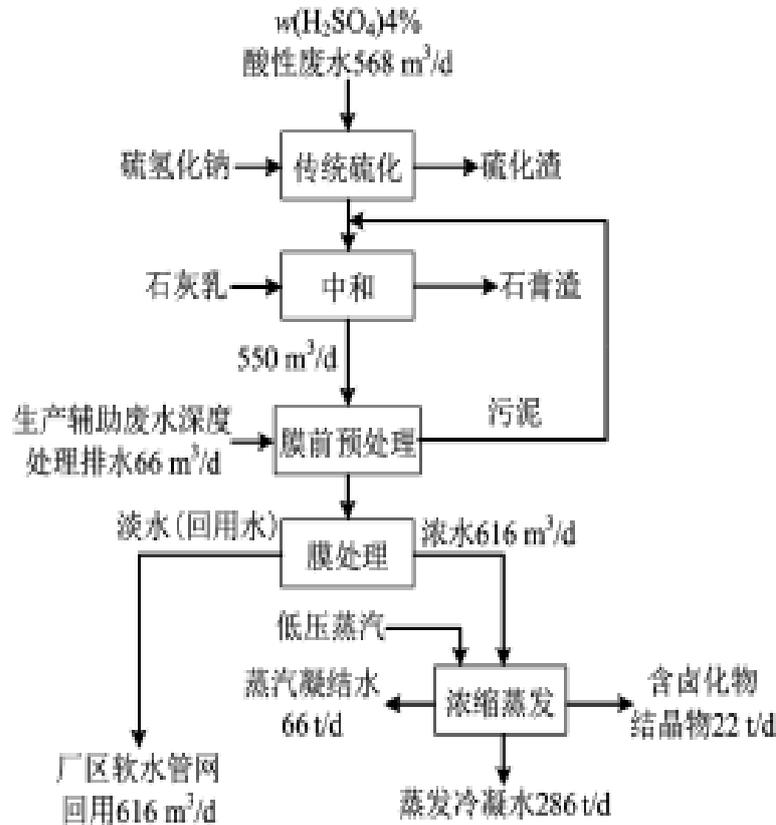


图3 方案三废酸废水处理系统进出水情况

9.3.6 蒸发浓缩工艺污酸减量化方案应用情况说明

通过以上2项技术的联合应用，解决了该公司渣选矿必须使用浓水的问题；以软水形式回用了废酸废水中分出的水分，显然也降低了化学水站软水的生产量，相应软水消耗的氯化钠也会减少，氯离子废水量也将减少。但上述工艺也有缺陷，就是不能彻底解决废酸中和产生的石膏中和危废渣问题。若想解决这一问题，还需建设以碳化硅、钽材为主材质的换热器，进一步浓缩废酸中水分和氟、氯等杂质，系统还需要消耗更多的蒸汽。企业应根据自身蒸汽情况，选择合适的石墨多效组合工艺，达到最大限度的提高酸浓，最大限度的凝结蒸汽凝结水，最大限度的回用废水废酸中分离出来的弱酸性水。

9.4 催化吹脱工艺操作及控制

9.4.1 物料的流动

污酸经蒸发浓缩工艺得到的蒸发后液，泵入吹脱塔内。在循环泵、喷雾器的作用下，酸液被打散成很细的液滴，热空气与液滴充分接触促进水分的蒸发，将酸液进一步蒸发提纯。

在吹脱塔内设置浓度测量装置，当浓度达到上限值时，吹脱塔出料泵将酸液抽至浓酸储槽，即吹脱后液。在吹脱塔内设置液位计，对液位实施控制，当液位达到规定下限值时，打开进料泵；当液位达到规定上限值时，关闭进料泵。

9.4.2 蒸汽的流动

来自锅炉的生蒸汽，经调压阀调至 ≥ 0.15 MPa，进入空气换热器内对空气进行加热，作为吹脱塔的热源。吹脱塔内产生的二次蒸汽进入表面冷凝器进行冷凝。来自表面冷凝器未冷凝的气体进入除害塔内处理后达标排放。

9.4.3 冷凝水的流动

浓缩提纯塔内的二次蒸汽通过表面冷凝器冷凝成水进入冷凝水槽，形成氟氯混酸，回收氟、氯。

9.5 指标控制及取样

技术员随时跟踪观察污酸原液水质情况，变化幅度较大时调整药剂用量；每次记录各药剂用量、反应过程压力变化、pH 值变化、液位变化等指标，随时进行调整。每天取一次原水样、出水样和渣样进行化验，需保证取样容器及自封袋的干净无污染。主要化验指标是砷、镉、铜、铅、锌、氟、氯、酸度。

10 主要辅助工程

10.1 石膏工序

硫化滤液中的大部分硫酸和石灰石乳液反应生成石膏，控制 pH 值 2.0~4.0，同时滤液中的 F 大部分以 CaF_2 的形式固定下来。生成的石膏在石膏浓密机及离心分离机中进行沉降浓缩以及过滤分离，石膏滤液送到中和工序及电化学处理工序进行处理。

10.2 除氟工序

除氟工序就是通过添加硫酸铝溶液，降低石膏滤液的氟含量，以降低排放水氟浓度。

10.3 中和工序

废水进入中和工序一次中和槽，加消石灰或电石渣调整 pH 值在 7.0~10.0 后进入氧化槽。处理液经氧化槽氧化，将其中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 、 As^{3+} 氧化成 As^{5+} ，然后进入二次中和槽。添加消石灰或电石渣调整 pH 为 10.0~11.0，再进入凝聚槽，凝聚剂为质量浓度 1%~5% 聚丙烯酰胺。将沉淀物凝聚成大颗粒后，溢流到中和浓密机浓密，清液通过浓密机溜槽进入澄清器进一步澄清，澄清器上清液排放，澄清器和中和浓密机的底部浆液最终全部通过压滤机压滤后送至备料车间进行进一步回收利用。

10.4 电化学工序

石膏滤液进入电化学中和槽，加入消石灰调节废水 pH 值至 10.0~10.0，进入一次氧化槽与氧气反应，再经浓密机固液分离后，上清液自流进入电化学反应槽，发生电解絮凝、电解气浮以及电解氧化还原反应，电化学反应槽出水进入二次氧化槽再次氧化，然后出水混合凝聚剂后进入凝聚槽充分絮凝，最后进入澄清器进行固液分离，上清液达标排放。电化学设备底泥，浓密机底流以及澄清器污泥送入污泥处置系统处理。

11 运行与维护

11.1 生产线上无备用的设备

隔天实施日常点检，每周一次专业点检，故障原则上需要在 24 小时内处理完毕，并实现预知维修。

11.2 生产线上有备用或有多台并列运行的设备

每周一次专业点检，有故障原则上在 48 小时内处理完毕，原则上要实现预知维修。

11.3 其它设备

每半月一次专业点检，有故障可根据实际情况合理安排，可实施事后维修。

11.4 劳动安全与职业卫生

硫化氢是有毒物质，现场应增加硫化氢在线报警仪。
