

团 体 标 准

T/CIECCPA 079—2025

铜冶炼重金属污酸减量化技术规范

Technical specification for reducing the heavy metal waste acid in copper
smelting

2025 - 06 - 20 发布

2025 - 06 - 25 实施

中 国 工 业 节 能 与 清 洁 生 产 协 会 发 布

CLECCRA

目 次

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 污酸减量化工艺 2

6 指标要求 3

7 工艺运行控制 4

附 录 A 污酸减量化与处理工艺流程图 7

附 录 B 蒸发浓缩工艺可选方案 9

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、汉中锌业有限责任公司、云南弘盛铂业新材料科技有限公司、陕西锌业有限公司、包头华鼎铜业发展有限公司、凉山矿业股份有限公司、厦门紫金矿冶技术有限公司、北京低碳绿标信息技术咨询有限公司。

本文件主要起草人：胡意文、张志军、刘亮、杜小慧、王正民、桂海平、苏林、苏临辉、牛勤学、崔旭东、张健康、袁俊智、王新民、贺瑞萍、邓向辉、尚兴洲、段维飞、汪永、胡滔、胡薪源、贾春江、卢梦遥、但亮亮、周维伟、李文强、朱升华、鞠林林、叶奉天、江燊、张文婷、梁晓苏、李成功。

铜冶炼重金属污酸减量化技术规范

1 范围

本文件规定了铜冶炼重金属污酸减量化的总体要求、污酸减量化工艺流程、指标要求、工艺运行控制。

本文件适用于铜冶炼重金属污酸减量化技术的管理，可作为有关项目设计、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 污水综合排放标准

GB 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准

GB 25467 铜、镍、钴工业污染物排放标准

GB 50988 有色金属工业环境保护工程设计规范

HJ/T 242 环境保护产品技术要求污泥脱水用带式压榨过滤机

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

污酸 waste acid

污酸是指铜冶炼过程中因烟气洗涤、电解液或设备清洗等产生的强酸性废水，富含硫酸、重金属及非金属成分。

3.2

硫化渣 sulfide slag

硫化渣是指铜冶炼污酸处理过程中，通过硫化沉淀法去除重金属时生成的含重金属硫化物的危险固体废物。以重金属硫化物为主，如硫化铜、硫化砷、硫化铅、硫化镉等。

4 总体要求

4.1 铜冶炼重金属污酸减量化工艺应严格执行经生态环境主管部门批准的环境影响评价文件及其批复要求，确保污染防治措施、排放限值、环境管理要求等全面符合环评规定，所有环保设施应与主体工程同时设计、同时施工、同时投产使用，并通过竣工环境保护验收。

4.2 铜冶炼重金属污酸减量化应根据重金属的种类、含量及综合利用的要求，采用单一或组合工艺进行处理。工艺选择应综合考虑技术可行性、经济合理性及环境友好性，确保重金属有效去除与资源化利用，同时符合国家现行相关标准规范的要求。处理过程中产生的中间产物及最终废物应按照危险废物管理要求进行规范化处置。工艺参数应通过试验确定，并定期优化调整，以保证处理效果的稳定性与可靠性。

4.3 污酸处理工艺及药剂选择应根据污酸特性（流量、成分、酸浓度等）、有价金属回收要求、药剂经济性、地域条件、出水水质标准及酸回用需求等因素，经技术经济比选后确定。

4.4 铜冶炼重金属后的外排水污染物浓度应符合 GB 8978、GB 25467 及地方排放标准的要求，并符合排污许可的要求。

4.5 硫化渣的贮存、包装、处置等应符合 GB 18597、GB 18599 和 HJ/T 242 等标准的要求。

4.6 重金属等有害有毒物质的生产装置、储罐、管道和应急池等存在土壤污染风险的设施，应当按照 GB 50988 等标准设计。应设计、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。

5 污酸减量化工艺

5.1 技术路线与工艺流程

5.1.1 技术路线

5.1.1.1 总则

污酸减量化工艺技术通过“源头控制-过程回用-末端转化”三重减量化路径实现。

5.1.1.2 硫化氢制备

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。

5.1.1.3 重金属硫化脱除

用气液强化硫化装置对铜冶炼污酸进行预处理，脱除砷及部分重金属（如铜、铅、锌等）。

5.1.1.4 酸液浓缩提纯（多效蒸发）

经硫化脱除后的污酸（硫化后液）采用选择性电渗析装置处理，电渗析产出的稀酸导入酸浓缩设备（如真空蒸发器或膜蒸馏装置），通过离子交换膜的电化学作用，实现酸液与氟、氯离子的浓缩分离，截留与富集有价金属离子（如铜离子），形成可资源化回收的浓缩液，馏出液回用于生产。

5.1.1.5 氟氯催化吹脱

多效蒸发后的浓缩液通过高效热风吹脱，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。

5.1.1.6 污酸资源化处置

吹脱后的氟氯混酸可作为产品外售，吹脱后的硫酸可用于硫酸制备，生成的盐分安全处置，最终实现污酸资源化处理。

5.1.2 工艺流程

5.1.2.1 污酸减量化工艺见附录 A 图 A.1；

5.1.2.2 污酸处理工艺见附录 A 图 A.2。

5.1.2.3 污酸减量化工艺中的子工艺蒸发浓缩工艺，有三种方案可选（见附录 B），可选择其中两种方案的联合应用，以软水形式回用了废酸废水中分出的水分，可降低软水的用量，相应软水消耗的氯化钠也会减少，氯离子废水量也将减少。当可选方案不能彻底解决废酸中和产生的石膏中和危废渣问题，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。

5.2 主体工序要求

5.2.1 硫化氢制备工序

甲醇催化裂解制氢工艺应符合下列要求：

- a) 反应条件：催化剂（镍基催化剂）作用下，温度控制 250~300℃；
- b) 硫化氢制备反应式： $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ （裂解）； $\text{H}_2 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ （合成）；
- c) 气体储存：缓冲罐工作压力 0.2~0.5MPa，硫化氢纯度 $\geq 98\%$ 。

5.2.2 酸液浓缩工序

硫化后液多效蒸发浓缩处理应达到：

- a) 重金属残留量： $\text{As} \leq 0.1\text{mg/L}$ 、 $\text{Cu} \leq 0.1\text{mg/L}$ 、 $\text{Pb} \leq 0.5\text{mg/L}$ 。
- b) 硫酸质量分数： $\geq 20\%$ 。As 去除率应达 99%以上，其他重金属也可部分脱除。

5.2.3 多效蒸发浓缩工序

5.2.3.1 硫化后液应送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应控制在 20%以上。

5.2.3.2 气液强化硫化脱除，控制硫化反应条件（包括 pH 值、反应时间及硫化剂投加量），确保砷及重金属硫化物的有效沉淀与分离。

5.2.3.3 电渗析产出的稀酸，质量分数应控制在 10%以上。

5.2.4 高效热风吹脱工序

5.2.4.1 多效蒸发后的浓缩液，应送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、氯的吹脱率应大于等于 80%，吹脱后的氟氯混酸可作为产品外售。

5.2.4.2 吹脱后的硫酸浓度质量分数应大于等于 75%，可用于硫酸制备。

5.2.4.3 生成的盐分应进行安全处置，处置后应实现污酸资源化处理。

5.3 辅助工序要求

5.3.1 石膏工序

硫化滤液中的大部分硫酸和石灰石乳液反生成石膏，pH 值应控制 2.0~4.0，同时滤液中的氟需以氟化钙的形式固定下来。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，石膏滤液应送中和工序及电化学处理工序进行处理。

5.3.2 除氟工序

除氟工序应通过添加硫酸铝溶液，降低石膏滤液的氟含量，并降低排放水氟浓度。

5.3.3 中和工序

废水应送入中和工序一次中和槽，加消石灰或电石渣调整 pH 值，pH 值控制在 7.0~10.0 后再进入氧化槽。处理液应送入氧化槽氧化，将其中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 、 As^{3+} 氧化成 As^{5+} ，然后送入二次中和槽，添加消石灰或电石渣调整 pH 为 10.0~11.0。再送入凝聚槽，在凝聚槽中添加凝聚剂（质量浓度 1%~5% 的聚丙烯酰胺），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进入压滤机，压滤渣送铜冶炼工艺回收利用。

6 指标要求

6.1 气液强化硫化脱除重金属指标要求

气液强化硫化脱除重金属指标要求应符合表 1 的规定。

表 1 气液强化硫化脱除重金属指标要求

序号	指标名称	要求
1	铜回收率	$\geq 90.0\%$
2	砷去除率	$\geq 99.0\%$
3	氟去除率	$\geq 80.0\%$
4	氯去除率	$\geq 80.0\%$
5	污酸处理后液回用液中氟浓度	$\leq 200\text{mg/L}$
6	污酸处理后液回用液中氯浓度	$\leq 200\text{mg/L}$

6.2 污酸蒸发吹脱指标要求

污酸蒸发吹脱工艺指标应符合表 2 的要求。

表 2 蒸发吹脱指标要求

序号	蒸发吹脱指标	要求
1	铜回收率	$\geq 90.0\%$
2	砷回收率	$\geq 90.0\%$
3	氟去除率	$\geq 80.0\%$

7 工艺运行控制

7.1 气液强化硫化工艺控制

7.1.1 硫化氢气体经压力输送系统（工作压力 0.15~0.25MPa）导入强化硫化反应罐，应温度控制在 40~60℃、pH 值 1.5~2.0，实现重金属离子的硫化沉淀，砷脱除率 $\geq 99\%$ ，其他重金属脱除率 $\geq 90\%$ 。反应终止判定标准为：停止稀硫酸投加后，反应罐压力波动范围 $\leq \pm 0.5\text{kPa}$ 并维持 10min 以上。

7.1.2 尾气经引风机（风量 $\geq 200\text{m}^3/\text{h}$ ）导入除害塔，采用污酸循环喷淋吸收（液气比 $\geq 3\text{L}/\text{m}^3$ ），尾气中 H_2S 残留浓度 $\geq 10\text{mg}/\text{m}^3$ 。

7.1.3 反应后混合液经板框压滤机（过滤压力 0.6~0.8MPa）进行固液分离，产出硫化渣滤饼（含水率 $\leq 30\%$ ）及硫化后液（重金属浓度 $\text{As} \leq 0.1\text{mg}/\text{L}$ 、 $\text{Pb} \leq 0.5\text{mg}/\text{L}$ ），硫化后液进入多效蒸发系统进行酸浓缩处理。

7.2 硫磺产气工艺控制

7.2.1 甲醇溶液按质量分数 $40\% \pm 2\%$ 配制，经计量泵（流量精度 $\pm 1\%$ ）输送至甲醇蒸发器，在 $80 \sim 85^\circ\text{C}$ 、 $-0.05 \sim -0.03\text{MPa}$ 真空条件下蒸发为气态混合物流。

7.2.2 裂解器采用镍基催化剂，控制反应温度 $280 \sim 320^\circ\text{C}$ 、实现甲醇蒸汽裂解制氢（ H_2 产率 $\geq 98\%$ ，CO 含量 $\leq 0.5\%$ ）。

7.2.3 硫磺原料在熔硫槽内升温至 $140 \pm 2^\circ\text{C}$ 熔融，熔融硫经保温管道（伴热温度 $150 \sim 160^\circ\text{C}$ ）泵入硫蒸气发生器，通过电加热系统分阶段升温至 $380 \pm 5^\circ\text{C}$ （升温速率 $\leq 15^\circ\text{C}/\text{min}$ ），产出硫蒸气纯度 $\geq 99.9\%$ ，最终 H_2 与 S 蒸气按摩尔比 $2:1.01 \sim 1.03$ 通入合成反应器生成 H_2S 气体（转化率 $\geq 99.8\%$ ）。

7.2.4 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。

7.3 蒸发浓缩工艺控制

7.3.1 物料流转控制

7.3.1.1 蒸发浓缩装置采取逆流蒸发。冷却水压力保持在 0.2MPa ，整套蒸发器在 -0.090MPa 真空度状态下工作蒸发浓缩装置采用三级逆流蒸发工艺，冷却水系统维持工作压力 $0.20 \pm 0.02\text{MPa}$ ，真空系统控制蒸发器整体真空度 $-0.090 \sim -0.085\text{MPa}$ 。物料经预热器升温至 $75 \pm 3^\circ\text{C}$ 后进入第 I 效分离室，液位通过自动控制系统稳定在 $1.2 \sim 1.5\text{m}$ ，超限物料经气动调节阀输送至第 II 效循环管。第 II 效强制循环泵维持分离室液位 $1.8 \sim 2.0\text{m}$ ，两效间形成 $2.5 \sim 3.0\text{m}$ 静压差驱动循环，蒸发强度 $\geq 25\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ，浓缩液最终密度 $\geq 1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。系统配置真空度补偿模块（波动值 $\leq \pm 0.5\text{kPa}$ ），并设置液位 $\geq 90\%$ 自动排料联锁及真空度 $> -0.080\text{MPa}$ 备用泵启动程序。

7.3.1.2 I、II 效分离室物料液位通过 PID 自动控制系统分别设定为 I 效 $1.2 \sim 1.5\text{m}$ 、II 效 $1.8 \sim 2.0\text{m}$ ，允许波动范围 $\pm 3\%$ 。当 II 效物料密度达到 $1.25 \pm 0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 时触发自动出料程序，出料速率与蒸发速率动态匹配（偏差 $\leq 5\%$ ）。各效液位下降至设定值下限（I 效 1.2m 、II 效 1.8m ）时，进料泵按梯度补液（I 效补液响应时间 $\leq 15\text{s}$ 、II 效 $\leq 30\text{s}$ ），补液流量根据实时蒸发量（ $20 \sim 25\text{m}^3/\text{h}$ ）自动调节（调节精度 $\pm 2\%$ ），同步控制蒸发器真空度波动 $\leq \pm 0.5\text{kPa}$ ，形成“液位设定-浓度触发-动态补料-压力平衡”闭环控制，系统连续运行稳定性 $\geq 95\%$ 。

7.3.2 蒸汽流转控制

7.3.2.1 来自锅炉的生蒸汽经压力调节阀稳压至 $0.40 \pm 0.02\text{MPa}$ 后，作为热源介质输送至第 I 效蒸发器壳程，维持壳程压力 $0.38 \sim 0.42\text{MPa}$ 、蒸汽温度 $142 \sim 146^\circ\text{C}$ ，通过管程与物料逆流换热，蒸汽冷凝水经疏水阀自动排放，系统实时监测壳程压力波动（ $\pm 1.5\%$ 设定值）并联动调节蒸汽流量（ $20 \sim 50\text{m}^3/\text{h}$ ），热效率 $\geq 85\%$ 。

7.3.2.2 第 I 效分离器产生的二次蒸汽（压力 $0.15 \pm 0.01\text{MPa}$ ，温度 $108 \sim 112^\circ\text{C}$ ）经汽液分离器（分离效率 $\geq 99.5\%$ ）输送至第 II 效蒸发器壳程作为热源，通过比例积分调节阀（开度 $30\% \sim 80\%$ ）控制蒸汽流量 $15 \sim 25\text{m}^3/\text{h}$ ，维持管程物料沸点 $62 \sim 65^\circ\text{C}$ 、传热系数 $\geq 800\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ ，同步监测蒸汽冷凝水 pH 值 $6.5 \sim 7.5$ 并实现疏水率 $\geq 95\%$ ，配套设置壳程压力 $> 0.18\text{MPa}$ 联锁泄压及温度 $< 60^\circ\text{C}$ 自动补汽程序。

7.4 催化吹脱工艺控制

7.4.1 物料流转控制

7.4.1.1 污酸蒸发后液经高压泵（工作压力 $0.8 \sim 1.0\text{MPa}$ ）输送至吹脱塔，通过循环泵（流量 $80 \sim 120\text{m}^3/\text{h}$ ）驱动喷雾系统生成 $50 \sim 80\mu\text{m}$ 粒径的液滴，与 $120 \sim 150^\circ\text{C}$ 热空气（流速 $2.5 \sim 3.5\text{m}/\text{s}$ ）逆流接触实现二次蒸

发,控制塔内真空度 $-20\sim-15\text{kPa}$ 、停留时间 $25\sim35\text{s}$,蒸发效率 $\geq 90\%$ 。浓缩酸液硫酸浓度提升至 $75\pm 2\%$ (质量分数),氟氯离子残留浓度分别 $\leq 150\text{mg/L}$ 、 $\leq 300\text{mg/L}$,同步收集气态 HF/HCl 混合气体(纯度 $\geq 95\%$),系统配置温度 $>160^\circ\text{C}$ 联锁降温(喷淋水流量 $\geq 10\text{m}^3/\text{h}$)及压力 $>-10\text{kPa}$ 紧急泄压程序,通过DCS与PLC联动调节热风温度($\pm 1^\circ\text{C}$)、喷雾压力($\pm 0.05\text{MPa}$)及真空度($\pm 0.3\text{kPa}$),实现连续化稳定运行(故障率 ≤ 0.5 次/月)。

7.4.1.2 在吹脱塔内设在线浓度监测装置(设定上限 75%),浓度达标后启动出料泵将酸液送至浓酸储槽。液位计控制进料泵启停(液位范围 $1.2\sim 3.8\text{m}$,低限开泵/高限关泵),同步联锁真空压力($-20\sim-15\text{kPa}$)与热风温度($120\sim 150^\circ\text{C}$),液位超限($>4.0\text{m}$ 或 $<1.0\text{m}$)触发紧急排空或停机保护。

7.4.2 蒸汽流转控制

来自锅炉的生蒸汽,经调压阀调至 $\geq 0.15\text{MPa}$,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。

7.4.3 冷凝水流转控制

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。

7.4.4 关键工艺参数控制

应实时监测污酸原液水质变化,及时调整药剂投加量。完整记录药剂用量、反应压力、pH值、液位等工艺参数并动态优化。每日定时采集原水、出水和渣样进行检测,确保取样器具清洁。检测指标包括总砷、总镉、总铜、总铅、总锌、氟化物、氯化物及酸度等特征污染物。

7.5 设备维护

7.5.1 生产线上无备用的设备

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

7.5.2 生产线上有备用的设备

隔天实施日常点检,有故障原则上在24小时内处理完毕,原则上要实现预防性维修。

7.5.3 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。

7.6 职业健康安全监管

识别工艺运行过程中的危险源,并确定相应的安全控制措施。针对硫化氢等有毒物质,现场应设置在线报警仪和相关应急设施。

附 录 A
(规范性)
污酸减量化与处理工艺流程图

A.1 污酸减量化工艺流程

污酸减量化工艺流程见图 A.1。

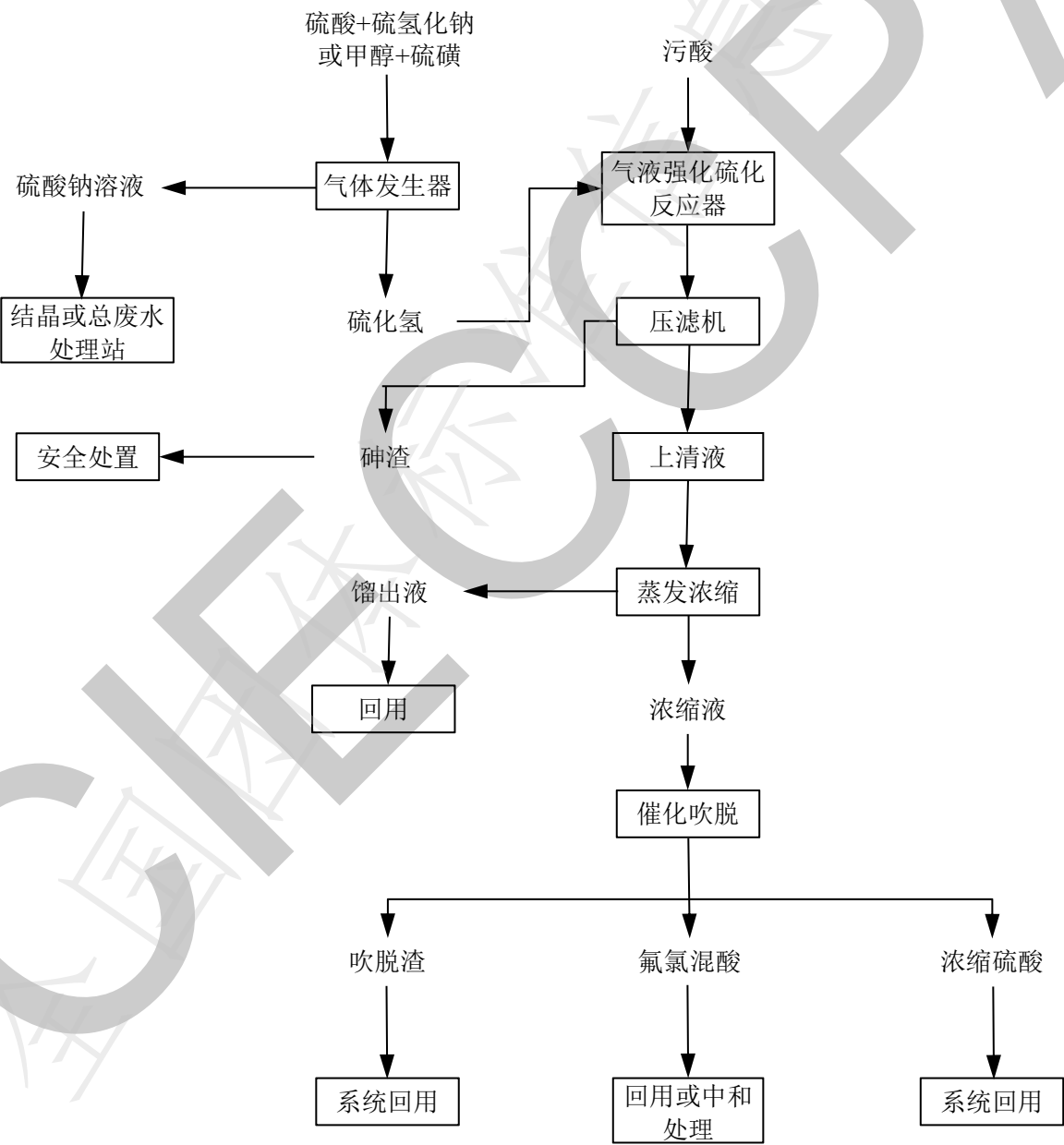


图 A.1 铜冶炼重金属污酸减量化技术工艺流程图

A.2 污酸处理工艺

污酸处理工艺流程见图 A.2。

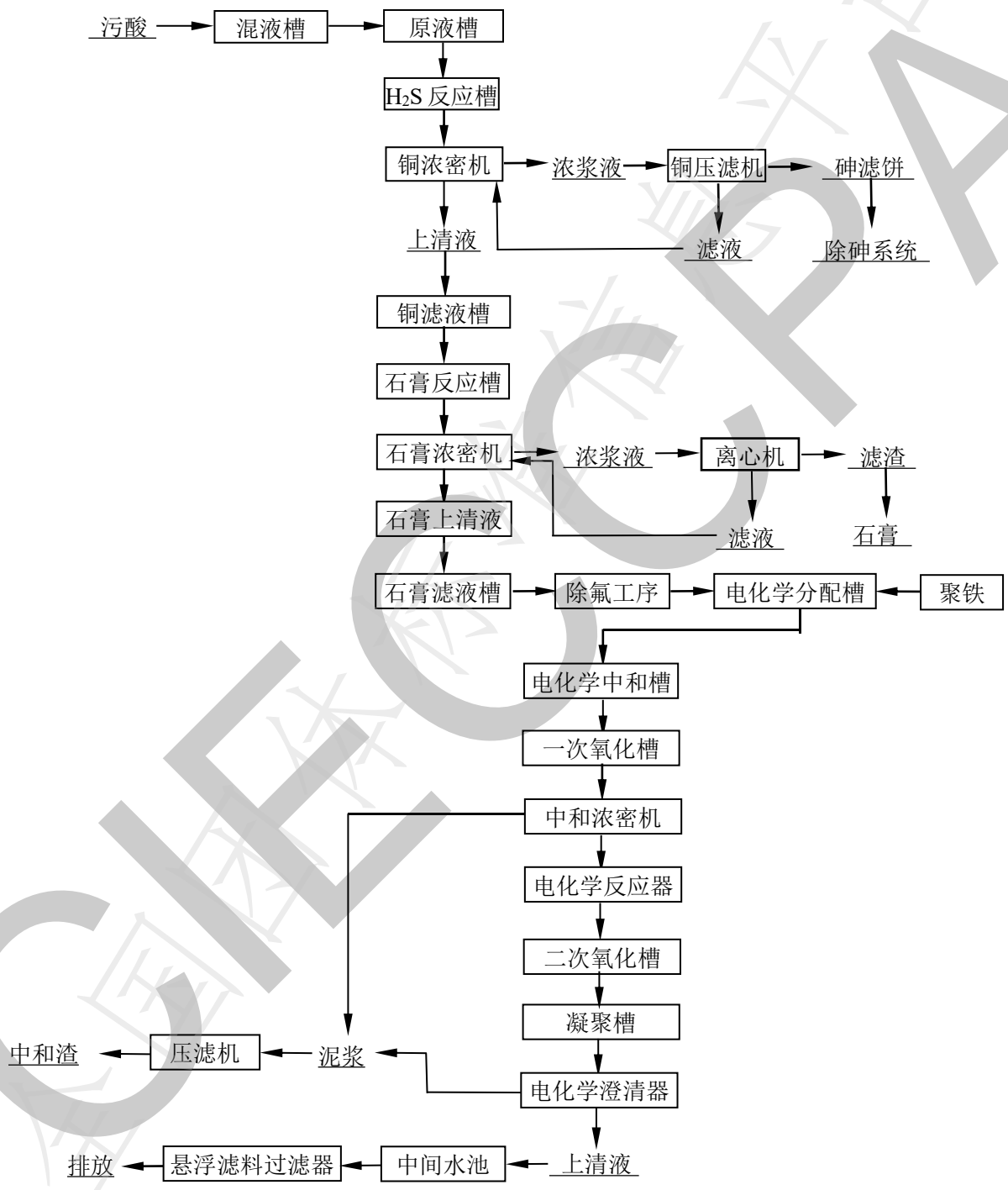


图 A.2 通用污酸处理工艺流程图

附 录 B
(资料性)
蒸发浓缩工艺可选方案

B.1 方案一

污酸先经硫化处理去除砷和重金属，再经蒸发浓缩+石灰二级中和处理+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。

B.2 方案二

污酸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。同样以方案一中污酸和生产辅助废水处理为例，污酸处理系统情况见图 B.1。

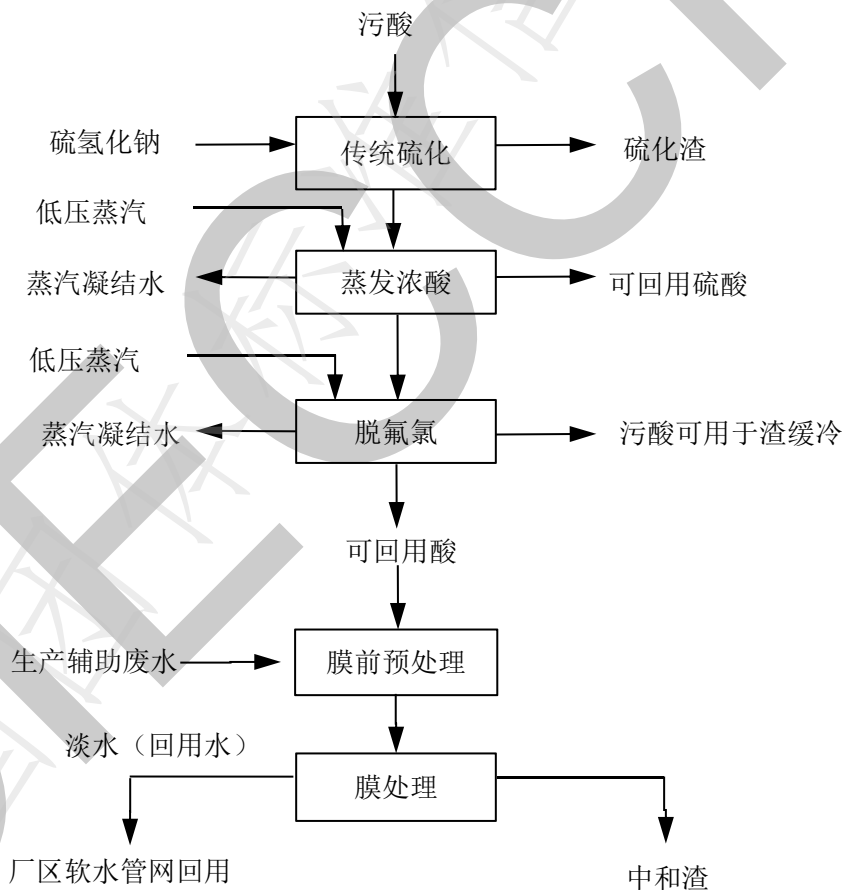


图 B.1 方案二污酸处理系统流程图

B.3 蒸发浓缩工艺污酸减量化方案三

污酸先经硫化处理去除砷和重金属，再经石灰二级中和处理+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。同样以方案一污酸和生产辅助废水处理为例，污酸处理系统情况见图 B.2。

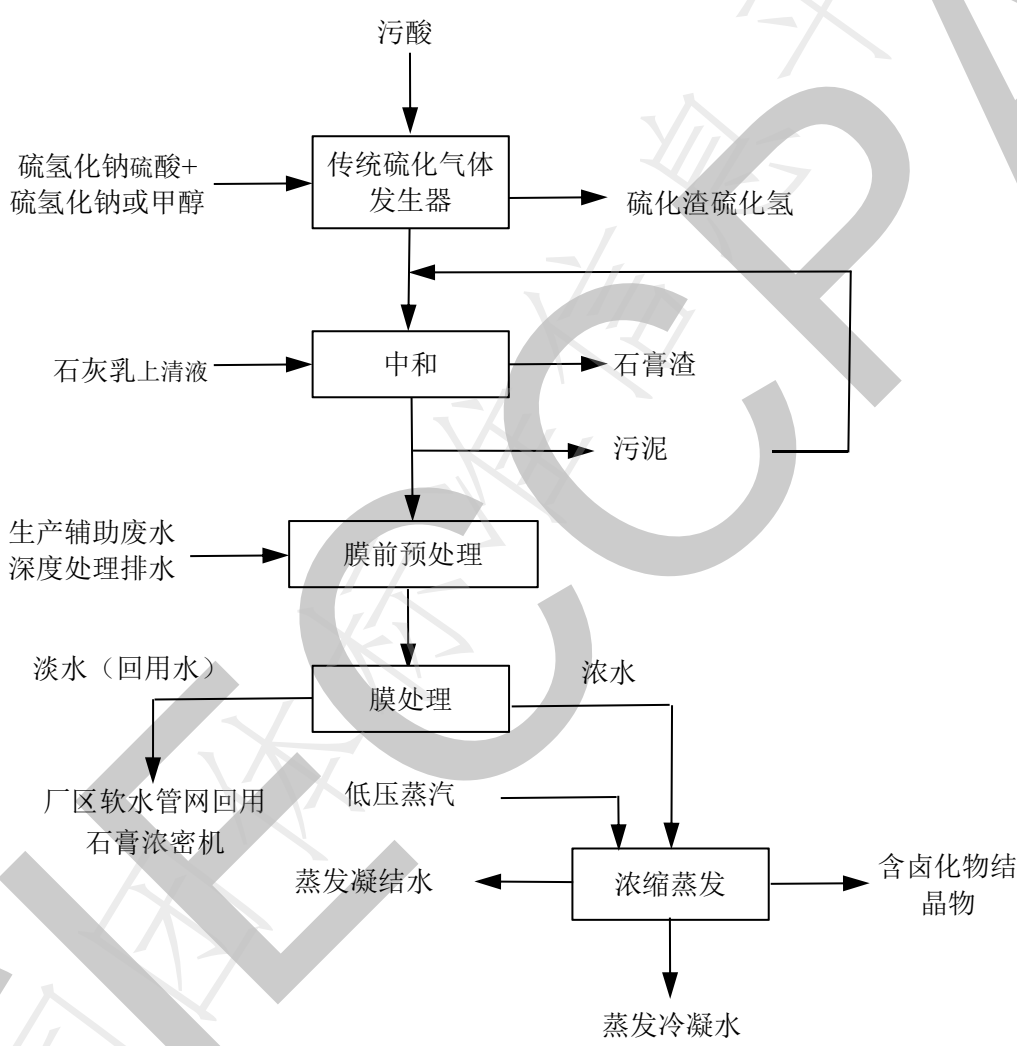


图 B.2 方案三污酸处理系统流程图