**waste acid**

团 体 标 准

ICS 13.020.40

CCS H60

T/CNIA XXXX-2021

铅锌冶炼污酸渣资源化利用技术规范

Technical specifications for resource utilization of wasted acid slag in lead and zinc smelting

**（审定稿）**

2021-xx-xx实施

2021-xx-xx发布

发布

中国有色金属工业协会

中国有色金属学会

目次

[**前言** I](#_Toc101716258)

[1 范围 1](#_Toc101716259)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc101716260)

[3 术语和定义 1](#_Toc101716261)

[4 总体要求 2](#_Toc101716262)

[5 工艺设计 2](#_Toc101716263)

[6 主要工艺设备和材料 5](#_Toc101716264)

[7 检测与过程控制 6](#_Toc101716265)

[8 运行与维护 6](#_Toc101716266)

**前言**

本文件按照GB/T1.1-2020《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。

本文件由工业和信息化部节能与综合利用司提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC243)归口。

本文件起草单位：清华大学、中国科学院过程工程研究所、湖南腾驰环保科技有限公司、中南大学、中冶长天国际工程有限责任公司、清华苏州环境创新研究院。

本文件主要起草人：

铅锌冶炼污酸渣资源化利用技术规范

1. 范围

本文件规定了铅锌冶炼污酸渣资源化利用技术规范的总体要求、工艺设计、主要工艺设备和材料、检测与过程控制、运行与维护。

本文件适用于铅锌冶炼工艺产生的污酸治理和酸性废水治理过程产生的污酸渣的资源化利用技术。

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用文件引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅注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 3096 声环境质量标准

GB 5085.3 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

GB 5085.6危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别

GB 8978 污水综合排放标准

GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

GB/T 14848 地下水质量标准

GB 18597 危险废物贮存污染控制标准

HJ 2025 危险废物收集 贮存 运输技术规范

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

T/CECS 689 固废基胶凝材料应用技术规程

T/CNIA0110 重有色金属冶炼副产品石膏

1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

污酸 waste acid

指铅锌冶炼烟气制硫酸或脱硫前烟气净化处理排出的含有硫酸、重金属和其他有害杂质的稀酸溶液。

酸性废水 acidic wastewater

指铅锌冶炼过程产生的含有重金属、酸、悬浮物等有害物质的废水。主要来源于污酸处理后液、烟气制酸系统排出的电除雾器冲洗水、脱硫废水、制酸区地面冲洗水、湿法车间工艺排水、酸雾净化排水、污染地面冲洗水、实验室废水、危险废物填埋场渗滤液、萃余液等。

污酸渣waste acid slag

污酸渣指铅锌冶炼过程产生的污酸经硫化脱砷、石灰中和，及其他酸性废水处理过程中产生的固体废弃物，包括石膏渣、废水中和渣，不包括硫化渣。

富氧熔炼 Oxygen enriched air smelting

一种在有色金属熔炼中利用工业氧气部分或全部取代空气以强化冶金过程的熔炼方法。

1. 总体要求
	* 1. 铅锌冶炼污酸渣资源化利用技术应以市场需求为导向，结合企业生产条件、工艺特点，兼顾成本和效益等多方面综合因素，采用效率高、安全可靠的处理工艺。
		2. 污酸渣资源化利用应以废物减量化为原则，以建材化、协同处理为方向。
2. 工艺设计
	1. 一般规定
		1. 铅锌冶炼污酸渣资源化利用工艺设计前应对污酸渣的物相组成、金属元素主要赋存形态及含量、浸出毒性等相关性质进行采样分析，并以检测结果作为污酸渣资源化利用工艺技术选择的重要依据，遵循“分类分级、按需处理”的原则，在资源化利用的目标下，选择成熟稳定、无（低）二次污染、经济合理的工艺技术路线。
		2. 铅锌冶炼污酸渣资源化利用工艺设计应符合以下原则：
3. 处理系统应具有收集、临时贮存、分质分离、过程监控和应急处理的功能；
4. 应考虑处理过程中可能产生的废水、废气的处理，防止二次污染；
5. 处理系统的设计应选用能耗低、噪声低的设备设施。
	1. 工艺选择
		1. 污酸渣资源化工艺应根据污酸渣中的重金属毒性、含量等相关性质，合理选用利用工艺，污酸渣资源化特征及推荐工艺见图1。
		2. 铅锌冶炼污酸渣若符合T/CNIA0110标准要求，则可作为有色冶炼副产品直接销售；若不符合T/CNIA0110标准要求，在资源化利用与经济合理的条件下，应参与富氧熔炼协同处理。



图1 铅锌冶炼污酸渣资源化利用工艺选择

* 1. 工艺要求
		1. 建材化

符合T/CNIA0110标准要求的石膏渣作建材化处置，可作为有色冶炼副产品直接销售。

* + 1. 协同富氧熔炼工艺

5.3.2.1 工艺说明

污酸渣富氧熔炼协同处理工艺由配料作业、富氧熔炼作业、资源化利用作业等组成，基本工艺流程如图2。



图2 铅锌冶炼污酸渣富氧熔炼协同处理工艺流程图

5.3.2.2 技术要求

1. 配料作业

1）配料计量单元由储仓、输送设备、计量设备、搅拌设备等组成，搅拌设备可选择双螺旋拌料机；

2）燃料煤和还原煤可选择焦炭、粉煤、原煤、碎煤等；

3）污酸渣的配入比例需根据污酸渣各组分含量确定，配入后熔炼的渣型，钙硅比宜为0.3~0.6，铁硅比宜为1.0~1.6；

4）根据富氧熔炼炉型及其他入炉物的含水率情况确定对污酸渣含水的要求，污酸渣含水率宜小于15%。

1. 富氧熔炼作业

1）富氧熔炼单元由熔炼炉、收尘袋、余热锅炉、计量设备和输送设备等组成；

2）富氧熔炼单元可根据原料组分不同，按需选择富氧熔炼三联炉工艺、富氧熔炼工艺（底吹、侧吹或顶吹）、闪速熔炼等；

3）富氧熔炼鼓风中氧浓度、炉内氧分压、温度、熔炼时间等参数按实际生产需求确定。

1. 资源化利用作业

1）对富氧熔炼工艺产生的铅合金进行回收，可进一步处理得到粗铅、铅冰铜等；

2）熔炼炉渣应根据其成分和含量确定最终去处。常规富氧熔炼工艺（底吹、顶吹或侧吹）、闪速熔炼工艺产生的熔炼炉渣可根据实际情况进行锌回收，生成次氧化锌产品；富氧熔炼三连炉工艺产生的熔炼炉渣经水淬后为水淬渣，其浸出毒性应低于GB5085.3标准限值，送往建材厂做水泥熟料的掺料；满足T/CECS 689标准的水淬渣，可做固废基胶凝材料；

3）工艺产生的烟气进入制酸系统。

* 1. 贮存与转运
		1. 贮存场地设计应符合GB 18597有关规定。
		2. 冶炼污酸渣回收后贮存与转运应符合HJ 2025有关规定。
	2. 二次污染控制
		1. 输送铅锌冶炼污酸渣的设备应采用密封型输送机，运输车驶入驶出处理场地时应进行冲洗，防止污酸渣散落污染场地及外部环境。因装卸、设备故障、检修等原因造成洒落的固废应及时清扫和回收。
		2. 固体粉料药剂的输送设备、投加设备、强效搅拌机连接处应密封处理，避免药剂泄漏，造成粉尘污染。
		3. 铅锌冶炼污酸渣在资源化利用过程中产生的废水应全收集、全处理，处理达到地方、行业和国家相关标准要求后，方可回用或排放，防止二次污染。
		4. 运输设备、振动电机、搅拌设备须配备降噪设施，控制噪声符合GB 3096和GB 12348有关规定。
1. 检测与过程控制
	1. 铅锌冶炼污酸渣资源化利用工艺宜设置化验室，并配备相应的检测仪器和设备。
	2. 冶炼污酸渣的采样、制样按HJ/T 20规定的方法执行；采样份数原则上按HJ/T 20规定方法执行，也可根据具体工艺特点，在生产设备稳定运行前提下，适当减少采样份数，合理制定采样频次。应确保采集的样品具有该生产时段代表性，不影响工艺效果。
	3. 污酸渣资源化利用技术在实施前应检测：检测内容包括污酸渣中金属元素的含量、浸出毒性和含水率等相关性质，检测值作为富氧熔炼过程参数的设置依据。污酸渣浸出液应按照HJ/T 299规定方法制备，浸出毒性和含量测定应按GB 5085.3规定方法执行。
	4. 污酸渣资源化利用的实施场所污染监测：应定期对主体设备场所地下水pH、总硬度、COD、磷、砷、铬（六价）、镉、铅、锌、铜、硫酸盐、氯化物、氟化物等相关污染因子进行检测，其限值按照GB/T 14848有关规定执行，磷的限值按照GB 8978有关规定执行。
	5. 应在富氧熔炼单元等主要生产工序设置生产控制、运行管理所需的检测仪器仪表，实时在线显示运行工况，包括原料给料量、药剂投加量、给水量、酸碱度等参数。
	6. 应设置生产线电力消耗和原料消耗的计量和控制设施，提高能源利用水平。

运行与维护

* 1. 运行管理
		1. 企业应建立污酸渣处理情况台账，内容包括每批污酸渣的来源、数量、种类、处理方式、处理时间、处理量、检测结果、最终去向等。
		2. 企业应建立药剂购买、贮存、使用情况台账，内容包括药剂名称、品牌、购买时间及数量、每日投加数量、剩余库存数量。
		3. 运行人员应严格按照操作规程作业，如实填写运行状况，遵守企业规定的巡视制度和交接班制度。
	2. 维护
		1. 应制定设备维护计划。
		2. 维护人员应根据计划定期检查、维护和更换必要的部件和材料，做好相关记录。
	3. 应急措施
		1. 污酸渣资源化利用工艺的运营管理部门应编制应急预案，包括生产事故应急预案、环保事故应急预案。生产事故应急预案包括通用工艺停电应急、设备故障应急、火灾、人员受伤等。环保事故应急预案包括液体或固体粉料药剂泄漏。
		2. 应急预案应包括应急预警、应急响应、应急指挥、应急处理等方面的内容。企业应制定相应的应急处理措施，并配套相应的人力、设备、通讯等应急处理的必备条件。
		3. 处理设施发生异常情况或重大事故时，应启用应急处理措施，并按应急预案中的规定向有关主管部门报告。

附录A（资料性附录）

污酸渣富氧熔炼协同配料最佳配入量的确定试验方法

A.1 方法原理

A.1.1试验前需对污酸渣进行含水率，钙、硫等其他重金属离子含量的测定。

A.1.2若污酸渣符合T/CNIA0110标准要求，则可作为有色冶炼副产品直接销售。

A.1.3若污酸渣不符合T/CNIA0110标准要求，则采用富氧熔炼协同处理。

A.2 主要仪器设备

A.2.1电子天平。

A.2.2碳硫分析仪。

A.2.3电感耦合等离子体发射质谱仪。

A.2.4搅拌器。

A.2.5酸式滴定管。

A.3 试验步骤

A.3.1针对不符合T/CNIA0110标准要求的污酸渣，选择将其加入富氧侧吹熔炼炉替代石灰石熔剂。

A.3.2将污酸渣与铅精矿、硫铁矿、石英砂、石灰石混合配料。其中，污酸渣与石灰石的质量比（以CaO计）为0%-100%（以10%-20%为间隔，设置配比梯度）。混合料按质量比例为：Pb为50%，FeO/SiO2为1.2，CaO/SiO2为0.4。

A.3.3将混合料加入箱式气氛炉内熔炼，设置反应条件为：氧浓度为60%，熔炼温度1150℃，通氧45 min，保温1 h。

A.3.4熔炼结束后，分离出渣相和金属相。检测渣相中的硫含量和金属相中的铅含量，并计算脱硫率和铅直收率。

A.3.5以污酸渣与石灰石的质量比为横坐标，产物脱硫率和铅直收率为纵坐标，绘制曲线。根据曲线，选择污酸渣与石灰石的质量比尽可能大且脱硫率和铅直收率没有明显下降的点，该点对应的污酸渣与石灰石的质量比即为污酸渣最佳配入量。