|  |  |
| --- | --- |
| ICS | 13.030.01 |
| CCS | |  | | --- | |  |   H 60 |

团体标准

T/CNIA XXXX—XXXX

锌冶炼污酸资源化回收利用

技术规范

Technical Speci

Technical specification for recycling and utilization of waste acid from

zinc smelting

（送审稿）

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

 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](#_Toc142657337)

[1 范围 - 1 -](#_Toc142657338)

[2 规范性引用文件 - 1 -](#_Toc142657339)

[3 术语和定义 - 3 -](#_Toc142657340)

[4 总体要求 - 4 -](#_Toc142657341)

[5 工艺设计要求 - 4 -](#_Toc142657342)

[6 工艺设备和材质要求 - 6 -](#_Toc142657343)

[7 检测与监测要求 - 7 -](#_Toc142657344)

[8 运行与维护 - 7 -](#_Toc142657345)

[参考文献 - 8 -](#_Toc142657346)

1. 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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：赛恩斯环保股份有限公司、中南大学、株洲冶炼集团股份有限公司、中国恩菲工程技术有限公司、中金岭南有色金属股份有限公司、安阳岷山有色金属有限责任公司。

本文件主要起草人：

锌冶炼污酸资源化回收利用技术规范

* 1. 范围

本文件规定了锌冶炼污酸资源化回收利用技术的总体要求、工艺设计要求、工艺设备和材质要求、检测与监测要求和运行与维护。

本文件适用于以高效回收有价金属、硫酸和氟氯等资源为目的的锌冶炼污酸资源化回收利用技术，可指导锌冶炼企业污酸资源化处理及运行管理。

* 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而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。

GBZ 1 工业企业设计卫生标准

GB/T 12459 钢制对焊无缝管件

GB14554-93恶臭污染物排放标准

GB 150（所有部分） 压力容器

GBZ 158 工业场所职业病危害警示标识

GB 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB 18598 危险废物填埋污染控制标准

GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准

GBZ 2.1 工业场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素

GBZ 2.2 工业场所有害因素职业接触限值 第2部分：物理因素

GB/T 2346 液压气动系统及元件 公称压力系列

GB 25466-2010 铅、锌工业污染物排放标准

GB/T 26520-2021 工业氯化钙

GB 34330 固体废物鉴别标准通则

GB 5085.1 危险废物鉴别标准腐蚀性鉴别

GB 5085.3 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别

GB 5086.1 固体废物浸出毒性浸出方法 翻转法

GB/T 6009-2014 工业无水硫酸钠

GB 7475-87 水质铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法

HG 20536 聚四氟乙烯衬里设备

HG/T 20677 橡胶衬里化工设备设计规范

HG/T 20678 衬里钢壳设计技术规定

HG/T 20679 化工设备、管道外防腐设计条件

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

HJ 557 固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法

HJ 694 水质汞、砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法

HJ 863.1 排污许可证申请与核发技术规范 有色金属工业—铅锌冶炼

HJ 2042 危险废物处置工程技术导则

HY/T 034.3 电渗析技术 电渗析器

YB/T 5217 萤石

* 1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

锌冶炼污酸 waste acid from zinc smelting

锌冶炼中冶炼烟气制酸过程净化工序排出的含有硫酸、重金属离子（砷、锌、铜、铅、汞、镉等）、氟氯等化合物和其他有害杂质的稀酸溶液。

3.2

气液强化硫化法 gas-liquid enhanced sulfidation method

利用硫化氢气体，通过高效气液强化反应器与污酸中的砷、汞和铅等重金属离子生成硫化物沉淀，从而实现重金属离子深度脱除的技术。

3.3

电渗析法 electrodialysis method

以直流电为推动力，利用阴阳离子交换膜的选择透过性，使污酸中的阴阳离子通过膜定向迁移实现酸浓缩的技术。

3.4

蒸发浓缩法 evaporative concentration method

通过加热和减压的方式使污酸溶液中水挥发而提高酸浓度的一种热浓缩技术。

3.5

催化吹脱法 catalytic stripping method

利用污酸不同组分的挥发特性，通过加入催化剂和强制载气等措施，使污酸中易挥发的氟化氢和氯化氢以气体的形态从液相向气相快速转移，从而实现硫酸与氢氟酸和盐酸分离的一种处理技术。

3.6

氟氯分盐法 fluorine and chlorine salt method

将污酸中分离出的氢氟酸和盐酸组成的混酸分别通过化学沉淀法和蒸发结晶法制备成产品级萤石和氯化钙的处理技术。

3.7

极液 electrolyte

指极室内加入的电解质溶液，起导电作用，将外加电源与极室、中间室形成闭合回路。

3.8

浊度 turbidity

也称浑浊度。是由于水中对光有散射作用物质的存在，而引起液体透明度降低的一种量度。水中悬浮及胶体微粒会散射和吸收通过样品的光线，光线的散射现象产生浊度，利用样品中微粒物质对光的散射特性表征浊度，测量结果单位为 NTU（散射浊度单位 Nephelometric Turbidity Units）。

3.9

净化酸 purified acid

锌冶炼过程中产生的污酸经过除杂、浓缩、净化工艺处理后，得到的高浓度和高纯度的硫酸溶液。

3.10

净化水 purified water

锌冶炼过程中产生的污酸在蒸发浓缩、电渗析处理过程中，得到的杂质含量较低的水溶液。

* 1. 总体要求

4.1 锌冶炼污酸资源化回收利用项目的建设与运行管理应遵守国家和地方相关法律法规、产业政策、排放许可制度和行业污染等管理要求，并积极推行清洁生产。

4.2 锌冶炼污酸资源化回收利用应符合经批准的环境影响评价文件的要求。

4.3 涉及锌冶炼污酸资源化回收利用的生产装置、储罐和管道应急池等存在土壤污染风险的设施，应按照国家标准和规范要求，设计、建设和安装防腐蚀、防泄露设施和监测装置。

4.4 锌冶炼污酸资源化回收利用技术应用中产生的净化酸、净化水、污泥（金属硫化物沉渣）应优先回用或回收，处理过程中产生的硫酸钠、萤石（氟化钙）和氯化钙等副产品，应符合GB/T 6009-2014、YB/T 5217和GB/T-26520-2021的规定。

4.5 锌冶炼污酸资源化回收利用技术应用中应采取二次污染防治措施。

4.6 锌冶炼污酸资源化处理过程中产生的污泥等固体废物应按照其管理属性分别处置。不能自行综合利用或处置的，应交给有相应资质和处理能力的企业进行综合利用或处置。危险废物的贮存、处置、转移等应符合GB 18597、GB 18598、GB 18599、HJ 2042以及《危险废物转移联单管理办法》的规定。

4.7 锌冶炼污酸资源化回收利用技术应用中应设置硫化氢、硫酸事故应急处理设施。

4.8 硫化氢制备、气液强化硫化反应、硫化沉淀分离应在密闭容器中进行，溢出的硫化氢气体应进行吸收处理，尾气排放应符合GB 25466的规定。

4.9 应设置硫化氢气体安全和报警装置，且应与应急系统实现连锁。

4.10 在易爆或有腐蚀性气体、液体的环境下工作的仪表和自动控制系统应做好防爆、防腐措施。

4.11 污酸资源化回收利用中的职业卫生应符合GBZ 1、GBZ 2.1、GBZ 2.2和GBZ158的规定，在施工、运行过程中应加强劳动安全管理，应严格执行安全检查制度，及时消除事故隐患，防止事故发生。

* 1. 工艺设计要求

5.1 一般要求

5.1.1 应采取合适措施保障污酸原水水质成分，污酸中钙离子浓度应小于5mg/L，盐浓度宜控制在小于1000mg/L。

5.1.2 应根据污酸产生量、成分、回用要求、污泥处置等因素，并进行技术经济性比较，优先选用符合企业生产实践的工艺。

5.2 工艺选择

5.2.1 污酸资源化回收利用应根据污酸的组分、浓度、回收及综合利用的方式，选用气液强化硫化法、电渗析法、蒸发浓缩法、催化吹脱法、氟氯分盐法工艺中的单一或者组合工艺回收有价金属、酸和水等资源。

5.2.2 污酸中酸度高于5%时，应优先采用气液强化硫化-蒸发浓缩-催化吹脱组合工艺；

5.2.3 污酸中酸度低于5%时，应优先采用气液强化硫化-电渗析-蒸发浓缩-催化吹脱组合工艺。

5.3 工艺要求

5.3.1 污酸资源化回收利用全工艺流程包括气液强化硫化法、电渗析法、蒸发浓缩法、催化吹脱法和氟氯分盐法五个模块，如图1所示，企业可根据污酸水质情况，选用不同的组合工艺。

污酸

调节池

气液强化硫化

电渗析

催化吹脱

氟氯分盐

污泥

淡液返回

洗涤补水

浓酸回用或外售

萤石

氯化钙产品

蒸发浓缩

图1污酸资源化处理工艺流程图

5.3.2 污酸中的砷、汞、铅和镉等重金属离子，应采用气液强化硫化法进行深度净化处理，砷、汞的去除率应达到90%～99%，处理后砷和汞浓度应低于1mg/L~5 mg/L，铅和镉去除率应达到60%~80%。气液强化硫化法应采用特制密闭反应釜，反应时间应控制在为15min～30min，反应终点应采用压力控制。硫化氢气体制备应优先选用硫氢化钠或硫化钠溶液与稀硫酸反应制取或甲醇裂解制氢气并与硫磺反应制取，硫酸钠溶液应采用蒸发工艺制成硫酸钠产品。

5.3.3 污酸中酸度低于5%时应采用电渗析进行浓缩处理，浓缩后的污酸酸浓度应控制在10%～15%，淡液pH应控制在2～3，酸回收率应达到80%～90%，极液应采用稀硫酸，同时极液中氟离子浓度应低于20mg/L。

5.3.4 污酸进行电渗析浓缩前应进行预处理，原液浊度应小于3mg/L(隔板厚度1.5mm~2.0mm)或小于0.3mg/L(隔板厚度0.5mm~0.9mm)，水温不应不超过40℃，化学需氧量（COD）含量应小于3mg/L，钙、镁离子浓度应小于5mg/L。

5.3.5 蒸发浓缩应将污酸酸度浓缩至大于30%。

5.3.6 催化吹脱法对污酸中氟、氯的脱除率应大于90%，酸浓缩倍数、硫酸产品质量浓度应根据企业需求确定，一般回收酸中酸浓度应控制在70%～80%，氟离子应小于400 mg/L，氯离子应小于100 mg/L。

5.3.7 气液强化硫化法产出的污泥含水率应控制在50%～60%，污泥中重金属含量应根据污酸水质确定，一般污泥中砷含量应大于40%，其他重金属含量应小于1%，应委托有处理资质的企业进行处理和处置。

5.3.8 锌冶炼污酸资源化回收利用技术中应减少污染物排放，净化酸主要成分为硫酸，净化酸应优先回用至锌浸出车间。净化水主要来源于蒸发冷凝液，pH宜为1-2，净化水应优先作为烟气洗涤补水。

5.4 污泥处理和处置

5.4.1 企业应根据《国家危险废物名录》、HJ298、GB 34330、GB 5085.1、GB 5085.3、GB 5086.1、HJ 557的规定确定污泥性质。

5.4.2 污泥处理系统由浓缩、脱水和泥饼储存等工序组成，各工序的应用应根据污酸处理工艺和污泥特点确定。

* 1. 工艺设备和材质要求

6.1 一般要求

6.1.1 工艺设备（设施）和材料应根据处理工艺流程设计和选型，其设计参数应满足工艺流程对设备（设施）处理效果的要求。

6.1.2 工艺设备应优先采用《国家鼓励发展的重大环保技术装备目录》中适用的环保技术装备。

6.1.3 工艺设备和材料性能要求应符合设备和产品标准规定。

6.2 硫化氢气体制备装置

硫化氢气体制备装置应选择合适的内衬、釜体和密封材料，衬里钢壳应符合HG/T 20678的规定。

6.3 气液强化硫化反应装置

6.3.1 硫化氢气体与污酸的硫化反应，应采用密闭反应器并配置气液强化混合装置，反应器应采用衬胶或衬聚四氟乙烯处理，衬胶或衬四氟乙烯应符合HG 20536、HG/T 20677的规定。

6.3.2 气液强化反应器应设置观察孔及检修孔。

6.4 电渗析设备

6.4.1 电渗析设备的技术要求应符合HY/T 034.3的规定。

6.4.2 应对进水采取预处理措施，主要包括以下内容：

a) 预处理方法包括澄清、过滤和曝气等工艺；

b) 电渗析器的进水压力应保持稳定，应设专用供水泵或者高位水池，进水管路应设流量计和压力表；

c) 应定期用酸清洗釜体和管路系统，一般用不超过2%的HCl进行定期酸洗；

d) 应设置管路反冲洗系统。

6.4.3 电渗析设备电极应优先选用耐腐蚀的钛涂铂或钛涂铱电极，膜片应优先选择防腐蚀的聚四氟乙烯、聚二氟乙烯、聚丙烯腈类、聚砜类等作为基材。

6.5 酸蒸发浓缩设备

6.5.1 蒸发浓缩设备的选型应根据溶液组分、处理量、浓缩倍数的要求通过试验确定或根据相同型号、类似项目经验确定。

6.5.2 蒸发换热设备应优先选用间接热交换，热交换设备应优先选用防腐、导热、耐温性能较好的石墨材料，蒸发分离设备应优先选用衬四氟乙烯材质。

6.6 催化吹脱设备

吹脱塔应优先选用防腐、导热、耐温性能较好的石墨材料，吹脱循环罐应优先选用衬四氟乙烯材质。

6.7 脱水设备

6.7.1 脱水设备产率和污泥含水率应通过试验或根据相同机型、相似污泥脱水运行数据确定。

6.7.2 污泥应优先选用厢式暗流压滤机进行脱水。

6.7.3 压滤机的设计工作时间每班不宜大于6h，工作台数应根据所处理的最大干污泥量确定，应不少于2台。

6.8 管道

6.8.1 管道应采用密封处理，禁止采用溜槽。

6.8.2 管道及管件应选用耐腐蚀管道及管件，应优先选用玻璃钢、塑料、衬塑金属复合材质等，管件及管道的外防腐应符合HGJ 34-90的规定。

* 1. 检测与监测要求

7.1 锌冶炼污酸资源化回收利用系统的运行应实现可靠的自动化过程控制。

7.2 各处理工序产生的污泥、产品应进行成分、含水率的分析化验检测。

7.3 各检测项目的分析化验方法应符合HJ 694和GB 7475-87和的规定。

7.4 排放尾气应根据GB14554-93、HJ 863.3以及自行监测技术指南确定排放口的检查因子、监测频次、监测技术手段和监测设施。

* 1. 运行与维护

8.1 污酸资源化回收利用工程运行和维护应符合国家相关法律、法规的要求，且各系统操作人员应经过岗位安全培训及技能培训。

8.2 各系统的操作人员应严格按照操作规程要求，运行、维护和管理各处理设施，检查并记录处理建、构筑物、设备、电器和仪表的运行状况。

8.3 运行和维护维护前应做好技术交底、技术培训工作，严格按照设计图纸和标准、规范进行运行和维护，严格材料质检关，做好运行和维护日志。

8.4 应根据污酸资源化回收利用工程运行和周围环境情况，配备人力、设备通讯等资源，编制应急预案，建立完善的应急处理机制。

参考文献

[1]国家危险废物名录

[2]《危险废物转移联单管理办法》

[3]《国家鼓励发展的重大环保技术装备目录》

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_