

附件 7

# 《铜冶炼废气治理工程技术规范》

(征求意见稿)

## 编制说明

《铜冶炼废气治理工程技术规范》编制组  
2015年6月

**项目名称：**《铜冶炼废气治理工程技术规范》

**项目统一编号：**2012-GF-004

**承担单位：**北京矿冶研究总院

**编制组主要成员：**周连碧、杨晓松、赵志龙、黄羽飞、王芳、明扬、李莉、  
金尚勇、马倩玲

**标准所技术管理负责人：**姚之茂

**标准处项目管理人：**范真真

# 目 次

<b>1 任务来源 .....</b>	<b>139</b>
<b>2 标准制定必要性 .....</b>	<b>139</b>
2.1 国内大气污染治理的需要.....	140
2.2 重金属污染治理的需要.....	141
2.3 制定铜冶炼废气治理工程技术规范，推动行业健康发展.....	142
<b>3 主要工作过程 .....</b>	<b>144</b>
<b>4 国内外相关标准研究 .....</b>	<b>145</b>
4.1 国内相关政策和标准.....	145
4.2 国外铜企业废气排放的环保标准.....	148
<b>5 同类工程现状调研 .....</b>	<b>149</b>
5.1 我国铜冶炼工艺及其烟气特点.....	152
5.2 我国铜冶炼废气治理工程技术.....	161
5.3 国外铜冶炼治理情况.....	178
<b>6 主要技术内容及说明 .....</b>	<b>180</b>
6.1 适用范围.....	180
6.2 污染物和污染负荷.....	182
6.3 工艺设计说明.....	184
<b>7 标准实施的环境效益与经济技术分析 .....</b>	<b>189</b>
<b>8 标准实施建议 .....</b>	<b>189</b>

## 1 任务来源

(1) 项目已列入环境保护部计划《关于开展 2012 年度国家环境技术管理项目计划工作的通知》(环办函[2012]328 号)文件,其中提出了制定《铜冶炼工业废气治理工程技术规范》(项目编号 2012-14)行业标准的任务。

(2) 北京矿冶研究总院承担该标准的编制工作。任务起止时间为 2012 年 1 月 1 日至 2015 年 12 月 31 日。

## 2 标准制定必要性

2014 年我国精炼铜产量为 796 万吨,其中矿产铜 571 万吨,再生铜 225 万吨。我国铜冶炼行业生产集中度较高,矿产铜生产主要集中在江西铜业公司、铜陵有色金属公司、云南铜业公司、金川有色金属公司、山东阳谷祥光铜业有限公司、大冶有色金属、紫金铜业公司等 7 家大型企业,其矿产铜产量约占全国矿产铜总产量 73%。

据中国有色金属行业协会统计,2014 年安徽省、江西省、山东省、甘肃省、湖北省排在全国精炼铜产量的前 5 位,五省合计产量占全国精炼铜总产量 65%。

铜矿物原料的冶炼方法可分两大类:火法冶金与湿法冶金。目前世界上的精铜 80%是用火法冶金从硫化铜精矿和再生铜中产生的,湿法冶金生产的精铜量只占 20%,我国湿法冶炼精铜(电积铜)产量较低,2014 年为 6.4 万 t/a,约为矿产铜总量的 0.8%。

近 30 多年来,我国铜工业规模和技术装备水平发展迅速,多家大型铜冶炼厂技术和装备已经达到了世界先进水平,污染严重的鼓风机、电炉、反射炉已逐步被淘汰,取而代之的是引进、消化并自主创新的富氧强化熔炼工艺,如闪速熔炼工艺和艾萨、奥斯麦特等富氧顶吹熔池熔炼工艺及我国自主开发的方圆氧气底吹熔炼多金属捕集工艺和金峰炉富氧双侧吹熔池熔炼工艺;云南铜业股份公司(原云南冶炼厂)引进的艾萨熔炼技术,经过消化创新,低能耗和炉龄为世界同类冶炼法的第一。江铜贵溪冶炼厂采用闪速炉冶炼工艺,其生产技术达到了世界先进水平。2007 年新建成的阳谷祥光铜业有限公司采用的闪速熔炼及闪速吹炼工艺更

是将铜冶炼技术推上一个新的台阶。

随着国家对环保和节能减排的调控力度加大，我国铜工业骨干冶炼企业通过科技攻关和技术改造，大力引进和自主创新先进生产技术和装备。从产业结构上优化能源消耗、促进节能降耗。经过多年的努力，我国基本上已经淘汰了密闭鼓风炉、电炉、反射炉等高能耗、回收率等落后冶炼工艺，炼铜工艺主要以引进的先进闪速熔炼技术、艾萨/奥斯麦特冶炼工艺以及拥有国内自主知识产权的富氧底吹和富氧侧吹工艺为主。

随着铜冶炼行业的发展，其对大气的污染和其它环境的污染也随之加剧，近几年来国内重金属污染事件频发，铜冶炼行业做为十种有色金属产品总产量排名第二的产品，在工业生产过程的“三废”产生中，铜冶炼过程中产生的废气是造成环境污染的重要来源。铜冶炼废气中含有大量  $\text{SO}_2$ 、氮氧化物以及重金属的烟尘，其中最直接的污染物为  $\text{SO}_2$  和烟尘中的重金属。

因此，针对铜冶炼行业废气治理制订的《铜冶炼废气治理工程技术规范》编制工作十分必要。

## 2.1 国内大气污染治理的需要

我国铜冶炼行业多采用硫化矿为原料，在生产中产生了大量含  $\text{SO}_2$  烟气。根据火法冶炼公益的物料平衡核算，生产 1t 的金属铜约有 0.6t 的硫进入冶炼流程，因此，生产 1 吨粗铜进入烟气中的  $\text{SO}_2$  约为 1300kg 左右，加上所采用燃料和一些工艺中为提高烟气浓度所配入的其它硫化矿物，熔炼过程中产生的含  $\text{SO}_2$  烟气量更为庞大。

$\text{SO}_2$  是造成大气污染的最主要污染物之一，严重影响到我国的生态环境和人民健康。“十一五”期间，我国大气污染治理取得了巨大的成绩。国家“十一五”规划提出，“十一五”期间主要污染物排放总量减少 10% 的约束性指标。要求到 2010 年，全国化学需氧量和二氧化硫排放量分别比 2005 年下降 10%，即化学需氧量排放量由 2005 年的 1414.2 万吨减少到 1272.8 万吨，二氧化硫排放量由 2005 年的 2549.4 万吨减少到 2294.4 万吨。截至 2010 年底，当年化学需氧量排放总量 1238.1 万吨；二氧化硫排放总量 2185.1 万吨。与 2005 年相比，化学需氧量和二氧化硫排放总量分别下降 12.45% 和 14.29%，均全面超额完成 10% 的减排任务。

表 2-1 全国废气中主要污染物排放量年际变化

项目	二氧化硫排放量(万吨)			烟尘排放量(万吨)			工业粉尘排放量(万吨)
	合计	工业	生活	合计	工业	生活	
2006	2588.8	2234.8	354.0	1088.8	864.5	224.3	808.4
2007	2468.1	2140.0	328.1	986.6	771.1	215.5	698.7
2008	2321.2	1991.3	329.9	901.6	670.7	230.9	584.9
2009	2214.4	1866.1	348.3	847.2	603.9	243.3	523.6
2010	2185.1	1864.4	320.7	829.1	603.2	225.9	448.7

国家“十二五”规划中明确提出，到 2015 年“主要污染物排放总量显著减少，化学需氧量、二氧化硫排放分别减少 8%，氨氮、氮氧化物排放分别减少 10%”。

国家环境保护“十二五”规划也提出，要“加大二氧化硫和氮氧化物减排力度”、“加强水泥、石油石化、煤化工等行业二氧化硫和氮氧化物治理。石油石化、有色、建材等行业的工业窑炉要进行脱硫改造”、“实施多种大气污染物综合控制”。

铜冶炼行业作为大气污染的重要来源之一，是国家“十二五”环境保护重点治理行业。对铜冶炼行业废气治理进行规范和引导，将对大气污染治理起到重要作用。

## 2.2 重金属污染治理的需要

在铜冶炼行业产生和排放的烟尘颗粒物成分中，铅、砷、汞等重金属及其化合物占了一定比重。烟（粉）尘中的颗粒物随废气排放到空气中后，在随风传播扩散的同时发生一系列化学变化，之后自然沉降或随雨水降落到地面，直接污染了土壤、水体和农作物，造成不可逆的危害。因此，在控制颗粒物的同时，也同时控制了烟气所造成的重金属污染。

铜冶炼属于高能耗、高污染的行业，提高节能减排技术水平和管理水平非常重要。节能减排水平将体现整个行业的技术水平，决定整个行业的生存发展。随着铜冶炼行业的发展，对大气的污染和其它环境的污染也随之加剧。

“十一五”期间，国家对重金属环境污染情况加大了检查和处罚力度。各地认真贯彻落实《国务院办公厅关于转发环境保护部等部门加强重金属污染防治工作的指导意见》，组织编制重金属污染防治规划。仅 2010 年，查处重金属排放企业 11515 家，较上年增加约 20%。共查处违反建设项目环保法律法规企业 1731 家，违反危险废物管理规定企业 373 家，淘汰生产工艺、设备落后企业 337 家。对 14 个重点省（自治区）的 41 个地市的 503 家重金属排放企业进行了现场督查，

对 2 个区域性环境违法问题和 8 家企业环境违法案件及突出问题实施挂牌督办。查处 57 家二氧化硫超标排放企业、19 家化学需氧量超标排放污水处理厂和 136 家其它污染物超标排放企业。颁布了《环境行政执法后督察办法》，进一步规范了后督察工作。

国家环境保护“十二五”规划提出，要“加大二氧化硫和氮氧化物减排力度”、“加强水泥、石油石化、煤化工等行业二氧化硫和氮氧化物治理。石油石化、有色、建材等行业的工业窑炉要进行脱硫改造”、“实施多种大气污染物综合控制”、“严格污染源监管，减少含汞、铅和二噁英等有毒有害废气排放”、“遏制重金属污染事件高发态势。加强重点行业和区域重金属污染防治。以有色金属矿（含伴生矿）采选业、有色金属冶炼业、铅蓄电池制造业、皮革及其制品业、化学原料及化学制品制造业等行业为重点，加大防控力度，加快重金属相关企业落后产能淘汰步伐。合理调整重金属相关企业布局，逐步提高行业准入门槛，严格落实卫生防护距离。坚持新增产能与淘汰产能等量置换或减量置换，禁止在重点区域新改扩建增加重金属污染物排放量的项目。

《国家重金属污染综合防治规划（2010-2015）》指出，重点防控的重金属污染物是铅、汞、镉、铬和类金属砷，重点防控区域是重金属污染排放相对集中的地区，重点防控行业是包括铜冶炼行业在内的重有色金属矿（含伴生矿）采选业、重有色金属冶炼业、含铅蓄电池业、皮革及其制品业、化学原料及化学制品制造业等，重点防控企业是具有潜在环境危害风险的重金属排放企业。

按照规划，“十二五”期间，我国铜冶炼工业的发展必须以环境保护和资源综合利用作为首要任务。重金属污染综合防治是“十二五”规划中的工作重点。涉及 14 类重点防控的重金属污染物、14 个重点省份、138 个重金属污染防控重点区域、9 大金属污染防控重点行业、4452 家重金属污染防控重点企业。

重金属污染综合防治“十二五”规划中，提出了“十二五”期间重金属污染防治的具体目标，到 2015 年，重点区域的铅、汞、铬、镉和类金属砷等重点重金属污染排放量比 2007 年减少 15%，非重点区域的点源重金属污染排放量不超过 2007 年的水平，重金属污染得到有效控制。

### **2.3 制定铜冶炼废气治理工程技术规范，推动行业健康发展**

控制铜冶炼行业的大气污染，要遵循“源头控制、多措并举”的方针，在铜矿

冶炼、再生铜生产和铜制品加工等行业中，严格控制污染物的产生和排放，要加强执法力度，坚决淘汰落后工艺和产能，严格相关标准、规范，依法关闭环保不达标企业。现有和新建的铜冶炼企业除采用国家鼓励应用的冶炼技术和对现有工艺进行更新改造外，对铜冶炼产生的废气进行高标准综合治理也是很重要的。2009年11月13日环保部发布了《清洁生产标准 铜冶炼业》、《清洁生产标准 铜电解业》、铜冶炼污染防治最佳可行技术指南（试行）（征求意见稿），为铜冶炼工业企业开展清洁生产提供技术支持和导向；2010年9月环保部发布了《铜、镍、钴工业污染物排放标准》，提高了铜冶炼大气污染物排放的标准；2015年4月环保部发布了《铜冶炼污染防治可行技术指南（试行）》，对铜冶炼可行的污染防治技术进行了筛选；这几项标准的发布直接对铜冶炼的污染物排放做了硬性规定，必将促进铜冶炼企业选用先进技术进行整改，进一步减少环境污染，推动行业的整体发展。可以看出，对于铜冶炼行业，未来中国对企业环境污染物要求将会更加严格。

“十二五”期间，我铜冶炼行业面临更加严峻的环保以及节能减排压力。企业需要更加关注节能减排和环境保护，加快技术进步，特别是回收处置技术，改善我国铜冶炼生产行业的产业结构，实现我国铜冶炼行业的可持续发展。

随着我国铜冶炼行业的发展，对企业废气排放的标准日益严格。因此，迫切需要根据我国铜冶炼废气排放治理的具体情况和发展趋势，参照国外技术状况及相关标准，建立一套既符合我国国情又能与国际接轨的铜冶炼废气治理工程的技术标准，规范我国铜冶炼废气治理工程技术的设计、施工、验收、运行和维护等过程的行为准则；促进我国铜冶炼废气治理工程技术进步和可持续发展，改善环境质量、保护生活环境、生态环境和人体健康，为我国铜冶炼行业健康可持续发展提供技术支撑。

总之，针对铜冶炼行业的废气污染特点，从工程技术规范角度约束铜冶炼行业的建设和生产行为，规范和强化铜冶炼废气治理行为，将会为遏制铅、砷、汞等气态污染物的重金属污染、减少大气污染物排放总量、推动铜冶炼行业健康可持续发展提供有力支持。制定铜冶炼废气治理的工程技术规范，使铜冶炼废气治理更符合我国铜冶炼工业发展的要求，是非常必要和迫切的。



### 3 主要工作过程

1、2012年1月，国家环境保护部委托中国环境科学研究院与北京矿冶研究总院签订了环境保护技术管理项目《铜冶炼废气治理工程技术规范》任务合同书。项目承担单位为北京矿冶研究总院。2012年4月，北京矿冶研究总院成立了项目编制组。

2、项目编制组成立之后先后进行了调研、分析、咨询等几方面的工作：

了解国家有关环境管理的政策法规、发展规划、管理目标、产业政策、技术政策等。

查阅文献资料，对各主要铜冶炼工艺进行工程实地调研，熟悉现有铜冶炼废气治理工程实例，熟悉工程的工艺特点、投资运行费用和处理效果等情况。

分析研究不同类型工艺及设计的设备，确定各类型工艺的设计参数，并从技术上、经济上和运行效果进行综合评估。

咨询相关专家、设计施工单位等，进行讨论、分析研究。

经过上述工作研究之后，项目编制组建立了相对明确的工作思路，并着手编制项目开题报告，项目开题报告于2012年2月编制完成。

3、2013年1月7日由国家环境保护部科技标准司组织召开了《铜冶炼废气治理工程技术规范》开题论证会，与会专家提出了如下相关建议：

(1) 开题报告技术路线正确、内容全面、目标明确，符合环境保护标准制修订开题要求，一致通过《铜冶炼废气治理工程技术规范》开题报告；

(2) 在编制过程中，需进一步关注以下内容：

1) 强化铜冶炼废气中重金属的治理要求；

2) 注重与国家和有色金属行业相关标准规范的衔接。

4、2015年4月29日由北京矿冶研究总院组织召开了《铜冶炼废气治理工程技术规范》（征求意见稿）讨论会，与会专家提出了对于技术规范的修改意见。

5、2015年5月，将《铜冶炼废气治理工程技术规范》（征求意见稿）及编制说明，报送环境保护部科技标准司，对外公开征求意见。

## 4 国内外相关标准研究

### 4.1 国内相关政策和标准

我国对铜冶炼污染治理一贯非常重视，环保要求逐步严格。根据《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国清洁生产促进法》等有关法律法规，所有新、改、扩建项目必须严格执行环境影响评价制度，持证排污（尚未实行排污许可证制度的地区除外），达标排放。现有铜冶炼企业必须依法实施强制性清洁生产审核。环保部门对现有铜冶炼企业执行环保标准情况进行监督检查，定期发布环保达标生产企业名单，对达不到排放标准或超过排污总量的企业决定限期治理，治理不合格的，应由地方人民政府依法决定给予停产或关闭处理。

《中华人民共和国大气污染防治法》第三十六条规定，“向大气排放粉尘的排污单位，必须采取除尘措施。严格限制向大气排放含有毒物质的废气和粉尘；确需排放的，必须经过净化处理，不超过规定的排放标准”。第三十七条规定，“工业生产中产生的可燃性气体应当回收利用，不具备回收利用条件而向大气排放的，应当进行防治污染处理”。第三十八条规定，“有色金属冶炼过程中排放含有硫化物气体的，应当配备脱硫装置或者采取其他脱硫措施”。第四十二条规定，“运输、装卸、贮存能够散发有毒有害气体或者粉尘物质的，必须采取密闭措施或者其他防护措施”。根据法律规定，铜冶炼企业冶炼炉窑及其它生产装置产生的含尘、含SO<sub>2</sub> 以及其它有毒有害物质的废气均须进行防治污染处理。

《中华人民共和国清洁生产促进法》第二十六条规定，“企业应当在经济技术可行的条件下对生产和服务过程中产生的废物、余热等自行回收利用或者转让给有条件的其他企业和个人利用”。第二十八条规定，“企业应当对生产和服务过程中的资源消耗以及废物的产生情况进行监测，并根据需要对生产和服务实施清洁生产审核。污染物排放超过国家和地方规定的排放标准或者超过经有关地方人民政府核定的污染物排放总量控制指标的企业，应当实施清洁生产审核。使用有毒、有害原料进行生产或者在生产中排放有毒、有害物质的企业，应当定期实施清洁生产审核，并将审核结果报告所在地的县级以上地方人民政府环境保护行政主管部门和经济贸易行政主管部门。”

国家环境保护总局 2007 年 2 月 27 日发布的第 17 号公告规定：“排放标准

中规定的污染物排放方式、排放限值是判定排污行为是否超标的技术依据，在任何时间、任何情况下，排污单位的排污行为均不得违反排放标准中的有关规定”；“环保部门在排污单位进行监督性检查时，可以环保工作人员现场即时采样或监测的结果作为判断排污行为是否超标以及实施相关环境保护管理措施的依据”

《有色金属工业环境保护设计技术规范》（GB50988—2014）规定：含硫矿物冶炼烟气处理应符合下列要求。

- （1）烟气应先净化再生产硫酸或其他硫产品。
- （2）烟气制酸前的净化工序宜采用封闭稀酸循环洗涤等方法。
- （3）制酸尾气和低浓度二氧化硫烟气不满足环保要求时，应增加脱硫处理设施。

另按照《污染源自动监控管理办法》（国家环保总局令第 28 号），“地方环境保护部门根据国家环境保护总局的要求按照统筹规划、保证重点、兼顾一般、量力而行的原则，确定需要自动监控的重点污染源，制定工作计划。”、“新建企业应按照《污染源自动监控管理办法》的规定，安装污染物排放自动监控设备，并与监控中心联网。各地现有企业安装污染物排放自动监控设备的要求由省级环境保护行政主管部门规定。”

工信部 2014 年发布的《铜冶炼行业规范条件》，对企业布局及规模和外部条件要求，工艺和装备，能源消耗，资源综合利用，环境保护，安全生产与职业危害，监督管理等方面进行了规定。对铜冶炼行业新建和现有项目的规模、工艺与有关技术指标作出了明确规定，具体如下：

（1）新建和改造利用铜精矿和含铜二次资源的铜冶炼企业，冶炼能力须在 10 万吨/年及以上。鼓励大中型骨干铜冶炼企业同时处理铜精矿及含铜二次资源。现有利用含铜二次资源为原料的铜冶炼企业生产规模不得低于 5 万吨/年。铜冶炼项目的最低资本金比例必须达到 20%。

（2）新建和改造利用铜精矿的铜冶炼项目，须采用生产效率高、工艺先进、能耗低、环保达标、资源综合利用好的先进工艺，如闪速熔炼、富氧底吹、富氧侧吹、富氧顶吹、白银炉熔炼、合成炉熔炼、旋浮铜冶炼等富氧熔炼工艺，以及其他先进铜冶炼工艺技术。必须配置烟气制酸、资源综合利用、节能等设施。烟气制酸须采用稀酸洗涤净化、双转双吸（或三转三吸）工艺，烟气净化严禁采用

水洗或热浓酸洗涤工艺,硫酸尾气需设治理设施。设计选用的冶炼尾气余热回收、收尘工艺及设备必须满足国家《节约能源法》、《清洁生产促进法》、《环境保护法》、《清洁生产标准 铜冶炼业》(HJ558-2010)和《清洁生产标准 铜电解业》(HJ559-2010)等要求。

(3) 新建铜冶炼企业占地面积应低于 4 平方米/吨铜,水循环利用率应达到 97.5%以上,吨铜新水消耗应在 20 吨以下,铜冶炼硫的总捕集率须达到 99%以上,硫的回收率须达到 97.5%以上,铜冶炼含重金属废水必须达标排放,排水量必须达到国家相关标准的规定。现有企业水循环利用率应达到 97%以上,吨铜新水消耗应在 20 吨以下,铜冶炼硫的总捕集率须达到 98.5%以上,硫的回收率须达到 97%以上。

(4) 铜冶炼企业要做到污染物处理工艺技术可行,治理设施齐备,运行维护记录齐全,与主体生产设施同步运行,各项铜冶炼污染物排放要符合《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB25467-2010),企业污染物排放总量不超过环保部门核定的总量控制指标。新建及改造项目要同步建设配套在线污染物监测设施并与当地环保部门联网,现有企业应在 2014 年前完成。铜冶炼企业最终废弃渣必须进行无害化处理。

2010 年发布的《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467-2010),对我国铜冶炼企业废气污染物排放作出规定,自 2010 年 10 月 1 日起实施。自 2012 年 1 月 1 日起,现有企业执行新的大气污染物排放限值。标准与以前执行的废气污染物排放限值的对比如表 4-1。“自本标准实施之日起,铜、镍、钴工业企业水和大气污染物排放执行本标准,不再执行《污水综合排放标准》(GB8978-1996)、《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)和《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996)中的相关规定。”

表 4-1 现行标准与以前执行的废气污染物排放限值的对比情况表

污染物		物料干燥炉窑	环境集烟及引风装置	其他
颗粒物 (mg/m <sup>3</sup> )	2010 年前执行标准(二级)	100	100	100
	2012 年起执行标准	80	80	80
SO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	2010 年前执行标准	二级 850, 三级 1430		960
	2012 年起执行标准	500	700	600
硫酸雾 (mg/m <sup>3</sup> )	2010 年前执行标准	45	45	45
	2012 年起执行标准	45	45	45

《铜、镍、钴工业污染物排放标准》中还规定：“企业边界大气污染物任何 1 小时平均浓度执行表 4-2 规定的限值。”

表 4-2 现有和新建企业边界大气污染物浓度限值 单位：mg/m<sup>3</sup>

序号	污染物项目	限值
1	二氧化硫	0.3
2	颗粒物	0.8
3	硫酸雾	1.0
4	氯气	0.3
5	氯化氢	0.15

此外，2014 年《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467-2010) 修改单进一步规定，在国土开发密度较高、环境承载能力开始减弱，或大气环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重大气环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区，还应严格控制企业的污染物排放行为，对排放标准进一步强化执行。

#### 4.2 国外铜企业废气排放的环保标准

##### (1) 二氧化硫

比利时、西班牙、德国、美国的有色金属工业二氧化硫排放浓度低于 400mg/Nm<sup>3</sup>。

##### (2) 颗粒物

1) 比利时、德国、瑞典、奥地利除铅以外的有色金属工业为 20mg/Nm<sup>3</sup>。

2) 荷兰除 Zn、Sn 以外的工业为  $25\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

3) 西班牙一般工业和铜熔炼为  $150\text{mg}/\text{Nm}^3$ ；铜精炼和铜湿法冶炼为  $300\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

4) 日本一般排放为  $40\sim 700\text{mg}/\text{Nm}^3$ ；特别排放限值为  $30\sim 200\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

(3) 硫酸雾

1) 西班牙有色金属工业要求低于  $150\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

(4) 氯气

1) 德国要求炉窑排排放低于  $5\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2) 日本要求炉窑排放低于  $30\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

(5) 氯化氢

1) 德国要求排放低于  $30\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

2) 日本要求排放低于  $80\sim 700\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

3) 西班牙要求排放限值低于  $460\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，其中铜工业为  $300\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

## 5 同类工程现状调研

我国铜冶炼行业生产集中度较高，矿产铜生产主要集中在江西铜业公司、铜陵有色公司、云南铜业公司、金川有色公司、山东阳谷祥光铜业有限公司等 7 家大型企业，其矿产铜产量约为全国矿产铜总产量 73%。

铜矿物原料的冶炼方法可分两大类：火法冶炼与湿法冶炼。目前世界上的精铜 80% 是用火法冶金从硫化铜精矿和再生铜中产生的，湿法冶金生产的精铜量只占 20%，我国湿法冶炼精铜（电积铜）产量较低，湿法冶炼的产量约为火法冶炼总量的 0.8%。

近 30 多年来，我国铜工业规模和技术装备水平发展迅速，多家大型铜冶炼厂技术和装备已经达到了世界先进水平，污染严重的鼓风炉、电炉、反射炉已逐步被淘汰，取而代之的是引进、消化并自主创新的富氧强化熔炼工艺，如闪速熔炼工艺和艾萨、奥斯麦特等富氧顶吹熔池熔炼工艺及我国自主开发的方圆氧气底吹熔炼多金属捕集工艺和金峰炉富氧双侧吹熔池熔炼工艺；云南铜业股份公司（原云南冶炼厂）引进的艾萨熔炼技术，经过消化创新，低能耗和炉龄为世界同

类冶炼法的第一。江铜贵溪冶炼厂采用闪速炉冶炼工艺，其生产技术达到了世界先进水平。2007 年新建成的阳谷祥光铜业有限公司采用的闪速熔炼及闪速吹炼工艺更是将铜冶炼技术推上一个新的台阶。

随着国家对环保和节能减排的调控力度加大，我国铜工业骨干冶炼企业通过科技攻关和技术改造，大力引进和自主创新先进生产技术和装备。从产业结构上优化能源消耗、促进节能降耗。逐步淘汰了污染严重的鼓风炉、电炉和反射炉炼铜技术。铜陵有色集团控股公司 2007 年 12 月关闭了第一冶炼厂鼓风炉后，烟台鹏晖铜业公司、赤峰金剑铜业公司等国内冶炼企业也相继于 2007-2008 年期间完成采用先进铜冶炼工艺代替密闭鼓风炉的改造工程。浙江富春江冶炼厂正在进行采用金峰炉取代原有密闭鼓风炉的改造工程；

截止 2015 年国内采用鼓风炉等落后工艺冶炼粗铜的大部分小企业基本已关闭生产线。

从我国目前再生铜冶炼的情况来看，再生铜冶炼的原料占绝大多数的是铜材等杂料，其它种类的再生铜冶炼多是随矿产铜冶炼同时进行。国家已经出台了相关冶炼工艺规范和排放标准以及相关的法规，如《废铜再生利用行业准入条件》（征求意见稿）（工业和信息化部）、《再生有色金属工业污染物排放标准—铜》（征求意见稿）（环保部）等。

鉴于国家对再生铜冶炼行业即将出台较为完善的法律、法规和标准，且再生铜冶炼过程废气中污染源与铜精矿冶炼过程完全不同。因此，本标准不再将再生铜冶炼废气治理纳入规范范畴，仅考虑铜精矿火法冶炼产生废气的治理。待国家发布再生铜冶炼行业污染物排放标准后再对技术规范进一步进行完善。

我国粗铜冶炼 95%产能以上采用火法，湿法铜冶炼规模虽小，但也形成了一定的规模和示范企业。

火法铜冶炼及湿法铜冶炼过程中主要产污环节见图 5-1、图 5-2。

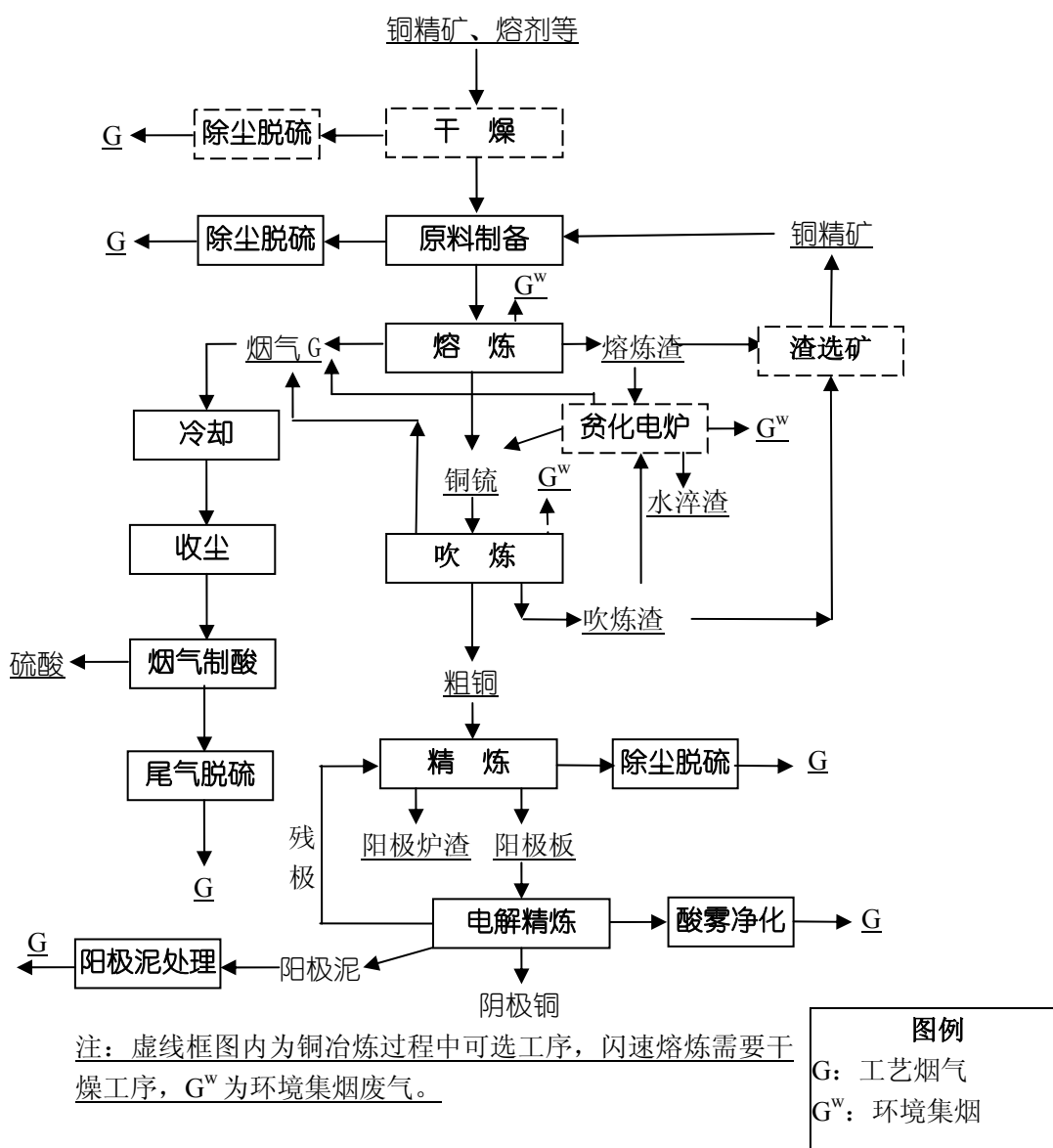


图 5-1 火法炼铜生产工艺流程及主要产污环节



湿法铜冶炼过程中主要产排污环节如图 5-2:

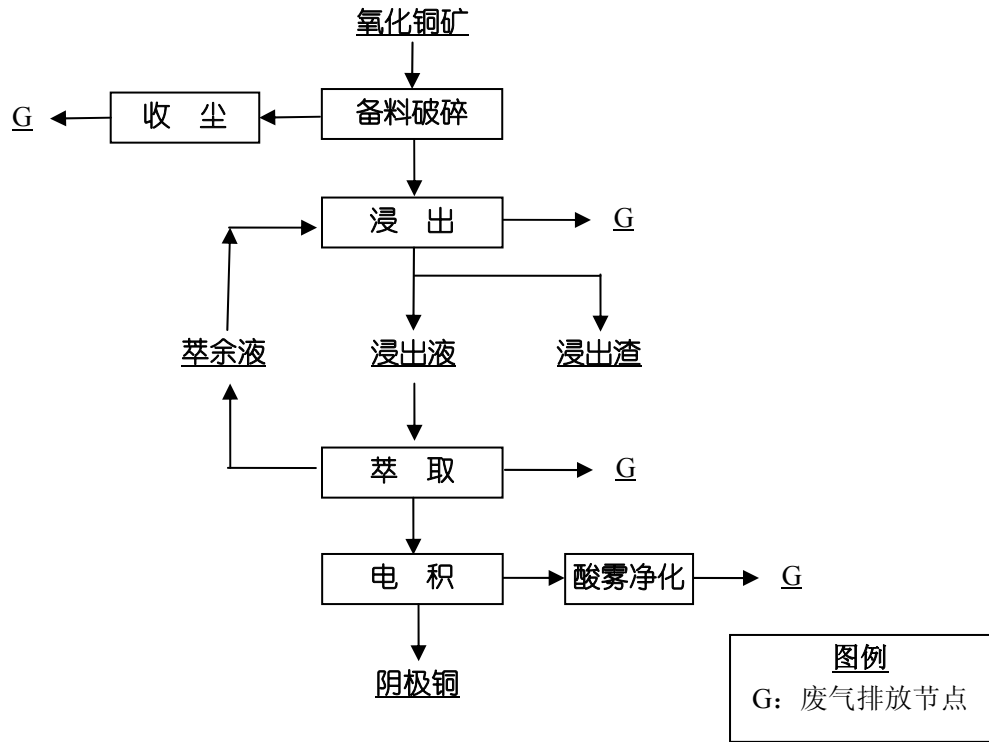


图 5-2 湿法炼铜生产工艺流程及主要产污环节

### 5.1 我国铜冶炼工艺及其烟气特点

近 30 多年来, 我国铜工业规模和技术装备水平发展迅速, 在铜冶炼方面, 自江西铜业公司贵溪冶炼厂 1985 年引进奥托昆普闪速熔炼技术开始, 国内其他主要铜冶炼企业也先后引进了先进的铜冶炼技术和装备, 多家大型铜冶炼厂技术和装备已经达到了世界先进水平, 污染严重的鼓风机、电炉、反射炉已逐步被淘汰, 取而代之的是引进、消化并自主创新的闪速熔炼技术和诺兰达、艾萨、奥斯麦特等富氧熔池熔炼新技术。云南铜业股份公司(原云南冶炼厂)引进的艾萨熔炼技术, 经过消化创新, 低能耗和炉龄为世界同类冶炼法的第一; 江铜贵溪冶炼厂采用闪速炉冶炼工艺, 其冶炼能力从引进时的 8 万吨达到目前的 30 万吨以上, 其生产技术达到了世界先进水平。山西中条山侯马冶炼厂冶炼厂引进的奥斯麦特双炉操作系统, 其吹炼为世界第一座工业化生产炉; 金川公司自主创新的年产 25 万吨的合成炉的投产、大冶公司引进的诺兰达法、铜陵有色金属公司的闪速炉和奥斯麦特法其主要指标超过或达到设计水平, 2007 年新建成

的阳谷祥光铜业有限公司采用的闪速熔炼及闪速吹炼工艺更是将铜冶炼技术推上一个新的台阶。

随着国家对环保和节能减排的调控力度加大，我国铜工业骨干冶炼企业通过科技攻关和技术改造，大力引进和自主创新先进生产技术和装备。从产业结构上优化能源消耗、促进节能降耗。逐步淘汰了污染严重的鼓风炉、电炉和反射炉炼铜技术。自铜陵有色集团控股公司 2007 年 12 月关闭了第一冶炼厂鼓风炉后，烟台鹏晖铜业公司、赤峰金剑铜业公司等国内冶炼企业也相继于 2007-2008 年期间进行采用先进铜冶炼工艺代替密闭鼓风炉的改造工程。同时国内其它采用鼓风炉炼铜技术的企业也正在筹划对落后产能进行改造。2008 年，中国有色工程设计研究总院与山东东营方圆有色金属公司共同开发方圆氧气底吹熔炼多金属捕集技术，是中国自主研发，具有自主知识产权，并首先运用于大规模生产实践的多金属综合提取重点先进技术，填补了国家空白，也是世界炼铜工艺的重大突破。

到 2014 年底，我国骨干铜冶炼企业已全部采用国际先进的冶炼工艺。这些先进生产工艺的产能占全国总产量的 95%以上。

#### (1) 火法铜冶炼工艺

当前，全球矿铜产量的 75%至 80%是以以硫化形态存在的矿床经开采、浮选得到的铜精矿为原料，火法炼铜是生产铜的主要方法，特别是硫化铜矿，基本全部采用火法冶炼工艺。火法处理硫化铜矿的主要优点是适应性强，冶炼速度快，能充分利用硫化矿中的硫，能耗低，特别适于处理硫化铜矿。其生产过程一般由以下几个工序组成：备料、熔炼、吹炼、火法精炼、电解精炼，最终产品为电解铜。

1) 原料制备工序：其目的是将铜精矿、燃料、熔剂等物料进行预处理，使之符合不同冶炼工艺的需要。

2) 熔炼工序：其目的是通过不同的熔炼方法，对铜精矿造钼熔炼，炼成含铜、硫、铁及贵金属的冰铜，使之与杂质炉渣分离；产出的含二氧化硫烟气经收尘后用于制造硫酸或其他硫制品，烟尘返回熔炼炉处理。

3) 吹炼工序：其目的是除去冰铜中的硫铁，形成含铜及贵金属的粗铜，炉渣和烟尘返回上一工序处理。

4) 阳极精炼工序：其目的是将粗铜中氧、硫等杂质进一步去除，浇铸出符合电解需要的阳极板。

5) 电解精炼工序：其目的是除去杂质，进一步提纯，生产出符合标准的阴极铜成品，并把金银等贵金属富集在阳极泥中。

传统熔炼方法如鼓风机熔炼、反射炉熔炼和电炉熔炼，由于效率低、能耗高、环境污染严重而逐渐被新的富氧强化熔炼工艺所代替，但目前在中小型冶炼企业尚未全部淘汰。新的富氧强化熔炼可分为闪速熔炼和熔池熔炼两大类，前者包括奥托昆普型闪速熔炼和加拿大国际镍公司闪速熔炼等，后者包括诺兰达法、三菱法、艾萨法、奥斯麦特法和瓦纽可夫法以及我国自主开发的水口山法、白银炉熔炼、金峰炉熔炼等技术。

铜铈吹炼方法有传统的卧式转炉、连续吹炼炉、虹吸式转炉。新型吹炼技术包括艾萨吹炼炉、三菱吹炼炉和闪速吹炼炉等。

粗铜的火法精炼在阳极炉内进行，对于转炉产出的液态粗铜采用回转式阳极炉或固定式反射炉精炼，经氧化、还原等作业进一步脱除粗铜中的铁、铅、锌、砷、锑、铋等杂质，并浇铸成含铜 99.2~99.7% 的阳极板。

铜电解工艺有传统电解法、永久阴极电解法和周期反向电流电解法三种。目前大多数电解铜厂都使用传统电解法，永久阴极电解法和周期反向电流电解法是 20 世纪 70 年代以来发展的新技术。

铜闪速熔炼工艺及熔池熔炼工艺流程简图见图 5-3 及图 5-4。

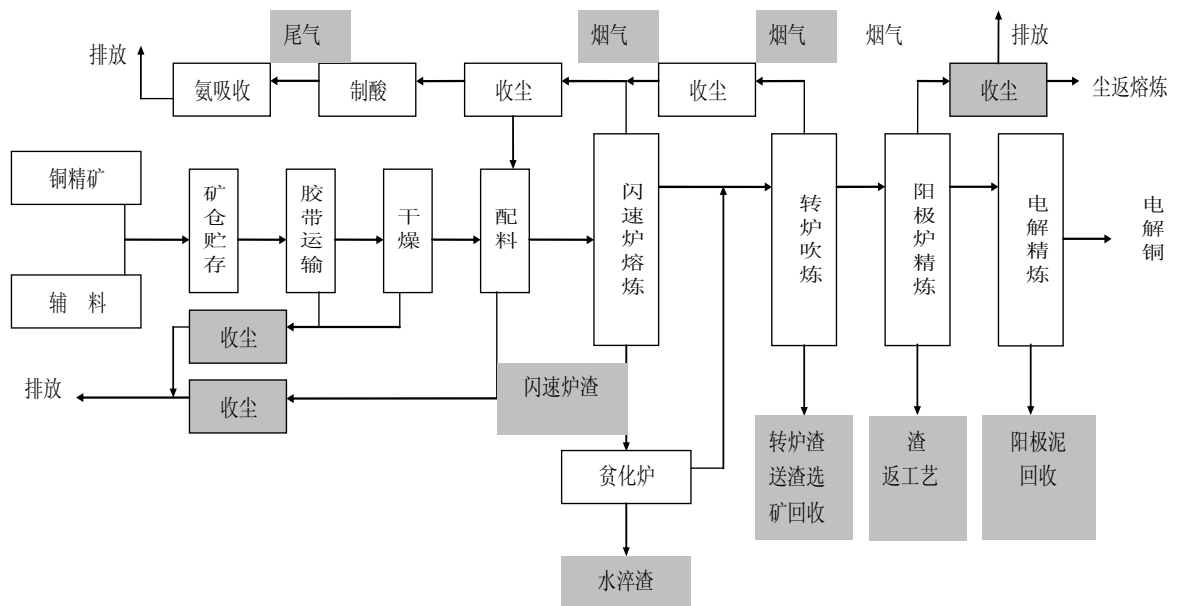


图 5-3 闪速炉熔炼工艺和主要排放污染物图

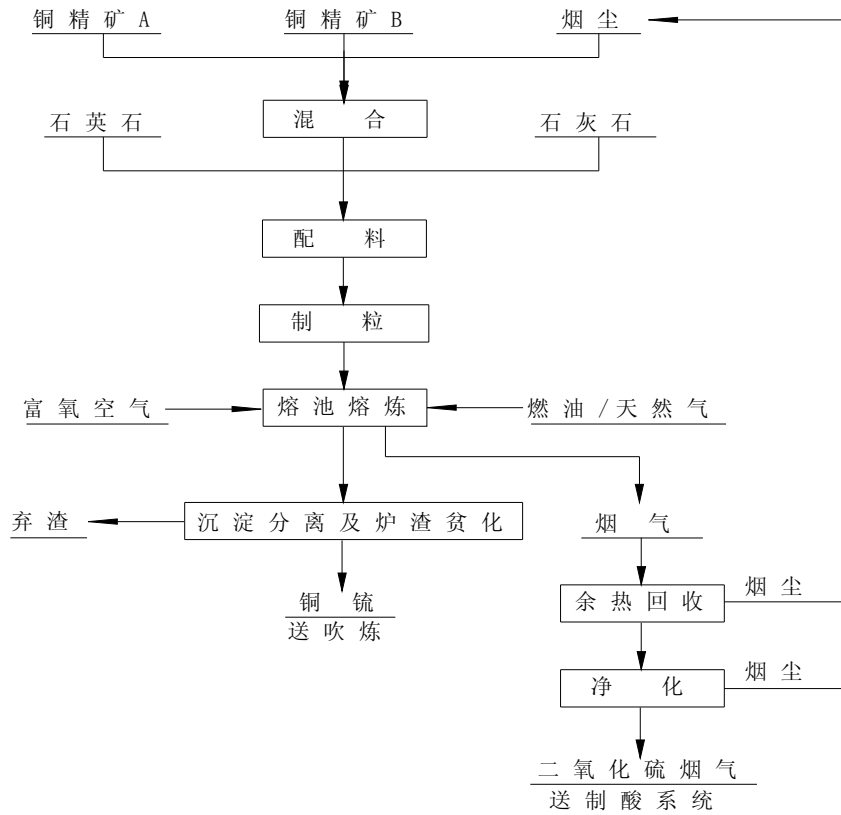


图 5-4 熔池熔炼工艺和主要排放污染物图

### 1) 熔炼工序

#### a. 富氧强化熔炼工艺

富氧强化熔炼工艺是目前铜火法冶炼的主流技术，包括闪速熔炼工艺和熔池熔炼工艺，其中熔池熔炼工艺又分为顶吹、底吹和侧吹工艺。

##### ① 闪速熔炼工艺

闪速熔炼的生产过程是用富氧空气或热风，将干精矿喷入专门设计的闪速炉的反应塔，精矿粒子在空间悬浮的 1-3 秒钟时间内，与高温氧化性气流迅速发生硫化矿物的氧化反应，并放出大量的热，完成熔炼反应即造钼的过程。反应的产物落入闪速炉的沉淀池中进行沉降，使铜钼和渣得到进一步的分离。

闪速熔炼工艺是现代火法炼铜的主要工艺之一，目前世界约 50% 的粗铜冶炼能力采用闪速熔炼工艺。中国目前采用闪速熔炼工艺的冶炼厂主要有江西铜业贵溪冶炼厂、金川集团公司铜冶炼厂和山东阳谷祥光铜业公司等炼厂，2014 年底该工艺产能约为 290 万 t/a，占全国粗铜产能的 36%。

闪速法铜冶炼工艺技术为《国家重点行业清洁生产技术导向目录》(第二批)中公布推广的清洁生产技术。

### ②富氧顶吹熔池熔炼工艺

富氧顶吹熔池熔炼工艺是通过喷枪把富氧空气强制鼓入熔池,使熔池产生强烈搅动状态加快了化学反应的速度,充分利用了精矿中的硫、铁氧化放出的热量进行熔炼,同时产出高品位冰铜。熔炼过程中不足的热量由燃煤和燃油提供。

富氧顶吹熔炼工艺熔炼系统由三个炉子组成,即熔炼炉、贫化炉和吹炼炉。铜精矿、熔剂、返料、燃料煤经配料仓按预定要求计量配料后送制粒机加水制粒,以含水9%-10%的黏团料方式,由加料皮带从炉子顶加料口投入炉内。经过制粒混有燃料煤的混合铜精矿,一旦粒料加入熔融层,粒料中水份马上就挥发掉,粒料变成粉末与冰铜和渣激烈地搅动并进行反应,形成一个气、固、液三相快速的传质传热,熔炼炉就变成一个高速的反应器。熔炼需要的富氧空气通过喷枪鼓入熔池,为了便于生产期间的温度控制,还可从喷枪加入燃油对炉温进行微调,熔炼产生的冰铜和炉渣混熔体由炉子底部的放铜口(或虹吸钼口)及溜槽放出,进入贫化电炉澄清分离。熔炼炉含尘烟气经余热锅炉降温和粗收尘后(其中余热锅炉部份粘结烟尘在锅炉的振打作用和重力影响下回到熔炼炉)进入电收尘器进一步收尘,出口烟气进入硫酸厂制酸。余热锅炉收下的烟尘返配料系统,电收尘器收下的烟尘实现开路单独处理。贫化炉渣定期水碎。冰铜分批送吹炼炉吹炼成粗铜:吹炼渣返贫化炉或水碎,水碎渣返回熔炼配料,粗铜进精炼炉。吹炼炉烟气与熔炼一样,经余热锅炉、电收尘后,与熔炼炉净化烟气合并一起送硫酸车间制酸。

目前主要富氧顶吹熔炼工艺为奥斯迈特炉和艾萨炉熔炼技术。

我国铜陵的金昌冶炼厂、中条山有色金属公司侯马冶炼厂、赤峰金剑冶炼厂采用奥斯迈特熔炼工艺,云南铜业公司使用的是艾萨熔炼工艺。由于其对原料的适应性强,“十二五”期间采用该技术的产能将进一步增加。

### ③富氧侧吹熔炼工艺

富氧侧吹熔池熔炼的生产过程是通过侧吹炉两侧的风口向炉内鼓入富氧压缩空气,在富氧压缩空气的作用下,熔体在侧吹炉内形成剧烈搅拌,由炉顶加

入混矿，通过炉气干燥后，在熔体内形成气—液—固三相间的传质、传热过程，完成造渣、造钼反应，形成的渣钼共熔体在贫化前床内澄清分离，得到水碎渣和冰铜。形成的高温烟气经余热锅炉生产蒸气，烟气送制酸。

该工艺技术具有效率高、能耗低、对原料的适应性强、处理能力大、环保、操作简单、投资少等优点。单台熔炼炉的粗铜产能可达 15 万 t/a。

富氧侧吹熔池熔炼是一种富氧强化炼铜工艺，这就使得熔炼炉烟气量大大减少，提高了熔炼炉的热效率。由于可以充分利用熔炼的反应热，大大减少了燃料消耗。熔炼烟气  $\text{SO}_2$  浓度 8%-14%，有利于制酸，硫的总捕集率达到 98.45%，制酸尾气  $\text{SO}_2$  经脱硫后排放浓度低于  $400\text{mg}/\text{m}^3$ ，满足达标排放要求。处理后的制酸污水可循环利用。

目前烟台鹏晖冶炼厂拟采用该工艺技改；赤峰金峰冶炼厂新建使用双侧吹（金峰炉）工艺；铜陵有色内蒙古分公司拟采用双闪工艺。

#### ④氧气底吹熔炼工艺

该工艺技术为我国自主开发的铜熔炼工艺技术。

混合矿料不需要干燥、磨细，配料后由皮带传输，连续从炉顶加料口加入炉内的高温熔池中，氧气和空气通过底部氧枪连续送入炉内的铜钼层，氧气以大量的小气泡动态的悬浮于熔体中，有很大的气-液相接触面积，有极好的反应动力学条件，连续加入的铜精矿不断地被迅速氧化、造渣。硫生成二氧化硫从炉子的排烟口连续地进入余热锅炉，经电收尘后进入酸厂处理。炉内形成的炉渣从端部定期放出，由渣包吊运至缓冷场，缓冷后进行渣选矿。形成的铜钼从侧面放钼口定期放出，由铜钼包吊运到 P-S 转炉吹炼。

目前国内采用该技术的企业有：东营方圆铜有色金属有限公司和山东恒邦公司。

#### b. 密闭鼓风炉熔炼工艺

鼓风炉熔炼工艺是一种历史悠久的冶炼方法。由于这种工艺能耗较高，熔炼烟气  $\text{SO}_2$  浓度低，不宜有效回收，造成对大气的严重污染，所以我国已基本淘汰完毕。

### 2) 吹炼工序

#### a. P.S 转炉吹炼技术

转炉的铜铈吹炼过程中，向转炉中连续吹入空气，当熔体中 FeS 氧化造渣被除去后，炉内仅剩  $\text{Cu}_2\text{S}$  (即白冰铜)， $\text{Cu}_2\text{S}$  继续吹炼氧化生成  $\text{Cu}_2\text{O}$ ， $\text{Cu}_2\text{O}$  再与未被氧化的  $\text{Cu}_2\text{S}$  发生交互反应获得金属铜。

该工艺适用范围广，无论生产规模大小，铜铈品位高低均可应用该工艺；

P.S 转炉吹炼工艺为分周期、间断作业；其缺点是炉体密闭差，漏风大，烟气  $\text{SO}_2$  浓度低，设备台数多，物料进出需要吊车装运，低空污染较严重。

#### b. 闪速吹炼工艺

闪速吹炼工艺技术是将熔炼炉产出的熔融的铜铈进行水碎，磨细干燥后在闪速炉中用富氧空气进行吹炼得到粗铜，基本原理和工艺过程同闪速熔炼，但是加入的是高品位铜铈，吹炼过程连续作业。该工艺适用于年产 20 万吨粗铜以上大规模工厂。

闪速吹炼与闪速熔炼炉搭配使用即双闪工艺，由于该工艺为连续吹炼技术，取消一般吹炼工艺用吊车吊装铜包及渣包等操作，且设备密封性能好，无烟气泄漏，彻底解决铜冶炼行业吹炼工序低空污染问题，大大降低无组织排放造成的  $\text{SO}_2$  和含重金属烟尘污染程度。

目前国内只有山东阳谷祥光铜业公司采用此种工艺，铜陵公司双闪系统正在建设中，2012 年可投产。

#### c. 顶吹浸没吹炼工艺

顶吹浸没吹炼炉由炉顶加料孔加入干铜铈、熔剂、或底部溶池面上流入铜铈。富氧空气或空气进行吹炼作业。吹炼炉喷枪垂直插入固定的炉身，即奥斯迈特炉。该工艺目前仅在中条山有色金属公司侯马冶炼厂应用，云锡公司冶炼厂正在设计施工中。

#### d. 侧吹连续吹炼工艺

侧吹连续吹炼炉在正常作业时，铜铈由密闭鼓风机的前床或沉降电炉的虹吸口经溜槽加放炉内，石英由炉顶水套上的气封加料口加入炉内吹炼区，压缩空气通过安装在炉墙侧面的风口直接鼓入熔体内，熔体、压缩空气、石英三相在炉内进行良好的接触及搅动，使氧化、造渣反应进行的很快，直到炉内熔体含铜量达到 77% 接近白铜铈，时间 4-5 小时，这一过程被称为造渣期。造渣后，在不加铜铈和熔剂的情况下，继续大风量吹风 1-2 小时，形成约 150mm 的粗铜

层后，开始放粗铜铸锭。连续吹炼炉每个吹炼周期包括造渣、空吹和出铜三个阶段，操作周期为 7-8 小时。

该工艺仅适用于 5 万 t/a 及以下规模的铜工厂，进料为液态铜铕，铜铕品位宜低。

密闭鼓风炉炼铜工厂多半应用侧吹连续吹炼技术，如富春江冶炼厂原鼓风炉熔炼工艺。目前红透山矿冶炼厂、滇中冶炼厂等使用鼓风炉工艺的小厂还在使用。

### 3) 火法精炼工序

#### a. 反射炉精炼工艺

将待精炼的液态或固态矿粗铜或再生铜由加料设备加入 1250~1360℃ 的反射炉，靠燃料燃烧将物料加温或融化，物料完全熔化后开始进行氧化精炼，除去粗铜里的杂质，得到符合浇铸要求的阳极铜。

#### b. 回转炉精炼工艺

回转炉氧化精炼及还原过程和反射炉一样。回转式精炼炉采用机械传动，单台能力可达 600 吨以上，自动化水平高，不需要人工持管操作，整个过程在相对密封的设备内进行，很少有烟气外泄，环保条件好。

回转炉不适应处理大量的固体物料，所以不能用于专门处理固体废杂铜，一般用于处理热态融熔粗铜。

#### c. 倾动炉精炼工艺

倾动炉是由瑞士麦尔兹炉窑公司开发成功的，它实际上是可倾动的反射炉，既有固定式反射炉加料、扒料方便的优点，又有回转炉可根据不同的精炼阶段转动炉体改变炉位的特点，所以多用于处理固体物料，如冷粗铜和废杂铜。

### 4) 电解精炼工序

#### a. 常规电解精炼工艺

常规电解精炼工艺采用铜薄片（厚度 0.3~0.7mm）经加工安装吊耳后制成铜始极片作为阴极，电解过程中铜离子析出于始极片上成为阴极铜。一片始极片仅能使用一个铜电解阴极周期，所以电解车间还需要配备种板槽，专门生产制作始极片用的铜薄片。种板槽所用的阳极和电解槽用的阳极一样，采用的阴极板又称母板，材质有三种：不锈钢板、钛板或轧制铜板。当铜在阴极上沉积



到合适的厚度后，将其从种板槽吊出剥下即送去制作始极片，母板送回种板槽循环使用。

#### b. 不锈钢阴极电解精炼工艺

最早的不锈钢阴极电解精炼工艺—ISA 法电解工艺是澳大利亚汤斯维尔铜精炼公司于 1979 年开发的，目前国外已有 ISA 法、KIDD 法、OT 法、EPCM 法，国内也相继开发出多种不锈钢阴极板。该技术使用不锈钢阴极板代替铜始极片作阴极，产出的阴极铜从不锈钢阴极板上剥下，不锈钢阴极板再返回电解槽中使用。由于不锈钢阴极板平直，所以可采用高电流密度进行生产，同常规电解相比，它工艺流程简化，生产效率高，产品质量好，因此具有常规电解及周期反向电解不可比拟的优点，是先进的电解精炼工艺技术。

#### 5) 熔炼炉渣处理工序

采用富氧熔炼后，熔炼强度大增，熔炼炉内炉渣和铜锍分离不完全，渣含有价金属较高。为了节约资源，熔炼炉渣还需后续处理，以降低有价金属损失。熔炼炉渣后续处理方法有沉降分离法和选矿法。

##### a. 沉降电炉工艺

沉降法是将炉渣流入沉降（或贫化）炉，炉渣在沉降炉静止状态停留一定时间，使炉渣和铜锍分离。沉降炉多数为电炉也有用回转炉的。沉降炉产铜锍和熔炼炉产铜锍合并送吹炼处理。沉降炉渣经水碎后送渣场堆放或利用。沉降炉烟气经收尘后，可达标排放。

##### b. 渣选矿工艺

选矿法是熔炼炉渣先进行缓冷，使渣中的硫化亚铜晶体长大。缓冷渣经破碎、磨矿、浮选，产出渣精矿，渣精矿返熔炼处理，尾矿送渣场堆存。

#### (2) 湿法冶炼工艺

目前我国铜湿法冶炼工艺主要是：低品位硫化铜矿及废石经破碎后采用稀酸浸出一净液—电积工艺。

德兴铜矿是我国目前最大的铜矿山，每年有 2500 万 t 低品位表外矿送废石堆场。现已堆存几十亿吨废石，其中铜金属含量达 200 万 t 以上。德兴铜矿与北京有色冶金设计研究总院合作，采用细菌浸出技术，建成了年产 2000t 阴极铜的堆浸萃取—电积试验工厂。1997 年 5 月开始喷淋，同年 10 月产出达到 A

级标准的电积铜。该厂现已达到 5000t/a 的生产规模。堆浸—萃取—电积工艺流程简图见图 5-5。

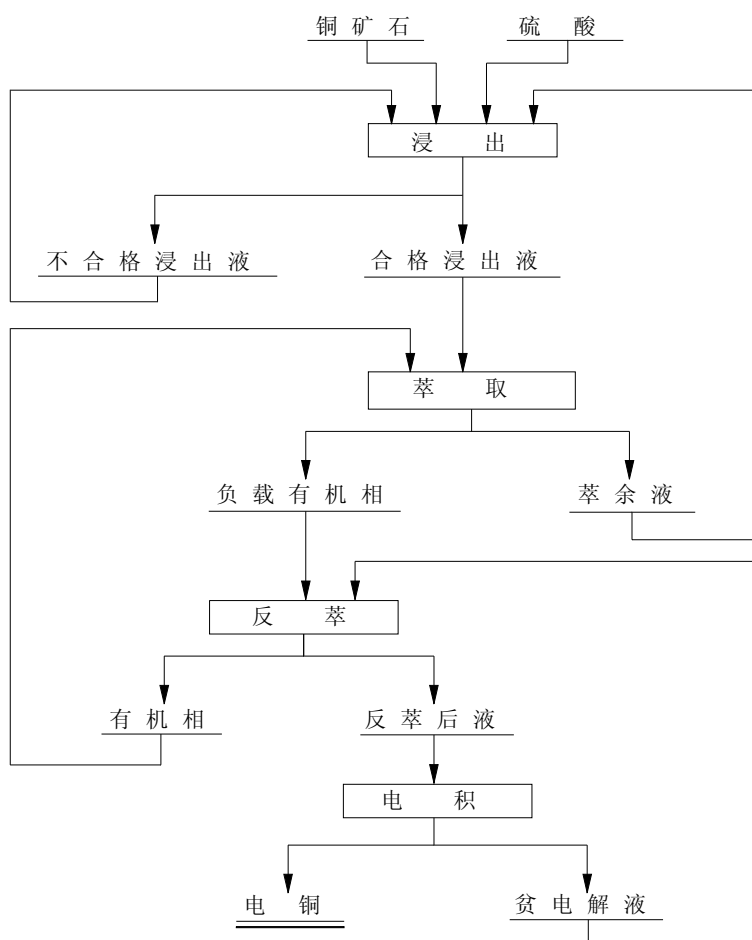


图 5-5 堆浸—萃取—电积工艺流程简图

## 5.2 我国铜冶炼废气治理工程技术

目前国内铜冶炼厂的废气治理主要是针对颗粒物（烟、粉尘）、SO<sub>2</sub>、硫酸雾的去除，主要治理路线为火法铜冶炼废气→收尘→制酸→末端 SO<sub>2</sub> 烟气脱硫，湿法铜冶炼→收尘→酸雾净化。对于国外对冶炼厂环保要求的氮氧化物限值，目前我国暂未列入冶炼行业控制指标，尚未出台国家控制标准，因此本标准未将其列入考虑范围。

烟气收尘、脱硫、酸雾净化是铜冶炼废气治理的三大重点，而烟气制酸属于主体生产工艺，且有如 GB 50880-2013《冶炼烟气制酸工艺设计规范》这类

的设计和管理规范约束。本次设计规范不再提出具体要求。铜冶炼企业采取的冶炼工艺不同，单位产品废气量差别也较大。铜冶炼污染防治可行技术指南（试行）提出的主要废气治理技术包括如下项目。

## （1）源头控制技术

### 1) 污染源密闭技术

污染源密闭技术是通过在污染的源头设密闭罩将污染源密闭起来，防止污染的扩散。可从源头上防止了污染物的扩散。

该技术适用于物料储仓、物料卸料点、物料转运点、物料受料点、物料破碎筛分设备等扬尘点的密闭，冶金炉窑以及炉窑加料口、铊排出口、渣排出口、铜水包房、渣包房、溜槽等产烟部位的密闭，湿法冶炼产生废气的各种槽、罐的密闭。

### 2) 加湿防尘技术

加湿防尘技术是通过喷水或喷雾形式加湿物料抑尘。加湿点选在卸料、转运等物料有落差易扬尘的部位。加湿喷嘴采用雾化喷头，加湿水压力宜 0.4MPa 以上。

该技术适用于对原料水分无严格要求的冶炼工艺备料工段的防尘以及渣选矿工艺备料工段的防尘。

## （2）烟气收尘技术

### 1) 电收尘技术

电收尘器是含尘气体在通过高压电场电离、粉尘荷电，在电场力的作用下粉尘沉积于电极上，从而使粉尘与含尘气体分离的一种收尘设备。电收尘器的收尘过程包括气体的电离、粉尘获得离子而荷电、荷电粉尘向电极移动、将电极上的粉尘清除到灰斗中共四个步骤。

电收尘器的能耗主要由设备阻力损失、供电装置、电加热保温和振打电动机等能耗组成。由于电收尘器设备阻力较小，仅约 300Pa 左右，因此总的能耗较低。

电收尘器的性能与烟尘的比电阻、集尘电极的总表面积、气体的体积流量以及颗粒物的驱进速度等因素有关。电收尘器收尘效率为 99.0%~99.8%、烟尘排放浓度可达 50mg/m<sup>3</sup> 以下。

由于电收尘不是烟气处理的最末端，后续处理有烟气制酸及烟气脱硫，因此对电收尘器后粉尘浓度的控制应结合技术及经济因素综合考虑。一般送硫酸厂烟气粉尘浓度控制在  $500\text{mg}/\text{m}^3$  以下，选择三或四电场收尘器。

电收尘器与其它收尘设备相比具有以下特点：阻力小，耗能少；四电场电收尘器的阻力一般不会超过  $300\text{Pa}$ ；收尘效率高；适用范围广；能捕集  $0.1\mu\text{m}$  以上的细颗粒粉尘，烟气含尘量可高达  $100\text{g}/\text{m}^3$ ，能适应  $400^\circ\text{C}$  以下的高温烟气；处理烟气量大；自动化程度高，运行可靠；一次性投资大；结构较复杂，消耗钢材多，对制造、安装和维护管理水平要求较高；应用范围受粉尘比电阻的限制。适用于比电阻范围在  $1\times 10^4\Omega\cdot\text{cm}\sim 5\times 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$  之间。

电收尘技术在铜冶炼厂主要用于熔炼炉收尘、吹炼炉收尘、贫化电炉收尘。

## 2) 袋式收尘技术

袋式收尘技术是利用纤维织物的过滤作用对含尘气体进行过滤，当含尘气体进入袋式收尘器后，颗粒大、比重大的粉尘由于重力的作用沉降下来，落入灰斗，含有细小颗粒粉尘的气体在通过滤料时，烟尘被阻留，使气体得到净化。粉尘在滤袋表面积累到一定数量时进行清灰，落入灰斗的粉尘由卸灰系统输出。

袋式收尘器的运行费用主要是更换滤袋的费用。袋式收尘器的电能消耗主要来自设备阻力消耗、清灰系统消耗、卸灰系统消耗。

袋式收尘器的收尘总效率在  $99.5\%$  以上，最高可达  $99.99\%$ 。烟尘排放浓度可低于  $30\text{mg}/\text{m}^3$ 。

袋式收尘一般能捕集  $0.1\mu\text{m}$  以上的烟尘，且不受烟尘物理化学性质影响，但对烟气性质，如烟气温度的湿度、有无腐蚀性等要求较严。袋式收尘器与电收尘器相比，一次性投资小，但后期维护费用较大。袋式收尘技术在铜冶炼厂一般可用于精矿干燥和阳极炉烟气收尘。当袋式收尘用于精矿干燥收尘时，由于烟气温度低且含水分高，应采用抗结露覆膜滤料。清灰方式采用脉冲清灰。袋式收尘器也适用于通风收尘系统及环保排烟系统废气净化。

## 3) 旋风收尘技术

旋风收尘器是利用离心力的作用，使烟尘从烟气中分离而加以捕集的装置。旋风收尘器的动力消耗主要来自设备阻力消耗。

旋风收尘器的特点是结构简单，造价低，操作管理方便，维修工作量小。

对  $10\mu\text{m}$  以上的粗粒烟尘有较高的收尘效率。可用于高温 ( $450^{\circ}\text{C}$ )、高含尘量 ( $400\text{g}/\text{m}^3\sim 1000\text{g}/\text{m}^3$ ) 的烟气。旋风收尘器对处理烟气量的变化很敏感, 烟气量变小其收尘效率大幅度降低; 烟气量增大其流体阻力急剧加大。旋风收尘器一般只能作粗收尘使用, 以减轻后序收尘设备的负荷。

#### 4) 烟气收尘新技术

##### ①电袋复合式收尘器技术

将电收尘器与袋式收尘器有机的溶为一体, 电收尘器与袋式收尘器的优点互相补充, 使收尘设备的尺寸减少。对电收尘器而言, 粉尘比电阻不再是决定的因素; 对袋式收尘器而言, 可以实现高气布比下的超高收尘效率, 也解决了袋滤室内粉尘再飞散的问题。本技术中袋式收尘器的过滤风速可达  $3\text{m}/\text{min}$ , 收尘效率可以达到  $99.99\%$  以上。

##### ②移动电极型电收尘器技术

移动电极型电收尘器与普通的固定电极型电收尘器的主要区别是收尘电极是移动的。由于是靠旋转刷剥离粉尘, 移动电极最突出的特点是粉尘的二次飞扬显著减少, 收尘效率提高。同时, 移动电极几乎不粘附粉尘, 粉尘剥离比较彻底, 并有效防止发生反电晕, 也可收集高比电阻粉尘。其排放浓度可低于  $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。

##### ③高频电源技术

高频电源技术具有重量轻、体积小、收尘效率高、对电网无干扰、节能等优点, 成为可替代传统可控硅调压整流装置的电源。高频电源更适合高含尘的烟气, 可有效避免电晕闭锁现象的发生。也可采取脉冲供电的方式, 用于高比电阻粉尘收集。

##### ④高温型袋式收尘技术

采用耐高温不锈钢纤维作为过滤材料, 能直接处理  $280^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$  的高温含尘烟气, 瞬间温度达  $800^{\circ}\text{C}$ 。过滤材料的物理、化学稳定性好, 对所处理的烟气性质要求不严, 因此滤袋使用寿命长、适用范围广。过滤速度快, 可以在  $1\sim 8\text{m}/\text{min}$  内选取, 常用过滤速度可以达到常规袋式收尘器的  $4\sim 5$  倍。设备性能优良, 适用性强。采用声波吹灰器作为清灰装置, 实现了在高温工况下对收尘设备的清灰, 而且吹灰器能稳定、连续地运行。产品模块系列化, 可根据工况

条件选择相关型号的产品和模块数。采用离线清灰的方式，可实现收尘模块离线抢修。

## (2) 烟气制酸技术

### 1) 绝热蒸发稀酸冷却烟气净化技术

通过液体喷淋气体，利用绝热蒸发降温增湿及洗涤的作用使杂质从烟气中分离出来，进而达到收尘、除雾、吸收废气、调整烟气温度的目的。净化工序由洗涤设备、除雾设备和除热设备组成，各种设备在烟气净化流程中可以有多种不同的组合和排列方式。典型烟气净化流程如：一级洗涤→烟气冷却→二级洗涤→一级除雾→二级除雾。

烟气净化外排压滤渣（指不溶性颗粒物及部分有价金属）和废酸。废酸中含有砷、氟以及其它重金属离子化合物。

采用绝热蒸发稀酸冷却烟气净化技术，提高了循环酸浓度，减少了废酸排放量，降低了新水消耗。本技术适用于所有的铜冶炼烟气的湿式净化。

### 2) 低位高效二氧化硫干燥和三氧化硫吸收技术

因水蒸汽对生产工艺有危害，因此  $\text{SO}_2$  进转化工序前必须进行干燥，浓硫酸具有强烈的吸水性能常用作干燥气体的吸收剂；98.3%浓硫酸吸收  $\text{SO}_3$  吸收快、吸收率高、酸雾少，因此被作为  $\text{SO}_3$  的吸收剂。

硫酸尾气从吸收塔（或最终吸收塔）排出，尾气  $\text{SO}_2$  浓度低于  $400\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，硫酸雾浓度低于  $40\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

低位高效干吸工艺相对于传统工艺干燥塔和吸收塔操作气速高、填料高度低、喷淋密度大，减小了设备直径及高度，节省了设备投资。干燥塔、吸收塔、泵槽均低位配置，有利于降低泵的能耗。干燥塔采用丝网除沫器、吸收塔采用纤维除雾器，降低了尾气中的酸雾含量。

该技术适用所有烟气干燥和  $\text{SO}_3$  的吸收。

### 3) 湿法净化制酸技术

烟气经过湿式净化后，不经干燥直接进行催化氧化， $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_3$ ，进而水合生成硫酸（气态），然后在特制的冷凝器中被冷凝生成液态浓硫酸，作为商品级工业硫酸出售或自用。

采用湿法硫酸技术处理  $\text{SO}_2$  烟气，与传统的 FGD 工艺相比，没有任何副产

品和废物排出，硫资源利用率接近 100%。

该技术适合处理  $\text{SO}_2$  浓度为 1.75%~3.5% 的烟气，如  $\text{SO}_2$  浓度低于 1.75%，需要消耗额外的能量，满足系统热平衡要求，经济性较差。

#### 4) 单接触制酸技术

单接触是指  $\text{SO}_2$  烟气只经一次转化和一次吸收。单接触工艺转化率相对较低，不能达到尾气排放限值，需另外配置 FGD 装置。单接触工艺由转化器和外置换热器组成。通常采用四段转化、设置 4 台换热器完成烟气的换热。

采用单接触+尾气脱硫技术，冶炼烟气中的  $\text{SO}_2$  大部分以硫酸的形式回收，少量再通过 FGD 以其它化工产品回收， $\text{SO}_2$  转化率不低于 99.5%。

该技术适用于  $\text{SO}_2$  浓度在 3.5%~6% 之间的烟气制取硫酸。

#### 5) 双接触技术

双接触技术是指  $\text{SO}_2$  烟气先进行一次转化，转化生成的  $\text{SO}_3$  在吸收塔（中间吸收塔）被吸收生成硫酸，吸收后烟气中仍然含有未转化的  $\text{SO}_2$ ，返回转化器进行二次转化，二次转化后的  $\text{SO}_3$  在吸收塔（最终吸收塔）被吸收生成硫酸。一般采用四段转化，根据具体烟气条件可选择五段转化。

采用双接触工艺，烟气中的  $\text{SO}_2$  以硫酸的形式回收， $\text{SO}_2$  转化率不低于 99.6%。

该技术适用于  $\text{SO}_2$  浓度在 6%~14% 之间的烟气制取硫酸。

#### 6) 预转化技术

预转化技术是指烟气在未进入正常转化之前，先经过一次转化（段数不定），把烟气中的  $\text{SO}_2$  浓度降低到主转化器、触媒能够接受的范围内，同时在预转化生成的  $\text{SO}_3$  进入主转化器后，起到抑制一层转化率的作用，避免因温度过高损坏触媒和设备。

采用预转化技术，提高了转化率，降低了尾气污染物排放浓度及排放量。该技术适用于  $\text{SO}_2$  浓度高于 14% 的烟气制取硫酸。

#### 7) $\text{SO}_3$ 再循环技术

本技术是将反应后的含  $\text{SO}_3$  烟气部分循环到一层入口，抑制一层  $\text{SO}_2$  的氧化反应，从而控制触媒层温度在允许范围内。

采用  $\text{SO}_3$  再循环技术，转化率超过 99.9%，进一步降低了尾气污染物排放

浓度和排放量。

该技术适用于  $\text{SO}_2$  浓度高于 14% 的烟气制取硫酸。

#### 8) 废酸浓缩回收技术

对废硫酸进行加热，使其蒸发浓缩，生产浓硫酸，进入成品硫酸系统。

可采用硫酸装置自身产生的余热生产蒸汽作为一次热源。蒸发浓缩工艺较传统的石灰石-石膏法处理废硫酸，减少了大量低质量石膏的产生，避免了二次污染，回收了有用资源。

该技术适用于任何烟气制酸。

### (3) 烟气脱硫

#### 1) 氨法脱硫技术

氨法脱硫技术主要利用(废)氨水、氨液作为吸收剂吸收去除烟气中的  $\text{SO}_2$ 。氨法工艺过程包括  $\text{SO}_2$  吸收、中间产品处理和产物处置。根据过程和脱硫渣不同，氨法可分为氨-酸法及氨-亚硫酸铵法等。

氨法脱硫需要消耗脱硫剂和电能，氨-亚硫酸铵法需要有一定的蒸汽消耗，吸收 1 吨  $\text{SO}_2$  需要消耗约 0.5 吨液氨。采用该方法应有可靠的氨源，电力消耗主要为烟气增压风机和吸收剂循环泵。

氨法脱硫效率可达 95% 以上，当烟气  $\text{SO}_2$  含硫量在  $3000\text{mg}/\text{m}^3$  以下时， $\text{SO}_2$  排放浓度可控制在  $150\text{mg}/\text{m}^3$  以下。氨法脱硫存在氨逃逸问题，同时有含氯离子酸性废水排放，造成二次污染。

氨法脱硫可将烟气中的  $\text{SO}_2$  作为资源回收利用，适用于液氨供应充足，且脱硫渣有一定需求的冶炼企业。氨法脱硫工艺简单，占地小，在脱除  $\text{SO}_2$  同时具有部分脱硝功能。

#### 2) 石灰/石灰石（电石渣）-石膏法脱硫技术

石灰/石灰石（电石渣）-石膏法脱硫技术是用石灰或石灰石母液吸收烟气中的  $\text{SO}_2$ ，反应生成硫酸钙，净化后烟气可达标排放。脱硫系统主要包括吸收剂制备系统、烟气吸收及氧化系统、石膏脱水及贮存系统。脱硫吸收塔多采用空塔形式，吸收液与烟气接触过程中，烟气中  $\text{SO}_2$  与浆液中的碳酸钙进行化学反应被脱除，最终产物为石膏。

石灰/石灰石（电石渣）-石膏法需要消耗石灰石、电能和水。石灰/石灰石-



石膏法脱硫效率可达 95%以上,当烟气  $\text{SO}_2$  含硫量在  $3000\text{mg}/\text{Nm}^3$  以下时,  $\text{SO}_2$  排放浓度可控制在  $150\text{mg}/\text{Nm}^3$  以下。脱硫系统含氯离子酸性废水连续排放,产生脱硫石膏脱硫渣,还产生粉尘污染,风机、泵等噪声污染。同时每脱除 1 摩尔  $\text{SO}_2$  要有等摩尔的  $\text{CO}_2$  增量排放。

石灰/石灰石(电石渣)-石膏法脱硫技术适应性较强,在满足铜冶炼企业  $\text{SO}_2$  治理的同时,还可以部分去除烟气中的  $\text{SO}_3$ 、重金属离子、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 等。石灰/石灰石(电石渣)-石膏法脱硫装置占地面积相对较大、吸收剂运输量较大、运输成本较高、脱硫渣脱硫石膏处置困难,不适合脱硫剂资源短缺、场地有限的冶炼企业。

### 3) 钠碱法脱硫技术

钠碱法脱硫技术采用碳酸钠或氢氧化钠作为吸收剂,吸收烟气中  $\text{SO}_2$ ,得到  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  作为产品出售。钠碱法的工艺过程可分为吸收、中和、浓缩结晶和干燥包装四步。

钠碱法需要消耗碳酸钠或氢氧化钠、电能和水,主要污染物为废水。

钠碱法脱硫流程简洁,占地面积小,脱硫效率高,吸收剂消耗量少,脱硫渣有一定的回收价值,运行成本较高。适用于氢氧化钠或碳酸钠来源较充足的地区。

### 4) 有机溶液循环吸收脱硫

有机溶液循环吸收脱硫技术采用的吸收剂是以离子液体或有机胺类为主,添加少量活化剂、抗氧化剂和缓蚀剂组成的水溶液;该吸收剂对  $\text{SO}_2$  气体具有良好的吸收和解吸能力,在低温下吸收  $\text{SO}_2$ ,高温下将吸收剂中  $\text{SO}_2$  再生出来,从而达到脱除和回收烟气中  $\text{SO}_2$  的目的。工艺过程包括  $\text{SO}_2$  的吸收、解析、冷凝、气液分离等过程,得到纯度为 99%以上的  $\text{SO}_2$  气体送制酸工艺。

溶液循环吸收法需要消耗有机吸收剂、低压蒸汽、除盐水和电能。有机溶剂年消耗量约占系统溶剂总量的 5%~10%,溶液再生低压蒸汽压力为  $0.4\text{MPa}$ ~ $0.6\text{MPa}$ 。除盐水主要用于吸收剂的配制、系统补水和净化系统的再生。溶液循环吸收法脱硫效率可达 99%,在烟气收尘降温单元有含氯离子及重金属离子酸性废水排放。

适用于厂内低压蒸汽易得,烟气  $\text{SO}_2$  浓度较高、波动较大,脱硫渣二氧化

硫可回收利用的冶炼企业。该技术不需要运输大量的吸收剂，流程简洁，自动化程度高，副产高浓度二氧化硫。但该技术一次性投资大，再生蒸汽能耗较高，同时存在较严重的设备腐蚀问题，运行维护成本高。

#### 5) 活性焦吸附法脱硫技术

活性焦吸附污染物时有两种作用机理，一种为物理吸附，一种为化学吸附。活性焦脱硫系统由烟气系统、吸附系统、解析系统、活性焦储存及输送系统、硫回收系统等组成。活性焦吸附  $\text{SO}_2$  后，在其表面形成硫酸存在于活性焦的微孔中，降低其吸附能力，可采用洗涤法和加热法再生。再生回收的高浓度  $\text{SO}_2$  混合气体送入硫回收系统作为生产浓硫酸的原料。

需要消耗活性焦、电能和（或）蒸汽。脱硫效率可达 85%，同时具有脱尘、脱硝、除汞等重金属的功能，无二次污染排放。

适用于厂内蒸汽供应充足，场地宽裕，脱硫渣二氧化硫可回收利用的冶炼企业。工艺流程简单，活性焦廉价易得，再生过程中副反应少。吸附容量有限，需要在低风速（ $0.3\text{m/s}\sim 1.2\text{m/s}$ ）下运行，因而吸附体积较大。化学再生和物理循环过程中活性焦会气化变脆、破碎及磨损而粉化，并因微孔堵塞丧失活性。

#### 6) 脱硫新技术

##### ① 等离子体烟气脱硫脱硝技术

采用烟气中高压脉冲电晕放电产生的高能活性离子，将烟气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  氧化为高价的硫氧化物和氮氧化物，最终与水蒸汽和注入反应器的氨反应生成硫酸铵和硝酸铵。等离子体烟气脱硫脱硝的特点是工程投资及运行费用低，能同时脱硫脱硝，产物可以作为肥料，无二次污染。

##### ② 生物脱硫技术

生物脱硫可将烟气中的二氧化硫以具有经济价值的单质硫的形式分离回收。生物脱硫的运行成本比传统脱硫方式运行费用低 30% 以上。

#### (4) 其它废气治理技术

##### 1) 填料吸收塔废气吸收技术

该技术主要用于制酸净化，利用酸液的溶解特性，使含酸气体充分与水接触，溶于水中，得以净化。

能耗主要为风机及循环泵动力消耗。进塔酸雾浓度低于  $600\text{mg/m}^3$  时，净化

效率可达 90%~95%。

技术成熟实用，设备构造简单，运行管理方便。适用于硫酸雾、盐酸雾以及其他水溶性气体的吸收处理。吸收液有水和碱液两种，视被吸收有害物质的成分确定。采用空塔喷淋时可作为废气处理的预处理。

## 2) 动力波湍冲废气吸收技术

该技术主要用于制酸净化，利用吸收液与废气相互碰撞、扩散，在固定区域内形成一段稳定的湍冲区，气液之间达到充分的传质、传热，酸性废气与碱性吸收液在湍冲区进行中和反应，达到处理酸性废气的目的。吸收液流入塔底，气体则经除雾器去除水雾、液滴分离器去除水滴后，排至室外大气。

能耗主要为风机及循环泵动力消耗。净化效率可达 99%。

吸收塔采用空塔设计，无填料区，避免填料层易老化、堵塞的缺点，减少维护费用。排气量可在 50%~100%间变化，而不降低吸收效率。洗涤循环液浓度可比传统流程的循环液浓度高，而不影响动力波湍冲洗涤塔的正常运行。外型尺寸小、占地少，制作安装简单。适用于氯气、氮氧化物等废气的吸收处理。

## 5.2.1 烟气收尘治理

### 1) 原料仓及配料系统废气收尘

铜精矿仓中给料、输送、混料等均产生粉尘，在各产尘点设置集气装置，选用袋式收尘装置处理该废气，收尘效率可达 99%以上。在物料破碎、筛分、皮带转运的物料跌落点，可采用无动力、微动力收尘技术。

### 2) 铜冶炼废气收尘

铜冶炼废气收尘一般采用冷却烟道、旋风收尘、袋式收尘、电收尘组合工艺。各产污节点收尘工艺组合见表 5-1。

表 5-1 铜冶炼烟气收尘工艺组合及主要技术指标

烟气来源	建议处理工艺	系统总收尘效率 (%)	系统总漏风率 (%)	收尘器操作温度 (°C)
铜精矿干燥窑烟气	干燥窑→袋式收尘器→风机	≥99.0	≤10	80~200
	干燥窑→电收尘器→风机	≥99.0	≤10	80~200
铜精矿载流干燥烟	载流管→沉尘室→一级旋风收尘器→二级旋风	≥99.0	≤20	80~200

气	收尘器→风机→电收尘器			
配料废气	配料工序→袋式收尘器→风机	≥99.0	≤10	/
顶（底）吹熔炼炉熔炼烟气	余热锅炉→电收尘器→风机→制酸	≥98.0	≤15 不含锅炉	≤400 并高于烟气露点温度 30℃ 以上
闪速炉熔炼烟气	余热锅炉→电收尘器→风机→制酸	≥98.0	≤15 不含锅炉	≤400 并高于烟气露点温度 30℃ 以上
吹炼烟气	转炉→余热锅炉→电收尘器→风机→制酸	≥98.0	≤15 不含锅炉	≤400 并高于烟气露点温度 30℃ 以上
含砷熔炼烟气	余热锅炉→电收尘器→骤冷塔→袋式收尘器→制酸	≥99.5 ≥92.0 (收砷效率)	≤15	≥350 电收尘 ≤120 袋式收尘
电炉贫化烟气	电炉→水套烟道→电收尘器→风机→制酸	≥99.0	≤10	≥300
精炼烟气	阳极炉→余热锅炉→烟气换热器→冷却烟道→袋式收尘器（或电收尘器）→风机→制酸（或脱硫处理）	≥99.0	≤10	≤150（袋式收尘器）并高于烟气露点温度 30℃ 以上
杂铜阳极炉烟气、熔炼及吹炼炉烟气	余热锅炉→烟气冷却器→袋式收尘器→风机→放空	≥99.5	≤15	低于滤料允许操作温度并高于烟气露点温度 30℃ 以上
杂铜阳极炉烟气、熔炼及吹炼炉烟气	余热锅炉→骤冷器→袋式收尘器→风机→放空	≥99.5, 二恶英净化效率≥95	≤15	低于滤料允许操作温度并高于烟气露点温度 30℃ 以上
渣选矿工序	袋式收尘器→风机	≥99.0	≤10	/

熔炼、吹炼、贫化工序环境集烟烟气	各排风点→袋式收尘器→风机→放空（或脱硫处理）	≥99.5	≤10	≤120 袋式收尘
------------------	-------------------------	-------	-----	-----------

### 3) 烟气中重金属污染物治理

为防范环境风险，确保废气中重金属污染物达标排放，铜冶炼企业对每一批矿物原料均应进行全成份分析，严格控制原料中铅、汞、砷等有害元素含量。通常情况下，铜冶炼企业基于投资和成本控制的原因，采用配料控制的方式保证每批次原、辅料入炉的各种有害元素含量不超标，以保证冶炼过程中不会对环境产生危害，并达到经济合理。

经除尘后的铜冶炼烟气中仍含有一定量的重金属污染物，主要是铅冷凝形成的超细颗粒、汞蒸气、气态或微粒形态的砷及其化合物等重金属微粒、其他微小颗粒和盐类。由于颗粒细小，或在一定温度下以气态存在，这部分污染物不能在收尘系统中除去，从而进入下一工序。

进入制酸系统的烟气一般要先经过洗涤，在洗涤过程中绝大部分细小颗粒物和气态金属被洗涤下来，经沉淀后形成酸泥和污水两部分。酸泥成份随冶炼物料变化和炉况而不尽相同，因此需要按批次对酸泥成份进行分析，铅、汞、砷等有害物质超标的酸泥严禁返回系统配料使用，必须封存并交有危废处理资质的专业企业进行处理。洗涤污水由于溶解了毒害物质，不允许直接排放，必须处理后达标方能排放。

进入脱硫系统的烟气处理情况依各工艺不同而不一致。湿法脱硫可以有效将除尘器未能除去的重金属污染物捕集下来，许多湿法工艺过程除去的重金属微粒或离子进入脱硫渣中，可溶性重金属盐类进入污水中，因此需要严格控制铜精矿的汞、砷、铅等毒害物质含量；另外对脱硫渣要进行严格的分析，经过毒性浸出鉴别实验为脱硫渣进行定性并按相关规定安全处置；污水需要经处理后排放。

## 5.2.2 烟气脱硫治理

国内铜冶炼企业采用的主要脱硫工艺有石灰石/石灰（电石渣）—石膏法、氨法、钠碱法、双碱法、有机溶液循环吸收脱硫法（离子液法、有机胺法）、活性焦吸附法等。铜冶炼烟气脱硫工艺选择见表 5-2。

表 5-2 铜冶炼烟气脱硫工艺流程及主要技术指标

建议处理工艺	脱硫剂	原料消耗比(t/tSO <sub>2</sub> )	副产物	脱硫效率	适用说明
活性焦吸附法	活性焦	1.3-1.4	高浓度 SO <sub>2</sub>	>95%	脱硫效率高，不产生二次污染，节水，对生产系统影响小，可以冷热状态下启动，可回收 SO <sub>2</sub> 用于制酸。适用于烟气二氧化硫浓度较低、波动较大的铜冶炼烟气制酸，但一次性投资高、蒸汽消耗量大。
钠碱法	氢氧化钠、碳酸钠	1.25-1.66	硫酸钠、亚硫酸钠	>95%	适用范围广，碱的来源限制小，便于输送、储存，损耗低，投资省，但运营成本较高，产品销售面较窄，另外由于其吸收效果好，杂质易影响副产品品质。适用于氢氧化钠来源较充足的铜冶炼烟气制酸。
双碱法	氢氧化钠、石灰或电石渣	0.16/0.88	脱硫石膏、亚硫酸钙	>90%	相比钙法不易在塔体形成结垢，吸收率高、缺点是：Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 氧化副反应产物 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 较难再生，需不断补充 NaOH 或 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 而增加碱的消耗量。另外，Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 的存在降低石膏的质量。
石灰/石灰石(电石渣)-石膏法	石灰、电石渣等	1.8-1.9	脱硫石膏、亚硫酸钙	>90%	适用范围广，原料易得。但副产品含杂质较多，销售难度大，多堆存处理。装置易结垢堵塞。不适用于脱硫剂资源短缺、场地有限的冶炼企业。
有机溶液循环吸收脱硫法(有机胺法)	有机胺	0.9x10 <sup>-3</sup> —3.0x10 <sup>-3</sup>	高浓度 SO <sub>2</sub>	>96%	脱硫效率高，工艺简单，副产品处理容易，自动化程度高。适用于低压蒸汽供应充足、烟气 SO <sub>2</sub> 浓度较高、波动较大的铜冶炼烟气制酸，但一次性投资高、蒸汽消耗量大。

有机溶液循环吸收脱硫法(离子液法)	离子液	0.7-0.8	高浓度 SO <sub>2</sub>	>85%	脱硫效率高，不产生二次污染，副产品属基本化工原料，对生产系统影响小，可以冷热状态下启动。适用于低压蒸汽供应充足、烟气二氧化硫浓度较高、波动较大的铜冶炼烟气制酸，但一次性投资高、蒸汽消耗量大。
氨法	液氨、氨水、尿素等氨源	0.5（折液氨）	硫酸铵、高浓度 SO <sub>2</sub>	>95%	适用范围广、脱硫效率高，投资和运营成本低，氨酸法可生产高浓度 SO <sub>2</sub> ；氨肥法可副产硫酸铵，副产品易销售。可在脱硫过程中除去重金属等污染物，但氨源的运输、存放和使用要求较高。

(1) 石灰/石灰石（电石渣）-石膏法石灰石/石膏法又称为钙法脱硫，原理为采用石灰、石灰石、电石渣等钙类原料制成，浆料与烟气中的 SO<sub>2</sub> 等酸性气体和其它杂质反应，从而达到净化烟气的目的。该法是目前国内 SO<sub>2</sub> 烟气净化应用最广泛的方法，特别是老的铜冶炼企业大部分建有钙法脱硫系统。

主要特点是：脱硫效率高达 95%以上，有利于地区和企业实行总量控制；技术成熟，设备运行可靠性高（系统可利用率达 98%以上）；单塔处理烟气量大，SO<sub>2</sub> 脱除量大；适用于任何含硫量的烟气脱硫；对负荷变化的适应性强；设备布置紧凑减少了场地需求；处理效果好，处理后的烟气含尘量大大减少；吸收剂(石灰石)资源丰富，价廉易得；脱硫渣（石膏）可实现综合利用。该法的主要缺陷是产生了大量石膏，这种脱硫石膏产品中可能含有铅、砷等大量有害元素，综合利用困难，堆存处理时占用了大量土地并成为了新的污染源；另外设备、管道运行时极易堵塞也是工艺本身的缺陷。

## (2) 氨法

氨法工艺过程一般分成三大步骤：脱硫吸收、中间产品处理、副产品制造。根据过程和脱硫渣的不同，湿式氨法又可分为氨-硫铵肥法、氨-磷铵肥法、氨-酸法、氨-亚硫酸铵法等。氨法直接采用液态氨水或尿素等含氨物料溶液作为吸收剂，吸收烟气中的 SO<sub>2</sub>。中间产品的处理主要分为两大类：直接氧化和酸解。

直接氧化是在多功能脱硫塔中,鼓入空气将亚硫酸铵氧化成硫酸铵;酸解又称氨酸法,用硫酸、磷酸、硝酸等酸将脱硫产物亚硫酸铵酸解,生成相应的铵盐和气体二氧化硫。

主要特点:脱硫塔不易结垢;对烟气硫含量和波动适应性广;系统简单、设备体积小、能耗低;无二次污染,且得到的副产品可直接作为硫酸铵化肥,也可在过程中通过酸解析得到  $\text{SO}_2$ ,大大降低了运营费用,氨酸法脱硫的副产品有着良好的销售前景,通常情况下可以抵消氨酸的价格,甚至可以部分或全部抵消整个装置的运行成本。这是其他脱硫方法难以做到的。该法的缺点是:脱硫过程需要氨酸,对附近有生产或副产氨酸企业的铜冶炼厂最为实用,其它地区则需要增加运输费用;另外由于氨酸的易挥发特性,因此对工艺技术提供商要求比较高。

### (3) 钠碱法

钠碱法脱硫是为了克服石灰石/石灰法容易结垢的缺点而发展起来的。它先用碱金属盐类如  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  等的水溶液吸收  $\text{SO}_2$ ,吸收后的产物可以以各种方式回收或者再生循环利用。

该法具有如下优点:与氨酸法比,它使用固体吸收剂,碱的来源限制小,便于输送、储存。而且由于阳离子为非挥发性的,不存在吸收剂在吸收过程中的挥发问题,因而耗碱少;与钙法比,钠碱的溶解度更高,因而吸收系统不存在结垢、堵塞等问题;钠碱吸收剂吸收能力大,吸收剂用量小,可获得较好的处理效果。钠碱法的主要缺点是与氨酸法及钙碱法相比,处理成本相对较高;副产品为  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  或  $\text{NaSO}_4$  时,产品品级略低,销售存在一定难度。

### (4) 双碱法

双碱法烟气脱硫技术是为了克服石灰石—石灰法容易结垢的缺点而发展起来的。双碱法是采用钠基脱硫剂进行塔内脱硫,由于钠基脱硫剂碱性强,吸收二氧化硫后反应产物溶解度大,不会造成过饱和结晶,造成结垢堵塞问题。另一方面脱硫产物被排入再生池内用氢氧化钙进行还原再生,再生出的钠基脱硫剂再被打回脱硫塔循环使用。

双碱法脱硫工艺降低了投资及运行费用,与石灰石或石灰湿法脱硫工艺相比,双碱法原则上有以下优点:用  $\text{NaOH}$  脱硫,循环水基本上是  $\text{NaOH}$  的水溶液,在循环过程中对水泵、管道、设备均无腐蚀与堵塞现象,便于设备运行与保



养；吸收剂的再生和脱硫渣的沉淀发生在塔外，这样避免了塔内堵塞和磨损，提高了运行的可靠性，降低了操作费用；同时可以用高效的板式塔或填料塔代替空塔，使系统更紧凑，且可提高脱硫效率；钠基吸收液吸收  $\text{SO}_2$  速度快，故可用较小的液气比，达到较高的脱硫效率，一般在 90% 以上；对脱硫除尘一体化技术而言，可提高石灰的利用率。缺点是： $\text{NaSO}_3$  氧化副反应产物  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  较难再生，需不断的补充  $\text{NaOH}$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  而增加碱的消耗量； $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的存在也将降低石膏的质量；另外同钙法一样，也存在钙还原再生部分设备、管道易结垢和副产石膏销售处理困满的问题。

#### (5) 有机溶液循环吸收脱硫法

有机溶液循环吸收脱硫法包括有机胺法及离子液法，其中有机胺法最具代表的工艺是 Cansolv 工艺，1988 年，加拿大联合碳化物公司首次进行 Cansolv 系统脱除二氧化硫的技术开发，二氧化硫的处理量最低浓度能达到 15ppmv。其脱硫工艺由预分离器、吸收装置、解吸装置、胺净化装置组成。大致流程为：烟道气体在水喷淋预洗涤器中急冷和饱和，同时去除小颗粒灰尘及大部分强酸，预洗涤器中洗涤液 pH 值低的酸性环境，防止  $\text{SO}_2$  的水解并使其以气相形式进入吸收塔。贫胺与  $\text{SO}_2$  逆流接触反应，其中烟气中强酸与吸收剂反应。净化后的烟道气符合环保标准并送回烟道放空。吸收  $\text{SO}_2$  后的富液经富液泵加压后进溶液换热器，与热贫液换热后进入再生塔上部，在再生塔内被蒸汽汽提，并经再沸器加热再生为热贫液。热贫液经换热后进贫液泵加压，再生出来的贫胺液返回吸收塔循环利用，其中一部分进入胺净化装置去除“热稳定性盐”，保证贫胺液浓度。从再生塔解析出来的  $\text{SO}_2$  经冷却、分离后纯度达到 99% 以上（干基），可作为硫酸或硫磺生产中所需原料。阳谷祥光及铜陵有色即采用此种工艺，从有机胺中解析的  $\text{SO}_2$  送往制酸系统，取得了很好的效果。

有机胺法烟气脱硫的优点：脱硫效率大于 99%，工艺流程简单，需吸收液制备系统，系统操作、维护简单可靠；系统腐蚀小，系统在弱酸性气液相环境中运行，基本无腐蚀；二次污染，副产品硫酸或硫磺的商业价值高，市场需求大；吸收液具有高的热稳定性和化学稳定性。缺点：一次投资较大；再生蒸汽消耗量较大，能耗成本较高；有机胺的抗氧化性、过程中生成的热稳定盐需要脱除。有机胺损耗价值较高，造成运营成本较高。

### (6) 活性焦吸附法

活性焦吸附法以活性焦作吸附剂，在催化剂的作用下，SO<sub>2</sub>在活性焦表面同氧、水蒸气反应，生成硫酸而被吸附，淋洗而得浓度为10~20%的稀酸。也可将吸附SO<sub>2</sub>后的活性焦在加热的情况下，释放出浓度大于20%的SO<sub>2</sub>的混合气体，吸附层可用固定床或移动床，活性炭再生后回复吸附性能，重新投入脱硫塔循环使用。活性炭再生过程中产生的高浓度SO<sub>2</sub>混合气体进入脱硫渣利用系统进行资源化回收。此法一般多用来处理含SO<sub>2</sub>在0.5%以下的烟气。

优点是：干法脱硫，节约水资源；脱硫过程温度高，脱硫后烟气无需升温；脱硫效率高，能适应各种烟气流规模和各种浓度的烟气；工况适应性强，能适应烟气流和SO<sub>2</sub>浓度的频繁波动，对主生产系统影响小，自动化程度高；无二次污染，没有废水废渣，符合环保发展方向；可回收硫资源，同时可回收有价金属，实现清洁生产和循环经济需要；在脱硫的同时还能实现除尘，脱销、脱重金属、脱除二恶英等多种污染物。缺点：活性炭价格目前相对较高；强度低，在吸附、再生、往返使用中损耗大；吸附法脱硫存在脱硫容量低、脱硫速率慢、再生频繁等缺点；水洗再生耗水量大、易造成二次污染；吸附剂吸附容量有限，常须在低气流速(0.13~1.12m/s)下运行，因而吸附器体积较大；活性炭易被烟气中的O<sub>2</sub>氧化导致损耗；长期使用后，活性炭会产生磨损，并会因微孔堵塞而丧失活性；从而需要再生处理；过程为间歇操作，投资费用高，能耗大。

### 5.2.3 烟气酸雾净化

#### 1) 电解净液硫酸雾净化

铜冶炼企业中排入空气中的硫酸雾基本上是来自电解净液工序。企业一般采用酸雾净化塔去除酸雾，通过酸雾净化塔内的碱液循环洗涤，可有效降低硫酸雾，确保尾气中硫酸雾达标排放。

#### 2) 电解槽无组织排放酸雾处理

电解车间产生的酸雾通过在电解槽阳极区覆盖高压聚乙烯粒料或采用槽面覆盖的方式，可以减少酸雾的溢出，同时通过设置轴流风机强制车间通风，可保证电解车间酸雾达到《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ1-2007)中容许浓度限值要求。但是，电解槽中覆盖塑料小球或槽面覆盖会导致生产操作不便，生

产厂家采用较少；强制通风需要对外排风进行处理，减少厂界环境污染。

### 5.3 国外铜冶炼治理情况

与目前我国铜冶炼行业发展趋势相同，欧盟国家早在上世纪就已开始了对铜冶炼工艺的改造，获得了显著的环境效益，体现出了工艺改造对于污染控制的重大意义。由于各种工艺所能达到的产能规模各不相同，所选择的不同工艺也伴随不同的处理装置。在上个世纪末，欧盟国家数家铜冶炼厂的排放水平已经可以达到严格的排放标准。几十年来，欧盟铜冶炼工业不断地发展工艺，以最大限度地利用冶炼过程产生的废物或产生出的废物能够用于其它有色金属冶炼工艺。

当前在欧盟铜冶炼行业中，采用新型现代滤料的布袋除尘器被认为是冶炼烟气除尘最有效和可行的处理技术。对于  $\text{SO}_2$  含量在 1~4% 的烟气，附加干式或半干式洗刷器的一转一吸或 WSA 制酸装置被认为是最有效和可行的处理技术；对于  $\text{SO}_2$  含量在 5% 以上的烟气，二转二吸制酸装置以及末端安装除雾器的处理方式被认为是最有效可行的技术。

#### (1) 除尘

根据欧盟有色金属工业最佳可得技术参考文件，使用织物过滤器、热静电除尘器 (EP) 和旋风除尘器等减量技术，废气中粉尘现有排放范围最大值为  $100 \text{ mg/Nm}^3$ ，最小值  $< 1 \text{ mg/Nm}^3$ 。织物过滤器被认为是有色金属废气中粉尘与金属削减的最佳可得技术 (BAT)，使用织物过滤器可将废气中的粉尘降至  $1 \sim 5 \text{ mg/Nm}^3$ ，使用 BAT 技术的铜生产新厂可以达到的排放标准为  $10 \text{ mg/Nm}^3$ 。

据欧盟有色金属工业最佳可得技术参考文件 (BREF 文件)，新型覆膜布袋将极度光滑精细的聚四氟乙烯制膜覆盖在衬底材料之上，可提高布袋寿命，降低对烟气温度的要求，并相应地降低了运行费用。这些新型材料的使用大大扩张了布袋除尘器的应用范围，可应用于所有新建或现有的装置，并可用于现有布袋的修复。根据文件中提供的报告，这类新型布袋如果配以正确的设计和管理，并用以处理合适的粉尘，将可获得极低的排放浓度 ( $< 1 \text{ mg/m}^3$ )，而且更长的寿命和更大的可靠性足以弥补改良布袋除尘器所花费的投资。

在欧盟的冶炼厂中有数个比较成功的陶瓷除尘器应用实例，使用这类除尘器可以达到极高的除尘效率，很细微的颗粒包括  $\text{PM}^{10}$  都可以被收集。陶瓷除

尘器一般为明矾、硅酸盐等所制，外面涂一层材料以提高抗酸性或抗腐蚀性，其除尘原理和布袋除尘器相近。陶瓷除尘器具有高的耐热性，在正确的设计和合适的粉尘前提下，粉尘排放浓度可以达到  $0.1\text{mg}/\text{m}^3$  以下，但粘性大的颗粒难以清理依然是陶瓷除尘器存在的一个潜在的问题。

## (2) $\text{SO}_2$ 治理

欧盟有色金属工业最佳可得技术参考文件中介绍了西方铜冶炼厂对烟气中的  $\text{SO}_2$  所采取的主要的治理对策，具体如下。

1) 烟气  $\text{SO}_2$  含量  $<1\%$ ，可采用威尔曼再生法，利用亚硫酸钠溶液吸收  $\text{SO}_2$  生成亚硫酸氢钠，再从溶液中释放出高浓度的  $\text{SO}_2$ ，用以生产液态  $\text{SO}_2$  或硫等其它产品。美国熔炼公司 (ASARCO) 则采用 2,3-二甲基苯胺洗涤器吸收气体中的  $\text{SO}_2$ ，然后用水解吸后生产硫酸。另外，也可采用干式或半干式石灰吸收、氧化铝吸收、镁盐吸收等方法。

2) 烟气  $\text{SO}_2$  含量  $>1\%$ ，一种方案是用冷水，比如冷海水吸收烟气中的  $\text{SO}_2$  后再真空解吸再生为液态  $\text{SO}_2$ ，这种方法需要与一套制酸装置相联接，以回收未被吸收完全的  $\text{SO}_2$ 。另一种方案是直接制酸，单接触法采用铯氧化物作催化剂时， $\text{SO}_2$  的转化率可得到显著的提高。

欧盟有色金属工业最佳可得技术参考文件中给出了烟气中  $\text{SO}_2$  治理的最佳可得技术 (BAT)，主要如下：

①对于浓度很低的  $\text{SO}_2$  烟气，采用湿式或半干的洗涤器，如果生产石膏外卖可行的话，被认为是最佳可得技术；

②对于浓度高一点的烟气，采用后连硫酸装置的冷水吸收烟气中  $\text{SO}_2$ ，并从溶液中再生生产液态  $\text{SO}_2$ ，被认为是最佳可得技术；

③最小四段的双接触法的采用被认为是最佳可得技术，进口烟气浓度的最大化也被认为是最佳可得技术；

④对于一套制酸装置，下列措施被认为是最佳可得技术：

a. 当烟气  $\text{SO}_2$  含量在  $14\%$  甚至以上时，铯催化剂的使用是必要的；

b. 对于  $\text{SO}_2$  含量低且变动 ( $1.5\sim4\%$ ) 的烟气，单接触法比如 WSA 法可以被采用，铯催化剂在最后一段的采用可以达到最佳的效果。双接触法工艺复杂且昂贵，可以采用单接触法，必要时利用石灰吸收生产石膏。

### (3) 过程控制

发达国家铜冶炼工业非常重视冶炼过程控制技术，通过过程控制来达到有效阻止或最小化污染物的排放、提高进程效率和节能降耗的目的。目前已被应用于工业生产的技术主要有：

1) 原料的采样分析和优化配料；

2) 喂料计量和转运系统；

3) 计算机应用控制进料率、关键过程、燃烧条件和气体状态等，主要通过一些参数的检测来加以控制，关键的参数设置警报。主要参数如下：

a. 温度、炉压（或负压）、废气流量或速度的在线检测，检测并控制熔炼炉的温度，以避免因过热而产生大量金属和金属氧化物的烟气；

b. 废气成份的检测（O<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、CO）；

c. 振动的在线检测以探查是否有堵塞或可能的设备故障；

d. 外排污染物的在线检测。

## 6 主要技术内容及说明

### 6.1 适用范围

(1) 本标准适用于矿产铜冶炼，不适用于再生铜冶炼产生的废气治理

我国的铜冶炼包括矿产铜冶炼和再生铜冶炼。我国已经出台了相关冶炼工艺规范和排放标准以及相关的法规，包括《废铜再生利用行业准入条件》（征求意见稿）（工业和信息化部）、《再生有色金属工业污染物排放标准—铜》（征求意见稿）（环境保护部）等。

由于国家对再生铜冶炼行业即将出台较为完善的法律、法规和污染物排放标准。因此，本标准未将再生铜冶炼废气治理纳入规范范畴，仅考虑矿产铜冶炼过程废气的治理。

此外，针对一些铜冶炼企业同时对铜精矿与再生铜原料进行冶炼，因产生的废气性质类似于矿产铜精矿冶炼烟气，故也适用于本标准。

(2) 本标准暂不涉及铜冶炼过程中所产生氮氧化物的治理

目前国家对铜冶炼厂的废气治理仍主要是针对颗粒物（含重金属）和 SO<sub>2</sub> 的

去除，对于国外冶炼厂环保要求的氮氧化物限值，目前我国暂未列入冶炼行业控制指标，尚未出台国家控制标准，国内铜冶炼厂也未见相关治理工程，因此本标准暂不涉及铜冶炼所产生的氮氧化物治理问题。

(3) 国家发改委 2006 年发布的《铜冶炼行业准入条件》规定：“2006 年底淘汰反射炉、电炉和 1.5-10 平方米（不含 10 平方米）熔炼用密闭鼓风炉，2007 年底前淘汰所有鼓风炉”。近年来，在国家强有力的监管和调控政策下，许多采用传统炼铜工艺的、污染严重的铜冶炼企业纷纷关闭或进行技术改造。因此本标准对工艺落后的反射炉及鼓风炉炼铜不予考虑。

(4) 火法铜冶炼除熔炼、吹炼、贫化烟气直接制酸外，可将较高浓度的铜冶炼烟气如精炼、环境集烟烟气通过和熔炼、吹炼烟气进行配气后制酸，目前铜冶炼企业大多采用两转两吸或三转三吸工艺进行制酸。铜冶炼两转两吸或三转三吸制酸均属成熟工艺，且冶炼烟气制酸属于主体生产工艺，有如 GB 50880-2013《冶炼烟气制酸工艺设计规范》这类的设计规范管理约束。本工程设计规范不再提出制酸过程具体要求。

(5) 烟气脱汞因为国内铜冶炼采用的原料含汞通常通过配料控制，烟气中汞含量一般不超标，因此该项仅在条款 7.1 中做一般要求。

(6) 铜电解槽产生的酸雾生产面积大，操作较频繁等问题，目前国内尚无很好的解决方法，铜冶炼企业多采用遮盖电解槽及加强通风的方式解决，由监测结果看，厂界无组织排放酸雾监测结果可达标。因此，本标准对此仅做一般要求。

(7) 本标准暂不涉及对电袋复合除尘器的要求

为了更好的兼顾电除尘和布袋除尘的优缺点，近年出现了电袋复合除尘器，就是在一个除尘器箱体内安装电场区和滤袋区（电场区和滤袋区可有多种配置形式），将静电和过滤两种除尘技术复合在一起的除尘器，在火电厂和水泥厂已有应用，电袋复合除尘器代表了干法除尘的一个新的发展方向。但经课题组对全国范围内铜冶炼企业的调查，目前铜冶炼行业暂无使用电袋复合除尘器的实例，应用情况目前无法评估，本标准暂不作推荐，对电袋复合除尘器在设计、施工、安装、调试、验收及运行管理等方面的要求，本标准不进行描述。

(8) 目前对汞、铅、砷等烟气中的污染物尚无有效的在线监测和快速监测

设备，因此不强制要求铜冶炼企业安装此类设备，建议作为治污行业下一步技术研发的重点方向之一。

## 6.2 术语

### 6.2.1 收尘

铜冶炼烟气中的烟尘，都是铜精矿在火法冶炼过程中的副产品。大多数烟尘应返回冶炼过程，回收其中的有色金属、稀有金属及其他组分。因此，对于铜冶炼行业来说，处理冶炼烟气回收烟尘已经成为冶炼工艺的一个组成部分，所有有色行业一直称作收尘，而不是“除尘”。这同样体现在各种类型的除尘器上。为体现有色金属冶炼的专业性，本标准仍采用“收尘”这一术语，对于除尘器也用“收尘器”进行表述。

### 6.2.2 环境集烟

本标准所指环境集烟也称“卫生通风”。指通过工艺设计，对冶金炉窑的加料口、出料口、渣放出口、电极孔、溜槽、包子房等处泄漏的烟气进行收集处理的过程。

## 6.3 污染物和污染负荷

### 6.3.1 污染物

铜冶炼废气的污染物按形态分可以分为固体颗粒物和气态污染物。其中固体颗粒物主要污染物是烟气中的粉尘、烟尘。我国粗铜冶炼企业采取的冶炼工艺不同，烟尘浓度差别较大，但铜冶炼废气中的颗粒物包括各工序收尘器所收烟（粉）尘均返回生产流程用于金属回收。

本标准中铜冶炼废气中的气态污染物主要为冶炼产生的颗粒物、SO<sub>2</sub>，硫酸雾等。

### 6.3.2 污染负荷

根据调研情况和资料汇总，技术规范条款 4.1 中提出火法铜冶炼污染物来源及成分见表 6-1，湿法铜冶炼污染物来源及成分见表 6-2。

表 6-1 火法铜冶炼废气中污染物来源及主要成分

工序	污染物来源	主要污染物	颗粒物浓度(g/m <sup>3</sup> )	SO <sub>2</sub> 浓度(%)	硫酸雾
干燥	精矿上料、精矿出料、转运	颗粒物（含重金属铅、砷、汞等）	5~10	/	/
	干燥窑	颗粒物（含重金属铅、砷、汞等）、SO <sub>2</sub>	20~80	0.01~0.04	/
配料	抓斗卸料、定量给料设备、皮带输送设备转运过程扬尘	颗粒物（含重金属铅、砷、汞等）	5~10	/	/
熔炼	熔炼炉	颗粒物（含重金属铅、砷、汞等）、SO <sub>2</sub>	50~100	8~35	/
	加料口、铕放出口、渣放出口、喷枪孔、溜槽、包子房等处泄漏	颗粒物（含重金属铅、砷、汞等）、SO <sub>2</sub>	0.5~2	0.02~0.1	/
吹炼	吹炼炉	颗粒物（含重金属铅、砷、汞等）、SO <sub>2</sub>	50~80	8~30	/
	加料口、粗铜放出口、渣放出口、喷枪口、溜槽、包子房等处泄漏	颗粒物（含重金属铅、砷、汞等）、SO <sub>2</sub>	0.5~2	0.02~0.1	/
精炼	精炼炉	颗粒物（含重金属铅、砷、汞等）、SO <sub>2</sub>	20~40	<1.5	/
	加料口、出渣口	颗粒物、SO <sub>2</sub>	0.5~2	0.02~0.1	/
烟气制酸	制酸尾气	颗粒物（含重金属铅、砷、汞等）、SO <sub>2</sub> 、硫酸雾	0~0.05	<0.05	20~100
渣贫化	炉窑	颗粒物（含重金属铅、砷、汞等）、SO <sub>2</sub>	8~30	1~2	/
	加料口、粗铜放出口、渣放出口、喷枪口、溜槽、包子房等处泄漏	颗粒物（含重金属铅、砷、汞等）、SO <sub>2</sub>	0.5~2	0.02~0.04	/
	渣水淬	颗粒物、SO <sub>2</sub>	0.2~1	0.005~0.01	/
渣选矿	备料	颗粒物	5~10	/	/
	选矿	硫酸雾	/	/	10~50
电解	电解槽	硫酸雾	/	/	10~80
	电解液循环槽	硫酸雾	/	/	10~80



电积	电积槽及其他槽	硫酸雾	/	/	10~80
净液	真空蒸发器	硫酸雾	/	/	30~100
	脱铜电解槽	硫酸雾	/	/	30~100
阳极泥处理	回转窑	颗粒物（含重金属铅及汞）	0.5~2	/	/
	回转窑上料出料	颗粒物（含重金属铅及汞）	0.5~2	/	/
	硒吸收塔	SO <sub>2</sub>	/	0.02~0.04	/
	卡尔多炉	颗粒物（含重金属铅及汞）	0.5~2	/	/
	贵铅炉	颗粒物（含重金属铅及汞）	0.5~2	/	/
	分银炉	颗粒物（含重金属铅及汞）	0.5~2	/	/
	中频炉	颗粒物（含重金属铅及汞）	0.5~2	/	/
	反应槽	硫酸雾	/	/	10~50

注：① 熔炼炉：富氧强化熔炼可分为闪速熔炼和熔池熔炼两大类，前者包括奥托昆普型闪速熔炼和加拿大国际镍公司闪速熔炼等，后者包括诺兰达法、三菱法、艾萨法、奥斯麦特法以及我国自主开发的水口山法、白银炉熔炼等技术。

② 吹炼炉包括：卧式转炉、连续吹炼炉、虹吸式转炉、艾萨吹炼炉、三菱吹炼炉和闪速吹炼炉等。

③ 精炼炉：反射炉精炼工艺、阳极炉精炼工艺及倾动炉精炼工艺。

表 6-2 湿法铜冶炼废气中污染物来源及主要成分

工序	污染物来源	主要污染物	颗粒物浓度 (g/m <sup>3</sup> )	酸雾浓度 (mg/m <sup>3</sup> )
备料	原矿破碎	颗粒物	5~8	/
浸出	浸出搅拌槽	硫酸雾	/	10~50
	堆浸	硫酸雾	/	10~30
萃取	萃取槽	硫酸雾	/	10~80
电积	电积槽	硫酸雾	/	10~80

## 6.3 工艺设计说明

### 6.3.1 工艺路线选择

#### (1) 除尘

因为各企业所采取的冶炼工艺不同，各种设备所采用收尘工艺也不尽相同。依照烟（粉）尘的来源和性质不同，技术规范条款 6.3.1 中选择相应处理工艺见

表 6-2。

表 6-2 铜冶炼收尘典型工艺及工艺路线选择

烟气来源	建议处理工艺	系统总收尘效率 (%)	系统总漏风率 (%)
铜精矿干燥窑烟气	干燥窑→袋式收尘器→风机	≥99.0	≤10
	干燥窑→电收尘器→风机	≥99.0	≤10
铜精矿载流干燥烟气	载流管→沉尘室→一级旋风收尘器→二级旋风收尘器→风机→电收尘器	≥99.0	≤20
配料废气	配料工序→袋式收尘器→风机	≥99.0	≤10
顶(底)吹熔炼炉熔炼烟气	余热锅炉→电收尘器→风机→制酸	≥98.0	≤15 不含锅炉
闪速炉熔炼烟气	余热锅炉→电收尘器→风机→制酸	≥98.0	≤15 不含锅炉
吹炼烟气	转炉→余热锅炉→电收尘器→风机→制酸	≥98.0	≤15 不含锅炉
含砷熔炼烟气	余热锅炉→电收尘器→骤冷塔→袋式收尘器→制酸	≥99.5 ≥92.0 (收砷效率)	≤15
电炉贫化烟气	电炉→水套烟道→电收尘器→风机→制酸	≥99.0	≤10
精炼烟气	阳极炉→余热锅炉→烟气换热器→冷却烟道→袋式收尘器(或电收尘器)→风机→制酸(或脱硫处理)	≥99.0	≤10
杂铜阳极炉烟气、熔炼及吹炼炉烟气	余热锅炉→烟气冷却器→袋式收尘器→风机→放空	≥99.5	≤15
杂铜阳极炉烟气、熔炼及吹炼炉烟气	余热锅炉→骤冷器→袋式收尘器→风机→放空	≥99.5, 二恶英净化效率 ≥95	≤15
渣选矿工序	袋式收尘器→风机	≥99.0	≤10
熔炼、吹炼、贫化工序环境集烟烟气	各排风点→袋式收尘器→风机→放空(或脱硫处理)	≥99.5	≤10

## (2) 烟气中的 SO<sub>2</sub> 处理

### a) 烟气制酸

由于铜冶炼含硫烟气制酸有成熟工艺技术及独立工程技术规范，铜冶炼废气治理工程技术规范仅在编制说明中对制酸过程进行简单叙述，规范正文中不再涉及制酸工艺内容规定。

铜冶炼企业一般将依照烟气中 SO<sub>2</sub> 含量情况，将铜冶炼过程中熔炼、吹炼、精炼、环境集烟烟气全部用于制酸，不能制酸的烟气如能达标排放直排否则进行脱硫处理后排放。国内现有规模以上火法铜冶炼企业均已实现两转两吸制酸，制酸烟气主要包括熔炼、吹炼、电炉贫化的烟气，需进行末端脱硫处理后排放的只有部分企业的阳极炉精炼、制酸尾气、环境集烟烟气、精矿干燥烟气。此外通过采用有机溶液循环吸收脱硫技术（离子液法或有机胺法）及活性焦吸附法可将阳极炉精炼及环境集烟烟气转化为适于制酸的烟气。

两转两吸的双接触法制酸因转化率高，SO<sub>2</sub> 吸收较彻底，硫利用率高，转化后的制酸尾气可以满足排放标准，一般可直接排放。因此，新建企业或老企业改造，对高浓度 SO<sub>2</sub> 烟气宜首先考虑选用双接触法或类似两转两吸工艺制酸。

### b) 烟气脱硫

冶炼烟气脱硫工艺分为干法、半干法、湿法。铜冶炼过程中废气中含有铅、汞、砷等毒害物质气态化合物，是不易通过除尘的方法去除的。采用常规干法脱硫，也不易将其脱除干净，而采用湿法脱硫工艺，则相当于在脱硫同时烟气经历低温洗涤，其中气态毒害物质可在脱硫过程中从烟气中脱除；干法中的活性焦吸附法也可达到同样效果。

6.3.2 条款列出了国内采用的主要脱硫工艺有石灰/石灰石(电石渣)-石膏法、钠碱法、双碱法、活性焦吸附法、氨法、有机溶液循环吸收脱硫法（离子液法及有机胺法）等，前文已对各种方法分别做了介绍，主要结论汇总如下表。铜冶炼企业可根据实际情况选取适应的脱硫工艺。铜冶炼 SO<sub>2</sub> 烟气脱硫的推荐工艺流程见表 6-3。

表 6-3 铜冶炼烟气脱硫工艺流程及主要技术指标

建议处理工艺	脱硫剂	原料消耗比 (t/tSO <sub>2</sub> )	副产物	脱硫效率
活性焦吸附法	活性焦	1.3-1.4	高浓度 SO <sub>2</sub>	>95%
钠碱法	氢氧化钠、 碳酸钠	1.25-1.66	硫酸钠、亚硫酸钠	>95%
双碱法	氢氧化钠、石灰或电石渣	0.16/0.88	脱硫石膏、亚硫酸钙	>90%
石灰/石灰石(电石渣)-石膏法	石灰、电石渣等	1.8-1.9	脱硫石膏、亚硫酸钙	>90%
有机溶液循环吸收脱硫技术(有机胺法)	有机胺	0.9x10 <sup>-3</sup> —3.0x10 <sup>-3</sup>	高浓度 SO <sub>2</sub>	>96%
有机溶液循环吸收脱硫技术(离子液法)	离子液	0.7-0.8	高浓度 SO <sub>2</sub>	>85%
氨法	液氨、氨水、尿素等 氨源	0.5 (折液氨)	硫酸铵、高浓度 SO <sub>2</sub>	>95%

### (3) 重金属染污物治理

重金属污染是铜冶炼废气污染的重要来源,也是制约铜冶炼行业健康发展的重要因素之一,因此技术规范中专门加以强调。

为防范环境风险,铜冶炼企业对每一批矿物原料均应进行全成份分析,宜通过调节不同产地的原材料配比,严格控制入炉原、辅料中汞、砷、铅等有害元素含量。无汞回收装置的冶炼厂,不应使用汞含量高于 0.01%的原料。含汞的废渣作为铜冶炼配料使用时,应先回收汞,再进行铜冶炼。

从铜冶炼废气治理过程看,重金属污染物主要集中在烟尘中,大部分烟尘经收尘后,成为原料重新进入冶炼系统。

进入制酸系统的烟气一般要先经过洗涤,在洗涤过程中大部分细小颗粒物和气态金属被洗涤下来,经沉淀后形成酸泥和污水两部分。酸泥成分随冶炼物料变化和炉况而不近相同,因此需要按批次对酸泥成分进行分析,汞、砷、镉等有害

物质超标的酸泥严禁返回系统配料使用,必须封存并交有危废处理资质的专业企业进行处理。洗涤污水由于溶解了毒害物质,不允许直接排放,必须处理后达标方能排放。

进入脱硫系统的烟气处理情况依各工艺不同而不一致。湿法脱硫可以有效将除尘器未能除去的重金属污染物捕集下来,许多湿法工艺过程中除去的重金属微粒进入副产品,可溶性重金属盐类进入污水中,因此需要严格控制原料矿的汞、砷、镉等毒害物质含量;另外对脱硫渣要进行严格的分析,毒害物质超标的脱硫渣要经再处理或封存处理;污水需要经处理后排放。

### 6.3 工艺设计

#### (1) 收尘系统

铜冶炼烟气收尘,一般包括烟气的冷却、收尘和烟(粉)尘输排、备料过程产生的扬尘和积尘收尘,一般分为集气吸尘、烟气收尘和烟粉尘输排(或废水处理设施)。

a) 收尘系统直接关系到铜冶炼废气重金属污染,6.3.1 条款中对收尘系统设计作出了规定。

b) 对于冶炼产生烟气的收尘处置,技术规范 6.3.1.3 条款对其提出了具体设计要求。

c) 技术规范条款 6.3.1.3 对烟粉尘输排作出具体要求。

#### (2) 脱硫系统

a) 技术规范条款 6.3.2.3 指出采用石灰石/石灰法、钠碱法、双碱法可参照 HJ462 规定。其它方法应符合国家相关规定。

b) 氨法脱硫在 HJ462 中未作出规定,在技术规范 6.3.2.3 条款中对该工艺作出一定程度规范要求。

c) 技术规范条款 6.3.2 条款分别对烟气脱硫的设计、设备制造、烟道、脱硫剂、脱硫副产物作出了工艺设计要求。

#### (3) 酸雾净化系统

技术规范条款 6.3.3 条款对酸雾净化系统提出了设计要求。

### 6.4 设备和材料

由于铜冶炼废气大部分为高温气体,其中含有铅、砷等金属蒸汽和酸性腐蚀

性的有毒气体，因此在设备和材料的选型上，应注重防泄漏、耐腐蚀、防凝固堵塞和耐磨性。技术规范条款 7 对设备和材料做出了要求。

#### 6.5 检测和过程控制

铜冶炼废气治理系统应装设符合 HJT 76 固定污染源烟气排放连续监测系统技术要求及检测方法要求的烟气排放连续监测系统，并按照 HJT 75 固定污染源烟气排放连续监测技术规范要求进行连续监测。污染物监测应满足 GB25466 要求。技术规范条款 9 对检测和工程控制提出了具体要求。

#### 6.6 辅助工程

结合铜冶炼废气治理的实际情况，技术规范条款 9 对辅助工程的电器系统、建筑结构与防腐、暖通、消防和给排水方面，在满足国家相关标准的基础上提出了具体要求。

#### 6.7 劳动安全与职业卫生

劳动安全与职业卫生方面，根据铜冶炼废气治理的毒害性和腐蚀性，技术规范提出了具体要求。

### 7 标准实施的环境效益与经济技术分析

预计《铜冶炼废气治理工程技术规范》实施后，新建铜冶炼企业总硫回收率大于 97%，硫捕集率大于 98.5%。治理后排放的尾气中  $\text{SO}_2$  浓度低于  $400\text{mg}/\text{m}^3$ ，颗粒物浓度低于  $50\text{mg}/\text{m}^3$ ，硫酸雾低于  $40\text{mg}/\text{m}^3$ ，使得大气环境状况明显得以改善，从源头解决了铜冶炼大气污染的问题，特别是有效控制了大气二氧化硫和重金属污染的问题。按 2010 年我国矿产铜 1838 万吨来计算，每年烟气  $\text{SO}_2$  排放至少可减少 680 万吨，回收颗粒悬浮物 7 万吨以上，企业减少排污费用总计达 46 亿元以上。其环境效益和经济效益十分明显。

### 8 标准实施建议

由于铜冶炼行业采用的冶炼工艺较多，原料矿来源复杂，产生废气状况不同，而各企业采用的治理方法不同，因此建议在实施中先试行一个阶段，根据

实际应用情况，进行进一步修订完善。

为进一步提高铜冶炼废气治理水平，完善本标准内容及实施效果，建议进行如下研究工作：

（1）由于氮氧化物已经成为我国除 SO<sub>2</sub> 外另一大气污染源，国家“十二五”规划已经将其列入大气污染减排的重点之一，而相关技术在有色冶金行业未得到广泛应用，国家也尚未出台相关排放标准，因此急需进行相关技术开发和展开标准制定工作。

（2）烟气中的汞、铅、砷等毒害物质，特别是气态金属及其化合物，尚无有效的在线监测和快速检测的应用实例，因此，需加强检测仪器和检测方法的开发研究。