

第二章 有色金属行业

案例7.

低浓度SO₂烟气高效无废渣脱硫与酸性金属
废水深度综合回收技术

低浓度SO₂烟气高效无废渣脱硫与酸性金属 废水深度综合回收技术

--低浓度SO₂烟气治理和资源利用技术案例



云南云铜锌业股份有限公司

Yunnan Yuntong Zinc Co.,ltd

集团首页 | 云铜外网 | 公司外网 | 加入收藏 | 显示菜单

搜索

企业邮箱

CHINALCO

技术来源：云南云铜锌业股份有限公司，北京矿冶总院

技术示范承担单位：云南云铜锌业股份有限公司

云南铜业（集团）有限公司

SO₂的低空污染备受铜、铅、锌行业和国家的高度关注



中华人民共和国国家标准

GB 25466—2010

铅、锌工业污染物排放标准

Emission standard of pollutants for lead and zinc industry

排放标准: SO₂≤400mg/Nm³, 颗粒物≤80mg/Nm³

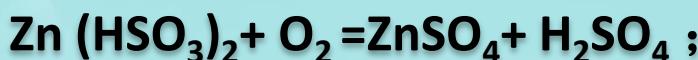
1) 整体情况: 低浓度二氧化硫烟气的治理, 一直是工业企业界和环保界面临的一个难题, 同时也是锌、铜和铅等冶炼行业高度关注的问题! 处理方法有: 干法和湿法。

2) 存在问题: 一是治污同时产污; 二是烟气中硫资源无法综合回收利用; 三是难于解决所选工艺流程和设备问题。

3) 技术方向: 一是治污同时不产污; 二是实现烟气中硫资源高效利用; 三是解决所选工艺的关键技术和关键设备问题。

技术方法	优势	劣势	应用现状
石灰石—石膏法，以液态钙基为吸收剂，与烟道气中的 SO_2 作用，形成 CaSO_4 。	技术成熟可靠。	1) 占地大投资高、电耗高; 2) 系统结垢、堵塞，治污产污。	普遍使用，比例90%以上。
双碱法，以钠化合物(氢氧化钠、纯碱或亚硫酸钠)为吸收剂，吸收剂再生产出 CaSO_4 。	技术可行，吸收效率高。	1) 工艺及运行复杂; 2) 治污产污。	应用较少，比例不足3%。
氨法，以合成氨为吸收剂，副产品为硫酸氨。	技术可靠吸收效率高，治污不产污。	1) 氨消耗大; 2) 氨对生产有安全隐患; 3) 运行成本高。	应用较少，比例不足1%。
液碱法，以碳酸钠或氢氧化钠等为吸收剂，吸收后液热解析。	技术可行吸收效率高。	1) 运行费用极高; 2) 产生大量污水; 3) 热解能耗高、经济性差。	应用少。
柠檬酸盐法，以纯碱和柠檬酸配制的柠檬酸盐溶液为吸收剂		1) 吸收液抗氧化能力差; 2) 吸收剂使用寿命短。	推广应用受限。
海水法，以天然海水为 SO_2 吸收剂。	吸收剂成本低。	地域局限性强。	无法全面推广。
离子液吸收法，包括CANSOLV有机胺可再生脱硫技术和成都华西离子液循环吸收法两种，以胺溶液(或离子液)作为 SO_2 吸收剂。	离子液可解析再生。	1) 有机胺成本较高; 2) 解析再生效率低。	应用较少，全球所占比例不足1%。
帕克生物烟气生物脱硫法，以碳酸氢盐碱为吸收剂，硫酸盐还原、硫化物氧化。	硫以单质硫得以回收。	技术成熟度有待提高。	应用较少。
氧化锌法以 ZnO 为吸收剂。	对锌冶炼企业而言，成本低。		有一定的应用。
活性焦吸附法，活性焦选择性吸附和转化。	技术脱硫效率高，除尘效果好，无废水、废渣、废气等产生。	投资较高，运行费用高。	应用较少。

本技术基 本原理



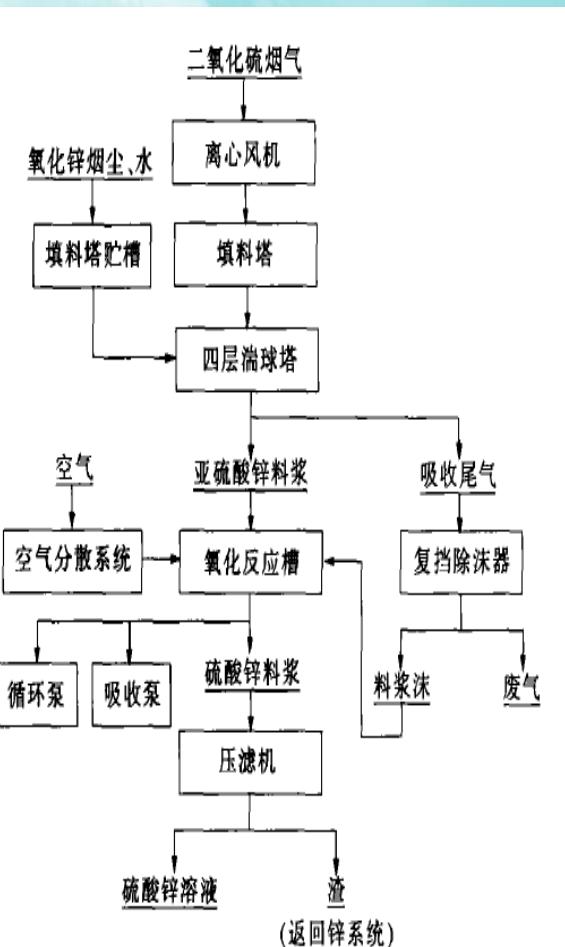
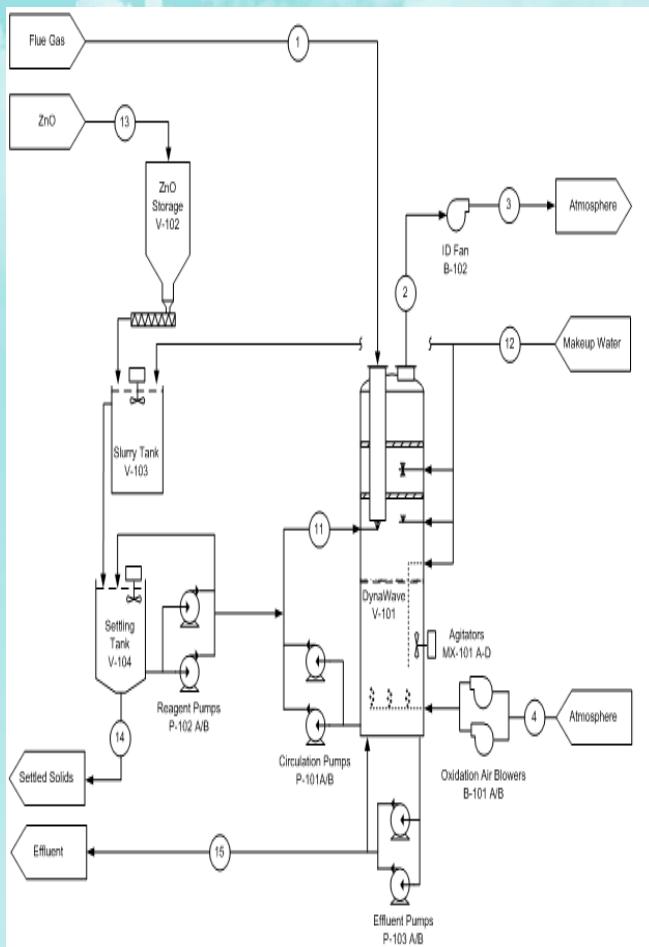
本技术属湿法冶金清洁生产技术。超细次氧化锌粉亲水浆化后，在空气和充分接触的条件下，对低浓度 SO_2 烟气中的 SO_2 有较强吸收作用，吸收后产生亚硫酸锌、亚硫酸氢锌、硫酸锌等产物。

一道工序：实现烟气和次氧化锌粉反应。所产生的液体和渣全部返回锌冶炼湿法处理系统

整个生产过程理论上仅消耗空气和次氧化锌粉中 ZnO ，稀散有价金属在渣中获得部分富集，无废渣、废液的排放



治污不产污



本技术的低浓度SO₂烟气治理 工艺流程（实物流程图）

- 1) 吸收工艺采用孟莫克动力波逆喷装置迁移应用，吸收剂循环量大，吸收效率高；采用大口径动力波喷头，吸收过程中不易堵塞；吸收塔和循环槽一体化设计，结构简单，维修方便；
- 2) 工艺投资适中，能耗低，实现最佳的吸收效果。

传统的低浓度SO₂烟气治理 工艺流程

待完善的方向



工艺投资大、能耗高、
运行成本高等此外，存
在管道堵塞等问题，运
行不是很稳定。

技术创新点及特色

创新点 及特色

I 建立了次氧化锌粉浆液高效吸收低浓度SO₂烟气工艺，充分回收硫资源，并形成次氧化锌粉中有价元素综合回收的产业化工艺核心技术，并建成处理5万Nm³/h低浓度SO₂烟气工业化生产线

II 通过对次氧化锌粉水溶体系的弱碱性等条件的优化研究，提高浆液对SO₂捕集活度；基于氧势机理实现亚态硫酸盐充分转化，提升SO₂的吸收率；通过硫酸锌、亚硫酸氢锌、亚硫酸锌的导向生成工艺和F、Cl控制技术，形成本工艺关键核心技术。

III 通过亚态硫酸盐酸化解析热力学、动力学机理及稀散有价金属在烟气脱硫系统分布等研究，实现系统酸根平衡和稀散有价金属的富集回收，整体工艺优化、无废渣产生，环保治理与生产工序有机结合，体现了技术先进可靠、治污不产污、减污增效、清洁生产的特点。

本技术与国内外同类技术关键指标对比技术指标

技术或国标	尾气中二氧化硫浓度 (Mg/m3)	颗粒物的浓度 (mg/Nm3)	亚硫酸氧化率 (%)	氧化锌粉利用率 (%)	吸收率 (%)
同类技术	259.4	≤200	93	51	95
国家二级排放标准	860	200	-	-	-
《铅锌工业污染物排放标准》(GB25466-2010)	400	80	-	-	-
本技术指标	109.44	8.77	95	55	≥95

达到国家新标准环境效益显著

本技术处理后的尾气中二氧化硫浓度分别消减137%、265%，颗粒物的浓度仅为8.77 mg/Nm³



次氧化锌粉综合回收(回收锌)

- 1)治污不产污
- 2)减污增效
- 3)清洁生产
- 4)综合回收

本技术与行业设备等情况对比



本技术集成创新整体设备

行业通用的整体设备

产业化关键装备

- (1) 次氧化锌粉浆化技术装备；
- (2) 烟气动力波洗涤技术装备；
- (3) 逆喷管技术装备；
- (4) 吸收塔技术装备

关键技术创新突破：

动力波尾气动力学装置及其技术突破、强化吸收技术的研发

依托云南省设立的院士工作站的平台，牵手北矿院联合研发

依托云铜集团技术中心研发团队，基于强氧势机理，实现强化吸收技术上的创新



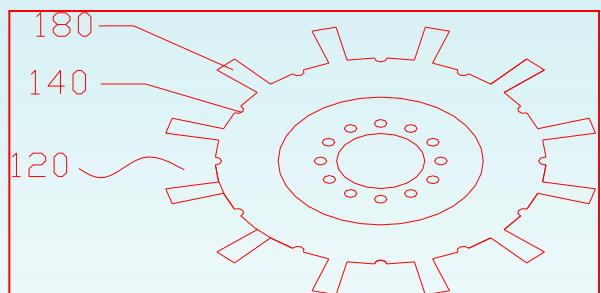
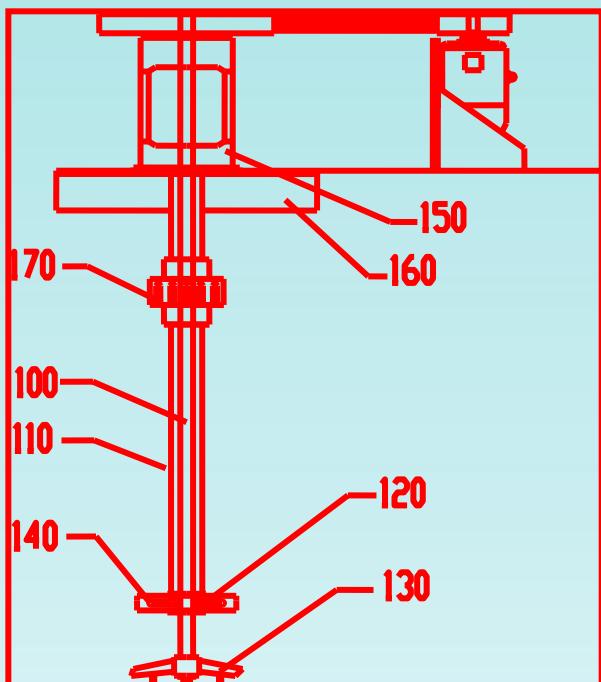
动力波尾吸动力学研究模拟装置

强化吸收设备---进口高压釜

关键设备创新突破： 动力波尾气动力学同步装置和除系统有 机物、F、Cl设备

依托云铜集团技术中心研发团队，
，开发出动力波尾气吸收同步条件的设备，实现强化吸收技术上的
创新

依托云铜集团技术中心研发团队，
开发出吸风搅拌的模型设备并应用
于本技术



动力波尾吸动力学同步条件吸收
装置

强化搅拌设备---改进性搅拌

水平评价

本技术为具有我国自主知识产权的重大原创或集成的技术，申请或授权的专利有**240**余项，通过了中国有色金属协会科技成果鉴定，项目整体技术达到国际先进水平。云铜锌业拥有“一种低浓度SO₂烟气次氧化锌粉高效脱硫方法（申请号**201310361569.6**）”和“氧化锌脱除烟气二氧化硫方法及装置”（专利号：**ZL03104017.9**）等**2**项专利技术。

技术使用范围

本技术所属行业为低浓度SO₂烟气治理和资源利用行业，主要中间产品为硫酸和硫酸锌，充分回收利用硫、锌资源。除吸收塔核心部分采用国外引进外，所选用的全部设备国内均能制造；对厂房、设备、原辅材料及公用设施等均没有特殊要求。

技术投资分析

按5万方烟气流程设计，约需投入资金**3100**万，新增加销售收入**697万元**，增加利税**452万元**；全部投资财务内部收益率：**9.86%**，全部投资财务净现值（i=8%）：**273.21**万元，投资回收期：**6.48**年（含建设期）；投资利润率为**7.24%**。

技术行业推广情况分析: 依托云南省院士工作站的平台, 牵手北京矿冶总院 (技术支持)

2012年建成年5万Nm³/h低浓度SO₂烟气的示范性生产线, 实现1年7个多月的连续稳定, 形成了专有技术包, 成功推广应用到挥发窑尾气吸收系统。



2013年本项目技术包推广应用到挥发窑尾吸

资源效益: 每年可减少600多吨SO₂的排放, 节约硫酸1000t/a, 并可同时处理含锌物料900吨/年;

环境效益: 达到《铅锌工业污染物排放标准》(GB25466-2010)排放标准, 采用末端治理的方法防止了低空污染。

工作站
云南省院士

云铜集团

北京矿冶总院

云铜锌业

实现技术辐射, 面向全国推广

第二章 有色金属行业

案例8.

铝电解槽磁流体稳定技术与新式阴极钢棒
结构技术



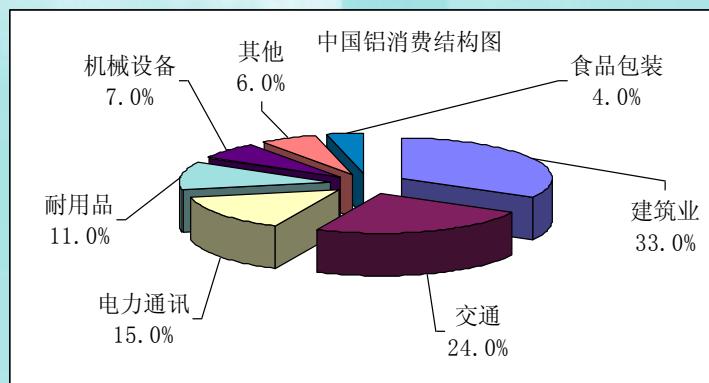
铝电解槽磁流体稳定技术 与新式阴极钢棒结构技术



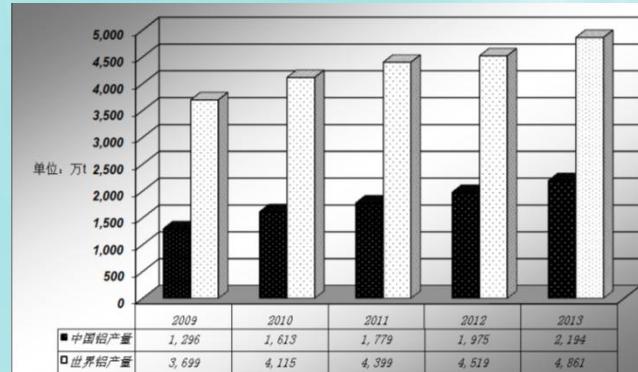
技术来源：沈阳铝镁设计研究院有限公司

技术示范承担单位：中国铝业股份有限公司连城分公司

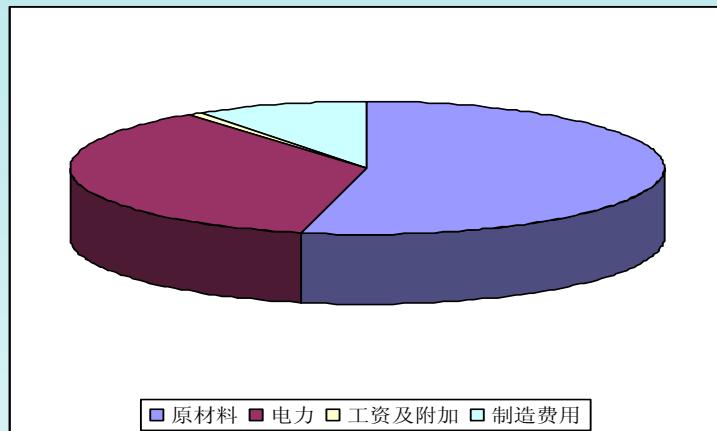
我国电解铝面临巨大的节能压力和潜力



铝是基础性金属材料，广泛应用于机械、电子、化工、建材、航空航天、国防军工等各个行业。



2013年，我国原铝产量2193.6万吨，占世界铝产量的45%。

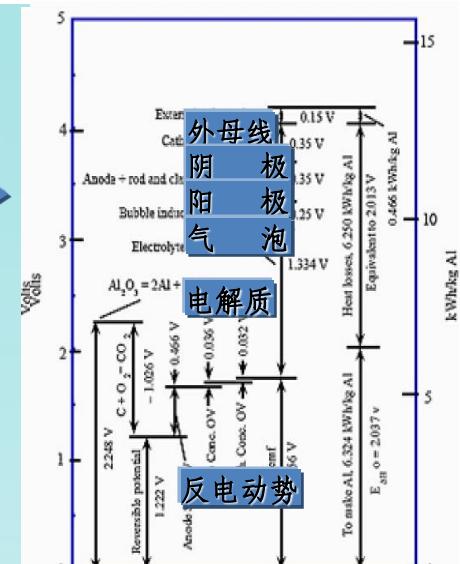
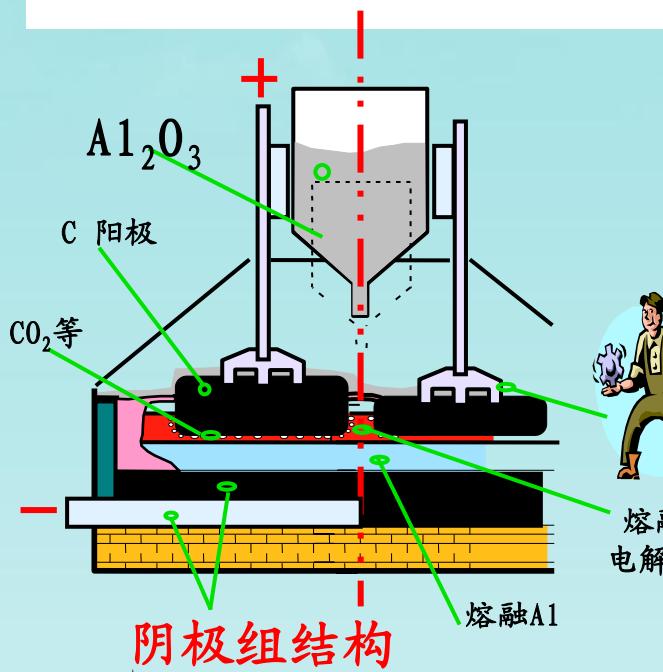


- 电价0.3元 - 电力成本占电解铝成本的35%；
- 电价0.4元 - 电力成本占电解铝成本的41%；
- 电价0.5元 - 电力成本占电解铝成本的47%。 据《中国铝业》数据

2009年5月国务院发布《有色金属产业调整和振兴规划》要求：“十二五”末期重点骨干电解铝厂直流电耗小于12500kWh/t-Al，重点支持直流电耗小于12000kWh/t-Al的关键工艺技术研发。

铝电解槽低极距低电压节能技术的突破重点

冰晶石-氧化铝熔盐电解法：



$$Q = 2.98 \times 10^3 \times U \div \eta$$

关键是解决磁流体稳定性

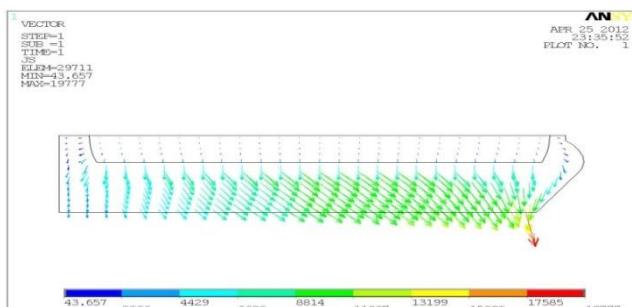
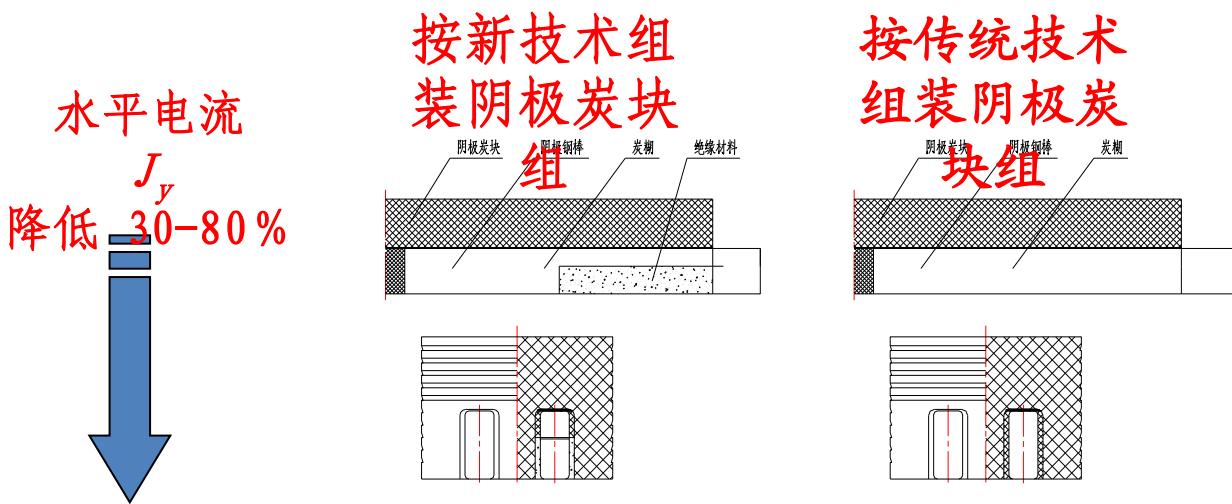
$$\mathbf{F} = \rho \mathbf{J} \times \mathbf{B}$$

导电结构设计，降低水平电流

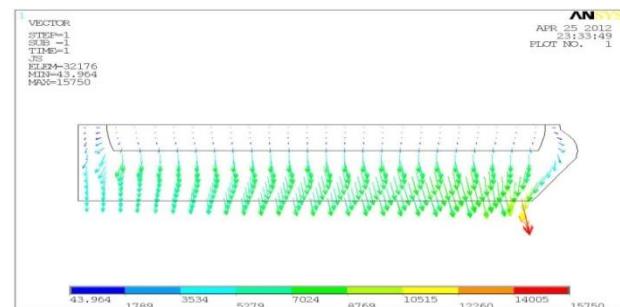
极间电压降最大
电耗最高,要降低极距

母线磁场设计，认识与做法基本达到极限

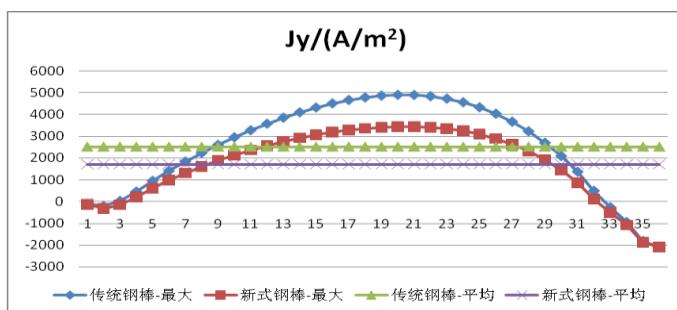
关键技术装备——新式阴极钢棒结构



使用传统技术时铝液区电流密度矢量分布



使用新技术后铝液区电流密度矢量分布



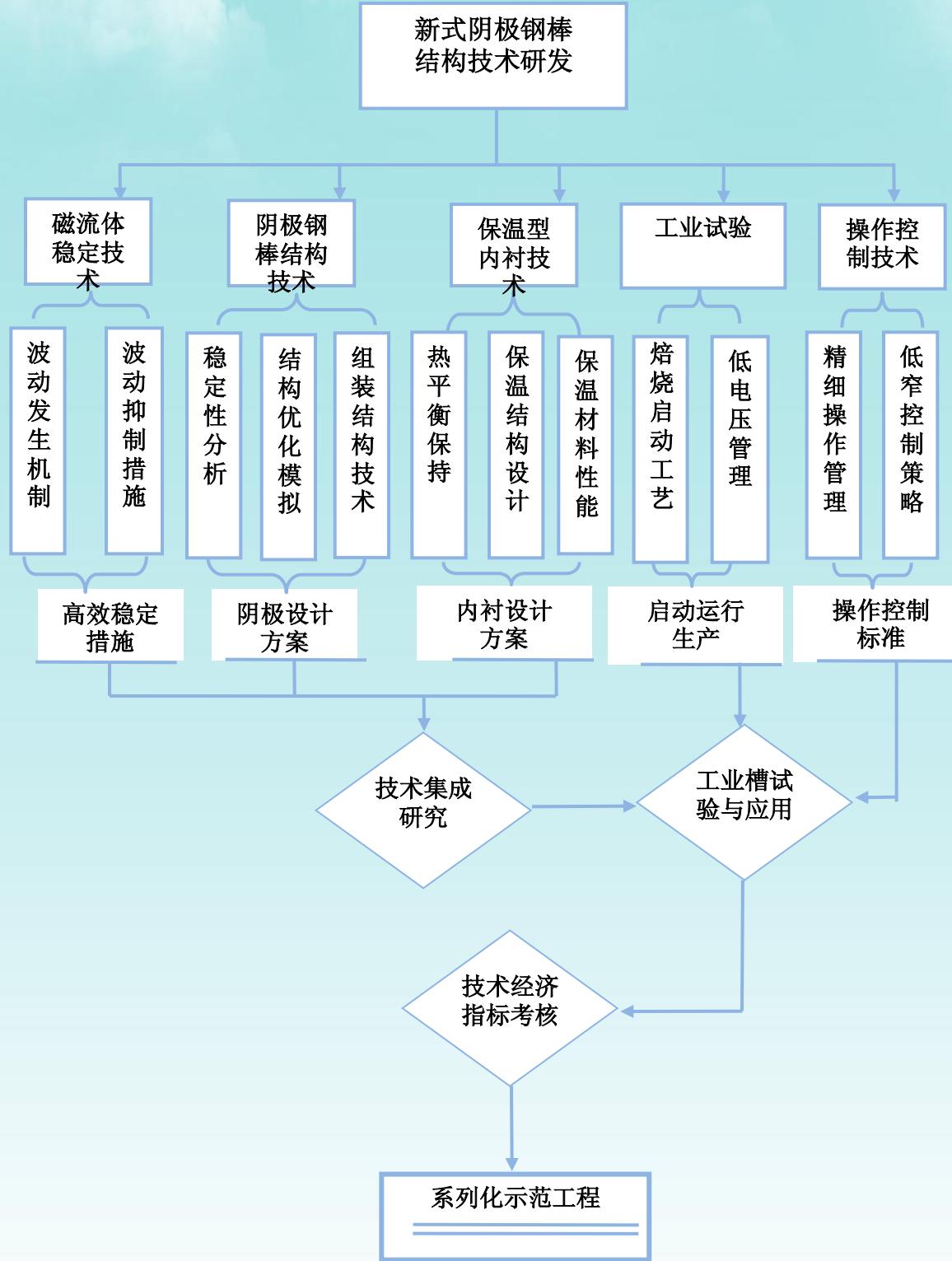
水平电流模拟结果对比分析

表2-3 水平电流和阴极压降模拟结果比较

单位	传统钢棒结构	新式钢棒结构	差值	降低%	
水平电流 (Max)	A/m ²	4895.6	3438.6	1457	30%
水平电流 (Ave)	A/m ²	2516.27	1708.58	807.7	32%
阴极压降	mV	298	261	37	12%

阴极压降等模拟结果对比分析

总体技术路线



技术创新及产业化示范工程

2011年7月，经国家财政部审批，中国铝业连城分公司申请的《新型阴极钢棒结构铝电解槽节能技术创新及产业化示范工程》被列为**国家级重大**



中华人民共和国工业和信息化部

Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China

科技司

2011年重大科技成果转化项目拟支持单位名单公示

【发布日期:2011年06月07日】 【来源:科技司】 【字号:大 中 小】

现将2011年重大科技成果转化项目拟支持单位名单予以公示，
公示期为2011年6月7日—6月13日。如有意见，请将意见以书面
(实名)形式，反馈财政部经济建设司经贸处。

联系电话：010—68552518

2011年重大科技成果转化项目拟支持单位名单

序号	项目承担单位	项目名称
1	无锡油泵油嘴研究所	专用载重车及非道路车辆柴油发动机高压共轨燃油喷射装置技术成果转化项目
2	中核苏阀科技实业股份有限公司	百万千瓦级核电站用关键阀门产业化
3	中国铝业股份有限公司	无效应低电压高效节能技术产业化
4	中国铝业股份有限公司连城分公司	新型阴极钢棒结构铝电解槽节能技术创新及产业化示范工程
5	南车戚墅堰机车车辆工艺研究所有限公司	高速动车组齿轮箱驱动装置研发及产业化

- 中铝公司11家铝厂进行槽大修700多台
- 全国累计**30余家**已建和新建铝厂使用该项节能技术
- 新建铝厂中，技术覆盖面~**70%**
- 世界最大容量600kA试验槽使用对技术进行了优化使用

关键指标对比

中国铝业连城分公司 220kA 电解槽工业试验考核期结果

槽号	槽平均电压 (V)	电流效率 (%)	直流电单耗 (kWh/t)
7026#	3.770	93.78	11982
8006#	3.771	93.37	12038
试验槽平均	3.771	93.575	12010
对比槽	3.971	92.85	12748

- 试验槽比对比槽平均电压降低200mV;
- 试验槽比对比槽电流效率高0.725%;
- 试验槽比对比槽直流电单耗降低738kWh/t。

经济效益分析

示范工程实施期为3年，共投资15333.9万元，其中新技术投资4620万元。据估算，全部投资税后回收期为5.4年（含改造期），全部投资税后内部收益率为15.9%，其中，新技术投资的投资回收期为1.7年（含改造期），投资内部收益率为268.1%。

技术行业推广情况分析



据国家统计局数据，2013年中国原铝产量2193.6万吨。如果全部采用该项节能技术，按照试验槽取得的吨铝节电738kWh、采用该项技术每吨铝节电738kWh计算，可节电 1.6189×10^{10} kWh。

每度电折合0.1229kg标准煤，可节省标准煤199.0万吨，减少温室气体和有害物质的排放，为实现节能减排、改善环境做出贡献。

第二章 有色金属行业

案例9.

电解锰电解工艺重金属水污染过程减排
成套工艺平台研究进展

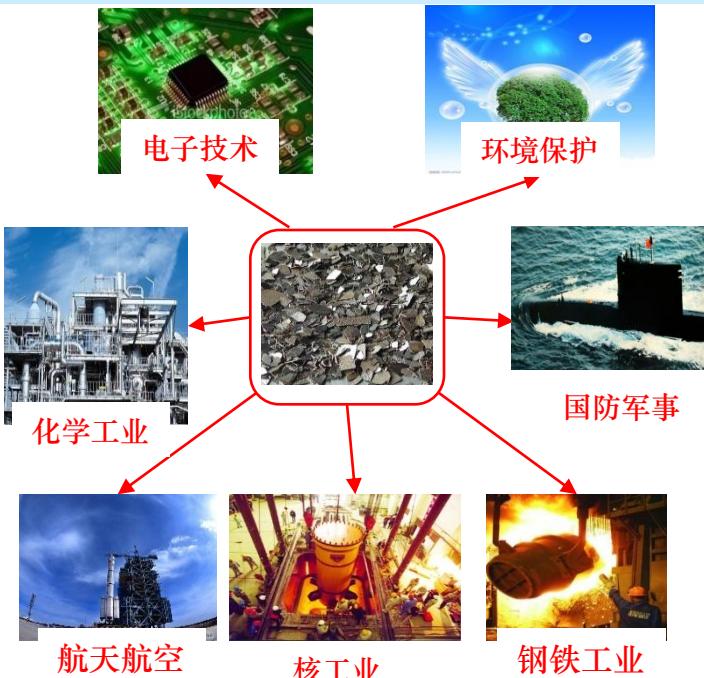
电解锰电解工艺重金属水污染过程减排 成套工艺平台研究进展

——电解锰行业清洁生产关键共性技 术案例

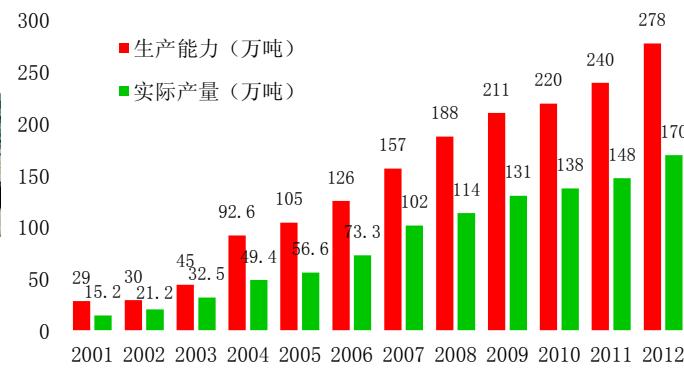
技术来源：中国环境科学研究院

技术示范承担单位：湖南金旭治化有限责任公司

研究背景



2001-2012年我国电解锰产能与产量



我国电解锰行业产能和产量均占全球总量的98%以上。

锰是我国战略储备资源和国民经济发展的基础物质

电解锰迅速发展的同时造成了严重的环境污染和生态破坏

“锰三角”特大污染事件（2005年）

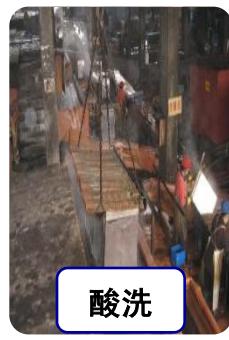


◆ “锰三角”地区，污染最严重时期，当地的花垣河和兄弟河实际总锰排放量分别超过其水容量的103.2倍和183.4倍，清水江总锰和氨氮最高超标10倍和50倍。

◆ 胡锦涛总书记连续四次批示环保部：调查落实、务见成效、着重清洁生产。

电解锰行业废水产生量约为 $3\text{m}^3/\text{t}$ 产品，以3万吨电解锰/年规模的企业为例，日排放工艺废水300立方米左右，其中含有高浓度的污染物锰：2000mg/L；六价铬：300mg/L；氨氮：最高达13000mg/L。末端废水处理：废水稳定达标难度大、二次污染风险大、氨氮无可行技术处理。

清洁生产水平低是电解锰行业重金属水污染严重的根本原因



电解车间操作工人身体健康已受到严重影响

高压水枪是电解锰行业标志性设备和最大的重金属废水来源

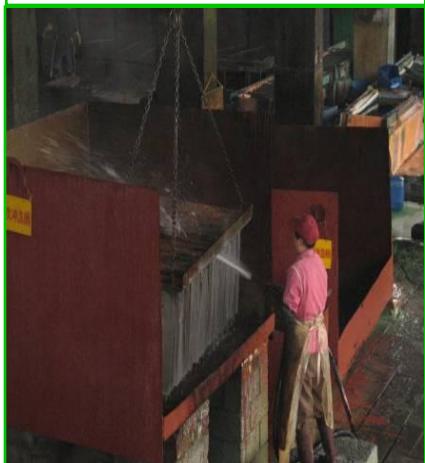


电解锰重金属水污染减排清洁生产技术

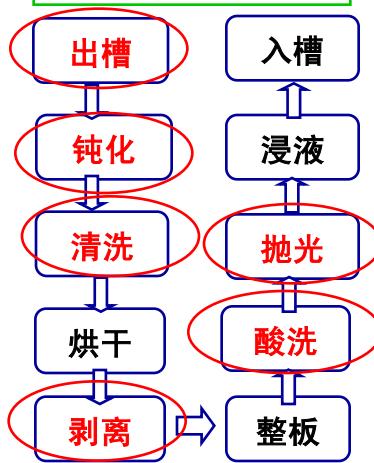
技术路线（一）

一次性整体解决目标车间目标污染物所有污染源

废水排放量大，
氨氮排放浓度高且量大



重金属（铬、镉、
铅）产生点位多



电解液、钝化液、金属粉
尘直接洒落人体

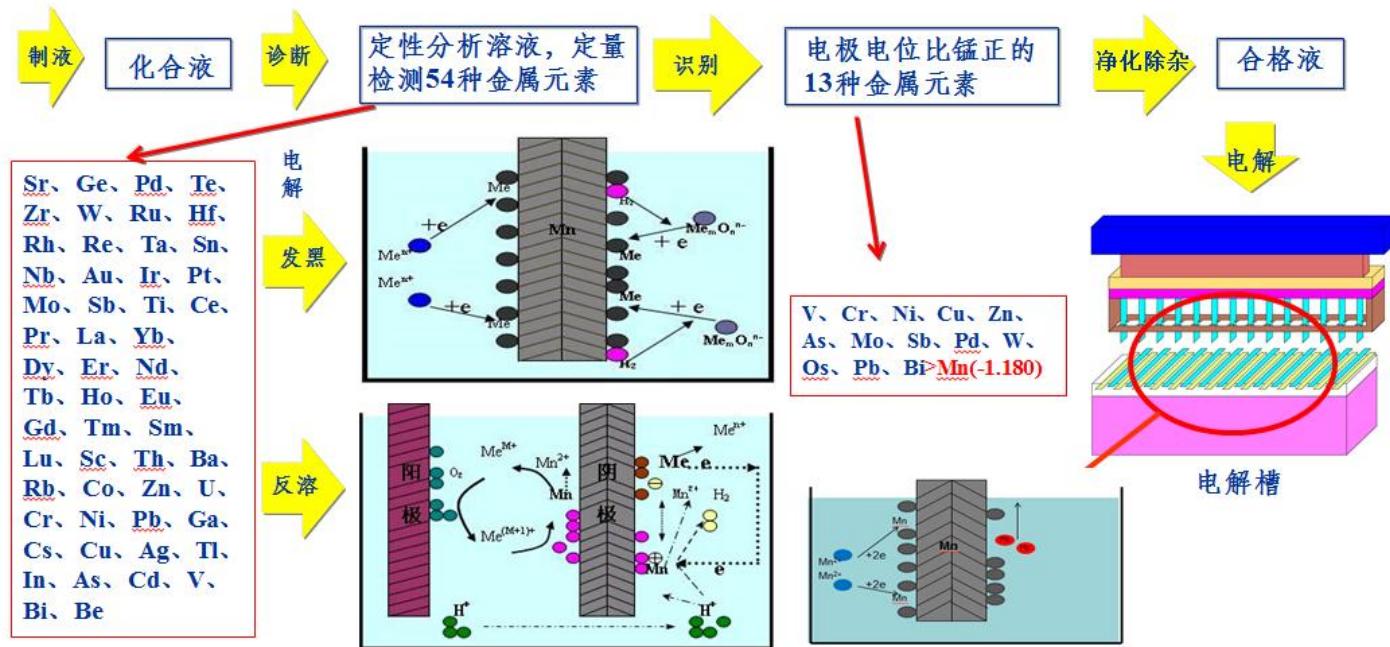


生产现场落后的吊装设备，阴极板吊装过程中电解液、钝化液、金属粉尘直接洒落人体。



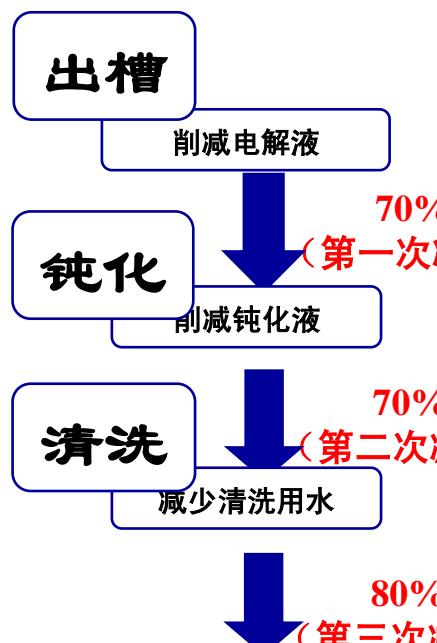
以取消高压水枪为目标，对电解车间重金属废水产生量
按照“源头控制、过程减排、末端原位循环”方式确定
其在全过程各环节削减量

技术路线 (二)

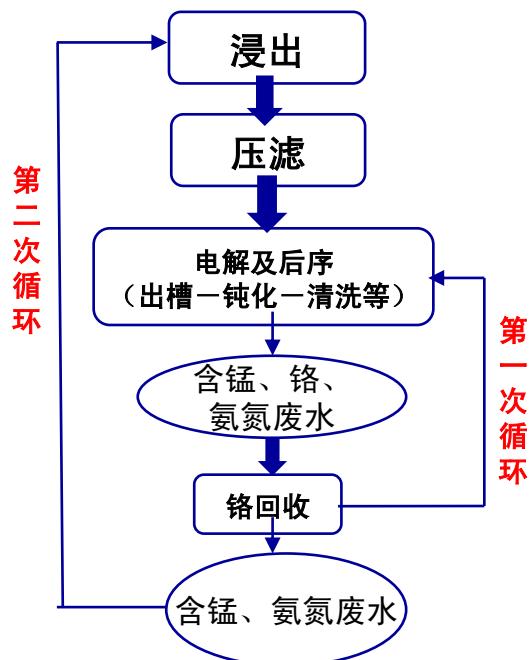


电解液重金属净化, 电解异常现象明显减少, 减少需处理的脏板数量, 降低重金属废水产生量。

先减量

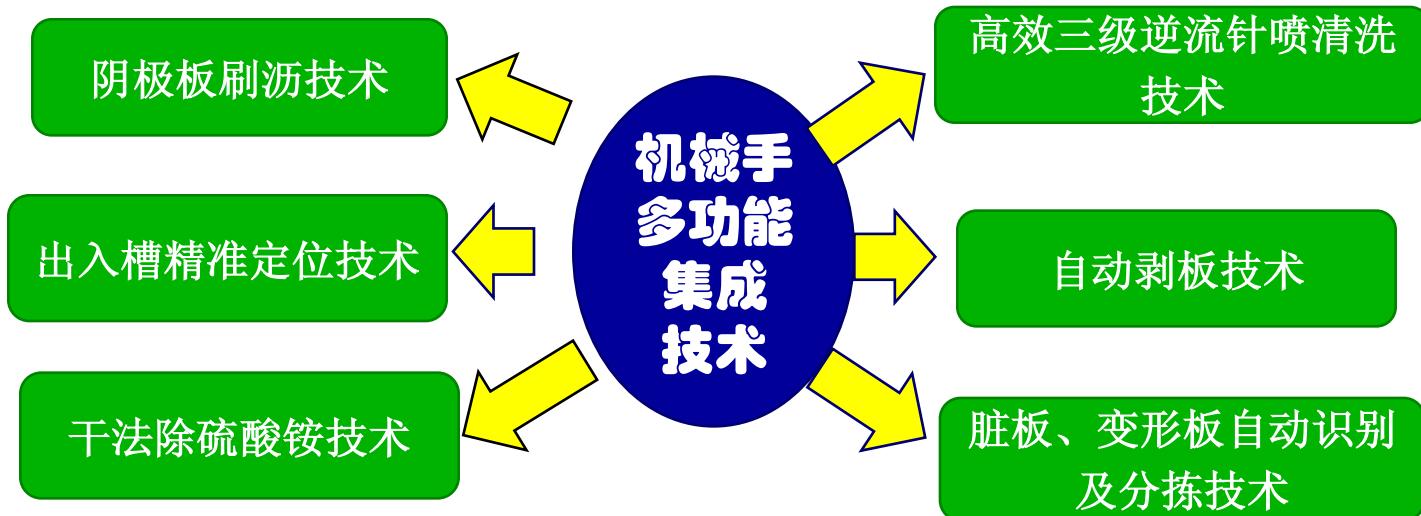


再循环



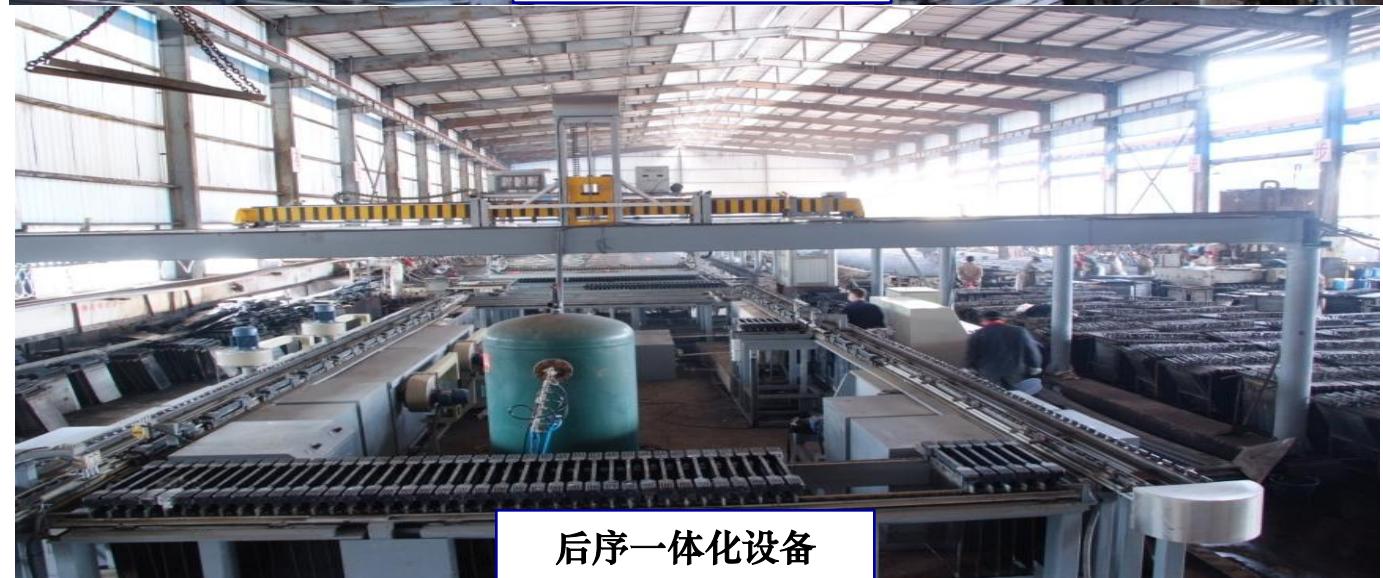
电解锰重金属水污染过程减排清洁生产技术路线图

电解锰重金属水污染减排清洁生产关键技术



电解锰电解工艺重金属水污染过程减排成套工艺平台是集出槽、钝化、除铵、清洗、烘干、剥离、脏板自动识别及分拣、变形板自动识别及分拣、酸洗水洗、浸液、入槽11个工序于一体的清洁生产成套技术。实现阴极板电解出槽时原位削减挟带电解液77.84%；削减电解锰阴极板钝化挟带液75.90%；减少电解锰阴极板清洗用水量85.44%；实现硫酸铵结晶物自动刷除和全部回用。通过该技术的实施，提高企业的清洁生产水平，同时实现电解锰电解及后续工段的全自动控制。

示范工程项目简介

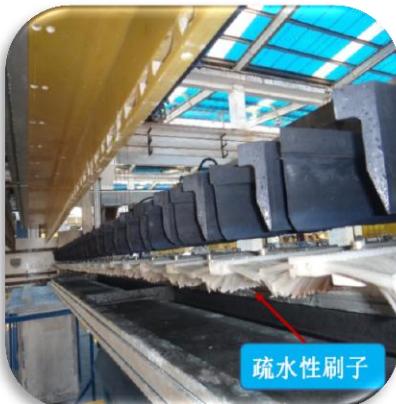


5000吨/年规模电解锰重金属水污染过程减排成套工艺平台

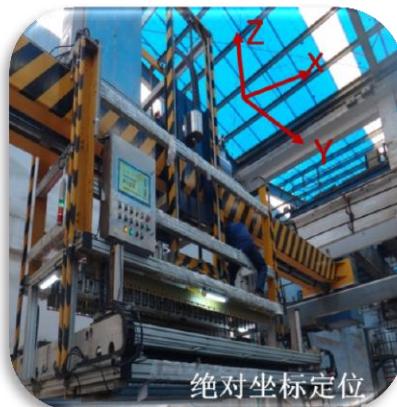
- ◆ 法国康密劳公司锰工艺平台项目（已建成）
- ◆ 湖南省泸溪县金旭冶金有限责任公司工艺平台项目（已建成）
- ◆ 宁夏天元锰业有限公司锰工艺平台项目（建设中）

电解锰成套工艺平台清洁生产技术

关键装备



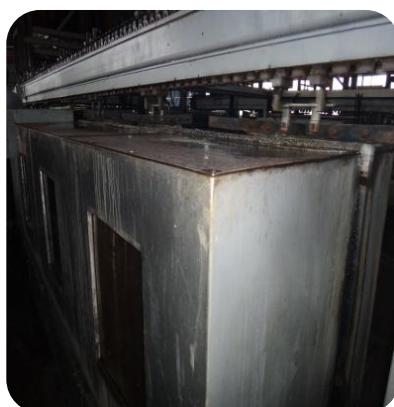
阴极板刷沥



出入槽精准定位



干法除硫酸铵



高效三级逆流针喷清洗



自动剥板



脏板自动识别及分拣



变形板自动识别及分拣



机械手多功能集成

本技术与国内外同类技术的对比

国内外同类产品	本技术
<ul style="list-style-type: none">• <u>出槽、钝化</u>：挟带大量废液，洒落槽面及车间地面，部分进入钝化液造成损失及污染，飞溅人体风险；• <u>洗板</u>：直接采用水龙头冲洗极板，大量废水直接洒落和飞溅，危害工人健康。• <u>湿法除氨</u>• <u>烘干</u>：人工推入烘干室，热辐射对人体造成严重伤害；• <u>剥板</u>：人工剥离，产生大量含硒及重金属粉尘，直接危害工人健康；	<ul style="list-style-type: none">• <u>出槽、钝化</u>：通过刷沥分别实现77.84%、75.90%的极板挟带液回槽，无需人工直接参与，废水减量同时，避免对人体健康危害；• <u>洗板</u>：通过针喷逆流洗涤实现洗板水水量削减85.44%，封闭自动化生产线防止废液飞溅，同时避免废液与人体直接接触，降低对人体健康的危害；• <u>干法除氨</u>：滚刷去除硫酸铵结晶，大幅削减清洗水量；• <u>烘干</u>：自动化线输送极板进行烘干，避免人工送板对人的损伤；• <u>剥板</u>：封闭化流水线通过高频振动锤自动化剥离带锰极板，防止粉尘进入车间环境，避免粉尘对工人造成伤害；

有史以来，高压水枪一直是国内外电解锰行业电解车间的标志性设备，**电解锰重金属水污染过程减排成套工艺平台**的研发成功将在电解锰行业完全取消**高压水枪**，使其成为历史！

成套工艺平台经济效益（3万吨电解锰/年生产规模）

- 年回收锰约15.6吨，节约18.72万元；年回收氨氮约62.88吨，节约7.8万元；
- 节约人工成本约662.4万元左右。

成套工艺平台环境效益（3万吨电解锰/年生产规模）

- 年削减电解车间废水产生量约72930m³，节约成本291.6万元。

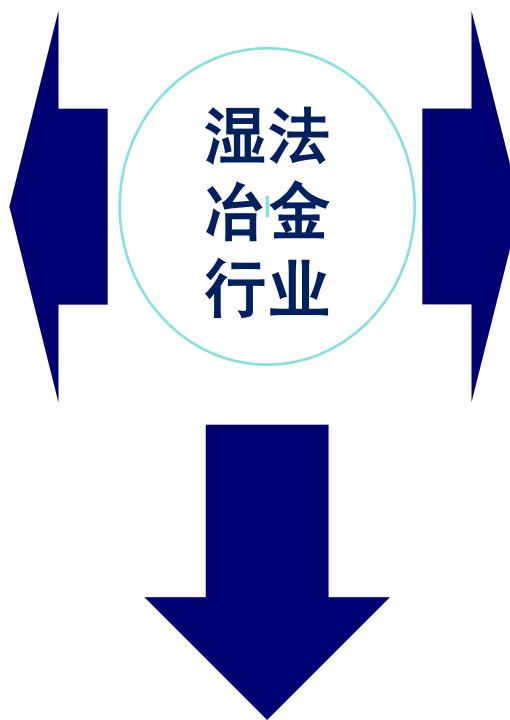
行业推广

技术使用范围

本技术主要用于电解锰行业重金属水污染减排，可在高浓度氯气、酸雾、硫酸铵结晶等恶劣条件下应用；对厂房、设备、原辅材料及公用设施等均无特殊要求。

技术投资分析

按照建设年产3万吨电解锰生产线，约需投入资金1800万元，减少废水产、提高资源回收率、节省成本等，据估算可创造年收益约980万元，并节省基建设成本100万元。工程建设后年运行费用总节省约1080万元。



推广情况分析

- 国内外电解锰行业湿法电解工艺基本相同，均可采用该技术。
- 国内外首创，具有我国完全自主知识产权的大型成套设备；所选设备均为国内制造，部分操作软件为国外进口；一次性整体解决电解车间重金属水污染物所有污染源，彻底取消了高压水枪；大幅度提升行业自动化水平，减少操作工数量；经济效益显著。

第二章 有色金属行业

案例10.

二段酸浸洗涤压滤一体化清洁生产技术



二段酸浸洗涤压滤一体化

清洁生产技术

——电解锰行业清洁生产关键共性

技术案例



技术来源：中国环境科学研究院/环保部清洁生产中心

技术示范承担单位：广西中信大锰矿业有限责任公司

陕西省紫阳县湘贵锰业有限公司

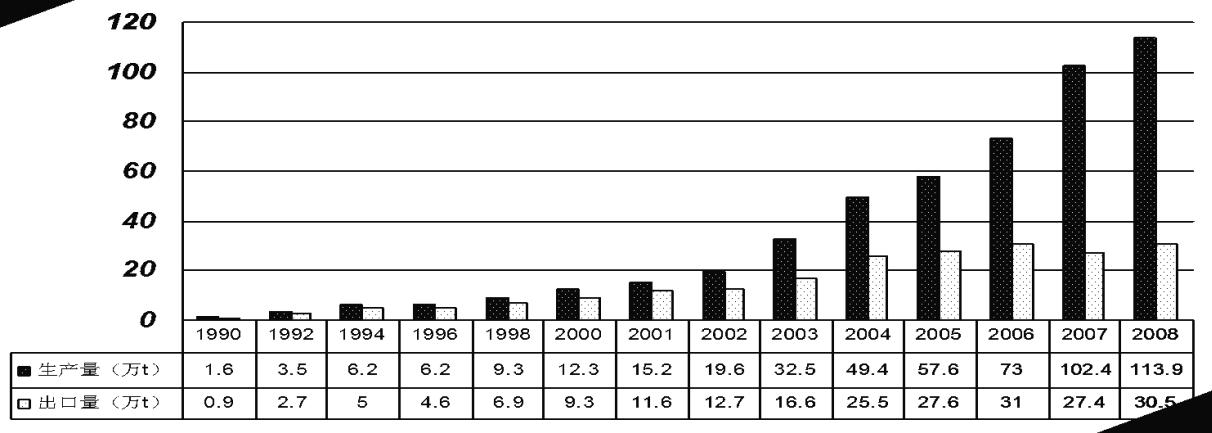
湖南东方锰业集团股份有限公司

贵州松桃三和锰业有限责任公司

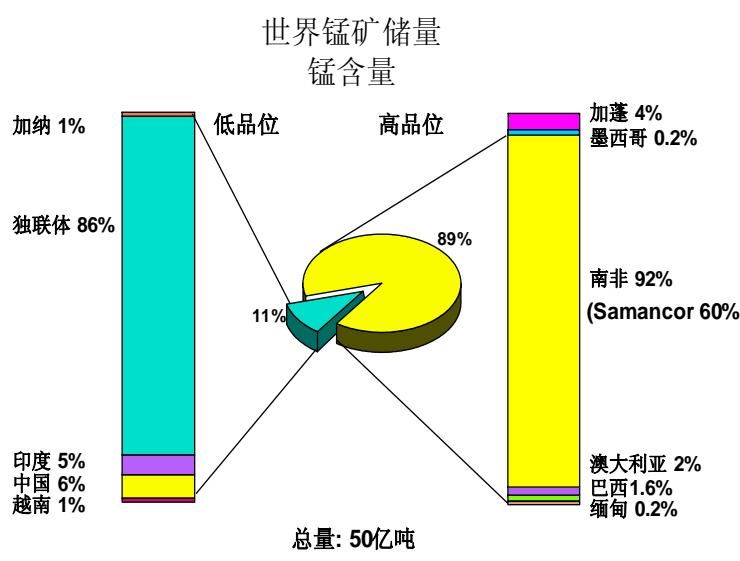
重庆武陵锰业有限公司

一、研究背景

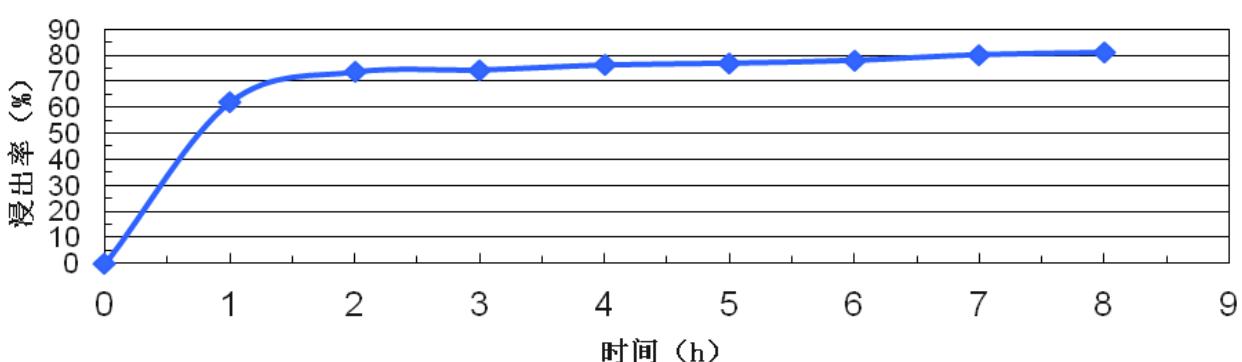
- 我国是世界上最大的电解锰产品的生产国、消费国和输出国
- 我国是锰资源贫乏，矿石品位低（14%），资源利用率低（<90%），锰渣数量巨大，总锰残留高（3-5%），污染严重



我国电解锰生产量和出口量

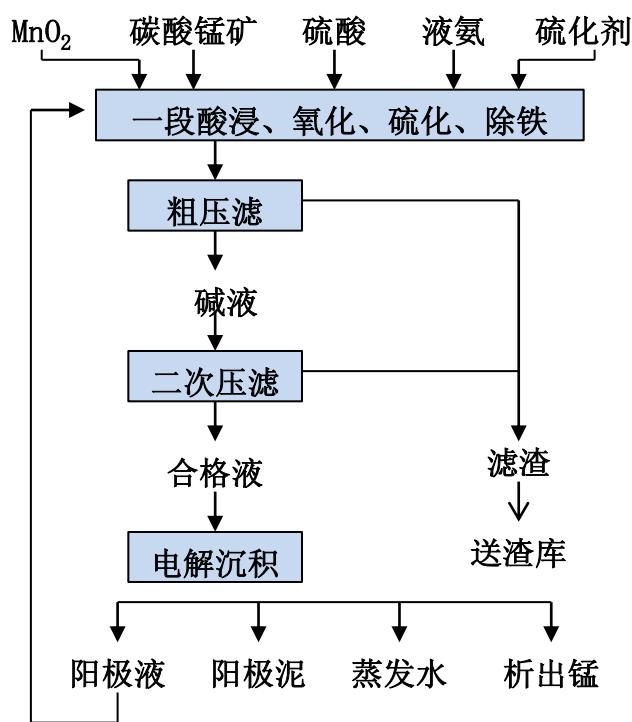


一段酸浸过程 (60°C)

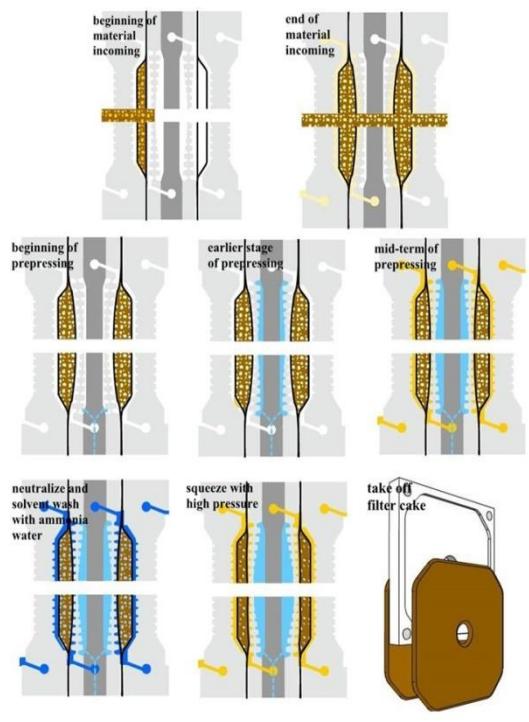
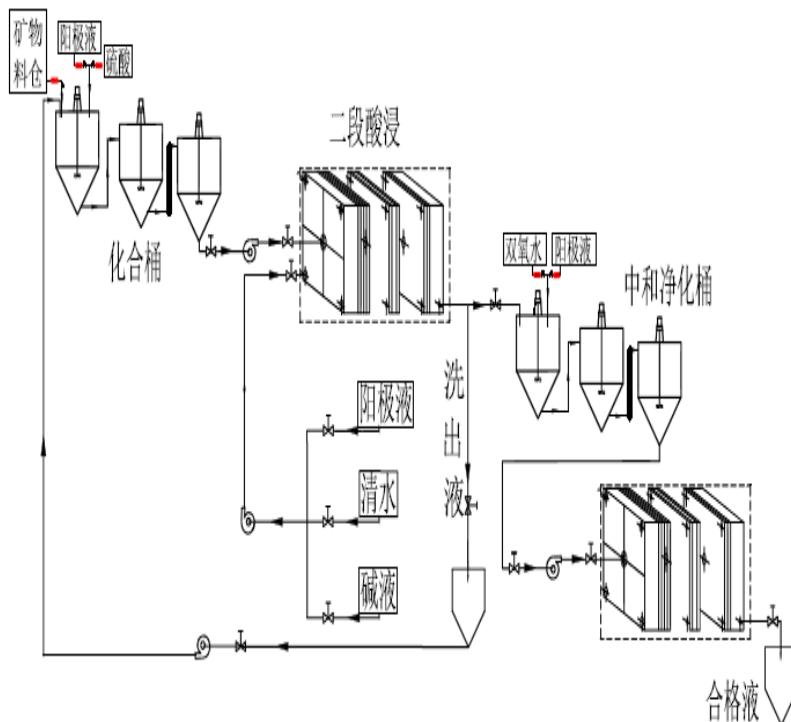
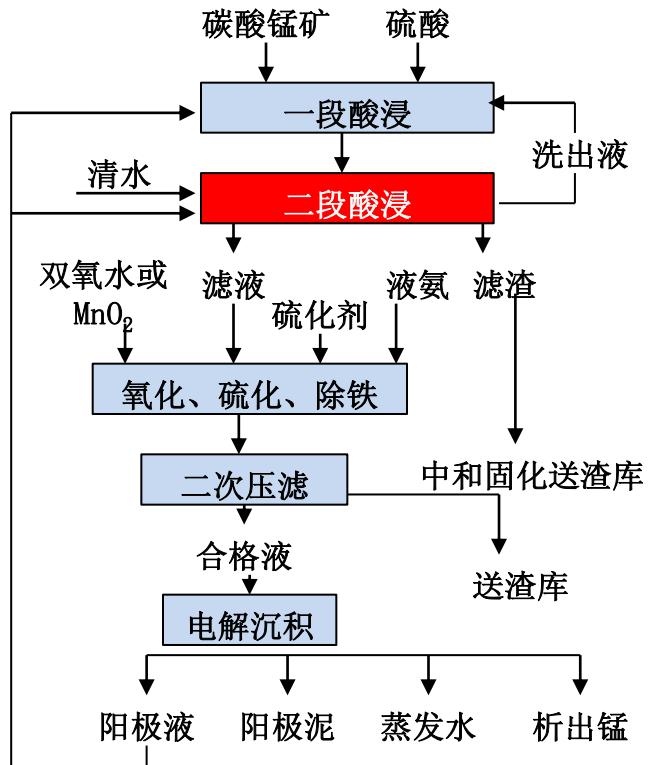


二段酸浸洗涤压滤一体化技术

传统工艺流程



本技术工艺流程



工作流程

压滤反应器

清洁生产关键技术

本技术
基本原理

利用阳极液的酸度对滤饼中的碳酸锰进行二段酸浸；利用阳极液中含锰浓度和滤饼中残留母液的含锰浓度差进行洗涤；再利用清水洗涤，将滤饼中的硫酸锰洗出，最后进行压滤，实现二段酸浸、洗涤和压滤的一体化；调整工序后实现清液净化和二次过滤，使电解合格液达到行业技术要求。

技术创新点及特色

1、世界首创以压滤机为反应器的穿流式反应，提高了浸出速率

2、采用活塞式洗涤方式，大幅度降低了清水用量，保证工艺水平衡

3、在电解锰行业首次以暗流式布局全新设计，彻底改变了该工段的脏乱差

4、设计了酸性浸出液过滤工艺，使原有的简单的固液分离成为一段酸浸的延续，提高了一段酸浸的浸出率，也提高了整个制液工段的效率

5、在电解锰行业首次设计了二段酸浸工艺，使一段酸浸注重效率和二段酸浸着重效果有机构合在一起，大幅度提高和优化浸出过程提高整个工段的效率。

示范工程项目简介

◆采用本技术为具有我国自主知识产权的原创技术，已获得中国发明专利授权，成果达国际领先水平，该技术已建成多项示范工程，有效促进该行业跨越式发展。

关键装备：二段酸浸洗涤压滤一体化装置



湖南东方锰业



广西中信大锰



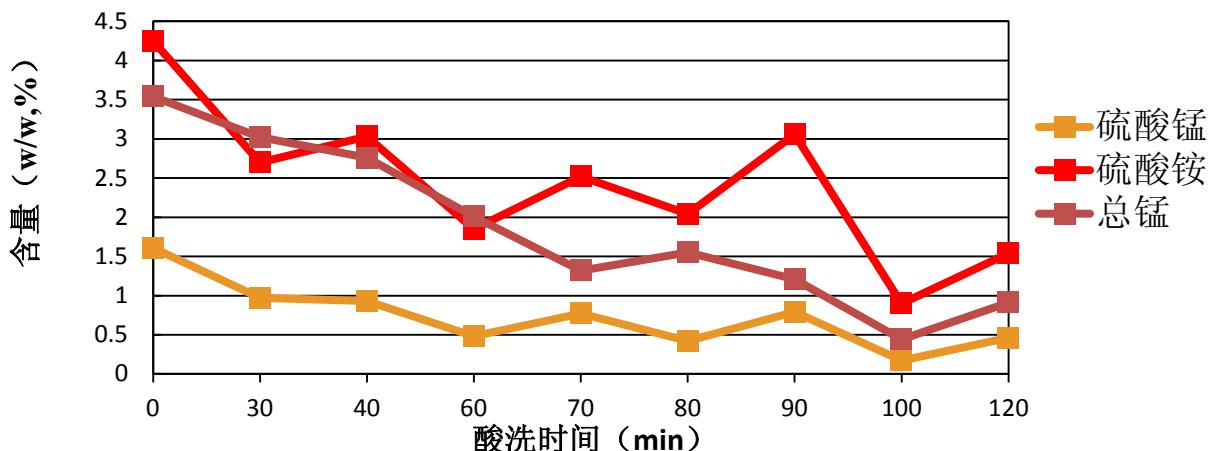
陕西湘贵锰业



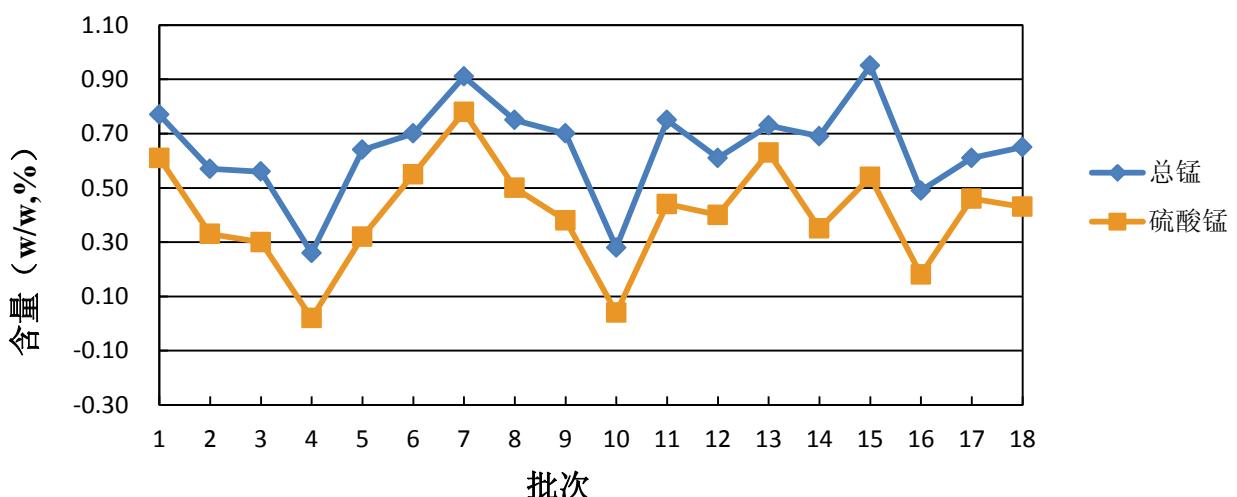
贵州松桃三和锰业

示范工程项目简介

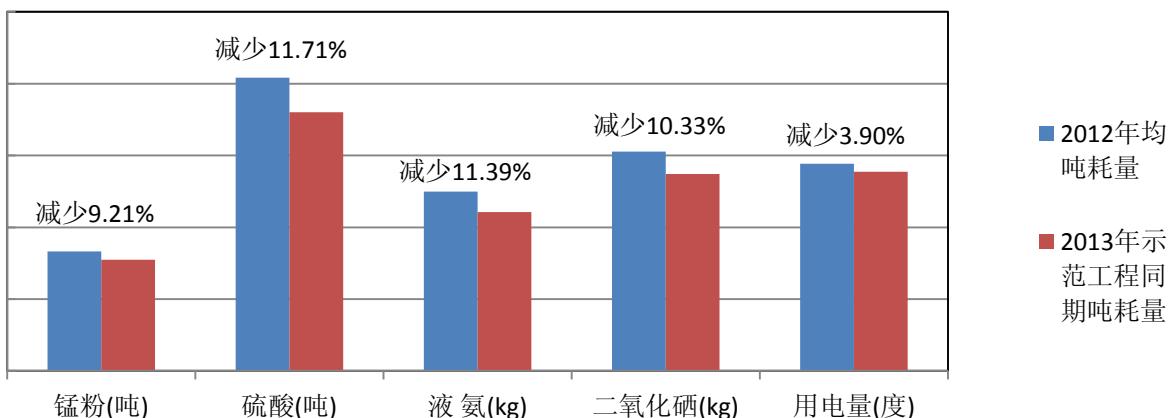
湖南东方锰业示范工程运行记录



贵州松桃三和锰业示范工程运行记录



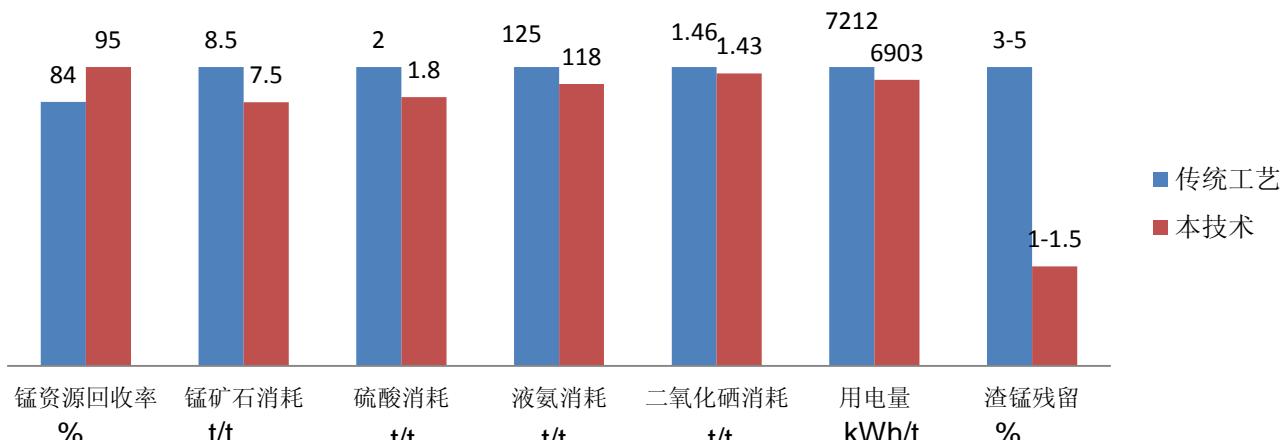
陕西湘贵锰业示范工程运行效果



本技术与国内外同类技术的对比

关键指标对比表

技术指标	单位	传统工艺	本技术
锰资源回收率	%	84	95
锰矿石消耗	t/t	8.5	7.5
硫酸消耗	t/t	2.0	1.8
液氨消耗	t/t	125	118
二氧化硒消耗	t/t	1.46	1.43
用电量	kWh/t	7212	6903
渣锰残留	%	3-5	1.0-1.5



主要技术指标对比图

经济效益

- 年产1万吨规模前期（有效）投资：1200万元
- 单位电解锰产品生产成本节约800元/吨
- 投资利润率：66.7 %

行业推广

技术使用范围



电解锰、电解锌等湿法冶炼行业

行业

无特殊要求

原辅料

国内采购

主要设备

无特殊要求

公用设施

技术投资分析

按按照建设年产3万吨电解锰产品的二酸酸浸洗涤技术装置计，约需投入资金3000万元。装置建成后可节约锰矿资源3万吨，节电900万度电，实现年节约成本2400万元，投资利润率约80%。

技术行业推广情况分析

本技术可完全替代电解锰行业传统生产技术，还可以替代电解锌等其他湿法冶炼行业传统生产技术。以全国电解锰年产100万吨计本技术推广应用后可产生良好的资源、环境和经济效益。

- 与传统工艺比较，全行业每年节约矿石100万吨
- 与传统工艺比较，全行业每年将减少锰渣产生量150万吨，基本实现锰渣的固定化和无害化排放
- 实现吨电解锰产品节约800-1000元，全行业每年节约成本8-10亿元

第二章 有色金属行业

案例11.

电解锌电解工艺重金属水污染过程减排成套工艺平台研究进展

电解锌电解工艺重金属水污染过程减排 成套工艺平台研究进展

——电解锌行业清洁生产关键共性技 术案例

技术来源：中国环境科学研究院

技术示范承担单位：湖南太丰冶炼有限责任公司

研究背景



锌是国民经济的重要基础物质



我国锌产量、消费量均居世界第一

电解锌迅速发展的同时造成了严重的环境污染和生态破坏

2009 (一季度) 花垣河不同监测断面锌、镉浓度

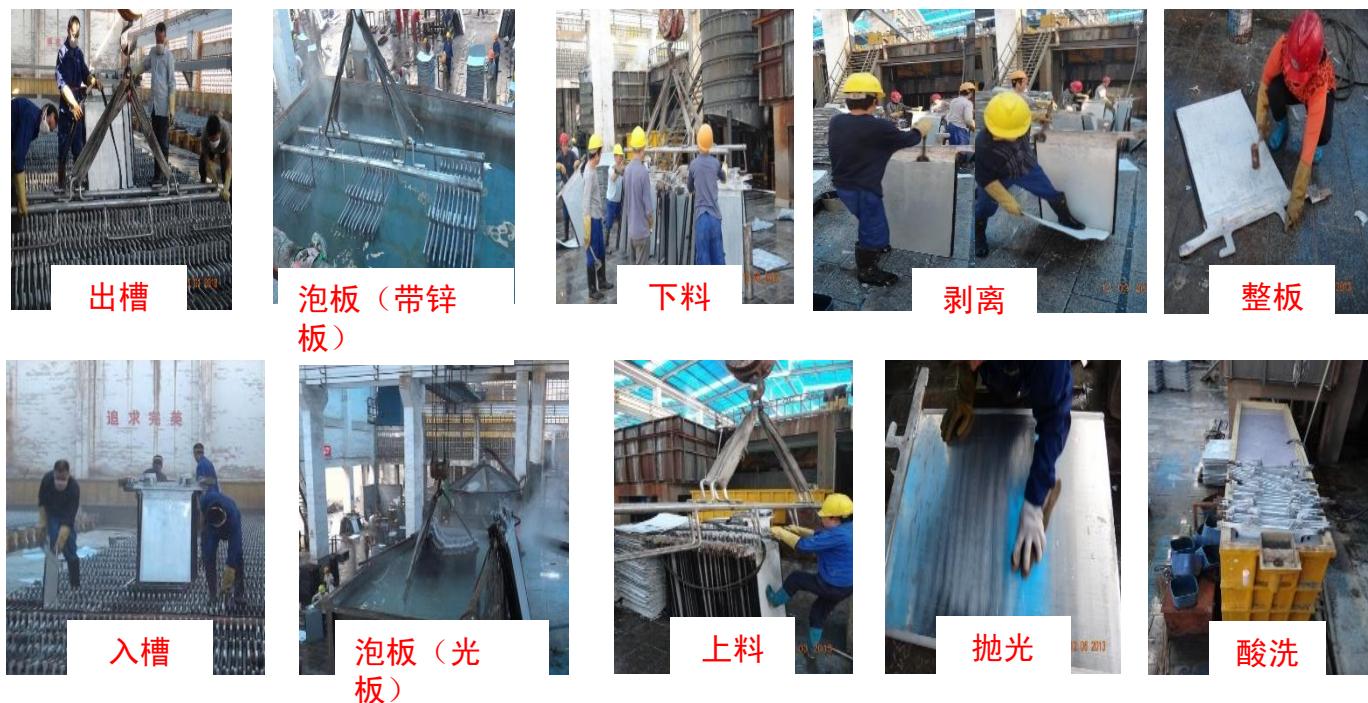


重金属Cd²⁺是电解锌行业含量高、危害大的典型一类污染物

- 经多年整治电解锌行业重金属污染有了一定改观，但到目前为止，电解锌厂镉、铅污染事件仍然频发。
- 2013年湖南泸溪县铅污染导致全县电解锌厂停产整顿。
- 2013年湖南花垣县过境河流经电解锌厂后发现严重镉污染。

清洁生产水平低是电解锌行业重金属水污染严重的根本原因

国内电解锌：大部分依靠人工+简单机械化



电解车间操作工人身体健康已受到严重影响



泡板槽是电解锌行业电解过程最大的重金属废水来源

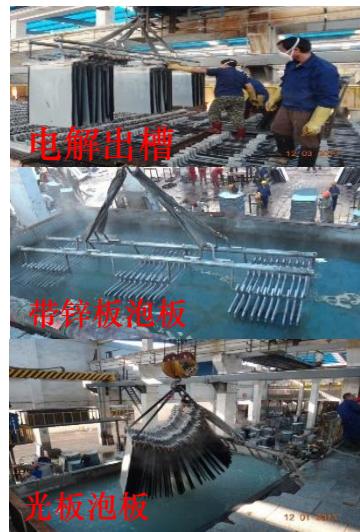


电解锌重金属水污染减排清洁生产技术

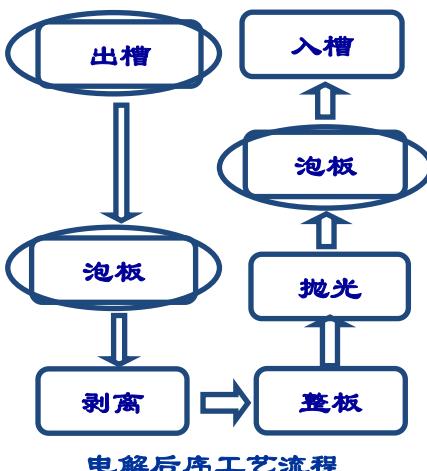
技术路线（一）

一次性整体解决目标车间目标污染物所有污染源

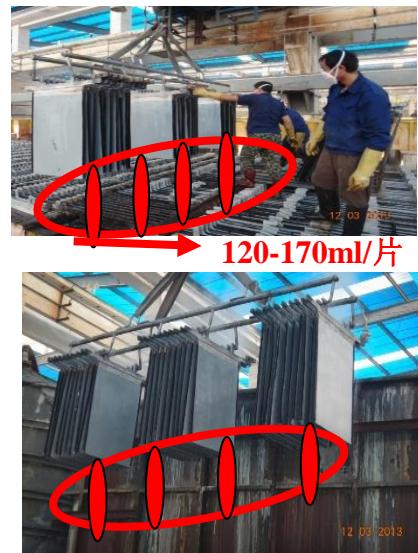
重金属产生点位多



重金属产生种类多
(铅、镉、砷、
锌)



重金属挟带量大



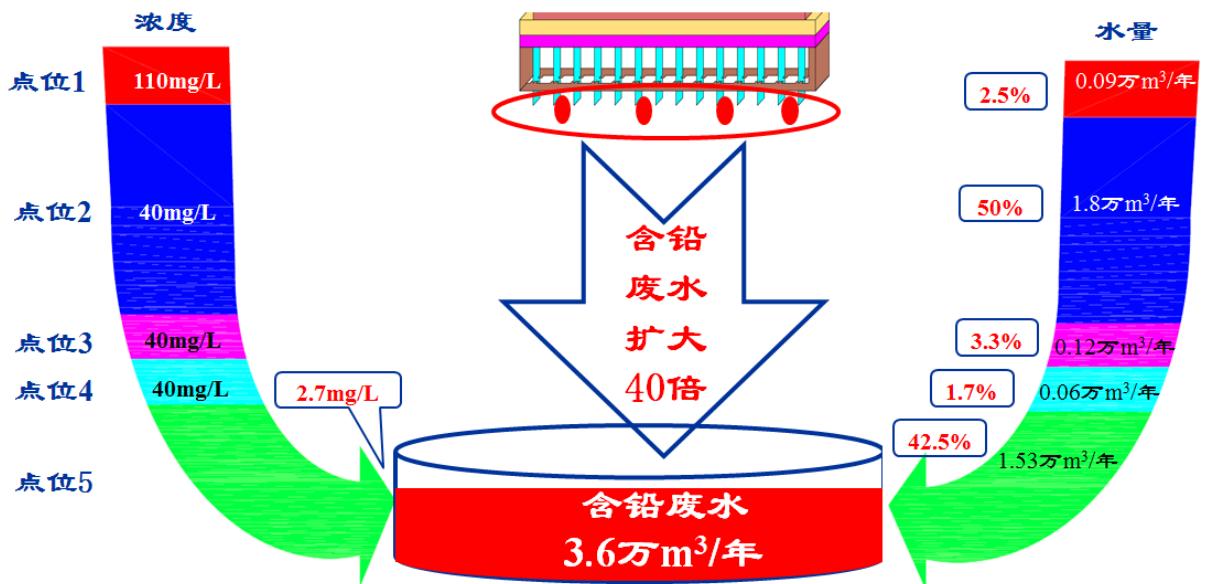
4米高空溅落
废水空中淋落、地面横流



以取消泡板槽为目标，对电解车间重金属废水产生量按照“源头控制、过程减排、末端原位循环”方式确定其在全过程各环节削减量

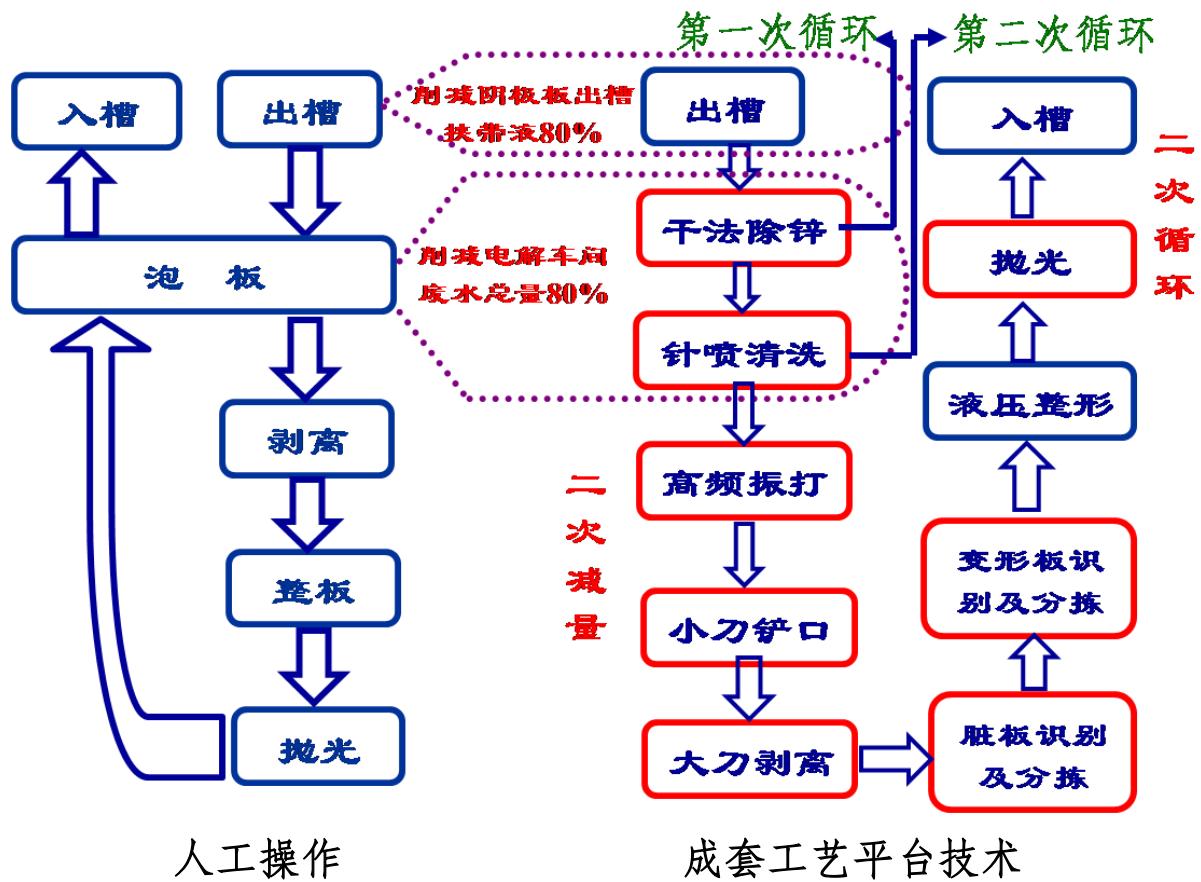
技术路线 (二)

电解车间含铅废水铅浓度下降和废水水量增加规律



针对电解后序工段含铅废水水量各工序逐级增加现象，采用逐级减量逐级循环方式进行削减。

电解锌重金属水污染过程减排清洁生产技术路线图



电解锌重金属水污染减排清洁生产关键技术

阴极板刷沥技术

高效针喷清洗技术

出入槽精准定位技术

组合式剥板技术

干法除硫酸锌技术

脏板、变形板自动识别及分拣技术

机械手
多功能
集成
技术

成套工艺平台技术是一套集出槽、干法除锌、针喷清洗、高频振打、小刀铲口、大刀剥离、脏板自动识别及分拣、变形自动板识别及分拣、液压整形、抛光和入槽等11个工序于一体的清洁生产成套技术，实现阴极板电解出槽时原位削减挟带电解液82.26%；削减泡板槽带锌板出槽挟带液、泡板槽光板出槽挟带液和泡板槽泡板液总量80.12%；减少电解车间阴极板从出槽到入槽序列工序用工量80%；硫酸锌结晶物全部回用。通过本技术的实施，提高企业的清洁生产水平，同时实现电解锌电解工段的全自动控制。

示范工程项目简介

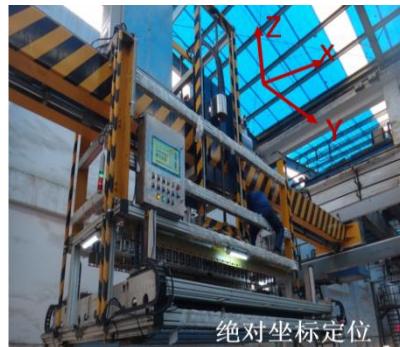


10000吨/年规模电解锌重金属水污染过程减排成套工艺平台

- ◆ 湖南太丰冶炼有限责任公司锌工艺平台项目（已建成）
- ◆ 湖南蓝天冶化有限公司锌工艺平台项目（建设中）

电解锌成套工艺平台清洁生产技术

关键装备



本技术与国内外同类技术的对比

	成套工艺平台	国外同类技术
污染减排	<ul style="list-style-type: none">➤ 阴极板出槽挟带液削减后原位回用于电解槽➤ 工艺废水过程削减量80%以上➤ 无泡板槽	<ul style="list-style-type: none">➤ 无电解液过程回收装置➤ 无工艺废水过程削减技术➤ 有洗板废水收集槽（类同于国内泡板槽）
设备投资	机械手+后处理系统 300万/1万吨	机械手+剥离机 2千万/3万吨-8千万/10万吨
定位方式	绝对坐标定位，定位灵活，精度高	“行车+滚轮”组合强制性定位
极板要求	对阴极板变形量要求高，小于2mm	对阴极板变形量要求宽泛，3-4mm

有史以来，泡板槽一直是国内外电解锌行业电解车间的标志性设备，电解锌重金属水污染过程减排成套工艺平台的研发成功将在电解锌行业完全取消泡板槽，使其成为历史！

成套工艺平台经济效益（10万吨电解锌/年生产规模）

- 年回收锌400.8吨（含削减挟带液、硫酸锌结晶和锌皮反溶），节约630.6万元；节约锰100.4万元，铜10.1万元；
- 节约人工80%，人工成本1400万元左右。

成套工艺平台环境效益（10万吨电解锌/年生产规模）

- 年削减由阴极板电解出槽带出的一类危险物铅610Kg、镉30Kg；
- 削减电解车间废水产生总量80.12%，每年削减废水30500m³。

行业推广

技术使用范围

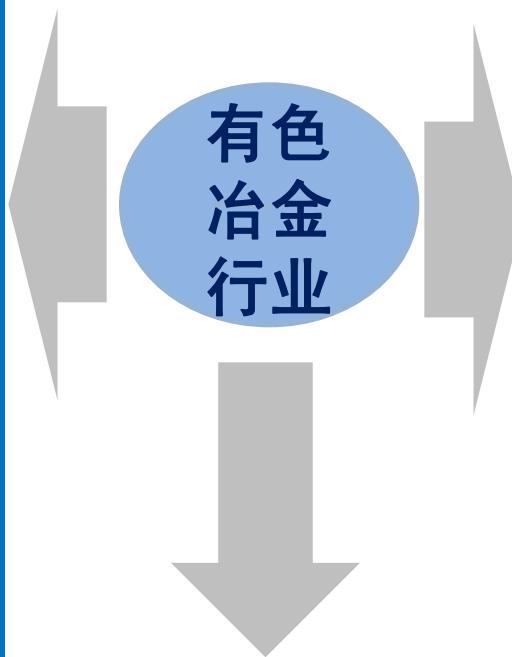
本技术所属行业为有色冶金行业，主要用于电解锌行业重金属水污染减排；可在高浓度酸雾等恶劣工况下使用；所选设备均为国内制造，部分操作软件为国外进口；对厂房、设备、原辅材料及公用设施等均无特殊要求。

技术投资分析

按照建设年产10万吨电解锌生产线，约需投入资金3000万元，减少废水产生、提高资源回收率、节省成本等，据估算可创造年收益约2271万元，并节省基建设成本100万元。工程建设后年运行费用总节省约2371万元。

推广情况分析

- 全国电解锌行业湿法电解工艺基本相同，均可采用该技术。
- 与国外同类产品相比，在重金属水污染过程削减中优势明显，一次性整体解决了电解车间重金属水污染物所有污染源，彻底取消了泡板槽；是电解锌行业电解工艺中首台具有我国自主知识产权的大型成套设备，打破了国外产品高价格壁垒。



第二章 有色金属行业

案例12.

基于再生铝和新型发泡剂制备泡沫铝
清洁工艺与技术

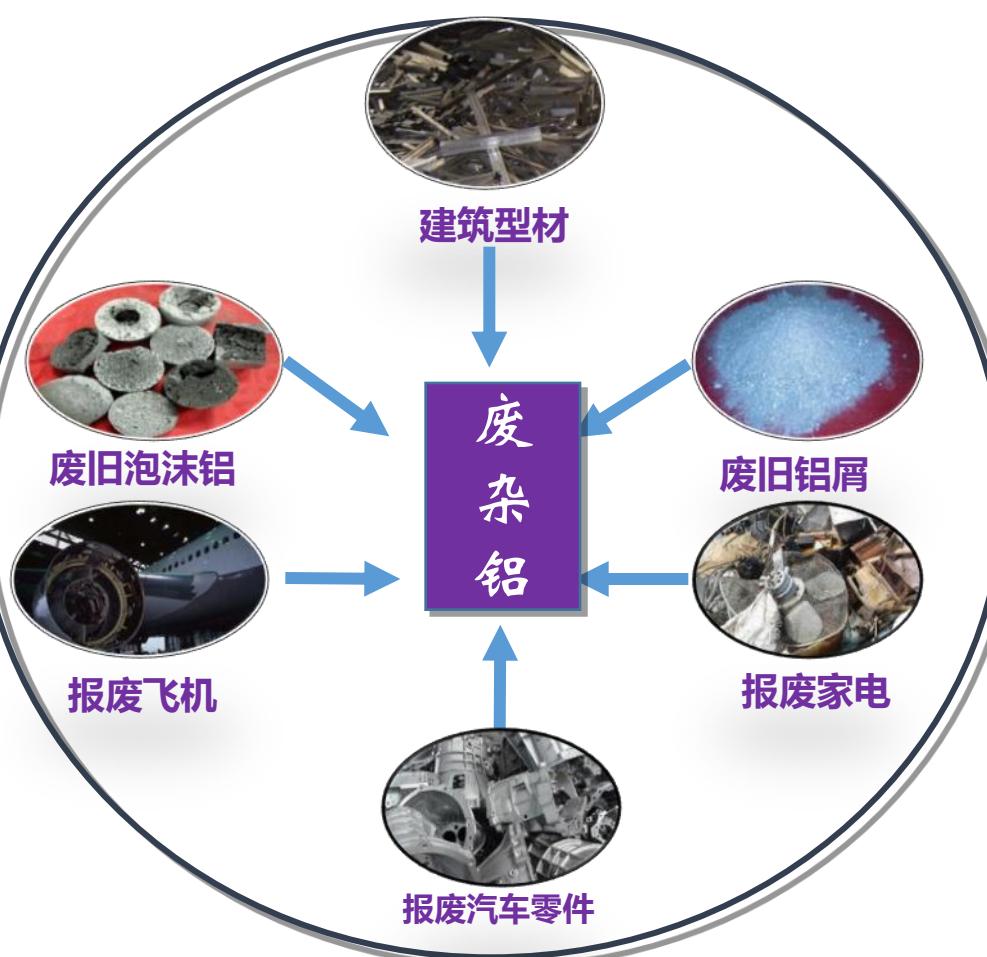
基于再生铝和新型发泡剂制备泡沫铝 清洁工艺与技术

——铝材料行业清洁生产关键共性技术案例



技术来源：中南大学

技术示范承担单位：四川元泰达有色金属材料有限公司



铝土矿品位的不断降低导致电解铝生产成本居高不下，废杂铝的产生量不断增大，废杂铝的回收利用日益重要。但目前废杂铝的利用现状堪忧，除了国内废杂铝回收的网络系统不完善外，废杂铝的高附加值利用研究滞后也是一个重要的因素。

泡沫铝兼顾结构材料和功能材料的特点

在现代交通、建筑以及航空航天等领域应用前景广阔

泡沫铝
用途



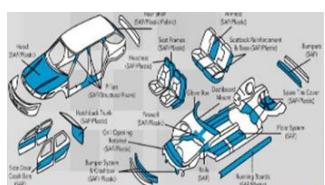
高速公路隔音板



机械零件



吸音外墙



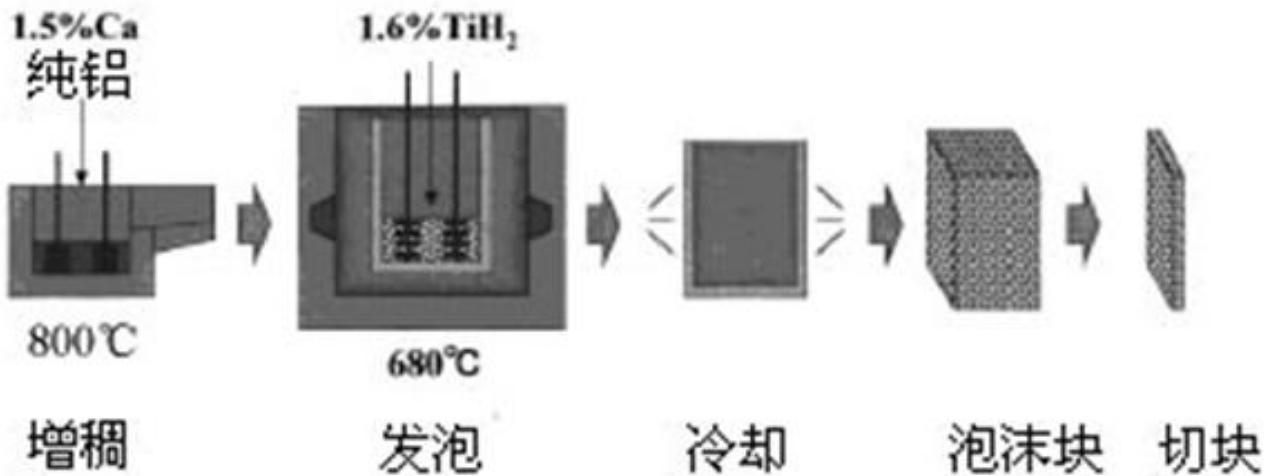
汽车配件



天花板



火箭零部件



传统熔体发泡技术工艺流程简图

传统以电解铝和氢化钛发泡剂为原料的工艺，生产成本高、工艺条件苛刻、成材率低

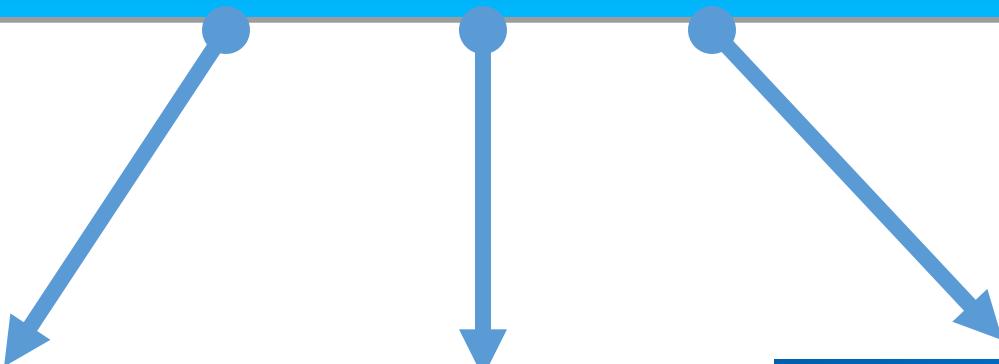
以废杂铝重熔回收得到再生铝，然后以再生铝和新型发泡剂为原料制备泡沫铝。此工艺铝的工业回收率可以超过80%；实现了整个生产过程的全自动化操作与生产的半连续作业，泡沫铝成材率较传统工艺提高近1倍(达到80%以上)，泡沫铝生产的成本较传统工艺低40%以上。



本技术基本原理



废杂铝的重熔回收采用覆盖熔剂法，其实质是利用熔剂除杂，所采用熔剂为碱金属或碱土金属的卤化物。熔剂除杂可分为三个阶段：

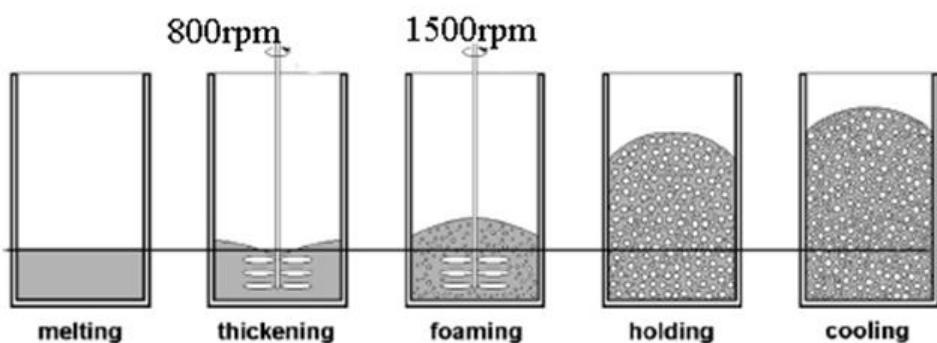


(1) 夹杂被金属液流输送到金属液和熔剂接触的分界面附近；

(2) 夹杂从金属液中跃迁到金属-熔剂的分界面上；

(3) 夹杂和熔剂相互聚集

在泡沫铝制备过程中，新型缓释发泡材料在铝熔点温度附近具有缓慢并长时间分解释气的功能，且其发泡材料本身及释放的气体对铝基体不产生腐蚀，通过机械搅拌使分解产生的气泡在铝熔体内均匀分散从而形成孔隙分布均匀的泡沫铝多孔材料。





废杂铝



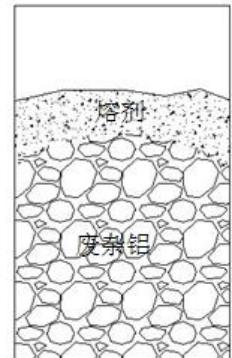
分类预处理



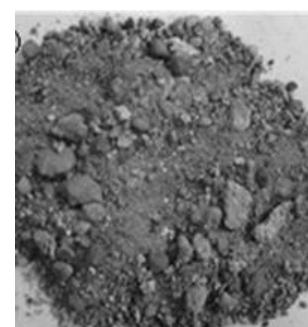
再生铝



熔化 搅拌



填料



炉渣



制备泡沫铝

回收冶炼

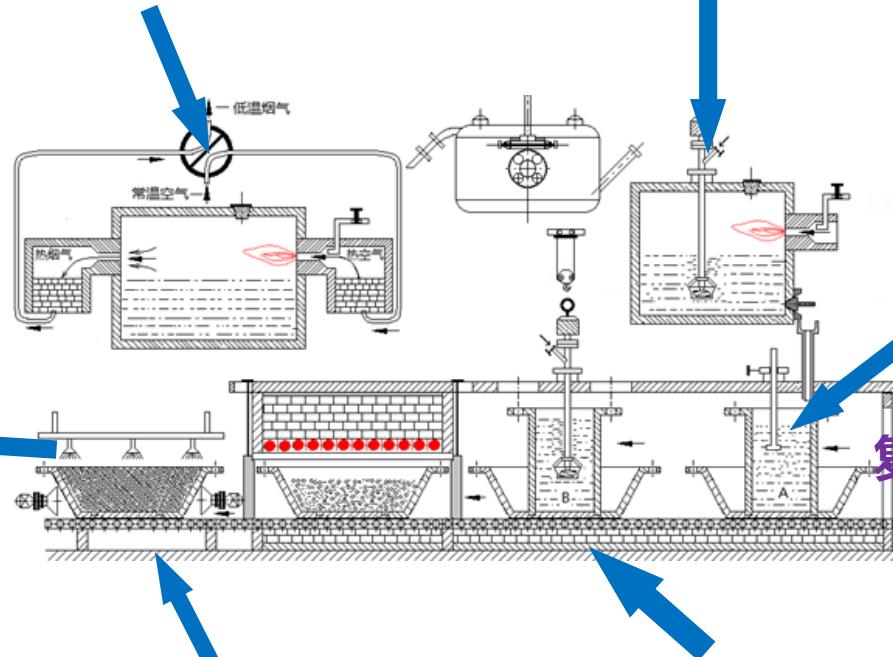
覆盖熔剂法处理废杂铝工艺流程图

泡沫铝制备工艺流程



再生铝熔化

熔体增粘转移



泡沫铝



熔体冷却

熔体发泡保温

泡沫铝制备工艺流程图



技术创新点及特色

开发了高效回收废杂铝及用再生铝制备泡沫铝的工业生产线，为泡沫铝的低成本制造奠定了基础，提高了废杂铝的利用附加值。

研发了一种新颖缓释发泡剂及相应发泡技术，为发泡过程可控、成材率提高与减小工艺难度提供了强有力的技术支撑。

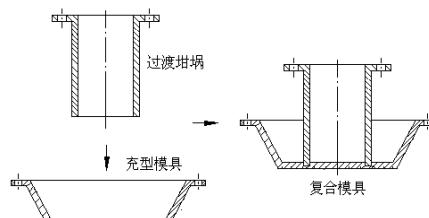
设计并制造出了一种可简单拆卸与组装的新型复合模具，为简化工艺步骤、减少过程能耗以及大规格泡沫铝的生产创造了有利条件。

设计并制造了基于“缓释发泡技术”与“新型复合模具”的全自动生产线，并在该生产线上实现了产品性能一致性良好的泡沫铝半连续生产，实现了从废杂铝到泡沫铝产品的循环利用。

关键设备创新突破1

——复合模具及其连续预热系统

- 复合模具易拆卸、易组装
- 避免传统工艺的熔体“倾倒”过程，减少热量损失
- 防止产品大空腔等缺陷产生
- 有利于大规格泡沫铝的生产



复合模具图

关键设备创新突破2

——熔体熔制与分配系统



- 自动化操作，确保各批次原料分配均匀
- 设计增粘剂加入装置，确保高粘度铝熔体的转移

关键设备创新突破3

——熔体搅拌发泡系统

- **发泡保温炉设前后炉门，便于模具自动转移**
- **搅拌装置合理布局，确保孔隙分布均匀**



关键设备创新突破4

——全自动冷却系统

- **水冷+风冷，保证铝熔体在短时间内冷却凝固**

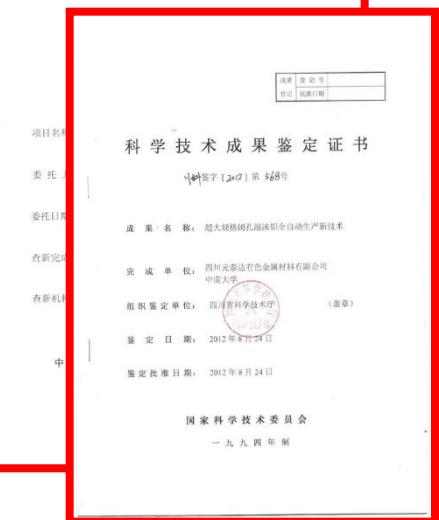


四川元泰达有色金属材料有限公司于2011年在四川省广元市建成了年产120万m²泡沫铝板材的示范性生产装置，现已实现了三年的连续稳定经济运行。



示范装置项目于2012年1月10日完成了科技查新
示范装置项目于2012年8月24日进行了科技成果鉴定

报告编号：CX-20120036



国内外查新结果显示，除中南大学的成果和专利外（该成果与专利为本项目组成员所拥有），未见与查新项目上述综合技术特点相同的闭孔泡沫铝的全自动生产线及其半连续生产工艺流程的文献报道。

四川省科技厅的鉴定结论为：
该项目的总体技术达到国际先进水平，其中发泡剂缓释技术处于国际领先。



环境效益

对比分别采用再生铝和电解铝来制备泡沫铝材料，每生产1吨电解铝需要消耗5吨以上的铝土矿，530-550kg碳素阳极，破坏植被1.314平方米。电解铝生产过程需要消耗多种生产资源，随着资源的日益紧张，环境治理等附加成本的不断提高，再生铝的优势日渐凸显。再生铝实际生产能耗相当于制取电解铝能耗的5%左右，对能源类型的需求较为综合，摆脱了铝业“价随电涨”的依赖。

本技术已建成了120万m²/年的泡沫铝板材生产线，产品相对密度为0.5g/cm³左右，以再生铝为原材料，每年至少可减少约3多万吨铝土矿消耗，可以缓解资源紧张的压力，减少生态环境的破坏。



环境效益
显著



经济效益

本技术已建成了120万m²/年的泡沫铝生产线。下表列出了采用电解铝和氢化钛发泡剂的传统工艺和采用再生铝和缓释发泡剂的改进工艺的主要原材料成本对比。从表中可以看出，采用再生铝和新型发泡剂为原料的新型工艺，光是铝锭和发泡剂原料两项，每年就可节约成本大约3716.4万元。

不同原料和工艺条件下的成本对比表

传统原料与工艺		新型原料与工艺
铝锭	电解铝	再生铝
铝锭年需求量	6000吨	6000吨
铝锭价格	13000元/吨	8500元/吨
发泡剂	氢化钛	新型缓释发泡剂粉末
发泡剂需求量	90吨	96吨
发泡剂价格	130000元/吨	16000元/吨
总价	8970万元	5253.6万元
原料成本节约数		3716.4万元

本技术为具有我国自主知识产权的重大原创技术，拥有7项中国发明专利授权，曾获2013年度中国有色金属工业科学技术二等奖，成果达国际领先水平。

技术使用范围



技术投资分析



按照建设120万m²/年的泡沫铝板材生产线统计，总投资约2.8亿元，可实现年销售收入4.8亿元，纯利润0.8亿元，缴纳税金0.48亿元，完成利税总额1.28亿元，投资利润率约为28.6%。

技术行业推广情况分析



本技术可完全代替以电解铝和氯化钛发泡剂为原料生产泡沫铝的传统生产技术。本技术可以每年直接将7500吨废杂铝转化为泡沫铝产品，节约电解铝约6000吨，按此份额推广应用后可产生良好的资源、环境和经济效益。

资源效益：与传统工艺技术比较，每年减少铝土矿消耗3万多吨，碳素阳极板消耗3300吨；

环境效益：本技术可实现废杂铝的高效综合利用，工艺过程的原料可以循环使用，不产生其它废料；

经济效益：实现年销售收入4.8亿元，完成利税1.28亿元。

第二章 有色金属行业

案例13.

铝电解低电压高效节能工艺与控制技术

铝电解低电压高效节能工 艺与控制技术

——铝电解行业清洁生产关键共性技术案例

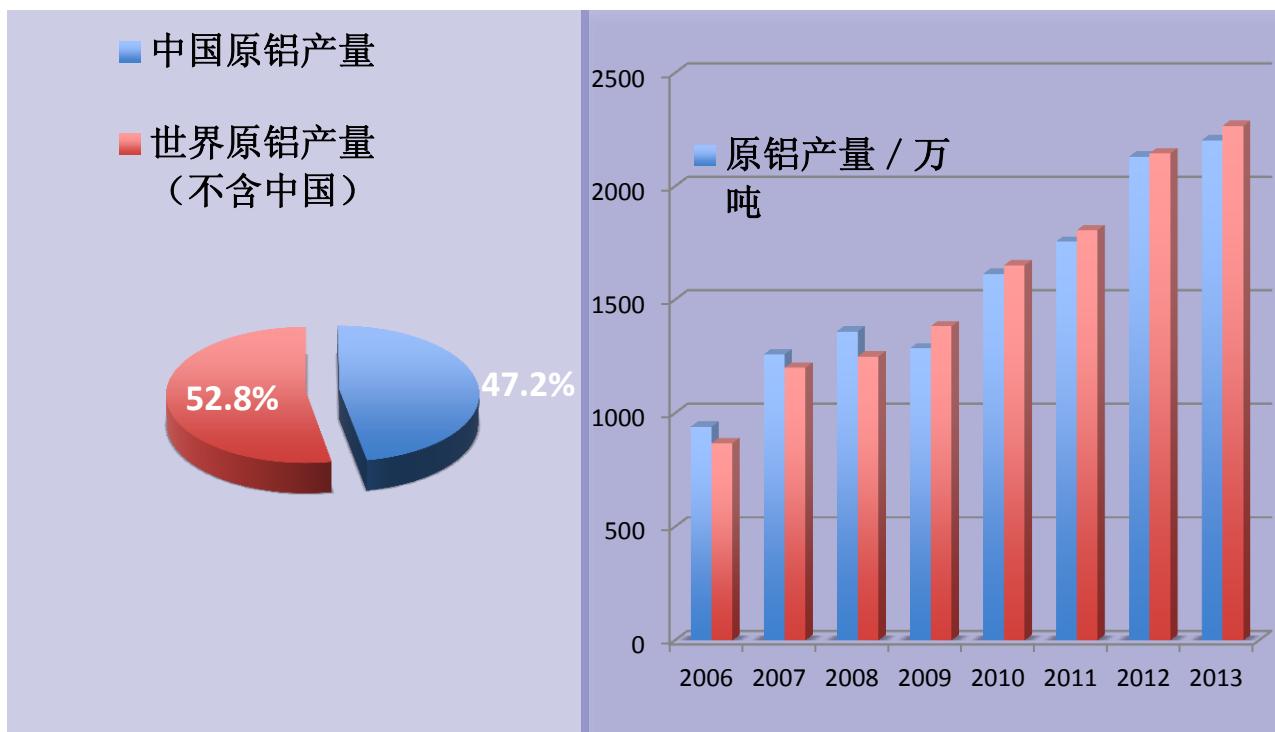
技术来源：中南大学

示范单位：郑州发祥铝业有限公司

研究背景

铝电解工业是支撑我国国民经济发展的重要产业

- 铝是**第一大有色金属**，产业关联度高达**91%**
- 我国是**全球最大原铝生产与消费国**，2013年生产与消费量均突破2200万吨，占全球**约50%**



铝电解工业是我国节能减排的重点行业

- 我国铝电解生产年消耗全国总发电量的**5~6%**
- 电费在原铝生产成本中的占比高达**45~50%**，能耗指标对企业经济效益和市场竞争力产生重大影响

提升工艺与控制技术是实现铝电解节能减排的关键

大型 (180~600kA) 铝电解槽

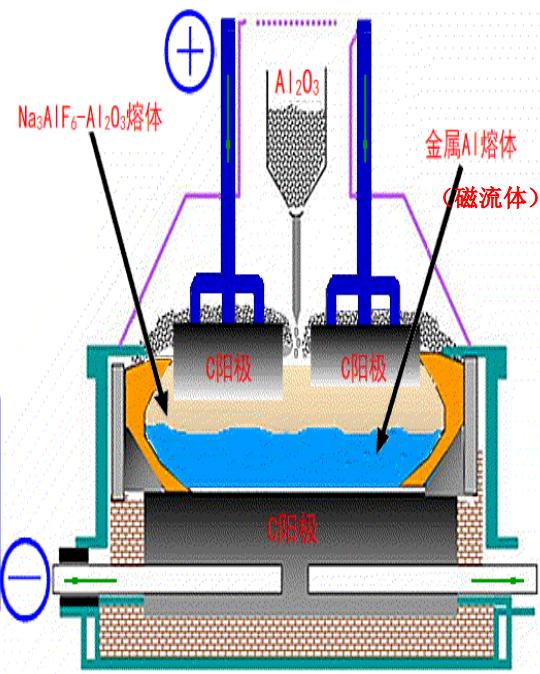
机理复杂

工况波动

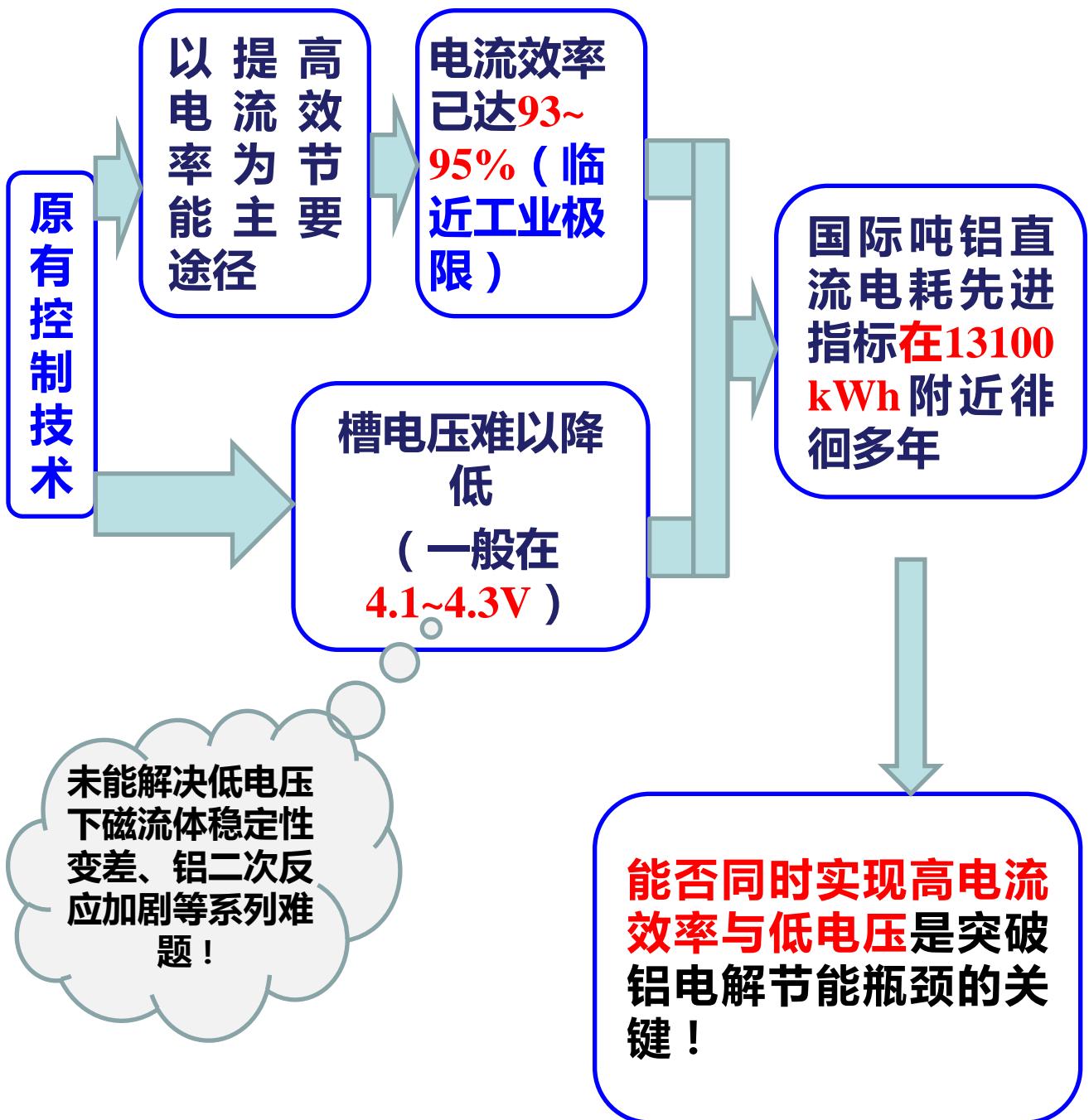
- 多相-多场强烈交互作用下，发生复杂高温电化学反应
- 高温熔体强腐蚀性，导致状态检测困难

- 工艺和控制参数对场相非线性耦合关系影响很大
- 场相参数呈非均匀分布
- 槽况易波动

优化工艺与控制困难，提升控制技术是实现铝电解节能减排的关键



$$\text{直流电耗} \propto \frac{\text{槽电压}}{\text{电流效率}}$$



低压高效节能清洁生产关键技术

技术思路与基本原理

核心问题：是否可在保持高电流效率的前提下，大幅降低槽电压？

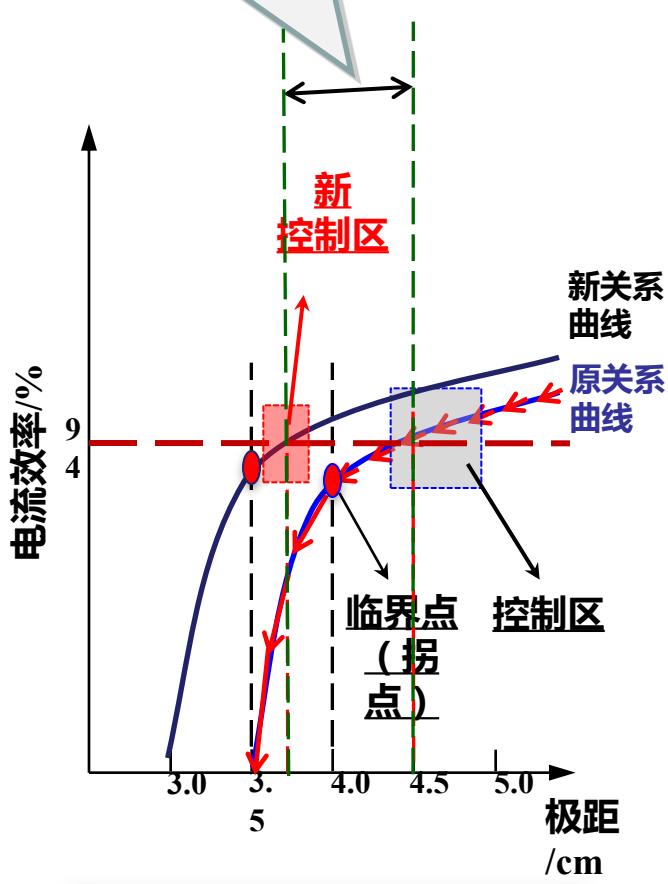
大幅降低槽电压最有效方法：降低极距（即：阴、阳两极距离）

带来的难题：磁流体稳定性变差（工况波动加大），电流效率下降，能耗反而上升

措施之一：优化重组工艺技术条件与控制参数，转变槽运行特性

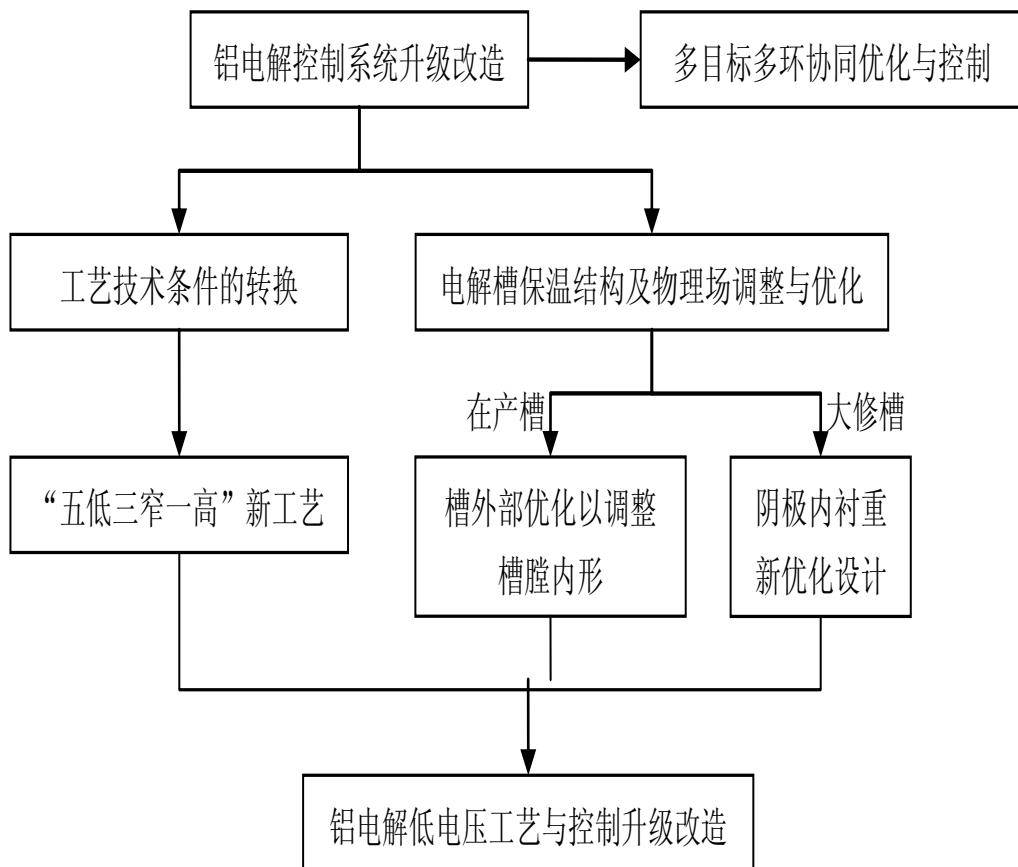
措施之二：提升控制技术，使控制区域尽可能逼近状态临界点

同等电流效率下：
使极距降低： $\sim 0.7\text{cm}$
槽电压可降： $\sim 200\text{mV}$
电耗则可降： $\sim 700\text{kWh/t-Al}$



低压高效节能清洁生产关键技术

工艺流程及创新点



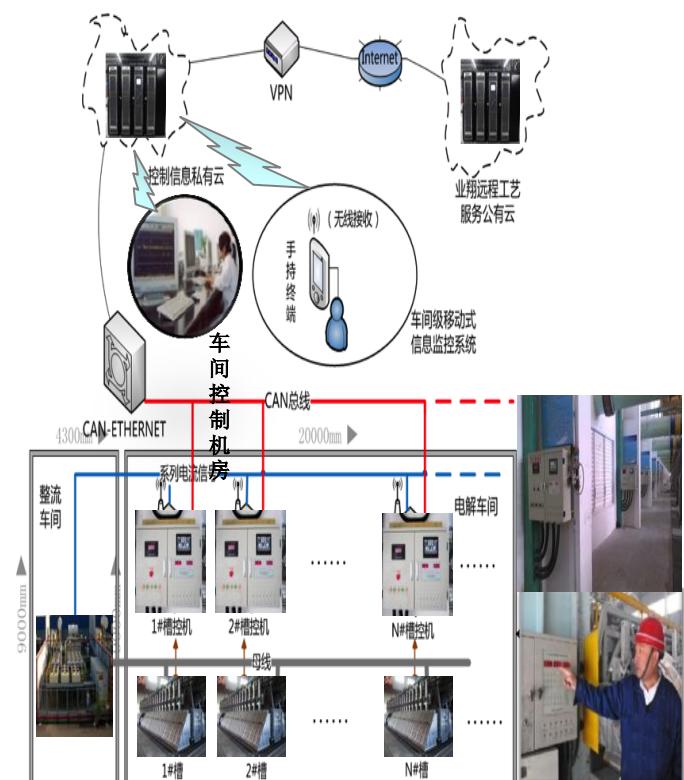
- 开发出以“五低三窄一高”（低温、低过热度、低氧化铝浓度、低槽电压、低阳极效应系数、窄物料平衡工作区、窄热平衡工作区、窄磁流体稳定性调节区、高阳极电流密度）为主要特征的铝电解低电压高效节能新工艺。
- 针对低电压高效节能新工艺条件下铝电解槽的运行状态空间显著变窄且临近槽况恶化点的特点，提出了“临界稳定控制”思想，研发出多目标多环协同优化控制技术，构建起基于云架构的新一代全分布式铝电解控制系统，实现“三窄”控制目标。

示范工程项目简介

自2009年元月开始在郑州发祥200kA铝电解系列上推广应用，至2009年8月实现了全系列共148台电解槽控制系统的全面改造升级，并逐步将工艺转换为“五低三窄一高”铝电解高效节能工艺，系列电流从原设计的200kA提升至220kA，年产能从8.0万吨提高到9.0万吨。下图为升级改造后的新一代控制系统。



基于ARM9和多CPU网络结构的新一代槽控机



基于云构架和服务器集群的新一代铝电解控制系统

关键技术经济指标比对

本案例曾对15家用户提供了近三年（2011~2013年）应用证明的主要技术经济指标统计结果

指标名称	本案例指标	本案例之前 国内先进指 标	国际先进指 标
平均槽电压 (V)	3.75~3.95	4.10~4.25	4.10~4.30
氧化铝浓度 (%)	1.8~2.5	1.5~3.5	1.5~3.5
电解质温度 (℃)	930~940	945~955	945~955
阳极效应系数 (次/槽·日)	0.02~0.05	0.05~0.3	0.02~0.05
直流电耗 (kWh/t-Al)	11819~1259 3	13100~ 13300	13100~ 13300

技术先进性

优于本项目前的国内先进指标和国际先进指标，最为显著的是：

➤ 平均槽电压降低 200~400mV、吨铝直流电耗降低 600~1200kWh (提供应用证明的15家用户统计结果为平均吨铝节电703kWh)

在国际上率先实现了铝电解能耗指标的重大突破！

技术效益

经济环境效益

本案例曾对15家提供了近三年（2011~2013年）应用证明的用户的节电效果及效益进行了统计：

- ◆ 15家用户吨铝平均节电703kWh（其中，最好系列吨铝节电1237kWh）；近三年共计节电54.8亿千瓦时，折合节约标煤192万吨，当量CO₂减排518万吨，直接节电效益26.2亿元。

技术投资分析

按照新技术在一个年产20万吨（共182台槽）的400kA铝电解的典型生产系列上推广应用进行项目投资预算：

- 项目总投资不超过910万元，以吨铝节电700kWh计，年节电量：20万吨×700kWh/吨=1.4亿kWh；即使考虑到项目实施可能需要几个月的技术调整期，项目投资回报期一般也不超过1年。

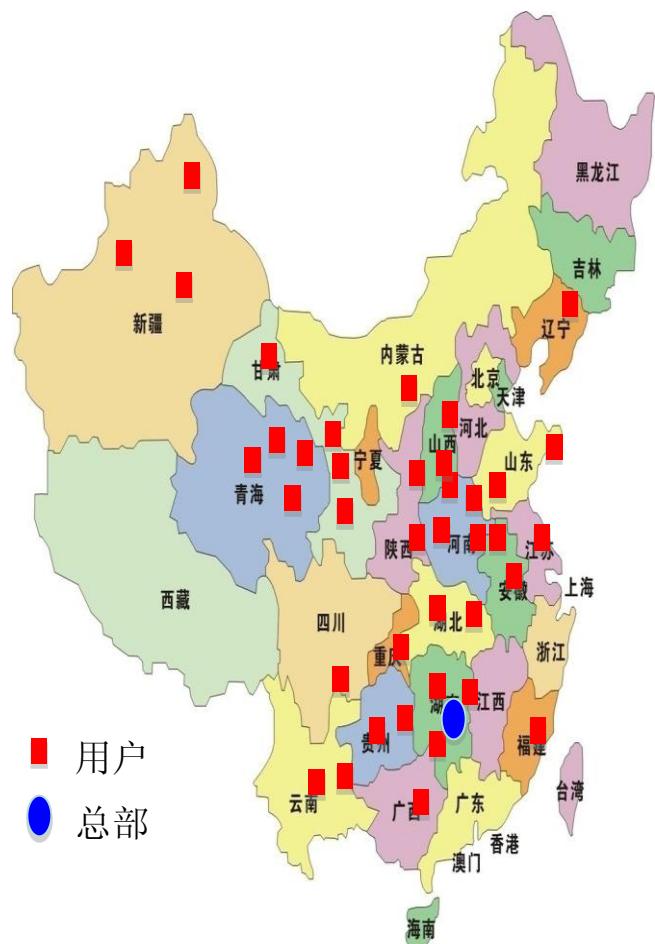
行业推广分析

行业推广分析—技术使用范围

该技术可在我国所有的铝电解槽型和生产系列上推广应用，既可以用于新建铝电解系列，也可以用于对已有铝电解系列升级改造（无需停槽改造）。

因此，该技术的推广应用具有其他技术难以比拟的优势：

- 可以在不停产的条件下进行推广；
- 全国70%以上铝电解企业使用的铝电解控制系统是中南大学学科性公司所生产的产品，而本项目进行的技术推广恰恰以控制系统升级（配以工艺调整）为主要手段，因此具有投资省、见效快的显著特点。



中南大学学科性公司所产控制系统的企
业用户分布图

行业推广分析—社会与经济效益分析

如全国推广应用，按平均吨铝节电700kWh和全国原铝产量2026万吨（2012年值）计，年节电总额可达140亿kWh以上，折合节约标煤490万吨，当量CO₂减排1323万吨，节电直接效益可达70亿元以上。

第二章 有色金属行业

案例14.

重金属冶炼含砷固废治理与资源化利用关
键技术

重金属冶炼含砷固废 治理与资源化利用关键技术 ——砷治理清洁生产关键共性技术案例



技术来源：

中南大学

郴州金贵银业股份有限公司

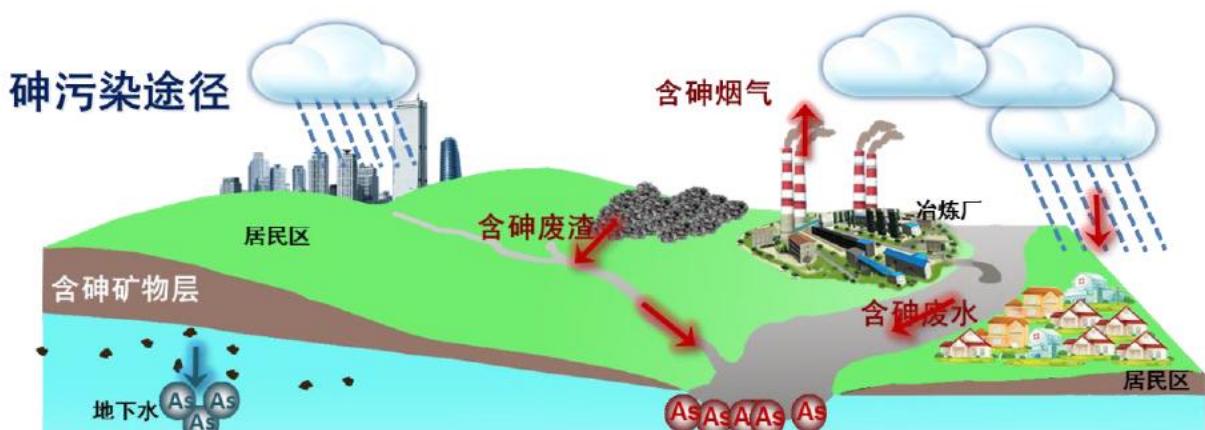
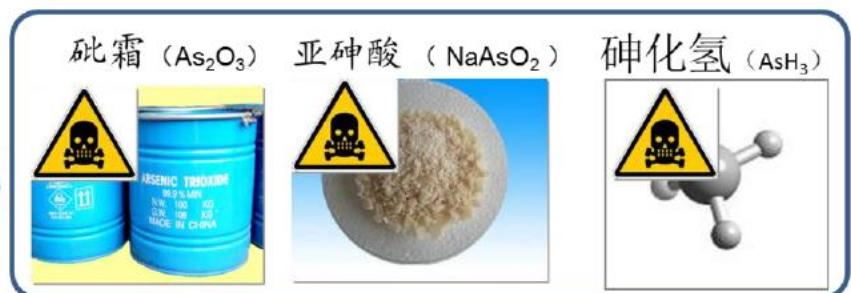
长沙有色冶金设计研究院

技术示范单位：

郴州金贵银业股份有限公司

砷污染物毒性大，多途径污染环境

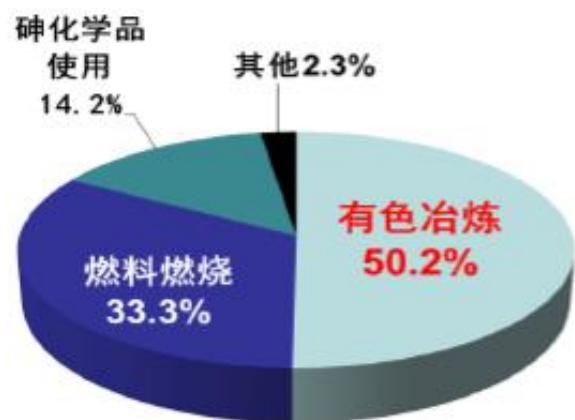
砷 (As)
类金属



有色冶炼含砷固废是我国**最主要**的砷污染源

年排砷（气液固形态）4万多吨，占全国总量的**50.2%**

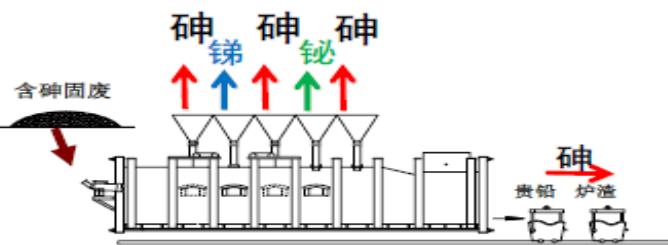
90%以上砷以固废形式赋存



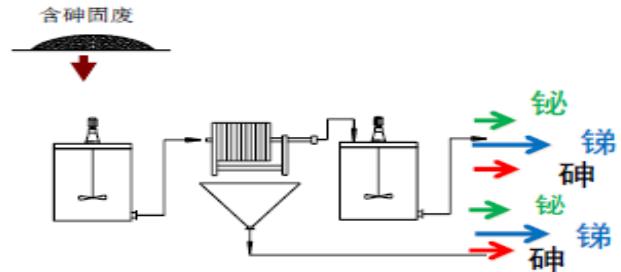
占用大量土地

传统含砷废物处理技术及其局限性

传统火法工艺



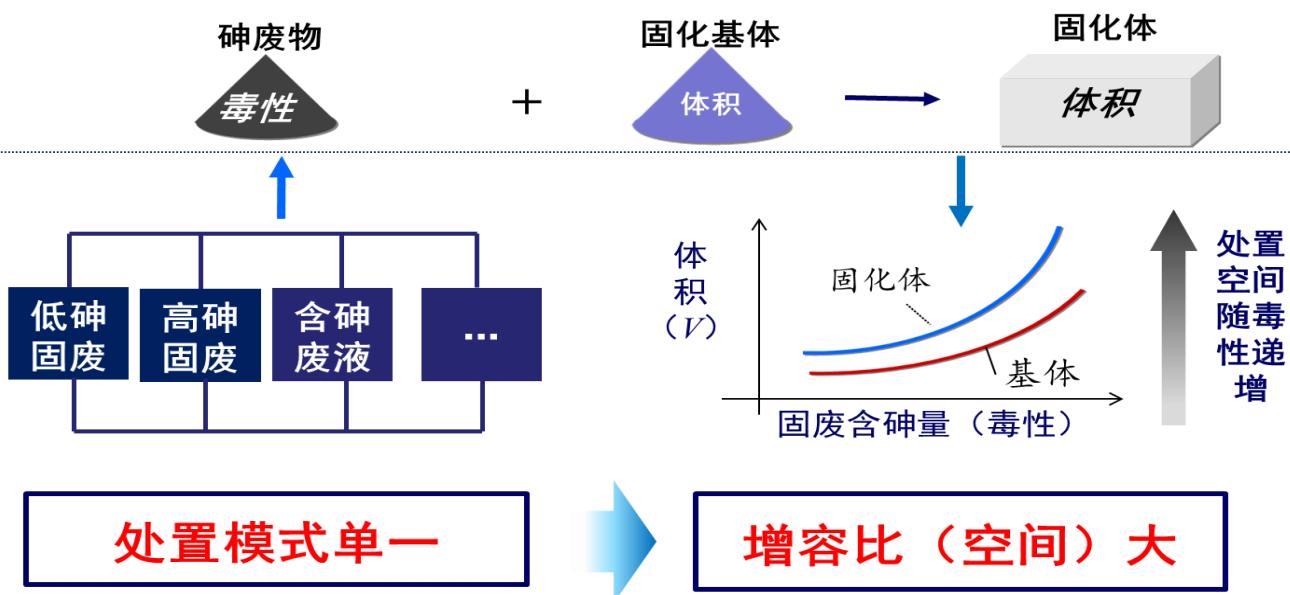
传统湿法工艺



问题：二次污染严重、多种有价金属流失

传统含砷固废回收工艺二次污染严重，脱砷直接导致锑铋等大量共伴生金属流失，清洁深度利用面临严峻的技术挑战。

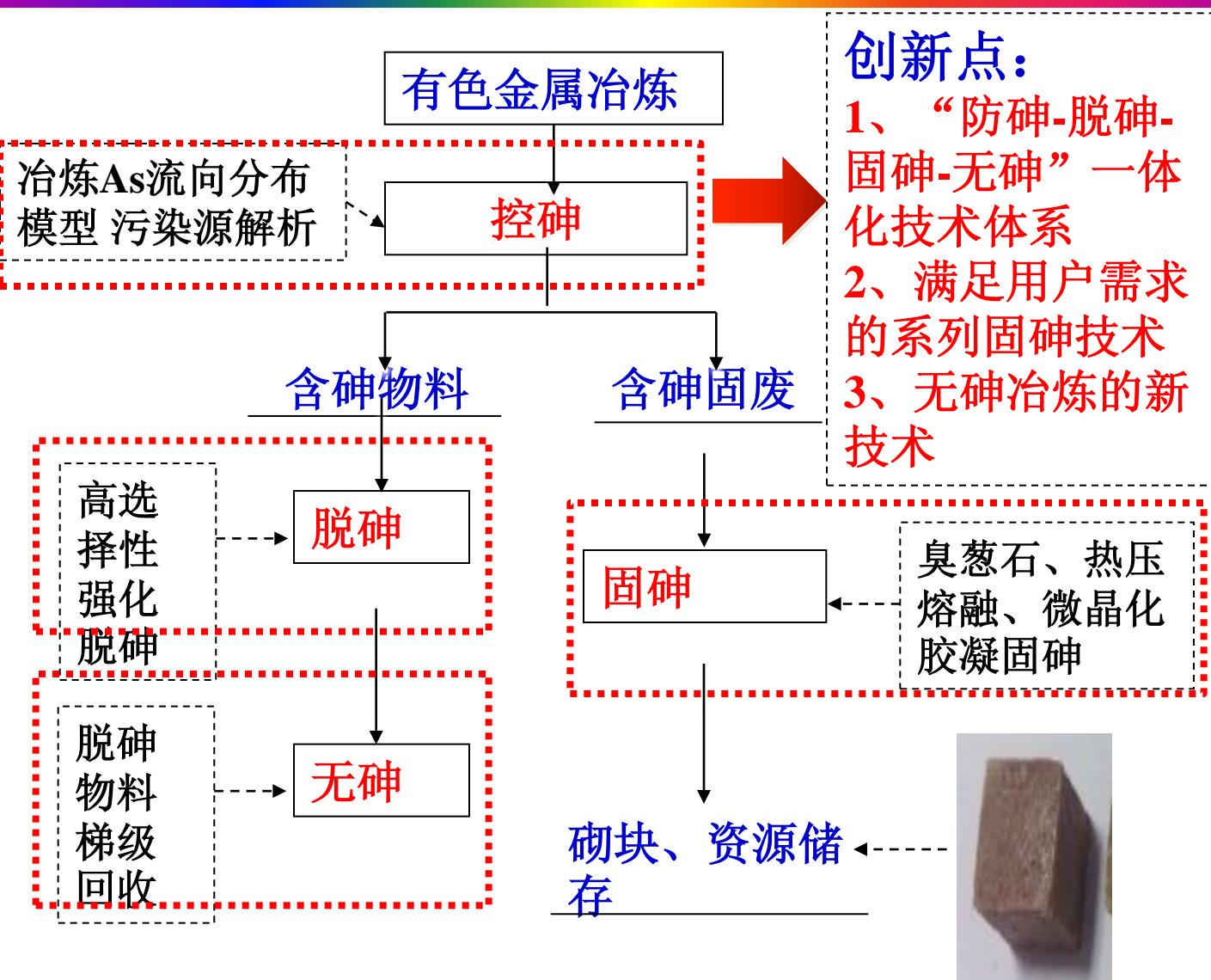
传统含砷废物处理技术及其局限性



传统技术以水泥基体固化为主，处置形式单一；而且随着废渣毒性增加，基体用量及固化体体积递增，增容比高，占用空间大。

砷污染防治技术迫切需要升级

砷污染防控的创新思路



创新点1、冶炼过程砷污染源动态评价技术



技术特点

- 定量描述复杂冶炼过程砷污染物分配行为
- 解决了冶炼密闭环境中砷污染物实时监测难题
- 实现了冶炼过程砷污染源动态解析

创新点2、含砷固废治理技术



4t/批次含砷废渣脱砷装备



含砷固废机械力解毒胶凝固砷系统



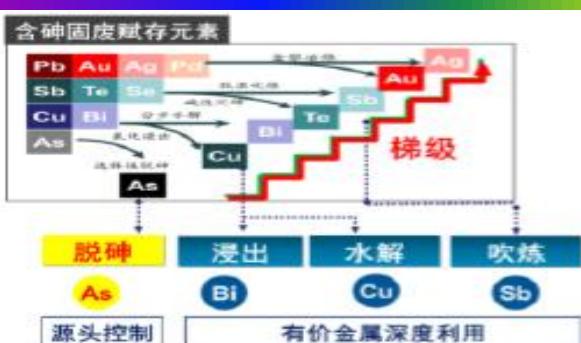
高密度固砷体

□ 技术特点

发明了砷与有价金属强化分离新工艺，选择性脱砷率达97.42%

开发了满足多种含砷危废处置要求的无毒高密度固砷新技术

创新点3、脱砷固废金属梯度回收技术



无砷污染梯级利用工艺路线



无砷污染梯级利用工艺现场

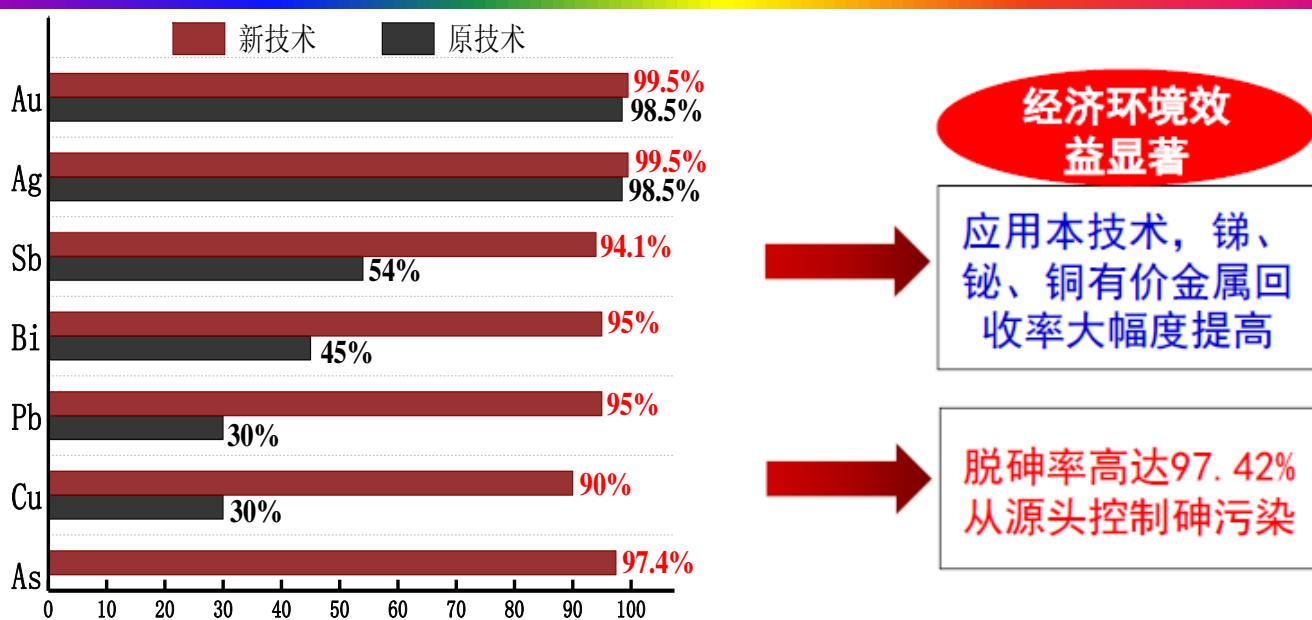
- 开发了无砷污染多金属物料提取锑、铋新工艺，建成了我国首条无砷污染冶炼有价金属生产线
- 锑的总回收率由传统工艺的50%左右提高到96%以上，锑的回收率95%左右。

技术经济指标及先进性

技术方法	技术指标		原有指标	新技术指标
选择性脱砷技术	砷脱除率		90%以上	97.72%以上
固砷系列新技术	宽pH值稳砷沉砷法	沉砷pH范围	pH<1	0.03 < pH < 5.17
	热压熔融固砷技术	浸出毒性	< 5 mg/L	2.0 mg/L
		含砷量	1-10%	20-30%
	微晶化解毒—胶凝固砷新工艺	浸出毒性	< 5 mg/L	0.16 mg/L
		增容比	水泥固化1.8-2.2	1.2-1.4
	脱砷固废梯级回收多金属新工艺	含砷量	1-10%	20-30%
		浸出毒性	< 5 mg/L	1.43 mg/L
	固化时间		水泥固化7天	20小时以内
脱砷固废梯级回收多金属新工艺	Bi回收率		30%	95.68%
	Sb回收率		50%	96.40%
	Cu直收率		30%	88.81%
	Pb直收率		30%	88.20%

与国内外现有技术相比，指标大幅提升

社会环境效益、经济效益及应用前景



技术已建成的2000 吨/年示范工程可实现营业收入62948.82万元/a，利润总额2498.62万元/a，所得税624.65万元/a，，项目资本金净利润率18.58%，投资回收期为5.93a(税后)。

技术行业推广情况

• 建成我国首条无砷污染回收有价金属生产线



5000吨/年含砷
固废回收规模,
三年新增产值
14.52亿元, 利
税1.62亿元, 年
减排砷150多吨

引领了我国有色行业砷固废清洁利用技术的发展

其他推广企业

铜陵有色控股公司



江西铜业公司



大冶有色冶炼公司



郴州丰越环保有限公司



锡矿山闪星锑业



在铜、铅、锑10多家龙头企业推广应用，三年累计：

- ✓ 清洁利用与安全处置含砷固废约16万吨，其中固砷约1.2万吨
- ✓ 回收有价金属新增产值约40.51亿元，利税2.39亿元；
- ✓ 含砷固废的清洁利用，其潜在绿色经济价值至少1500亿元。

第二章 有色金属行业

案例15.

可资源化活性焦干法烟气脱硫技术

可资源化活性焦干法 烟气脱硫技术

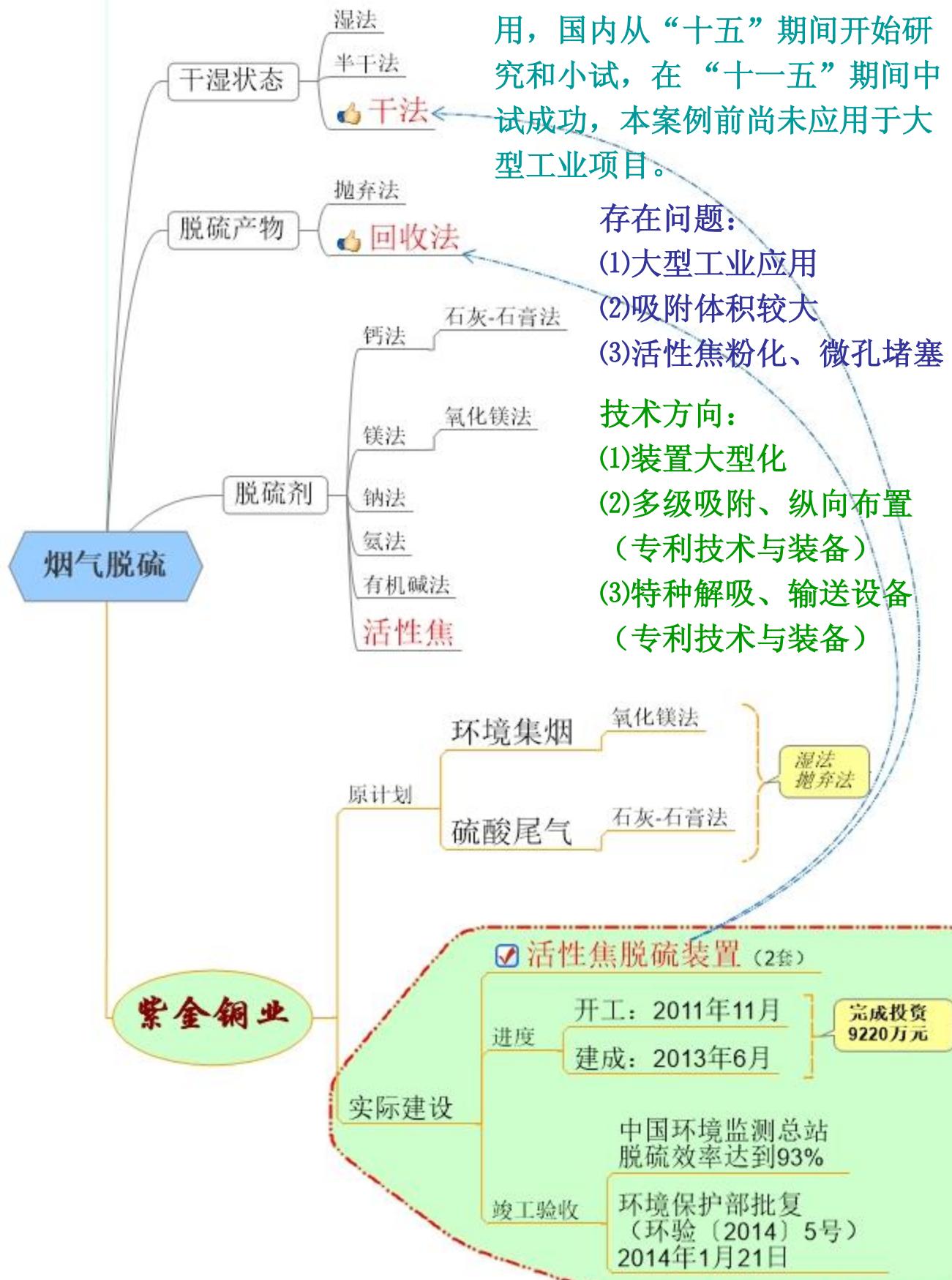
——铜冶炼行业清洁生产
技术应用示范案例



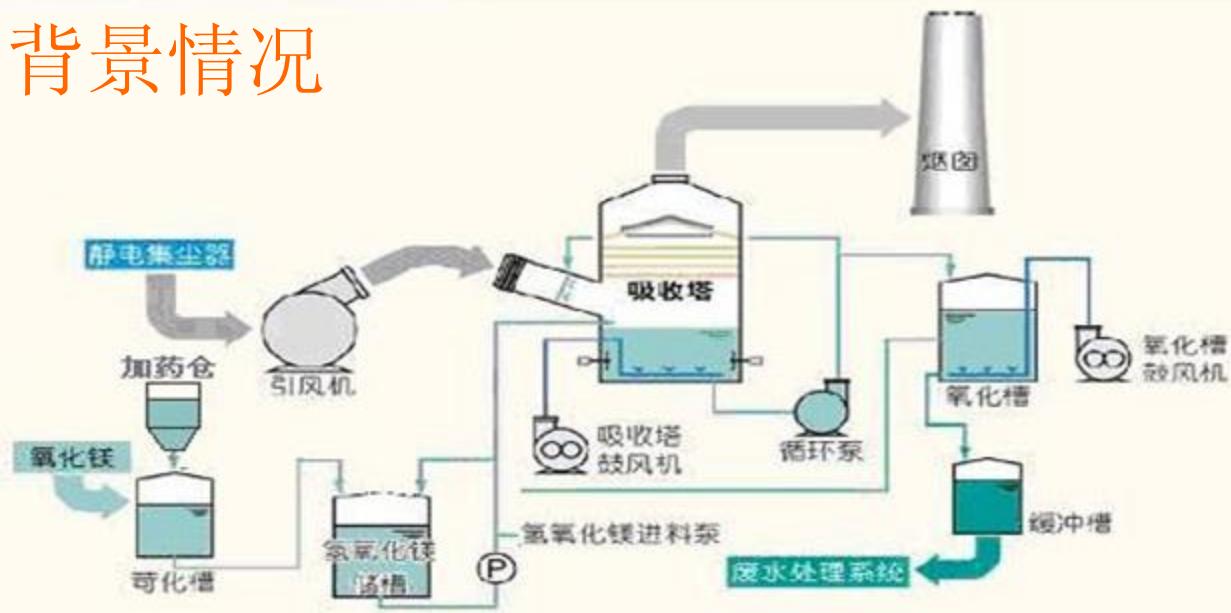
技术来源：上海克硫环保科技股份有限公司
应用示范承担单位：紫金铜业有限公司

可资源化活性焦干法脱硫技术与装备

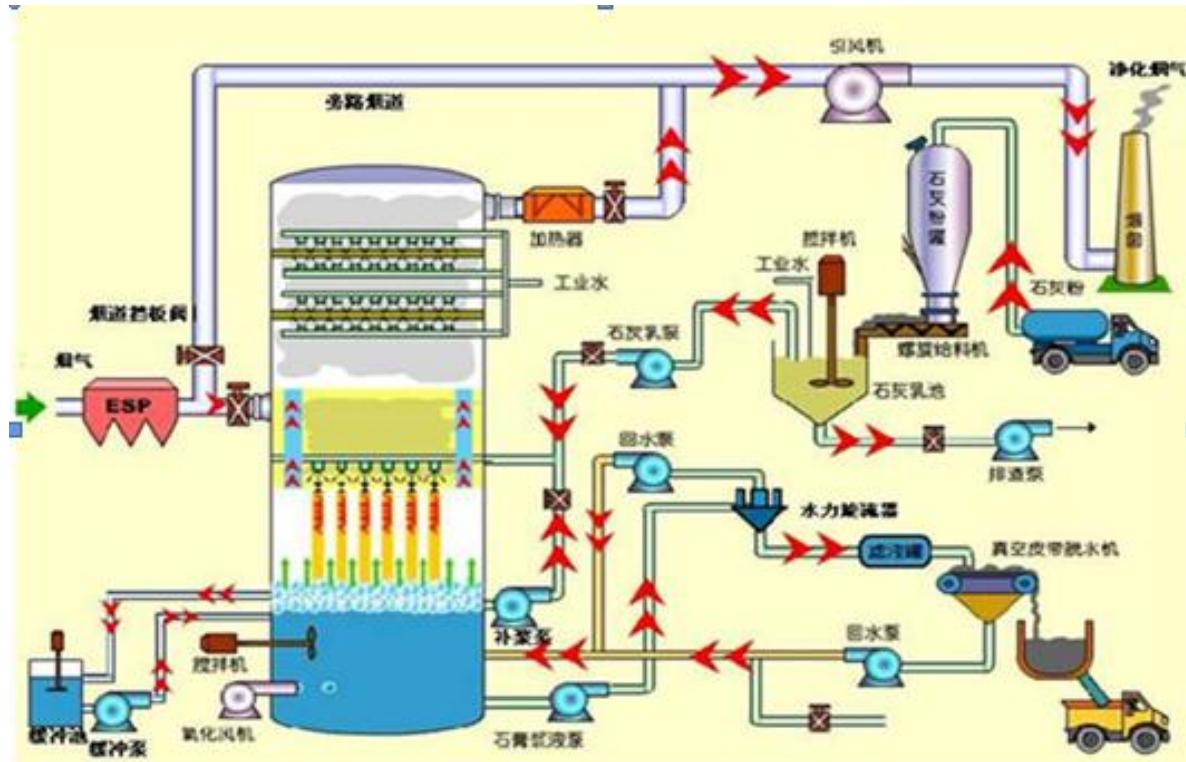
——铜冶炼行业清洁生产技术应用示范案例



背景情况

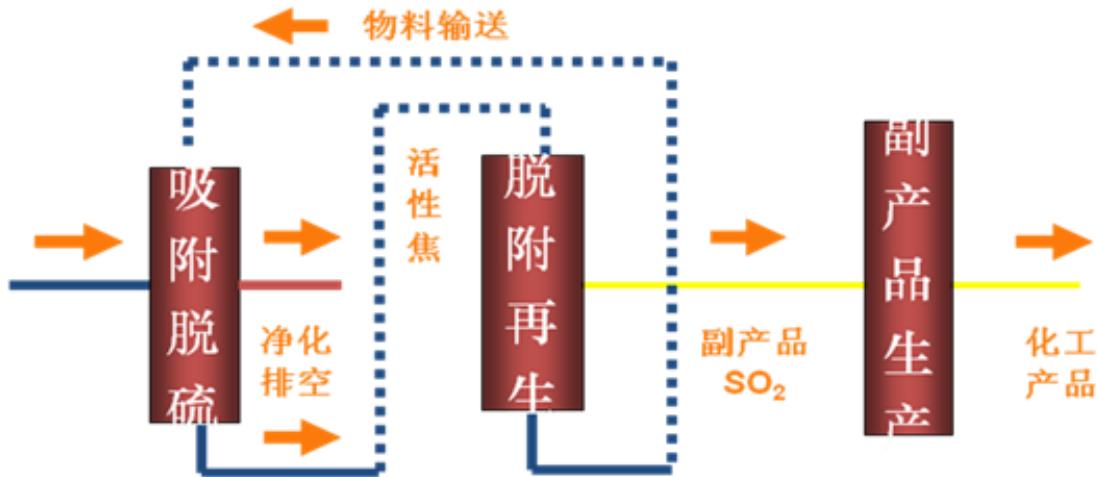


原计划
↑环境集烟：氧化镁法脱硫
(湿法→耗水、抛弃法→固废)
↓硫酸尾气：石灰-石膏法脱硫



技术工艺

活性焦脱硫基本原理



活性焦吸附SO₂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SO₂混合气体送入硫回收系统作为生产浓硫酸的原料。

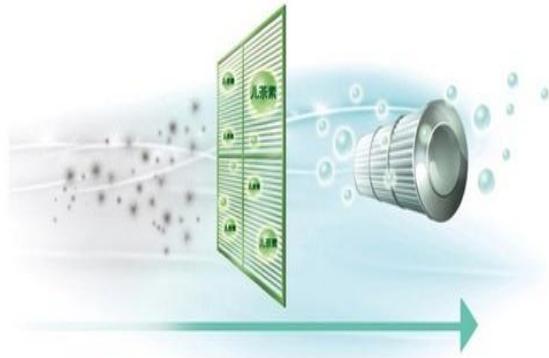
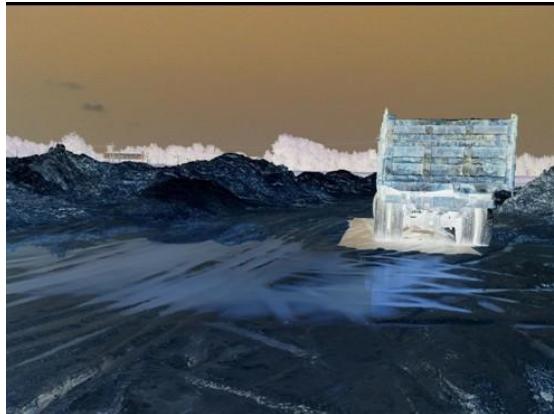
关键技术、装备（涉及13项专利）

- (1)、ZL021125791 一体化错流移动式净化装置
- (2)、ZL021125783 一体化逆流移动式净化装置
- (3)、ZL021125805 活性焦移动解吸装置
- (4)、ZL2007200332869 固体物料旋转阀
- (5)、ZL2007200332873 旋转卸料器
- (6)、ZL2009100573479 活性焦移动脱附装置
- (7)、ZL2009102156723 一种高效低阻的错流式移动床脱硫塔
- (8)、ZL2009200739821 一种用于回收活性焦的设备
- (9)、ZL2011204451384 一种活性焦烟气脱硫脱硝系统
- (10)、ZL2012200721783 换热型活性焦净化再生处理系统
- (11)、ZL2012200726698 热能综合利用型活性焦净化再生处理系统
- (12)、ZL2012200726768 简易换热型活性焦净化再生处理系统
- (13)、ZL2013204226830 一种错流式双级移动床活性焦废气集成净化塔

技术创新点



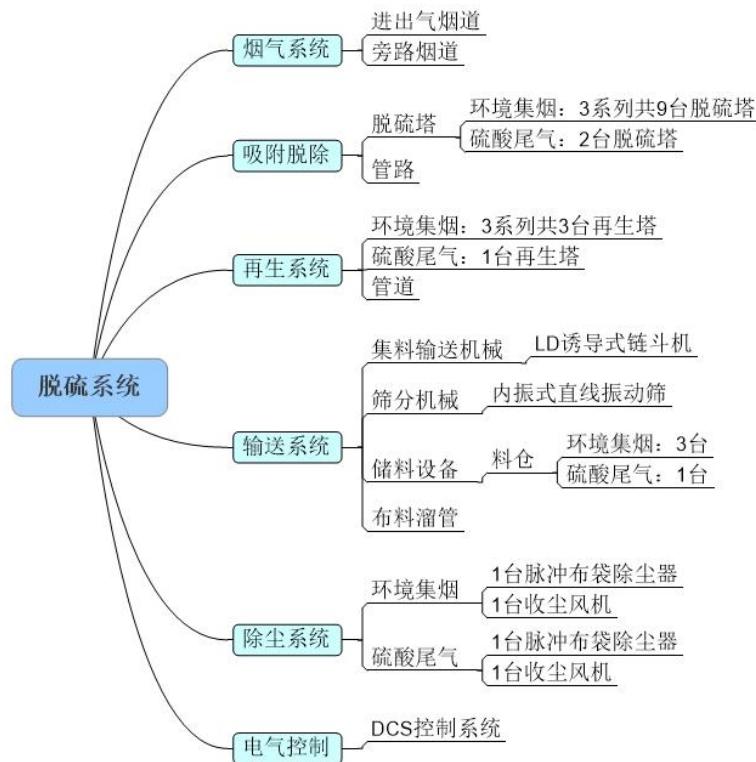
➤ **没有废渣：** 氧化镁法、石灰-石膏法均产生大量脱硫废渣，而活性焦脱硫工艺不会产生废渣，没有必要建设废渣堆场，节省了大量建设用地。



➤ **多重净化：** 活性焦干法脱硫具有适应性强的特点，适合处理烟气流量和 SO_2 浓度波动较大、成分复杂的烟气，收尘及脱硫效果显著，各项技术指标合格，同时具有脱硝、脱除重金属、脱二噁英和除尘等集成净化功能，所产生的废弃物极少，无二次污染，可回收硫资源，基本不消耗工艺水，节水效果明显。

示范工程

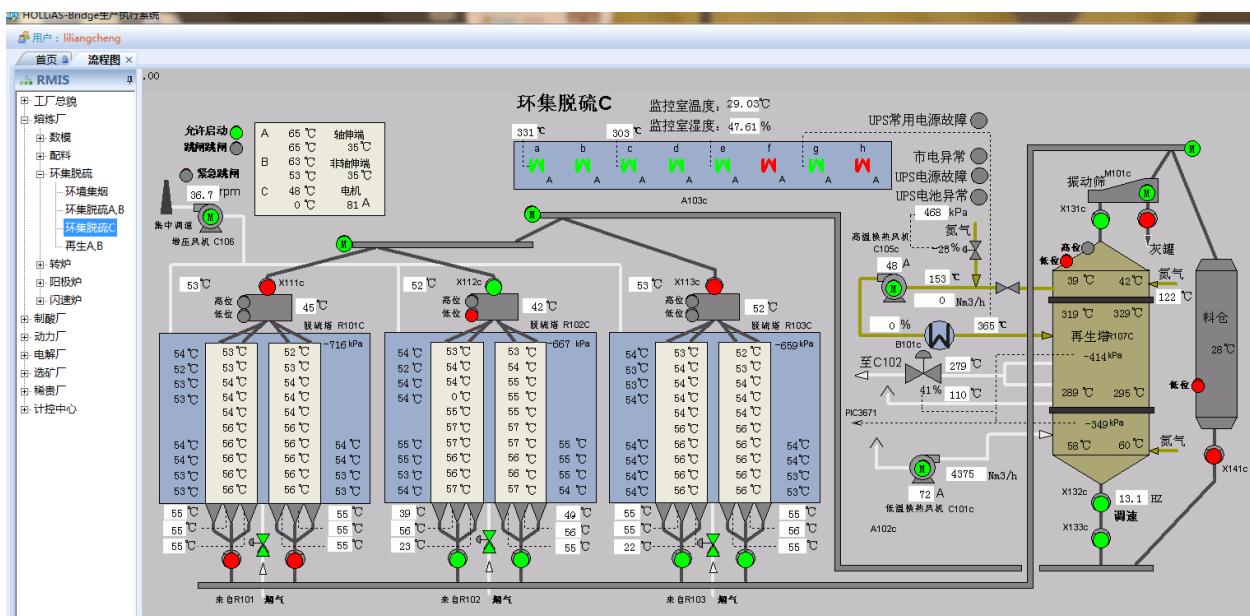
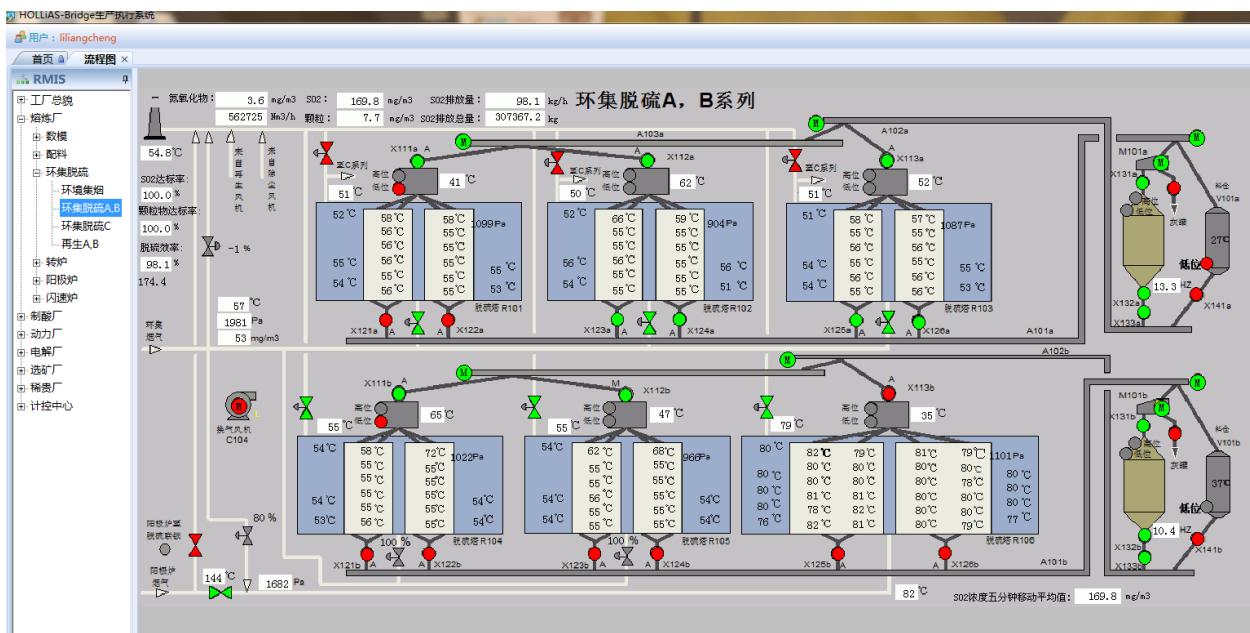
本项目属于紫金铜业有限公司新建的年产20万吨铜冶炼项目的同步配套环保工程，环评及变更环评取得环保部批复（环审[2008]473号、环审[2011]293号）后于2011年11月开工建设，2013年6月建成投产，完成投资9220万元，并通过验收（环验[2014]5号，2014年1月21日），脱硫效率达到93%。



本项目是可资源化活性焦干法脱硫技术与装备在大型工业项目中成功案例（系统构成如左图所示，工程实体如下图所示），表明上海克硫环保科技有限公司的技术和装备先进、可靠，具备在行业中推广的条件。

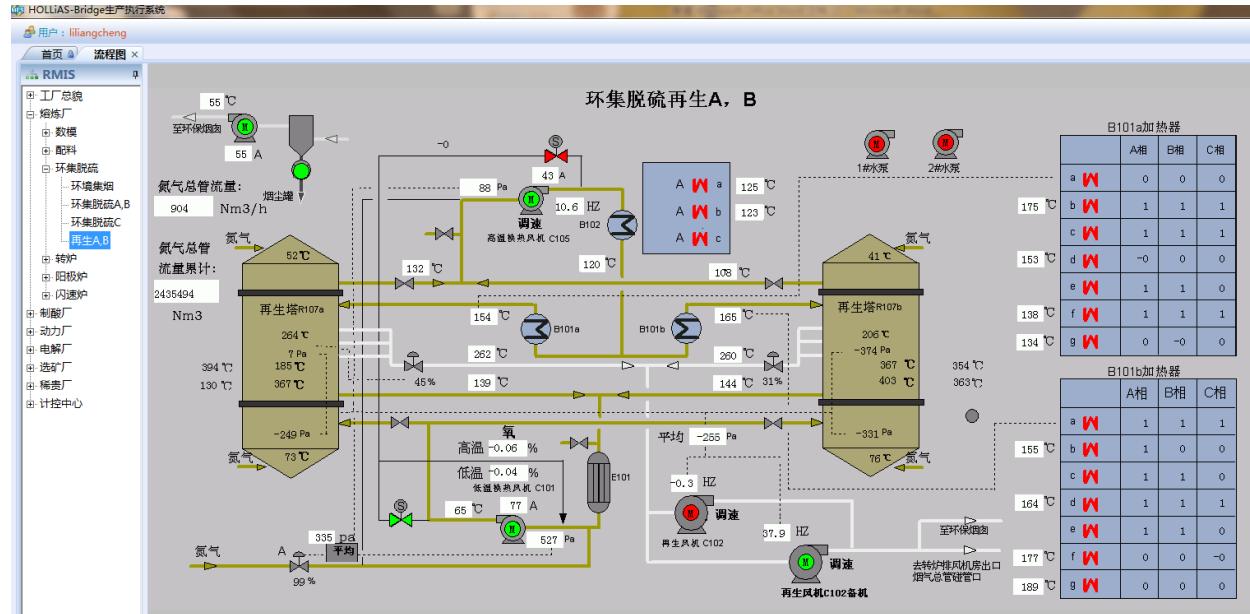


环集脱硫A、B系列

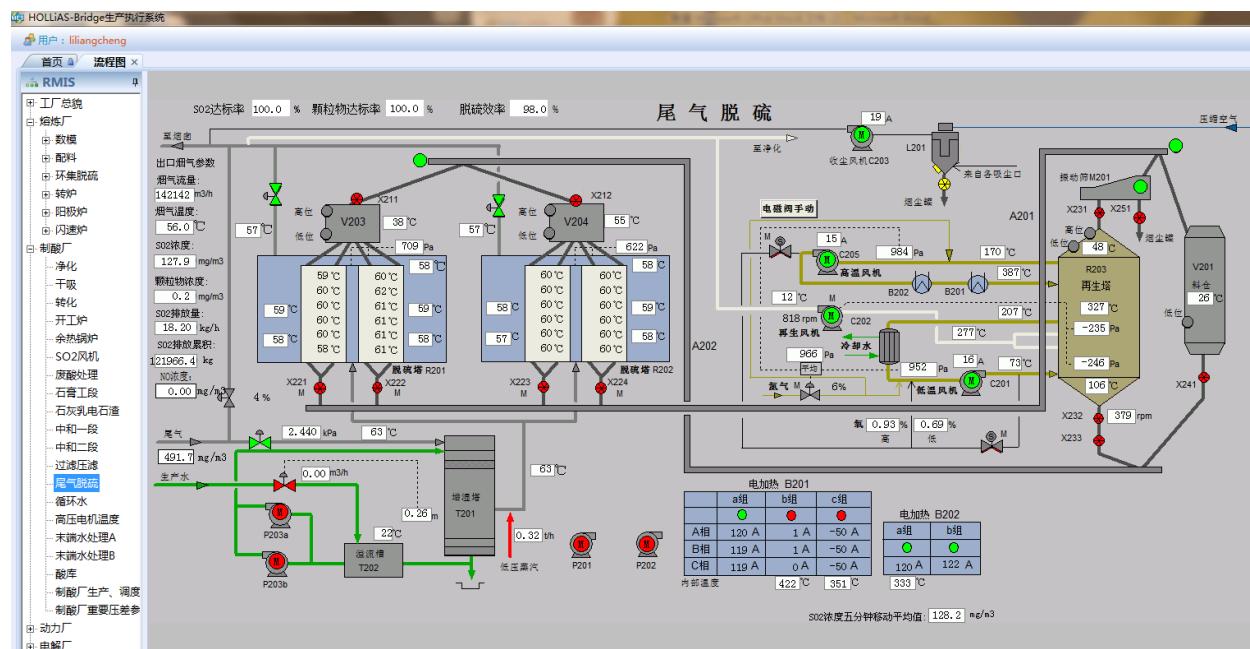


环集脱硫装置A、B、C系列

环集脱硫再生A、B



硫酸尾气脱硫系统



中华人民共和国环境保护部

环验[2014]5号

关于紫金矿业集团股份公司年产 20 万吨 铜冶炼项目竣工环境保护验收意见的函

紫金铜业有限公司：

紫金矿业集团股份有限公司年产 20 万吨铜

环验[2013]53



技术效益

环境效益

1. 采用可循环使用的活性焦为脱硫剂，减少使用脱硫剂氧化镁粉1325吨/年和石灰石3645吨/年，从源头上避免了硫酸镁渣3600吨/年、脱硫石膏6300吨/年的产生，合计减排固废达9900吨/年，从源头消除了污染
2. 节约用水12.6万m³/年
3. 提高脱硫效率，其脱硫效率可稳定达到93%以上，实现减排SO₂总量达902.02吨/年，在现有工艺和装备不可避免的末端治理环节改善了治理效果
4. 回收硫资源6321吨/年(包括原工艺脱硫废渣中的5419吨/年)，增产硫酸10620吨/年，提高了资源利用效率

➤ **经济效益：**与石灰-石膏法和氧化镁法湿法脱硫工艺相比，增加投资4900.8万元，可取得节省脱硫运行费用194.8万元/年，节省水费23.31万元/年，免交排污费79.68万元/年，综合经济效益达297.79万元/年，显著降低了环保设施的运行费用

脱硫工艺技术经济对比表

No	项目	传统工艺技术		新工艺技术
1	名称	氧化镁法	石灰—石膏法	活性焦法
2	处置对象	集烟烟气	硫酸尾气	集烟烟气 +硫酸尾气
3	SO ₂ 排放量 (吨/a)	1354.76		452.74
4	脱硫效率 (%)	80%	80%	≥93%
5	投资 (万元)	519.2	3800	9220
6	工艺水耗 (万 m ³ /a)	7.35	6.36	1.11
7	电耗 (万 kWh/a)	156.8	514.9	830
8	脱硫剂	氧化镁粉	石灰石	活性焦
9	脱硫剂消耗 (吨/a)	1325	3645	1937
10	运行费用 (万元/a)	180.3	328.7	741.9
11	副产品	硫酸镁渣	脱硫石膏	98%浓硫酸
12	副产品产生量 (吨/a)	3600	6300	10620
13	副产品价值 (万元/a)	72	31.3	531
14	脱硫费用 (万元/a)	108.3	297.4	210.9

行业推广

- **行业：**可在铜冶炼等有色金属行业推广应用，还可以推广到大型钢铁烧结烟气和大机组锅炉烟气的脱硫技术项目上。
- **企业：**适用于厂内副产物二氧化硫可回收利用的企业，若建设用地有限，水资源紧张则更加适合。

- **投资规模：**相近规模约为1亿元。
- **普及情况：**该技术与装备目前行业普及率约5%左右，预计2020年行业普及率达到10%，减少SO₂排放约1.2万吨，脱硫效率达到93%，投资9亿元。
- **总量减排：**若在全行业推广采用该技术与装备，脱硫效率从传统工艺的平均80%提高到93%以上，则SO₂排放量从产生量的20%下降到7%以下，可取得减排SO₂总量的65%以上的效果，即全行业减排SO₂总量达16.6万吨/年以上。
- **投资风险：**一次性投资额较高，政府专项资金和财税政策应给予扶持。

- **知识产权：** 本项目所用技术与装备由上海克硫环保科技股份有限公司自主研发，具有完全自主知识产权，涉及13项专利权。
- **发展方向：** 该专利技术与装备可有效解决活性焦变脆、微孔堵塞等问题，并朝脱硫、脱硝、脱汞等集成净化发展，满足“十二五”规划中脱硫、脱硝并重的要求，可有效控制汞等重金属污染问题。
- **上海克硫：** 继承了“十五”863课题的全部研究资源、人才队伍以及全部成果与知识产权，是国家“十一五”和“十二五”863课题项目，是上海市高新技术企业，获得“中国最佳自主创新企业”称号

。



第二章 有色金属行业

案例16.

基于碱性萃取技术的钨湿法冶金清洁生产
技术

基于碱性萃取技术的钨湿法冶金 清洁生产技术

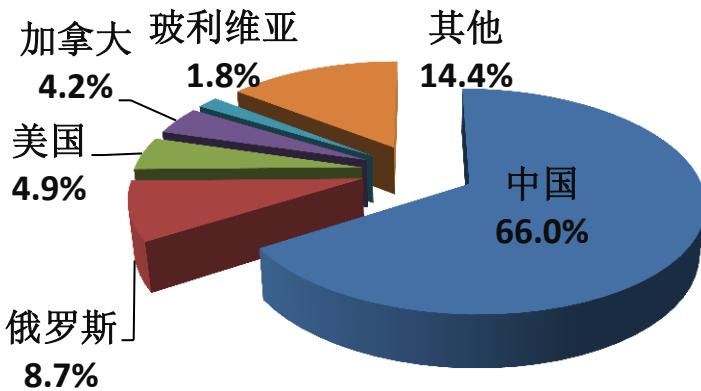
——钨湿法冶金行业清洁生产关键共性技术案例



技术来源：中南大学

技术示范承担单位：湖南郴州钻石钨制品责任有限公司

钨被称为“工业牙齿”，是军火工业、航天工业等国防领域不可缺少的战略金属



世界钨资源储量分配图

我国是世界上钨资源最为丰富的国家，其中钨保有储量190万吨，占世界总储量的66%。我国钨产量及出口量均占世界首位，对世界钨市场有不可替代的主导作用。

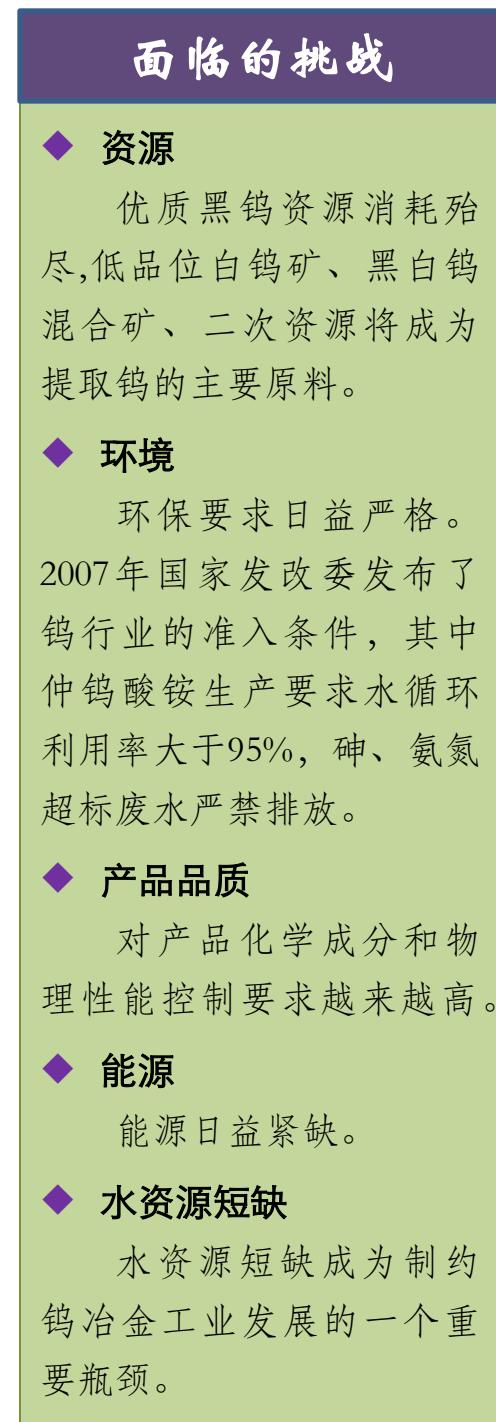
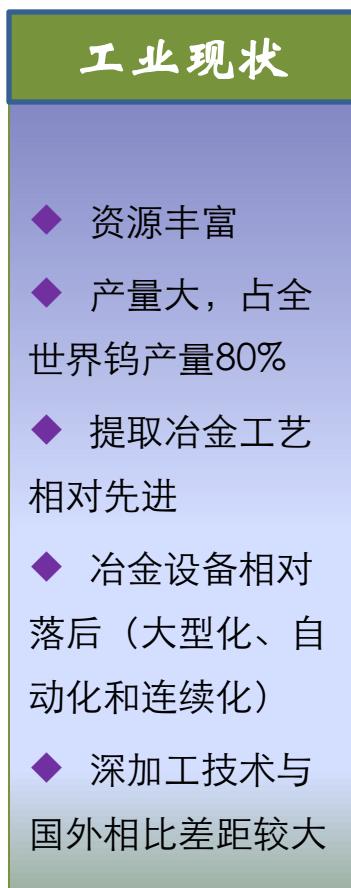
钨及其化合物的应用

钨是熔点最高、比重最大、硬度仅次于金刚石的金属，被称为“工业牙齿”和“工业食盐”。

目前，钨被广泛用于国防工业、航空航天、机械制造、石油钻探、特种钢、新材料等，航空喷气发动机、火箭、导弹、卫星的许多部件都是用钨的耐高温合金制成。



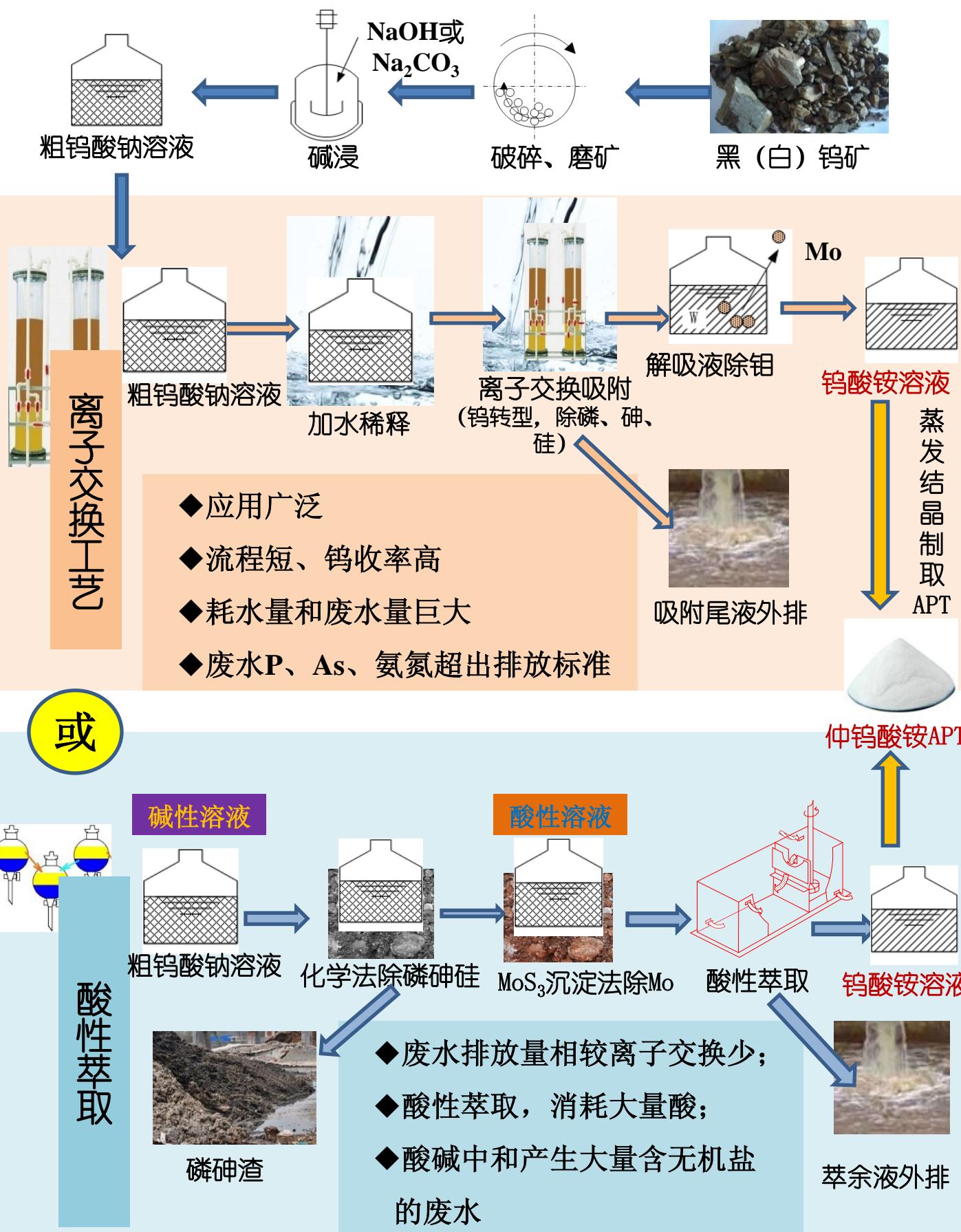
我国钨冶金工业现状及面临的挑战



钨粉、钨丝、钨条、钨块等

碳化钨、钨铜、钨银等钨合金产品

传统钨湿法冶金工艺流程图

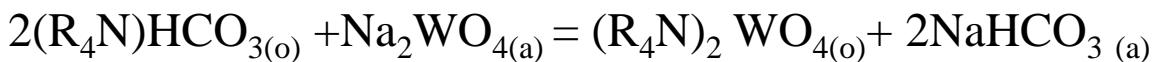
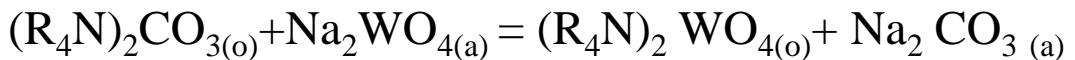




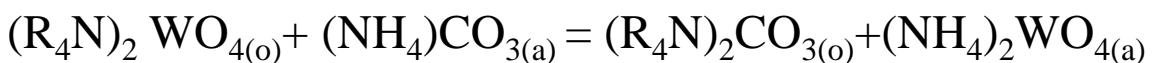
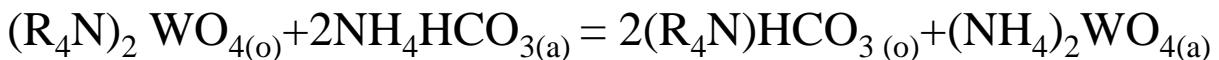
本工艺基本原理

- ◆ 钨矿物资或二次资源经 Na_2CO_3 或 NaOH 高压或常压浸出获得 Na_2CO_3 或 NaOH 体系的含有P、As、Si等杂质的钨酸钠溶液。采用季铵盐（如N263）为萃取剂从碱性钨酸钠溶液中直接优先萃取钨制取纯钨酸铵溶液。

➤ 萃取



➤ 反萃取



- ◆ 季铵盐萃取 WO_4^{2-} 的能力强于萃取 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的能力，因而优先萃取钨而将杂质P、As和Si留在萃余液中，从而实现 WO_4^{2-} 与 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 等杂质阴离子的分离。
- ◆ 萃余液主要为含有少量杂质P、As和Si的 Na_2CO_3 - NaHCO_3 或 NaOH - Na_2CO_3 溶液，该溶液经过加石灰转化后变成相应的 Na_2CO_3 或 NaOH 溶液，返回到钨矿的碱浸出工序，同时在浸出过程中加少量特效试剂抑制P、As和Si的浸出，避免杂质在浸出液中的积累，实现浸出-萃取工序的闭路循环，从而从根本上实现废水减排和碱回收。

本工艺技术流程图



实现了水的循环

实现了碱的回用



技术创新点及特色

- 开发了季铵盐从钨矿苏打（或苛性碱）浸出液中直接萃取钨制取钨酸铵溶液新技术，实现了萃余液的转化及返回浸出，避免了杂质的积累，形成“浸出-萃取”工序中水和碱的闭路循环，建立了基于碱性萃取技术的钨湿法冶金清洁生产工艺成套技术。过程没有酸的消耗，碱的理论消耗为零，从源头上实现了废水大幅度减排。
- 萃取过程不仅实现了钨酸钠溶液转型为钨酸铵溶液，而且实现了钨与杂质P、As、Si、Sn等的高效分离。流程短，钨收率高。
- 新工艺对原料适应性强，新工艺不仅适用于处理白钨矿，还适用于黑钨矿、黑白钨混合矿以及钨的二次资源如含钨废催化剂，废旧硬质合金等。
- 新工艺与现行工艺相比， WO_3 收率高，化学试剂消耗量小，废水排放量小，成本大幅度降低，经济效益和环境效益明显，是一典型低成本清洁生产工艺。

关键技术设备1——高压浸出反应系统

- ◆适应性好（黑钨矿、白钨矿、黑白钨混合矿、废催化剂等）
- ◆ WO_3 浸出率高，渣含钨低（浸出率99%以上，渣含 WO_3 率低于0.2%）

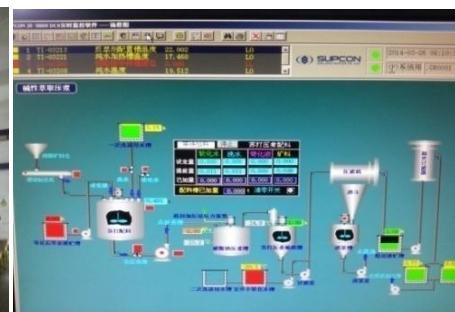


关键技术设备2——高效萃取分离系统



- ◆级效率高
- ◆防止结晶产生
- ◆分相速度快
- ◆连续化操作
- ◆自动控制

湖南郴州钻石钨制品有限责任公司于2014年3月建成投产了年产500吨仲钨酸铵（APT）的“苏打高压分解-碱性萃取”钨清洁生产新工艺示范性生产装置（以白钨矿为原料），现已实现了近4个月的连续稳定经济运行，运行效果良好，目前该公司拟采用该技术改造其原有年产10000吨仲钨酸铵的“碱压煮-酸性萃取”生产线。另外，利用该技术在建的生产线包括江西龙事达钨业有限公司年产6000吨APT生产线（以黑钨矿及白钨矿为原料）和湖南懋天钨业有限公司年产2000吨APT生产线（以钨二次资源为原料）。



湖南郴州钻石钨制品有限公司钨湿法冶金清洁生产工艺示范线

本技术为具有我国自主知识产权的重大原创技术，拥有2项中国发明专利授权和发明专利申请1项，成果达国际领先水平，受到国内外钨冶金同行的广泛关注和高度认可。



环境效益

钨矿种类	技术指标	酸性萃取	离子交换	本技术
白钨矿	WO ₃ 回收率, %	96.0%	96.0%	97.5
	碱耗, kg NaOH	1000	1000	70.0
	酸耗, kg H ₂ SO ₄ (98%)	1300	-	-
	废水, m ³	25.0	100.0	2.5
	净化渣(危险固废), kg	1000	-	-
	转化渣(CaCO ₃), kg			400
黑钨矿	WO ₃ 回收率, %	96.5	96.5	97.5
	碱耗, kg NaOH	520	520	70
	酸耗, kg H ₂ SO ₄ (98%)	550	-	-
	废水, m ³	25.0	100	2.5
	净化渣(危险固废), kg	1000	-	-
	转化渣(CaCO ₃), kg		-	400

本技术已建成的500吨APT/年示范工程(白钨矿)实现了钨冶炼工艺废水近零排放,与传统酸性萃取工艺比较,年减排废水约1万吨;与离子交换工艺比较,年减排废水约5万吨。WO₃收率高,实现了碱的循环利用,化学试剂大幅度下降,环境效益显著。



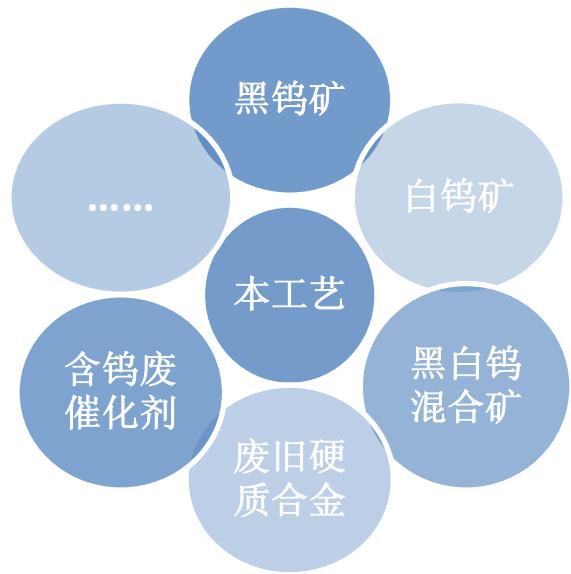
经济效益

本技术已建成的新工艺500 吨APT/年示范工程（以白钨矿为原料），前期有效投资约2700万元，较原有的“苛性钠高压浸出-酸性萃取”工艺，新工艺APT生产成本下降了约3000元/吨APT。年降低生产成本150万元。按现有白钨矿市场价格计算，APT的生产成本约为180000元，APT目前的市场价格约200000元。吨产品赢利约20000元/吨，其中纯利润约8000元/吨,各种税金约12000元/吨，经济效益明显。在满负荷生产情况下，可实现年销售收入10000万元，完成纯利润400 万元，缴纳税金600万元，投资利润率约14.8%，投资利税率约37.0%。

本技术为具有我国自主知识产权的重大原创技术，拥有2项中国发明专利授权和发明专利申请1项，成果达国际领先水平，受到国内外钨冶金同行的广泛关注和高度认可。

- 从钨矿碱浸出液中萃钨制取纯钨酸盐. CN94110963.1.
- 从含钨物料苏打浸出液中离心萃取制取钨酸铵溶液的方法. ZL200810143290.x
- 一种无需再生可循环萃取体系从碱性粗钨酸钠溶液中萃取钨的方法. CN103572075A.

技术使用范围



本技术所属行业为钨湿法冶金行业，主要产品为仲钨酸铵。

该技术对不同类型的钨资源适应性好，既适用于处理白钨矿，也适用于处理黑钨矿，还可处理黑白钨混合矿，另外还可以处理各种复杂的钨二次资源（废旧硬质合金，含钨废催化剂等）。

生产工艺过程中使用的主要原辅料国内均能生产，所选用的全部设备国内均能制造；对厂房、设备、原辅料材料及公用设施等均没有特殊要求。



技术投资分析

按照建设一套年产**5000**吨仲钨酸铵的生产装置计，约需投入资金**2.0**亿元。装置建成后每年可生产国标**0**级**APT 5000**吨，实现年销售收入**10**亿元，纯利润**4500**万元，缴纳税金**6500**万元，完成利税总额**1.1**亿元，投资利润率约**22.5%**。



技术行业推广情况分析

鉴于本技术对不同钨资源的良好适应性，本技术可以完全取代目前钨湿法冶金的“碱分解-离子交换（酸性萃取）”工艺，按目前仲钨酸铵国内生产情况分析，每年可替代仲钨酸铵产量至少5万吨，相当于国内总产量的60%左右。本技术按此份额推广应用后可产生良好的资源、环境和经济效益。

资源效益

- ◆以白钨矿为原料的年产5000吨APT生产线为例
 - 与酸性萃取工艺比较：每年减少白钨矿（50% WO_3 ）消耗130吨，减少NaOH消耗5000吨，硫酸消耗6500吨；
 - 与离子交换工艺比较，每年减少白钨矿（50% WO_3 ）消耗130吨，减少NaOH消耗5000吨。

环境效益

- ◆在将钨酸钠转型为钨酸铵的同时实现杂质P、As、Si的去除，过程无需专门的除杂工序，萃余液可返回浸出，从而实现碱和水的回用，大大降低碱耗和减少废水排放量。
- ◆以白钨矿为原料的年产5000吨APT生产线为例
 - 与酸性萃取工艺比较：本技术每年减少废水排放量100,000 m^3 ，减少磷砷渣500吨；
 - 与离子交换工艺比较：本技术每年减少含氨氮和As的废水排放量500,000 m^3 。

经济效益

- 实现年销售收入10亿元，完成利税1.1亿元。

第二章 有色金属行业

案例17.

硫酸体系非皂化联动萃取分离稀土清洁工
艺与集成技术

硫酸体系非皂化联动萃取分离稀土清洁工艺与集成技术

——稀土行业清洁生产关键共性技术案例

技术来源：甘肃稀土新材料股份有限公司

北京有色金属研究总院

北京大学

五矿(北京)稀土研究院有限公司

实施单位：甘肃稀土新材料股份有限公司

1、背景情况

稀土冶炼分离过程中的污染问题



采用氨皂化有机萃取剂，每分离1吨稀土氧化物要消耗液氨1吨左右，沉淀1t稀土氧化物消化1.65t碳酸氢铵，合计产生50-100吨氨氮废水。2020年世界稀土分离量将突破22万吨，需要液氨和碳铵20多万吨，氨氮年排放量将突破10万吨。

包头混合型稀土矿主流冶炼分离工艺



浓硫酸焙烧回转窑



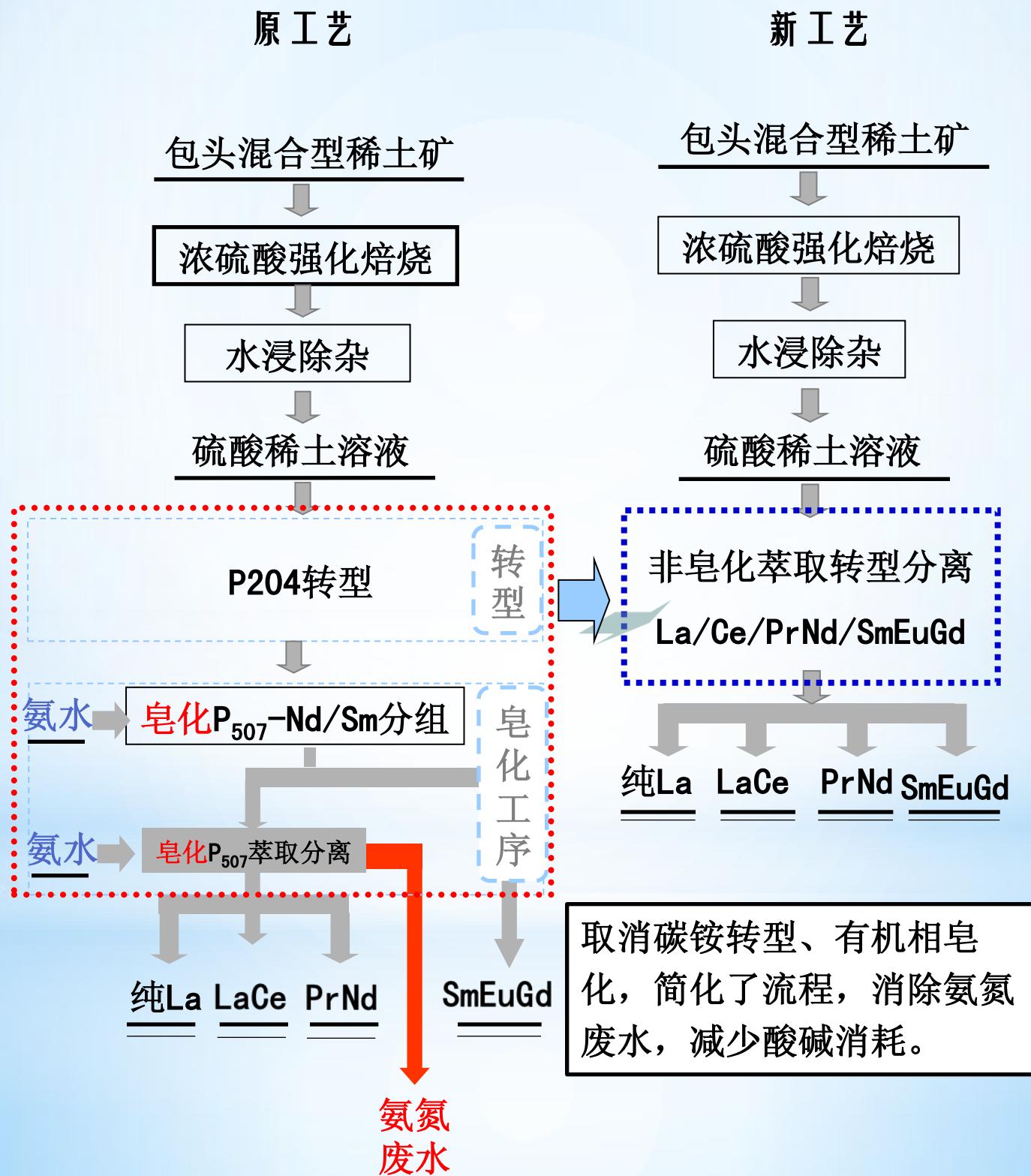
非皂化萃取分离生产线

浓硫酸焙烧-萃取法

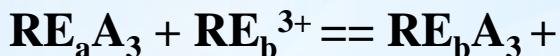
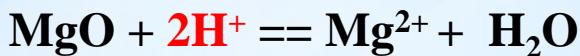
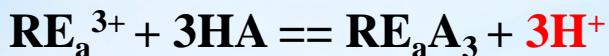
优点：①工艺简单连续易控制、易于大规模生产；②对矿品位要求不高；③非皂化萃取转型，酸碱、有机相消耗少；④稀土收率高，产品质量好。

缺点：①钍以焦磷酸钍形态进入渣中 $(2.1 \times 10^5 \text{Bg/kg})$ ，存在放射性污染，需单独存放；②含氟和硫废气喷淋回收产生大量含氟酸性废水。

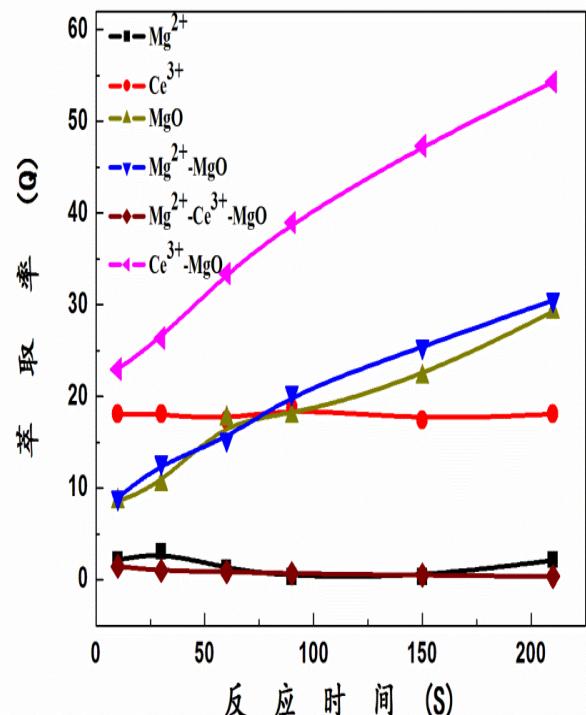
新技术工艺流程对比图



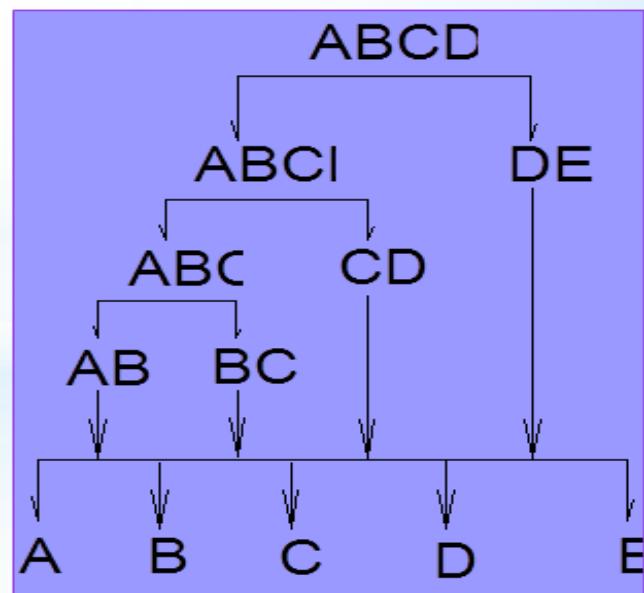
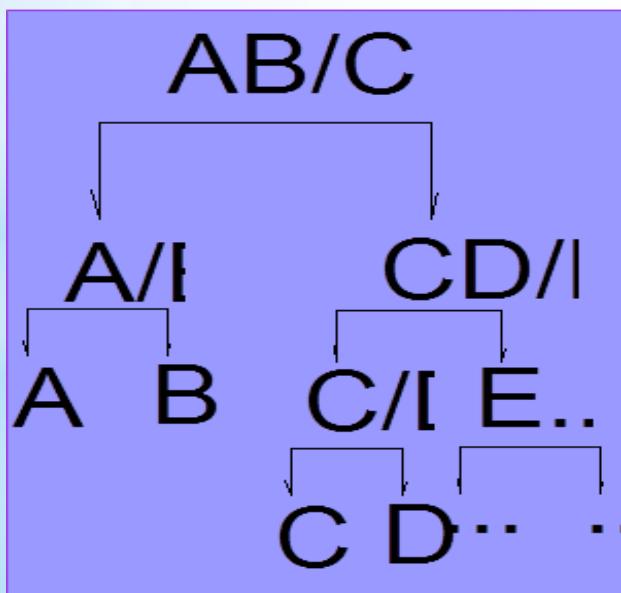
2、技术原理



采用固体钙、镁碱性化合物平衡有机相萃取稀土交换下来的氢离子，保持水相酸度基本恒定，保证稀土的高效萃取。



镁与稀土共存时，仅稀土离子被萃取，镁离子留在水相中，证明该过程为非皂化萃取稀土。



稀土模糊联动萃取分离工艺



硫酸高温焙烧



技术创新点

- (1)非皂化萃取转型硫酸稀土及预分组技术
- (2)稀土萃取分离过程中完全革除氨氮使用，源头上实现废水无氨氮排放。
- (3)将非皂化分组技术与联动萃取分离技术有效结合，
- (4)在行业内首次研制成功混合室体积达8立方米的PVC材质大型混合澄清萃取槽。
- (5)本项目采用非皂化萃取方式减少镁钙的带入，并通过槽外引流脱钙的方法，大大缓解和抑制了转型和萃取过程中硫酸钙结晶生成，保证槽体正常运转。

主要工艺特点

- (1)化工原材料消耗大幅度降低。

本技术可降低酸耗40%以上。采用计算机辅助设计和仿真技术，优化萃取流程及生产过程。

- (2)产品结构可灵活调整，品质提高。

在一条生产线上可以灵活产出纯度大于4N的La、4N的Ce、3N的Pr、3N5的Nd、3N5的PrNd等高稀土产品，质量指标优于现行国家或行业标准，一次合格率 $\geq 99.8\%$ 。



混合室体积8立方米的PVC
材质大型混合澄清萃取

DCS流量自动控制和电气
设备运行自动监控



缓冲回流槽

本技术与传统技术的关键指标对比表

	传统工艺	本工艺
化工原材料消耗 (/吨REO)	盐酸6.13吨，液碱0.81吨，氧化镁0.296吨，氨水0.39吨，硫酸0.41吨，双氧水0.1吨，高锰酸钾0.07吨，碳铵0.07吨，氯化钡0.006吨。	盐酸3.93吨，液碱0.54吨，氧化镁0.113吨。
动力消耗 (/吨REO)	水70吨，电850kWh	水50吨，电800kWh
产品结构	99.9%La，99.9%Ce，LaCe，99.5%Pr，99.5%Nd，99.5%PrNd，SmEuGd，产品结构不可调整	99.99%La，99.99%Ce，LaCe，99.9%Pr，99.95%Nd，99.95%PrNd，SmEuGd富集物，产品结构可调整
产品品质	一般纯度单一产品	高纯单一产品
环保方面	年排放量31.6万吨废水，折合COD308.77吨、BOD14.3吨、氨氮5611.8吨。	无氮废水产生，废水经回收有机后回用于烧碱车间化盐工序。
生产运行情况	萃取收率达到97%，产品合格率99%	萃取收率≥99%，产品合格率≥99.8%

环境效益:本技术在国内外首次实现了氨氮废水零排放，从生产源头消除了氨氮对人体健康和生态环境的危害，环境效益显著。

经济效益:本技术已建成的4000 吨/年示范装置，前期有效投资11150. 63万元。年均实现销售收入14678万元, 投资利润率23. 75%。

项目目前已申请五项专利，获2012年度国家技术发明二等奖，2013年度中国色金属工业科技进步一等奖，2012年通过中国有色金属工业协会组织的专家鉴定，技术达到国际领先水平。

技术适用范围

本技术所属行业为有色金属冶炼行业，主要产品为稀土氧化物，可完全取代传统的转型和氨皂化萃取分离稀土产品的传统生产技术。所有原辅材料国内均能生产；所选用的全部设备国内均能制造；对厂房、设备、原辅材料及公用设施等均没有特殊要求。

技术投资分析

按照建设一套年分离4000吨稀土氧化物产品的装置计，约需投入资金1.2亿元。建成后年可实现年销售收入12.24亿元，纯利润4.72亿元，缴纳税金0.9亿元，完成利税总额5.62亿元。

第二章 有色金属行业

案例18.

锌冶炼锑钴渣综合处理清洁生产技术

锌冶炼锑钴渣综合处理清洁 生产技术

--锌冶炼行业清洁生产关键共性技术案例

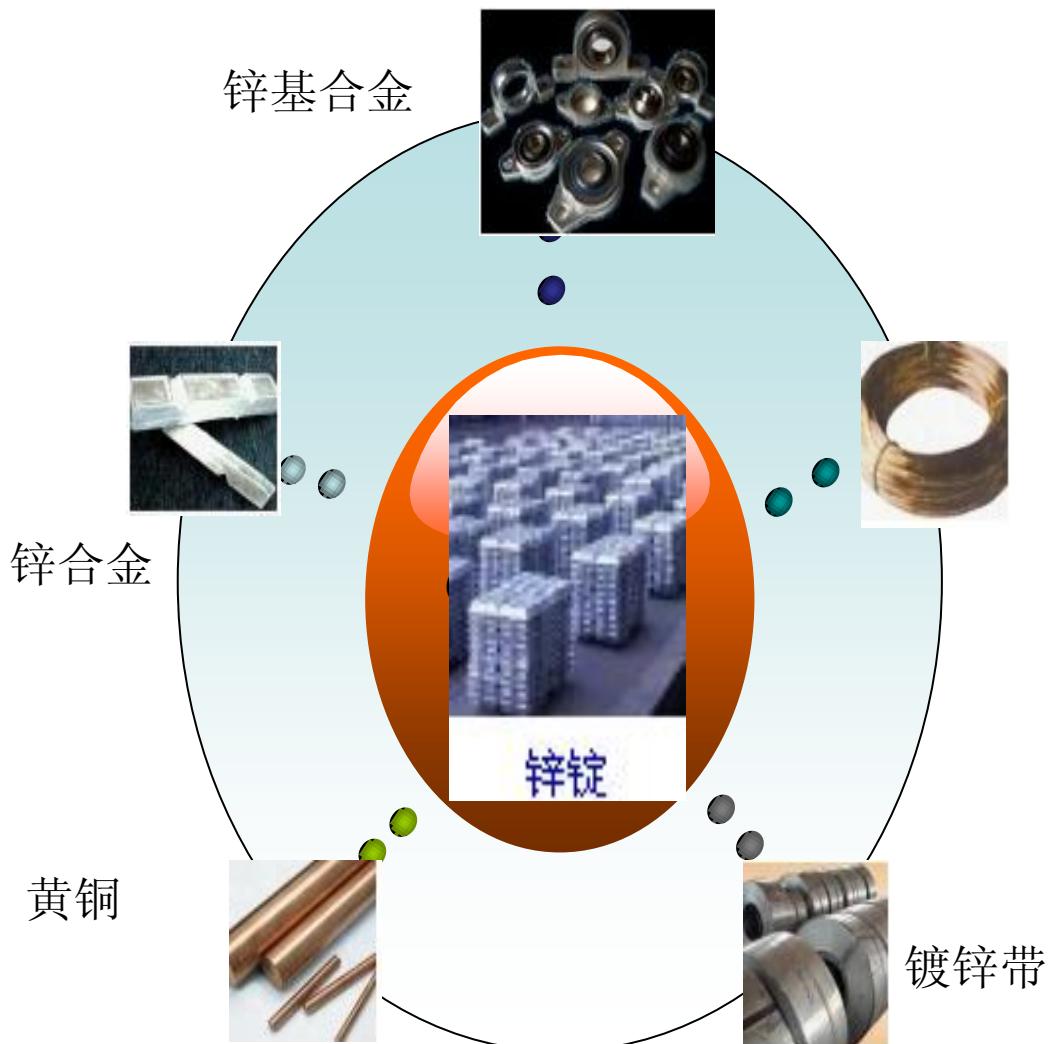
河南豫光



技术来源：河南豫光锌业有限公司

技术示范承担单位：河南豫光锌业有限公司

锌用途，防腐蚀镀层、生产黄铜生产铸造合金、轧制锌板、锌的化工及颜料生产等



锌冶炼生产过程中都会产出锑钴渣，以每年产20万吨锌锭企业，年产出锑钴渣约5000吨，此外锑钴渣含有水溶性的锌、镉、钴、铅等堆存对环境产生一定的影响，及时处理可综合回收有价金属为企业增加效益，减少有色冶炼渣类堆存对环境的污染。

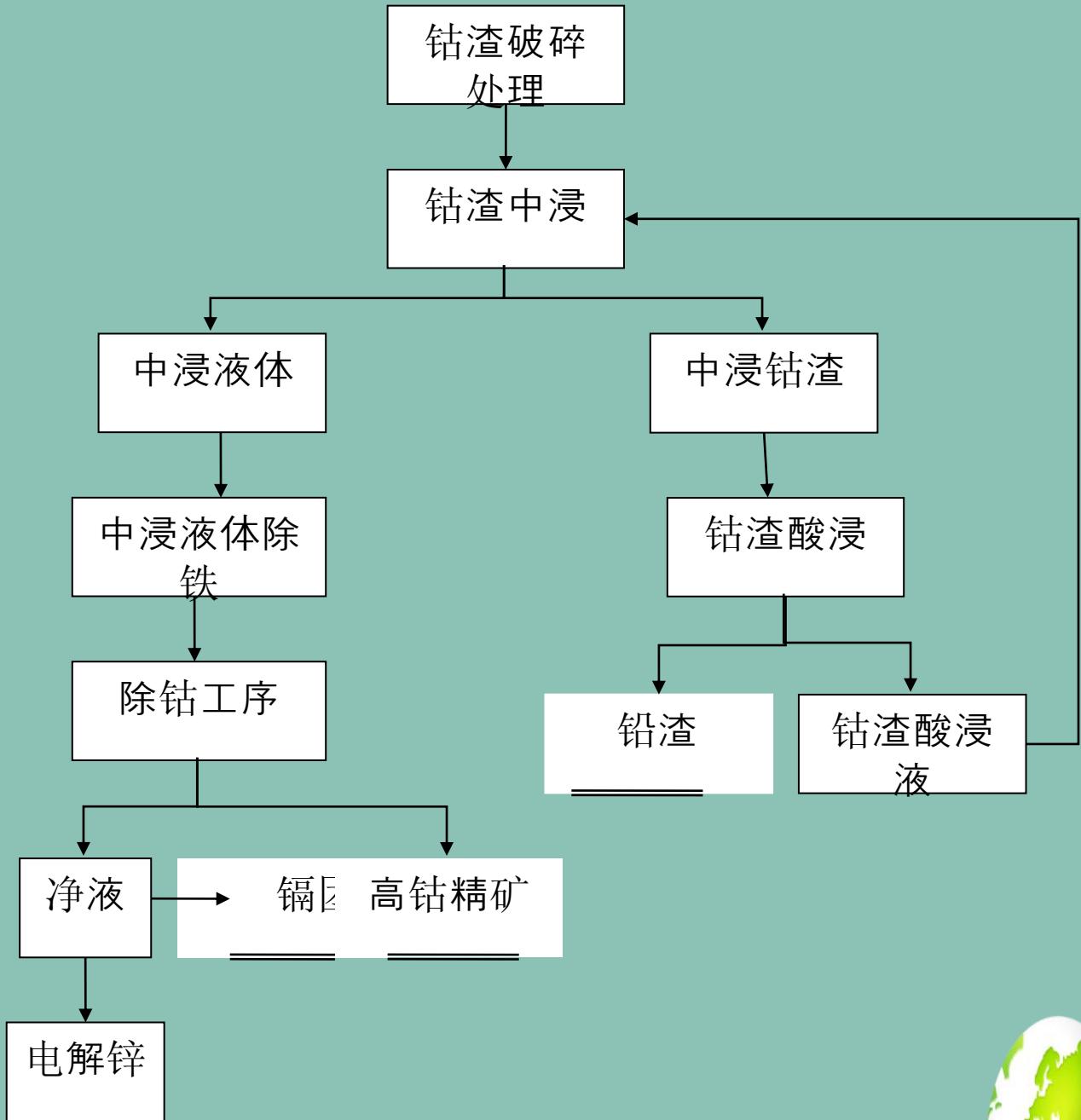
一、案例综述

锌业冶炼生产过程中都会产出锑钴渣，河南豫光锌业公司一期系统开车以来，净液镉工段锑钴渣一直以堆放为主。在生产过程中，为了有效利用净液产生锑钴渣中的锌，锑钴渣在镉工段进行酸洗处理，但随着钴渣酸洗程度的提高，钴随之重新回到系统中去，在系统中造成闭路循环，加大净液工段及镉工段锌粉等原辅材料**消耗**（**每除去1吨钴约用500吨锌粉**），给系统净液带来困难。如果对钴进行开路处理不仅可以弱化钴渣酸洗工艺操作，而且避免钴重新返回系统积累，造成锌粉等原辅材料重复消耗，给企业带来良好的经济效益。

目前该项目已经进入顺利生产阶段，目前该项目各方面已圆满达产达标。日处理锑钴渣15吨，其中锌以成品电解锌形式产出；钴以高品位钴矿形式产出，镉以精镉形式产出；铅以高铅渣产出。整个生产过程中锌回收率达到95%以上，钴回收率达到97%以上，镉回收率95%以上，铅以硫酸高铅渣的形式全部预以回收。

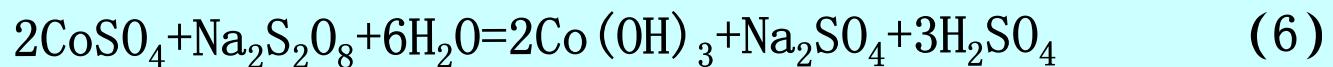
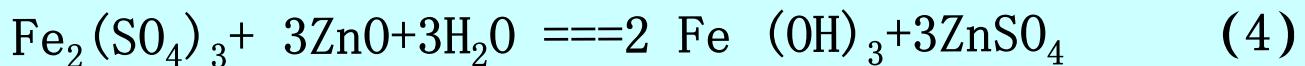


工艺技术流程



二、技术内容

1. 基本原理



2. 工艺技术

本工艺流程综合处理锌冶炼过程中产出锑钴渣主要工艺技术流程为：硫酸锌溶液深度净化过程中产出的锑钴渣，经中浸、酸浸两段浸出、过滤，得到中浸上清液及酸浸渣。酸浸渣主要含铅金属送回铅系统回收Pb等有价金属。锑钴渣浸出系统产出的中浸上清液经三段净化，即第一段用 H_2O_2 除铁，第二段用过硫酸钠、高锰酸钾除钴，第三段用锌粉除镉，所得净化液即硫酸锌溶液送往电解系统生产电解锌、产出钴精矿。

3. 技术创新点

(1) 采用还原-氧化浸出，在一定始酸度（150~180g/l），温度80~85℃，反应时间2~4 h，液固比：3~5: 1，使锌钴分离，钴锌的浸出率大于95%。

(2) 浸出后液采用聚丙烯酰胺与纳米氧化锌复合除杂制剂，按比例加入根据不同离子电位实现分段除杂。

(3) 采用高锰酸钾与过硫酸盐复合络合剂按比例加入，控制沉钴过程温度85℃~95℃，使液体中的钴络合沉淀，钴精矿品位大于10%，产出合格硫酸锌液体共后工序生产电解锌。

三、实施效果

本技术与国内外同类技术的关键指标对比

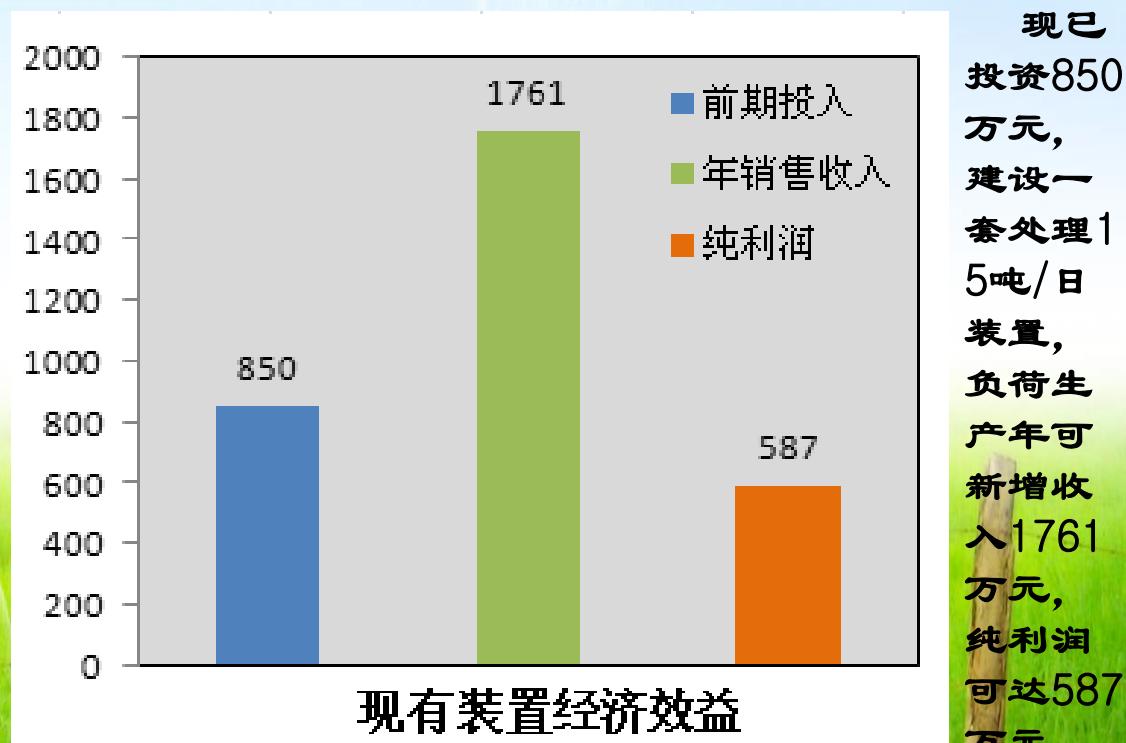
处理工艺	工艺运行情况	综合回收效益	综合回收情况	整体情况
挥发窑	工艺成熟	450元/t	锌、铅	能耗成本较高，资源浪费严重、粉尘、烟气
β -奈酚：	较成熟但长期对系统有影响	1785元/t	锌、铅、钴、镉	成本较高，处理过程相对复杂，钴精矿品位较低，需重新处理，处理液体有机物及杂质离子含量过高，后液返回系统易造成杂质离子积累影响系统稳定
新研发氧化锌工艺技术	工业推广	4281元/t	锌、铅、钴、镉、镍	工艺操作相对简单，后液可直接生产电锌

环境效益显著

本技术已建成的8600吨/年处理量示范装置在国内首次实现了锑钴渣的高效利用有价金属回收率高，综合回收效果好，从源头解决了锑钴渣长期堆存及火法处理粉尘和废气对人体健康和生态环境的危害。采用湿法工艺处理技术达到国家安全环保要求，倡导国家绿色冶炼路线，可为其它同行企业起借鉴作用。



经济效益

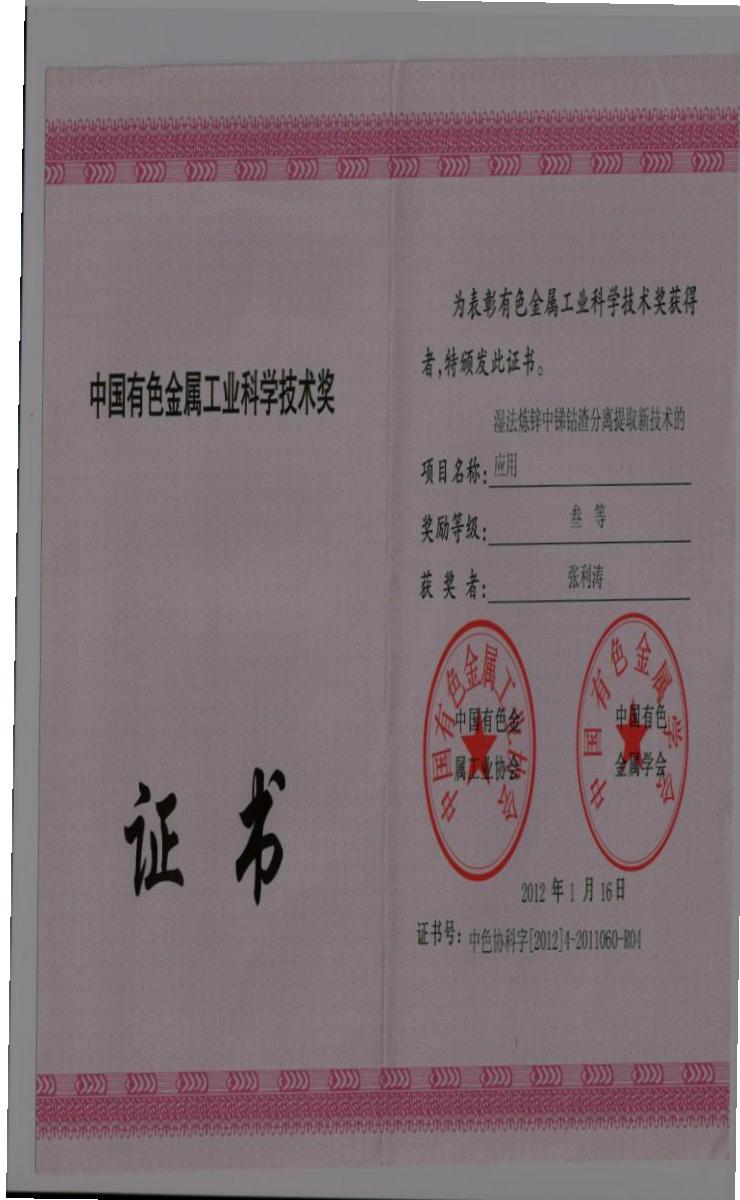
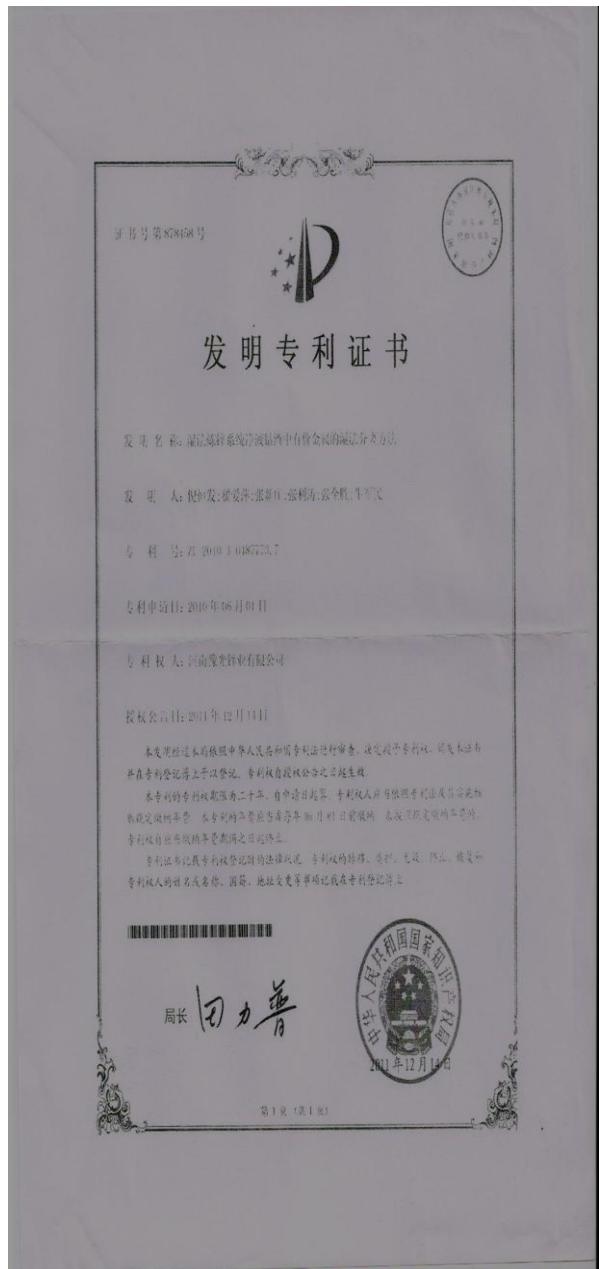


关键技术装备

河南豫光锌业有限公司于2011年在河南省济源市建成了年处理8600吨锑钴渣的示范性生产装置，已实现了3年多的连续稳定经济运行。







本技术具有自主知识产权的重大原创技术，拥有1项中国发明专利授权，示范装置于2012年1月16日通过了由中国有色金属工业协会组织的现场检查验收，荣获中国有色金属工业协会科学技术奖科技成果三等奖。成果达国际先进国内领先水平。





推广应用及效益



技术使用范围

本技术所属行业为有色锌冶炼行业，主要产品为电解锌锭，中间产品铅泥、钴精矿等作为商品出售，可完全替代火法处理工艺；所选用的全部设备国内制造；对厂房、设备、原辅材料及公用设施等均没有特殊要求



技术投资分析

按照年生产20万吨电解锌，建设一套年处理1万吨的锑钴渣装置计，约需投入资金1000万元。装置建成后可新增电解锌锭产量4000吨，钴精矿100吨，实现年销售收入增加6100万元，纯利润3000万元。





推广应用及效益

技术行业推广情况分析

资源效益：目前有色冶炼行业在资源匮乏，原料供应出现短缺的情况下，利用二次资源原料生产，可达到循环经济资源再生目的；

环境效益：本技术可实现锑钴渣的综合利用和近零排放，工艺过程不产生其它含废气、废渣和废液，与传统火法生产技术相比，减少废气、粉尘、废渣产生；

本技术可完全替代火法传统生产技术，推广应用后可产生良好的资源、环境和经济效益。经济效益：实现年销售收入1146万元。



第二章 有色金属行业

案例19.

亚熔盐法氧化铝清洁生产集成技术

亚熔盐法氧化铝清洁生产

技术研究进展

——氧化铝行业清洁生产关键

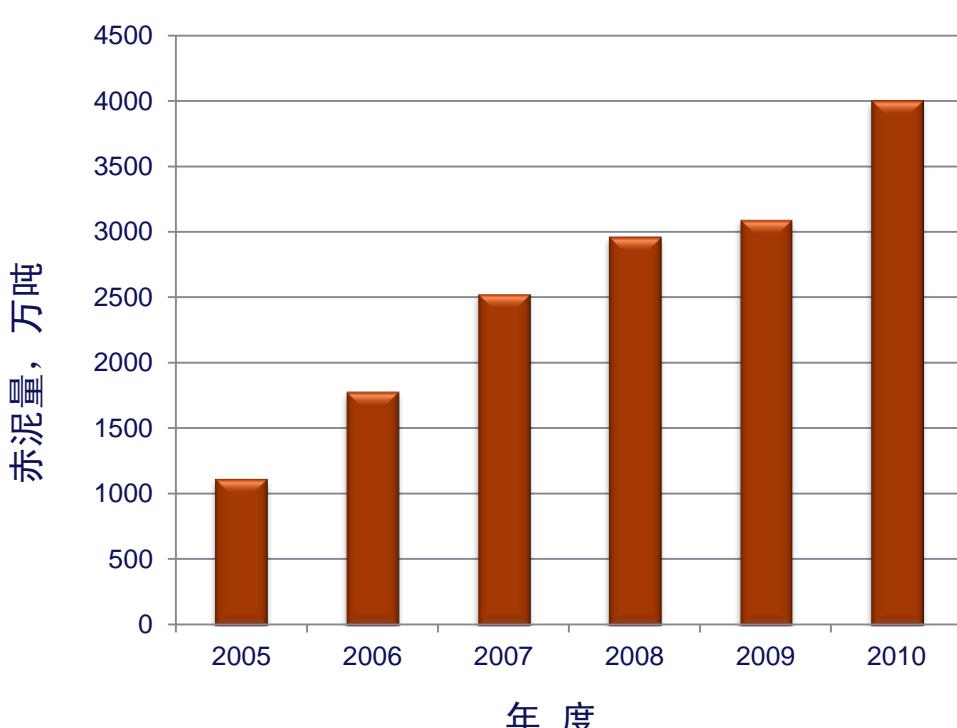
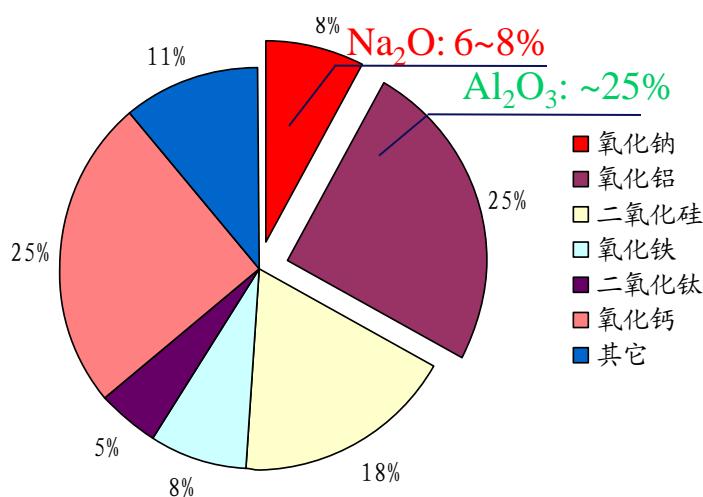
共性技术案例

技术来源：中国科学院过程工程研究所

技术示范承担单位：杭州锦江集团开曼铝业公司

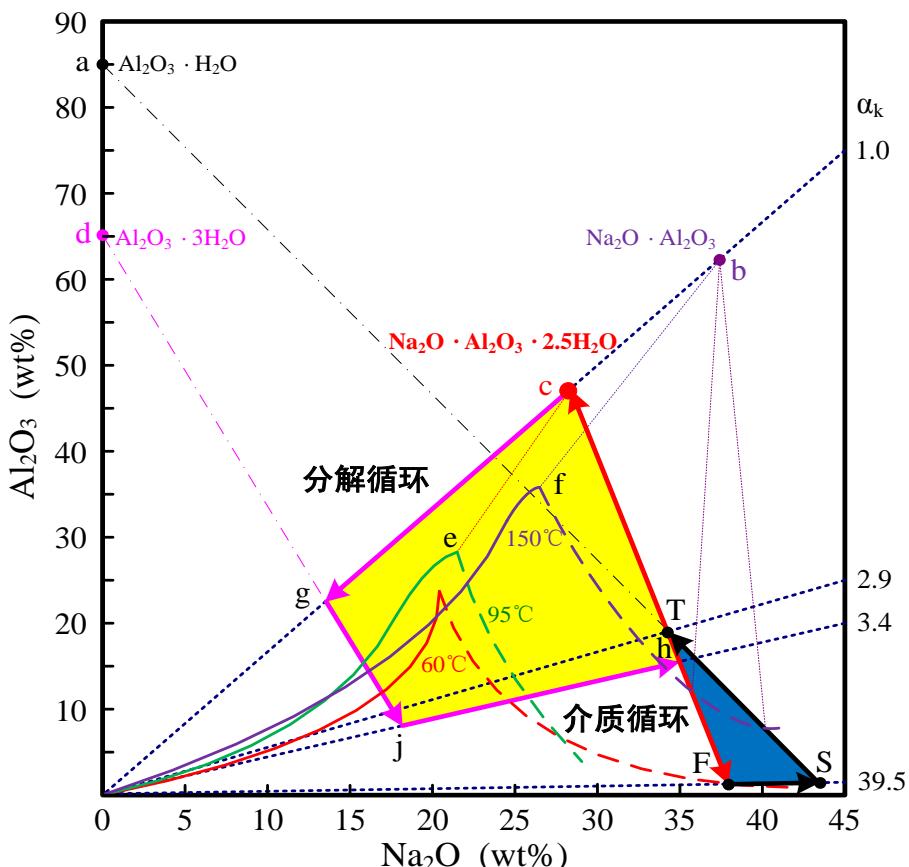
一、研究背景

- 2012年度，氧化铝行业赤泥排放量超过5000万吨，累计堆存量接近3亿吨
- 有色行业固废排放量最大，~1/3
- 赤泥综合利用率约4%，远低于工业固体废弃物65%

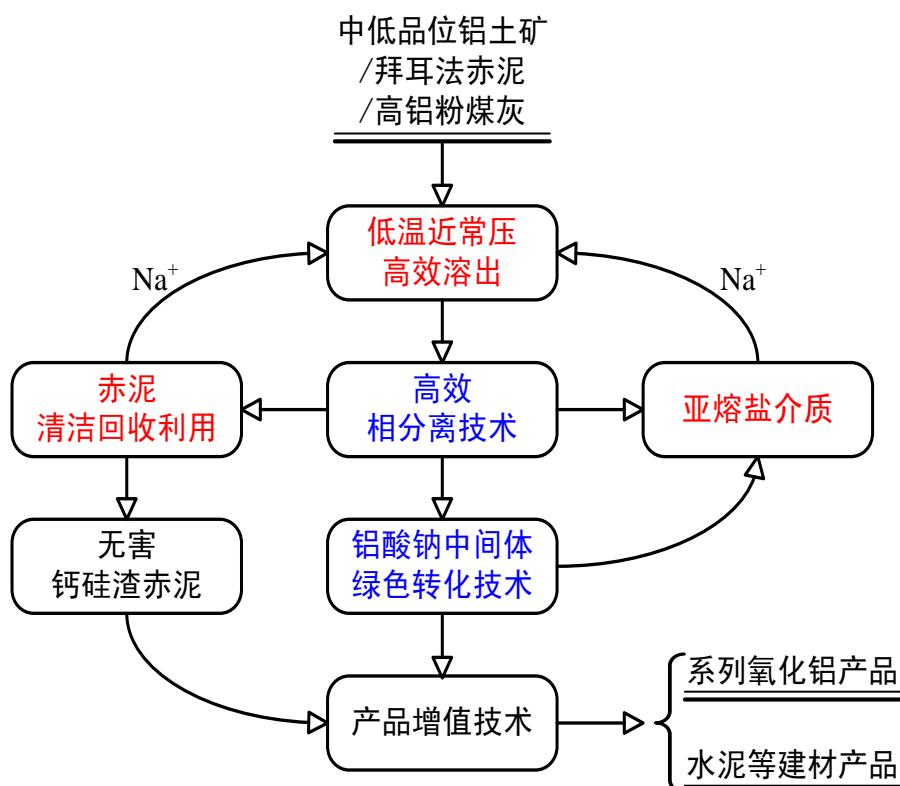


我国2005-2010年度赤泥排放量

亚熔盐法氧化铝清洁生产技术



亚熔盐氧化铝清洁生产工艺双循环原理图



亚熔盐氧化铝清洁生产技术路线图

亚熔盐法氧化铝清洁生产关键技术

低温常低压高效提取技术

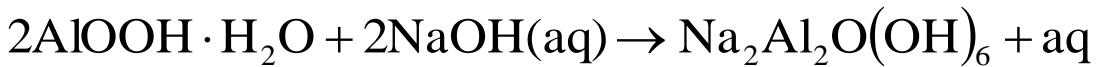
高效介质循环技术

关键技术

深度提铝技术

常温常压回收碱技术

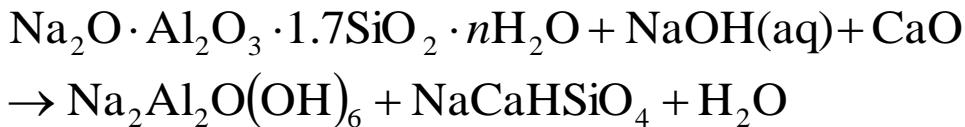
高效溶出过程



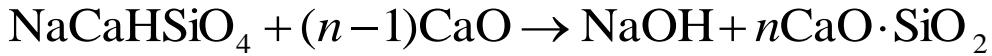
高效相分离过程



Al/Si深度分离过程



高效碱回收过程

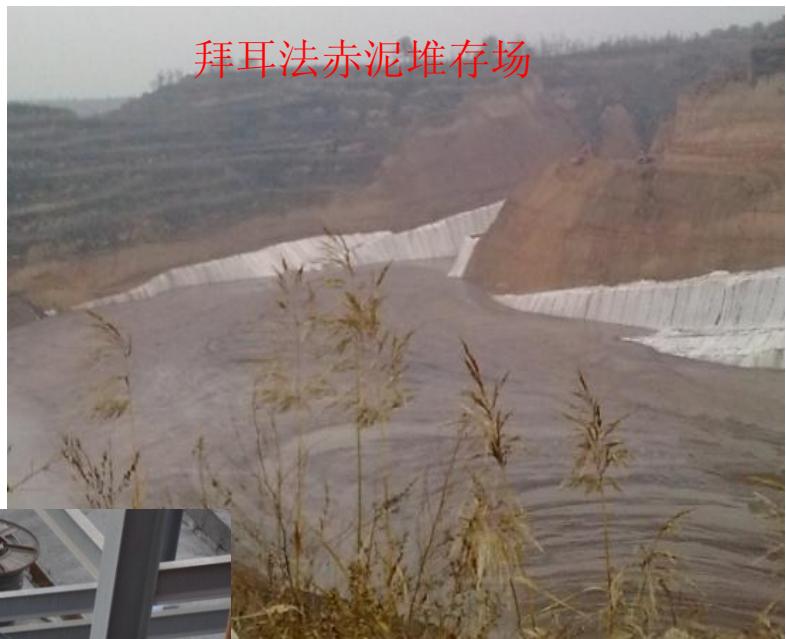


新工艺的溶出压力和温度远较拜尔法工艺条件温和，对中低品位一水硬铝石矿的氧化铝回收率**大于90%**，**反应条件温和，回收率高**，且由于亚熔盐赤泥碱铝含量低，在**制备建材产品及新型环境修复材料等领域具有广阔的应用前景**。

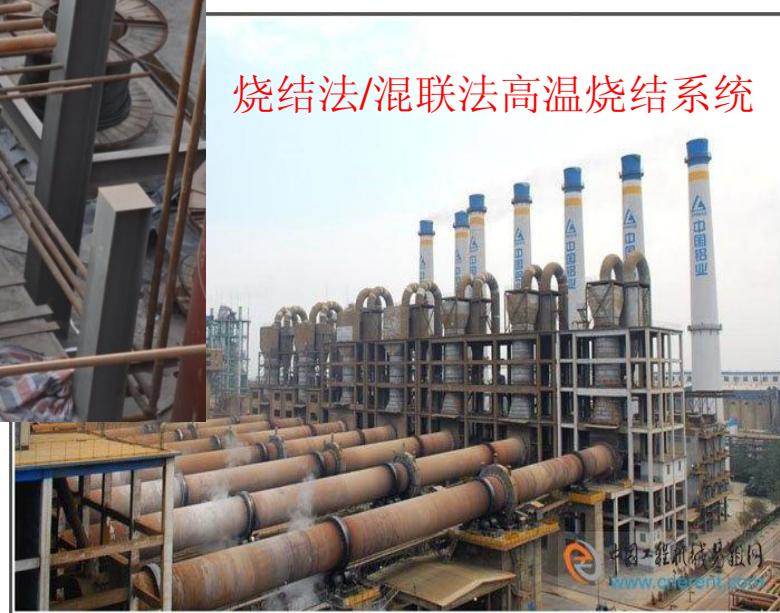
示范工程项目简介

- ◆ 2009年中国科学院过程工程研究所与杭州锦江集团签订1万吨亚熔盐法氧化铝清洁生产示范工程项目合作协议
- ◆ 实质设计产能提至3万吨，选址位于河南省三门峡市开曼铝业公司，占地面积15亩

现行处理方法VS新工艺
现场图 关键设备对比



本工艺全管道化预加热系统



烧结法/混联法高温烧结系统

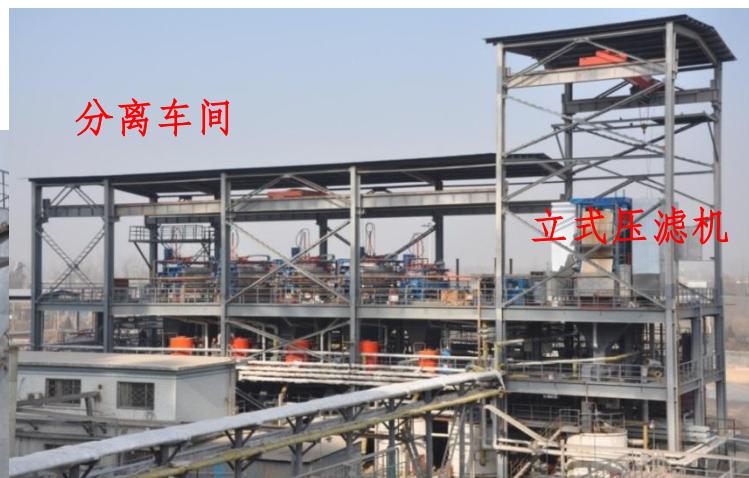
- 提铝反应后，铝硅比可低至0.03，氧化铝综合回收率高于95%
- 已在示范线上连续运行3年，处理对象包括低品位矿/拜耳法赤泥/电厂粉煤灰

亚熔盐法氧化铝清洁生产技术



关键装备

- (1) 亚熔盐介质体系管道化预加热及连续反应技术装备
- (2) 亚熔盐介质体系高效相分离技术装备
- (3) 高浓碱液蒸发浓缩技术装备



本技术与国内外同类技术的对比

关键指标对比表

技术指标		拜耳法	烧结法	联合法	选矿 拜耳法	亚熔盐法
分解 条件	温度 °C	250~260	>1000	>1000	250~260	170~190
	压力 MPa	4.0~6.0	-	-	4.0~6.0	0.1~0.4
能耗GJ/t-Al ₂ O ₃		13~16	35~38	29~32	15~19	13~16
氧化铝回收率 %		<75	>90	>90	~60	>90
矿种适应性	高品位	中低品位	中低品位	中低品位	中低品位	中低品位
尾渣可利用性	难	较难	较难	难	易	
尾渣排放量	大	大	大	大	降低 10%	
尾渣污染情况	含碱高 污染重	污染较重	污染较重	含碱高 污染重	碱含量 <1.5%	污染小

现已建成的万吨级氧化铝示范装置在满负荷生产情况下的经济效益

- 前期（有效）投资：8000万元
- 年销售收入：2700万元
- 纯利润：**770万元**
- 缴纳税金：**340万元**
- 投资利润率：**9.6%**
- 投资利税率：**4.3%**

行业推广

技术使用范围

- 主要产品为氧化铝，中间产品水合铝酸钠也可部分作为商品出售
- 所有原辅料国内均能生产
- 所选用的设备国内均能制造，无特殊要求

有色
冶金
行业

技术投资分析

- 建设一套年产40万吨氧化铝产品的装置计约需投入资金**14.5亿元**
- 实现年销售收入10.8亿元，纯利润**3.08亿元**，缴纳税金**1.36亿元**，完成利税总额**2.8亿元**，投资利润率约**21.2%**

推广情况分析

- 实现占我国铝土矿储量**70%**以上的中低品位铝土矿的经济利用
- 实现赤泥中碱的高效回收及脱碱赤泥资源化利用
- 节约相应固废堆场及防渗装置建设费用，减少相应的赤泥堆场管理和维护费用，大大减小甚至消除赤泥筑坝堆存的压力及由此引起的环境污染隐患
- 大规模工业化技术成熟后在全行业推广，将彻底避免我国氧化铝工业即将面临的因资源贫乏而在国际上完全受制于人的局面出现

第二章 有色金属行业

案例20.

氧化铝生产高效强化拜耳法重大节能减排
关键技术

氧化铝生产高效强化拜耳法

重大节能关键技术

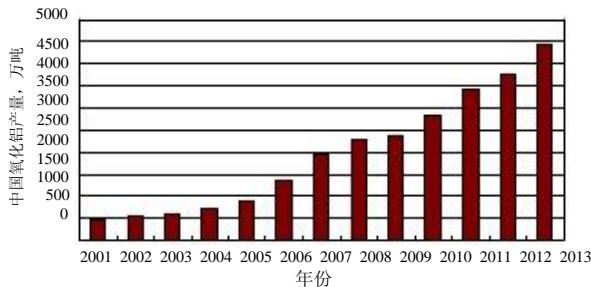
我国氧化铝清洁生产关键技术案例



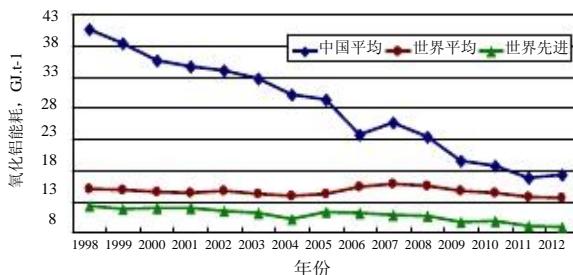
技术来源：中国铝业股份有限公司

技术示范单位：中国铝业股份有限公司

推行清洁生产技术已成为我国氧化铝工业的战略发展要求

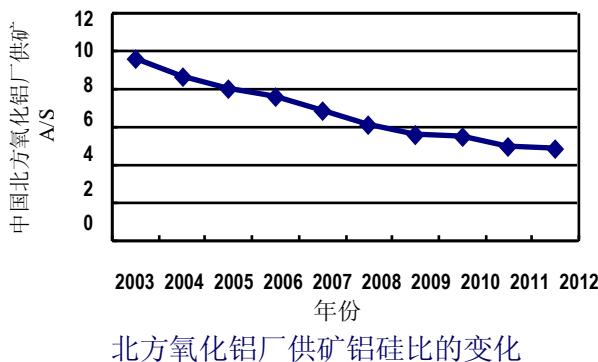
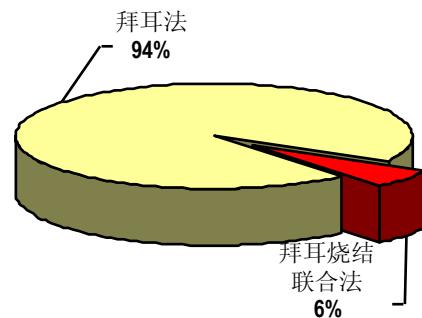


- 我国从 2007 年起就已经成为世界上最大的氧化铝生产国。
- 2013 年产量占世界氧化铝总产量的 45%。



但我国铝土矿资源大多属中低品位一水硬铝石矿，无法套用传统拜耳法生产氧化铝，只得采用技术水平较低的高温拜耳法或者高耗能联合法生产，能耗居高不下，比国际先进水平高 1 倍。

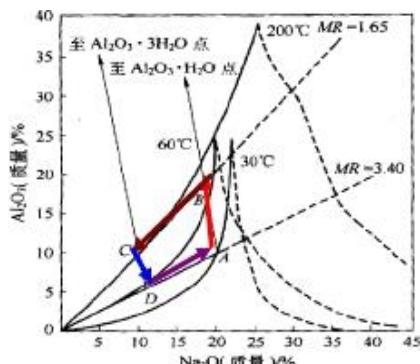
- 淘汰了高耗能的烧结法生产冶金级氧化铝，拜耳法已成为我国氧化铝生产主体流程。
- 拜耳法产量已经占冶金级氧化铝总产量的94%左右。
- 研发方向是使拜耳法技术升级、节能减排。



- ✓ 随着我国铝土矿品位的持续下降，拜耳法生产能耗升高、赤泥排放量上升，面临成本上升的严峻挑战。
- ✓ 开发出我国拜耳法节能减排的清洁生产关键技术，已成为我国氧化铝工业生存发展的战略需求。

我国氧化铝工业只有走节能减排的清洁生产之路，才能形成核心竞争力。

拜耳法节能减排的基础理论以及主要途径



拜耳法是以循环碱液作为介质、从铝土矿中提取氧化铝的循环过程。

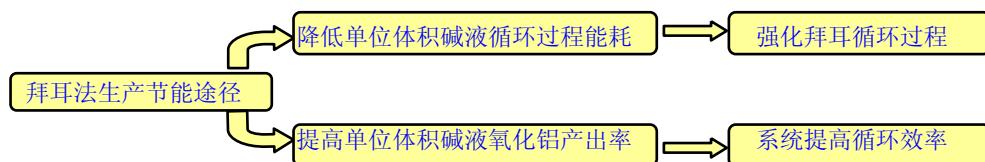
主要反应方程式为：



拜耳循环从相图上看是由铝土矿溶出、矿浆稀释沉降分离、溢流精滤和晶种分解、以及母液蒸发回用四个阶段组成。

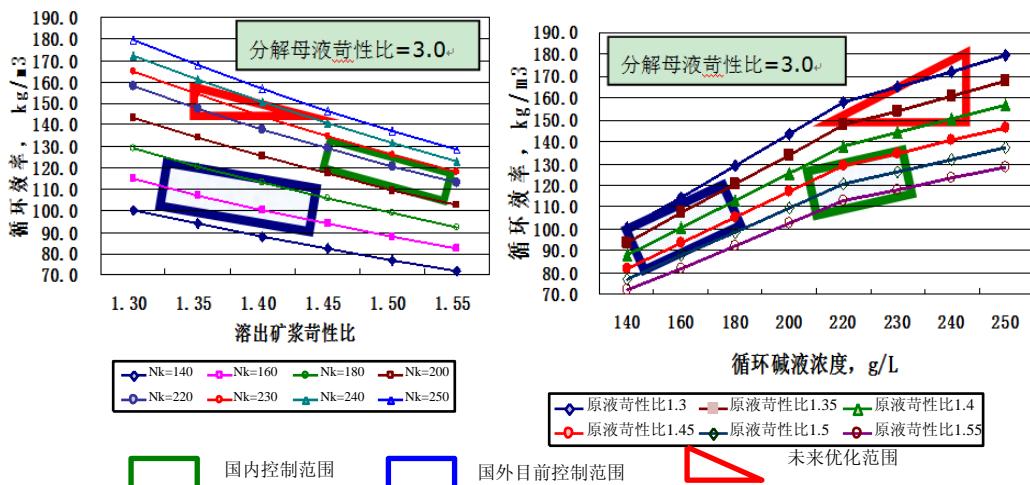
拜耳循环过程碱液流程图

拜耳循环是物质流伴随能源流周而复始过程，故具有循环过程相同特性：即可以通过提高物质流过程效率，降低能源流消耗，从而产生节能效果。



本项目确立了：强化拜耳循环过程和提高循环效率的两大技术路线。

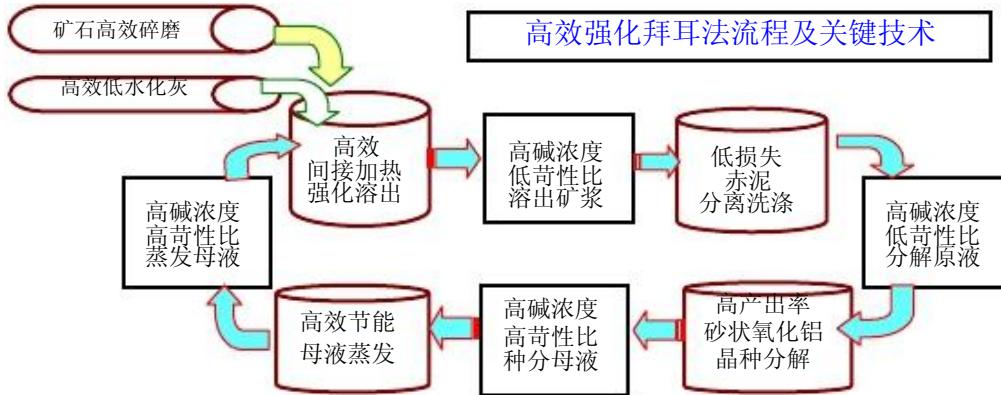
- ✓ 强化拜耳过程：间接加热、强化溶出；高产出率分解；高效节能蒸发。
- ✓ 提高循环效率：提高循环碱浓度；低苛性比溶出；降低赤泥分离损失；高分解率晶种分解。
- ✓ 提出了拜耳循环效率模型，以指导提高循环效率关键技术的开发。



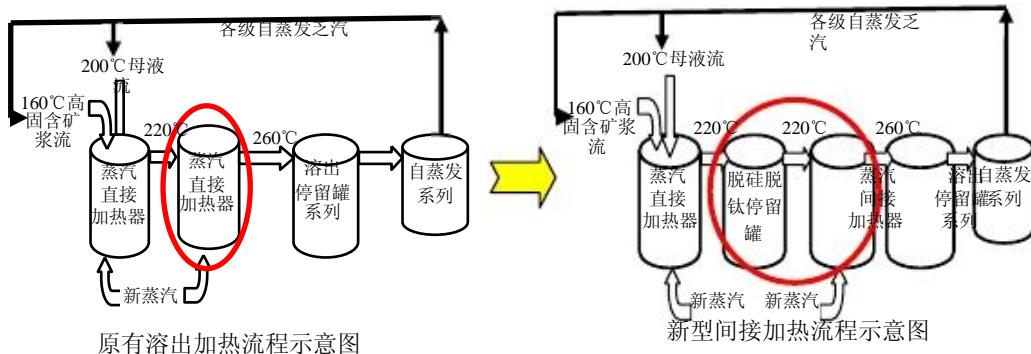
拜耳效率模型示意图

高效强化拜耳法关键技术开发

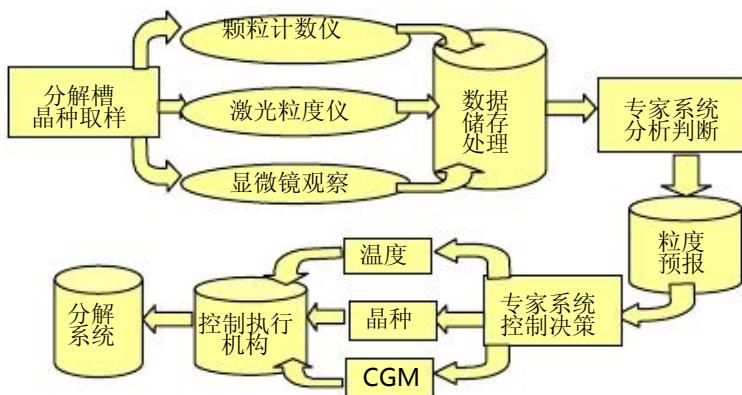
高效强化拜耳法流程及关键技术



1、间接加热、强化溶出技术

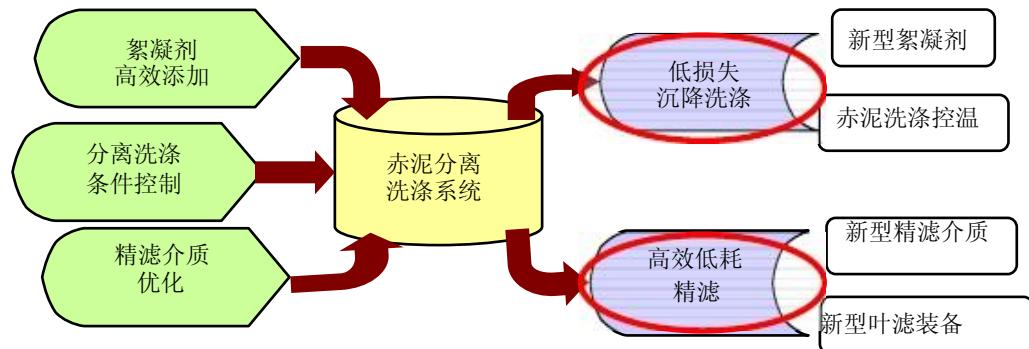


2、高产出率砂状氧化铝生产技术

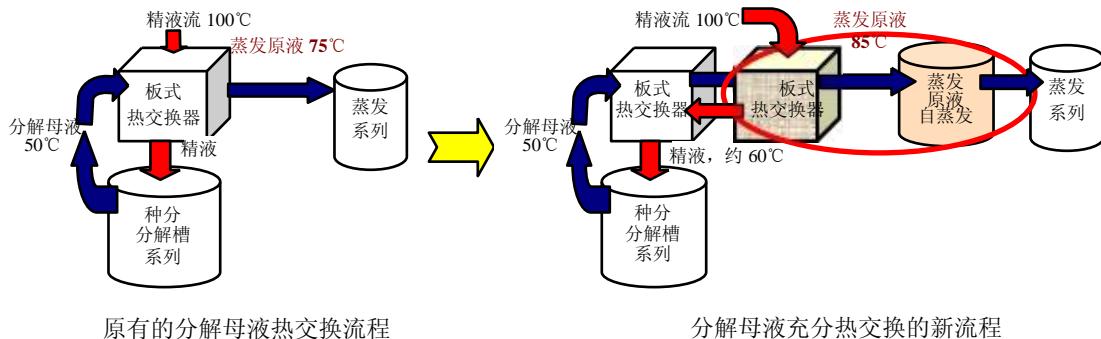


高产出率砂状氧化铝生产技术控制系统

2、高效、低损失赤泥分离技术



4、高效节能蒸发技术



高效强化拜耳法技术的创新点及特色

序号	技术创新及特色
1	首次提出高效强化拜耳法工艺技术路线，建立了拜耳效率模型。
2	创新开发了高效节能配矿、高碱浓度强化溶出、石灰适配添加以及溶出系统余热高效利用等高效强化溶出技术。
3	开发出了赤泥低损失分离技术。包括赤泥低损失洗涤技术和高效低耗精滤等技术。
4	首次提出高产出率的砂状氧化铝生产技术路线，创新开发了过程过饱和度分布设计、粒度预报和调控技术等高产出率砂状氧化铝生产技术。
5	开发出了回收余热用于提高碱浓度的新型蒸发节能技术。

高效强化拜耳法技术的实施效果

(一) 技术指标水平及经济效益

本技术成果在中国铝业广西分公司进行了数年的产业化应用，取得了良好的技术经济指标：

- ✓ 单条生产线产能从35万吨提高到51万吨以上；
- ✓ 循环效率从135kg/m³左右上升到了世界最高水平——160kg/m³以上；
- ✓ 吨氧化铝生产能耗由13吉焦下降到9.7吉焦，进入了世界前列。



应用高效强化拜耳法技术的中铝公司其他氧化铝企业，已达到如下目标：

- ✓ 循环效率提高了6%，年节能15万吨标煤；
- ✓ 矿耗、碱耗等各项物耗指标明显降低；
- ✓ 与应用前相比，年经济效益达3亿元左右，投资回收期仅为1年。

经济效益
十分显著

(二) 社会效益和环境效益

1、实现了系统节能，大幅度降低CO₂排放量，减少了赤泥外排。

2、提高劳动生产率和设备利用率，减少用工量并减轻劳动强度。

3、有利于生产出砂状氧化铝，可提高铝电解节

能减排效果，从而产生间接经济效益。

4、具有我国自主知识产权的主导核心技术。将大力促进我国氧化铝生产技术的升级换代，推广应用前景广阔。

5、可降低氧化铝生产的各种物料消耗，实现资源的高效利用。

社会效益
十分显著

（三）技术水平评价

1、本成果于2012年9月份通过中国有色金属协会专家鉴定。专家组认为：

- 首创了高效强化拜耳法技术路线，实现了高循环效率、高产出率和高热能利用率的拜耳法生产；
- 该技术已在六家氧化铝企业得到了产业化应用，经济和社会效益显著。

➤ 该项目整体技术达到了国际领先水平。

2、已获国家和省部级奖励情况

- 2013年获国家科技进步二等奖
- 2007、2012年获中国有色金属工业科学技术一等奖

3、已获国家专利情况

本项目已获得国家专利10项。



行业推广应用情况分析

（一）技术使用范围

本技术适用于采用拜耳法处理我国一水硬铝石矿的所有氧化铝厂，也适用于利用进口三水铝石矿的氧化铝厂，推广应用前景十分广阔。

（二）技术投资分析

- ✓ 实施高效强化拜耳法技术，投资少，见效快，投资效益显著。对一定规模的拜耳法氧化铝厂，约需投资40元/吨产能，将产生如下效益：

高效强化拜耳法技术投资分析表

投资	40 元/吨氧化铝	
经济 社会 效益	增产	10%
	节能	30kgce/吨氧化铝
	年经济效益	40元/吨氧化铝
	投资利润率	100%
	减排二氧化碳	80kg/吨氧化铝
	摊薄固定成本	10%

(三) 行业技术推广情况分析

- 1、经济效益：与传统的高温拜耳法相比，循环效率可提高 10%，节能 7%。如产业化规模达到 4000 万吨/年，则年增加销售额 88 亿元，年节支增利可达 16 亿元，税收增加 4 亿元，新增利税 20 亿元。
- 2、环境效益：推广应用高效强化拜耳法重大节能技术后，中国氧化铝工业可减排二氧化碳 320 万吨。本技术还通过提高拜耳法溶出效率，可达到降低矿耗、碱耗的目的，从而减少氧化铝生产废渣赤泥排放量约 200 万吨。

第二章 有色金属行业

案例21.

离子液循环吸收法烟气脱硫技术

离子液循环吸收法

烟气脱硫技术

-有色金属冶炼行业清洁生产关键共性技术案例



技术来源：阳谷祥光铜业有限公司、

成都华西化工研究所

技术示范承担单位：阳谷祥光铜业有限公司



项目背景

铜冶炼生产过程中，在炉子的放渣口和放铜口会有少部分烟气逸散，烟气中SO₂浓度比较低，如果直接用烟气制酸工艺来处理，烟气中的SO₂浓度达不到制酸工艺要求；如果在空气中排放，烟气中所含的SO₂，不仅对车间环境和社会环境会产生污染，还会造成资源浪费。因此，增设环境集烟尾气处理、综合利用设施，控制SO₂大气排放浓度成为企业刻不容缓的社会任务。

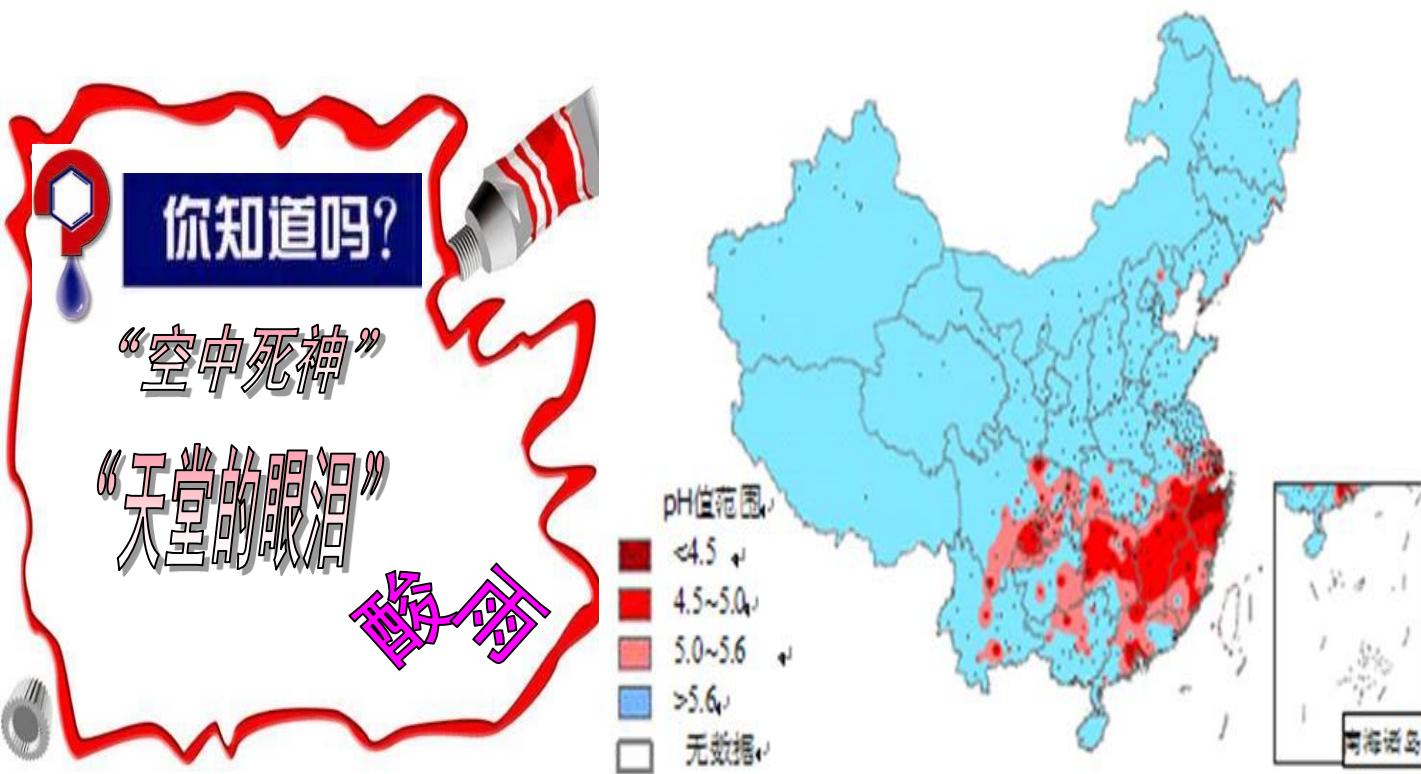
本项目成果来源于祥光铜业有限公司与成都华西化工研究所合作共同开发出了“离子液循环吸收法烟气脱硫技术”，该技术适用于处理冶炼过程产生的低浓度环境烟气，可以脱除烟气中SO₂，副产高纯SO₂，回收了宝贵的硫资源。该技术实现了低浓度环境烟气脱硫装置的高效化、资源化，符合国家循环经济的发展目标，具有较好的环境效益、社会效益，填补了国内技术空白。



污染事故频发

无节制的过度排放，使城市的空气污染不断加剧。

酸雨频率监测的488个城市（县）中，出现酸雨的城市258个，占52.9%；酸雨发生频率在25%以上的城市164个，占33.6%；酸雨发生频率在75%以上的城市53个，占10.9%。



2013年全国降水pH年均值等值线图



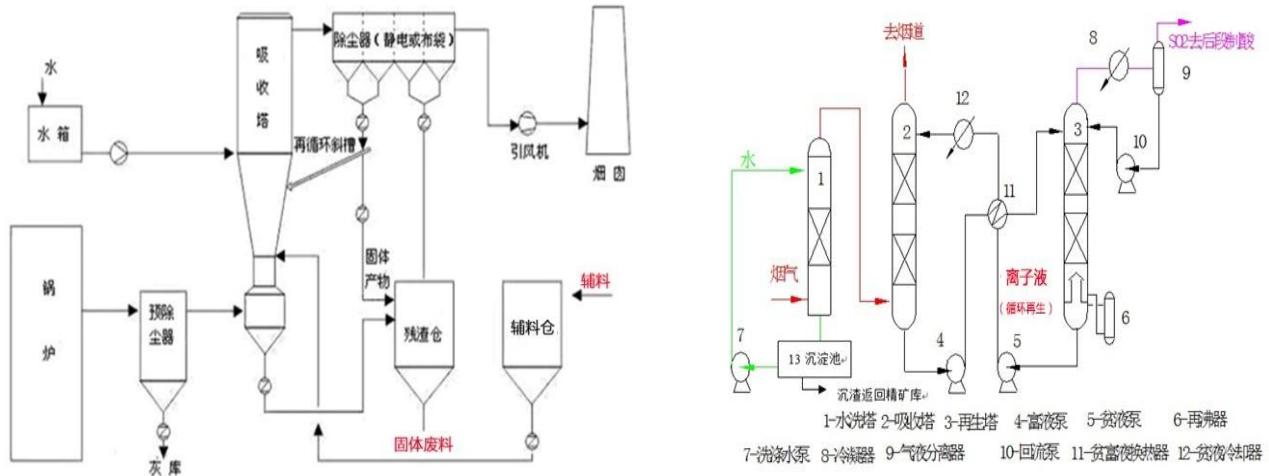
宝贵的二氧化硫资源

我国是硫资源相对贫缺的国家，2005年我国硫磺进口量从2000年的273万吨增至2005年的831万吨，年增长递增24.9%；硫酸进口量从2000年的37万吨增至2005年的196万吨，年均递增39.6%





本技术与传统烟气脱硫工艺技术对比



传统烟气脱硫工艺流程简图

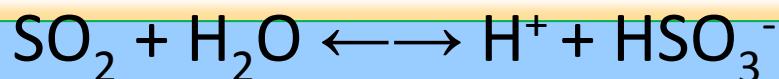
本技术工艺流程简图

	辅料	辅料消耗 (Kg/h)	烟气处理量 (万 Nm ³ /h)	脱硫率 (%)	副产品	二次污染
传统技术	氧化钙、氧化镁	230~320	≤26	90~95.5	石膏	有
本技术	离子液	2.8	≤40	99	SO ₂	无

本技术同传统技术相比，在二氧化硫吸附剂上做了重大的改进，作业过程不产生二次污染，取得了显著的经济和环境效益。



本工艺技术 原理

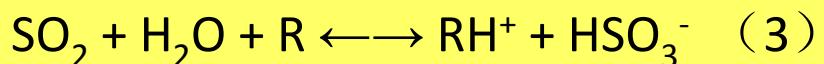


(1)



(2)

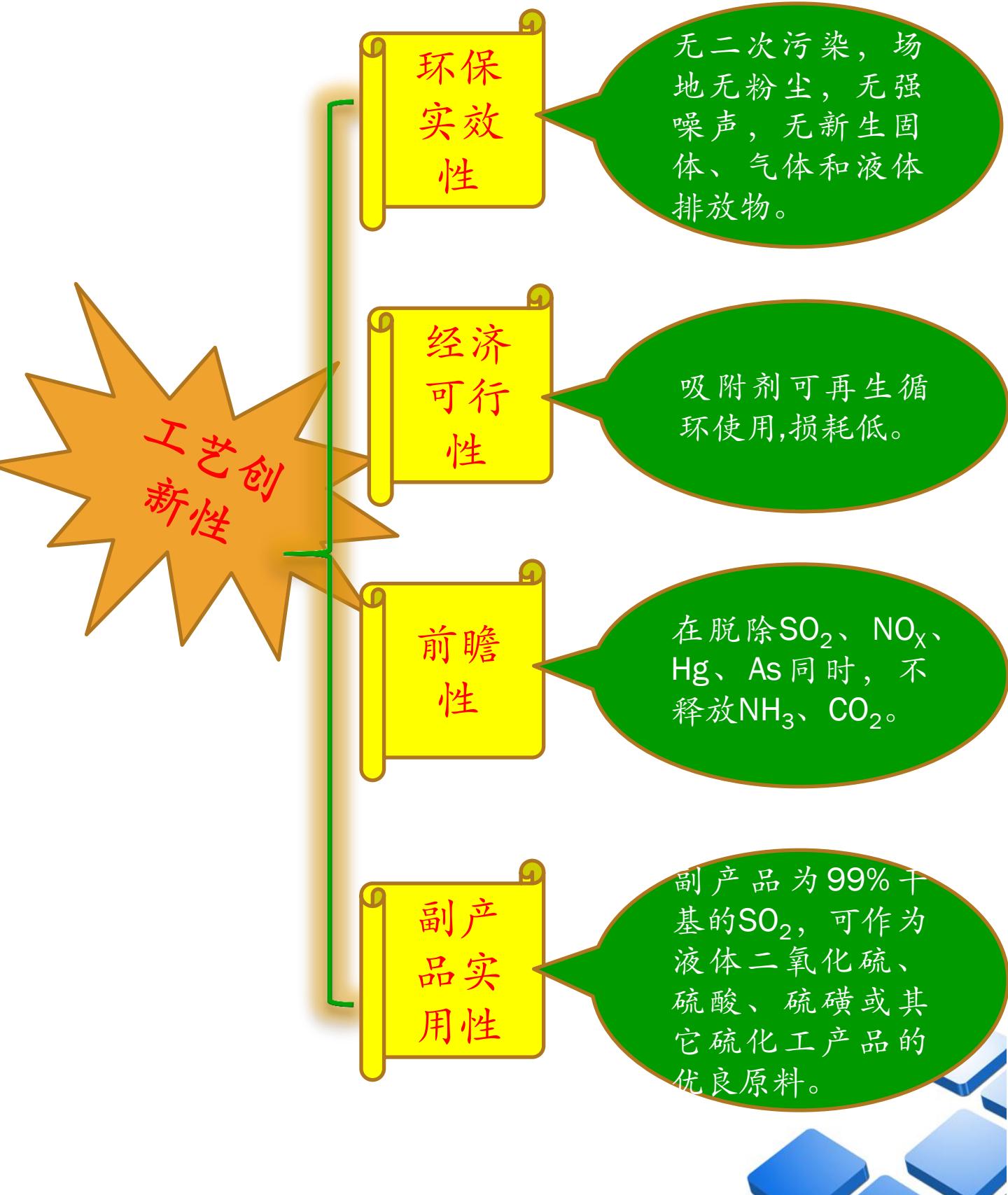
总反应式：



上式中R代表吸收剂，式(3)是可逆反应，低温下反应从左向右进行，高温下反应从右向左进行。循环吸收法正是利用此原理，在低温下吸收二氧化硫，高温下将吸收剂中二氧化硫再生出来，从而达到脱除和回收烟气中SO₂的目的。



工艺创新性





技术、装备创新

一、离子液成分研发及优化

开展了离子液循环吸收法烟气脱硫技术的工业化研究，通过对高烟气流量下的工业化生产试验，最终确定了离子液成分。

有机阳离子；
无机阴离子；
活化剂；
抗氧化剂；
缓蚀剂

二、高温烟气水洗塔

高温：300℃
高烟气量
高粉尘含量
高腐蚀

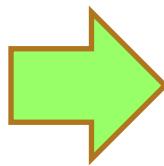




技术、装备创新

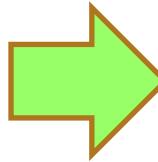
三、二氧化硫烟气吸收塔

高烟气量
高吸收效率
高腐蚀



四、离子液再生塔

高效再生
气液分离
高腐蚀





祥光铜业
XIANGGUANG COPPER

示范工程现场装置图片



熔炼系统环集烟气脱硫系统



阳极炉烟气脱硫系统



改造前 后指标 对比

监测项目		二氧化硫							
排气筒高度 (m)		100							
测试日期		2013.11.15				2013.11.20			
烟气流量 (Nm ³ 干/h)		339861				340025			
环境集烟 处理前	1	2	3	均	1	2	3	均	
	809	892	818	840	435	440	443	439	
SO ₂ 实测浓度(mg/Nm ³ 干)		285				149.2			
烟气流量 (Nm ³ 干/h)		340562				339726			
环境集烟 处理后	1	2	3	均	1	2	3	均	
	85	86	81	84	93	90	84	89	
SO ₂ 排放量(kg/h)		28.6				30.2			
二氧化硫排放浓度 执行标准(mg/Nm ³)		300							
SO ₂ 吸收率		89.96%				79.76%			



按二氧化硫烟气340000Nm³/h
计算：

- ◆ 年可脱除SO₂2134吨；
- ◆ 产硫酸约3234吨；
- ◆ 每年增加销售收入598万元；
- ◆ 排污费按500元/吨二氧化硫计算，每年排污费减少267万元。

项目投资金额7000万元，项目投产后年可实现销售收入865万元，利润总额11.5万元。项目为非盈利项目。财务指标如下：

- ◆ 总投资收益率：0.17%
- ◆ 财务内部收益率：-0.17%（税后）
- ◆ 投资回收期：12.09年（税后）
- ◆ 盈亏平衡点：98.4%

技术
投资
分析



技术 运行 现状

技术成果已在阳谷祥光铜业工业化应用两年，在两年的时间内生产运行正常，各项技术经济指标稳定，可以完全取代传统的烟气脱硫技术工艺，生态效益和社会效益显著，并且有一定的经济效益，在铜冶炼行业极具应用价值，具有很好的推广前景：

- ◆ 该技术不产生任何废弃物和废水，无二次污染；
- ◆ 场地无粉尘，无强噪声，无新生固体、气体和液体排放物；
- ◆ 吸收液可再生，循环使用，损耗低；
- ◆ 脱硫率 $\geq 99.5\%$ ；
- ◆ 净化后烟气中的 SO_2 含量 $\leq 100mg/Nm^3$ ；
- ◆ 运行简便：开停车方便，调试和维修费用低。



行业推广

通过铜冶炼行业清洁生产技术的推广，可增收铜金属0.75万吨/年，增加硫酸产量2.3万吨/年，减少SO₂排放1.5万吨/年，节约标准煤10.9万吨/年，减少烟尘排放量4200吨/年，减少硫酸雾排放300吨/年，减少蒸汽用量80万吨/年。

若有色金属冶炼及压延加工行业实现技术推广，年排工业二氧化硫按10万吨计算，使用本技术可增加硫酸产能15万吨/年，节约标煤72.6万吨/年，可减少烟尘排放量2.8万吨/年，减少硫酸雾排放2000吨/年，销售收入可增加2.77亿元；排污费按500元/吨二氧化硫计算，每年排污费减少7500万元。

第二章 有色金属行业

案例22.

豫光炼铅法-液态高铅渣直接还原技术



豫光炼铅法—液态高铅渣 直接还原技术 [YGL]

——有色冶炼行业清洁生产关键
共性技术案例

技术来源：河南豫光金铅股份有限公司

示范单位：河南豫光金铅股份有限公司

2 背景情况

铅冶金工业面临的问题

我国铅冶金工业

制约发展 瓶颈问题

矿源紧缺、资源利用率低

技术装备水平落后

节能减排形势严峻

- 我国原生铅资源静态开采年限仅4.7年；需大量进口
- 废旧铅酸电池循环利用率仅约30%

■ 技术装备和自动化水平低，环保问题突出；
■ 大规模生产水平低；
■ 不能充分利用节能技术，新研发试用的直接炼铅技术生产稳定性差，尤其是炉寿问题突出。

现行铅冶金工艺扬尘现象严重，污染治理难度大，能源消耗高；
国家环保标准日趋严格，要求企业实施清洁生产

我国铅冶金生产现状：

生产工序	技术现状	存在问题
铅生产	50%采用传统的烧结-鼓风炉还原工艺，其余大多采用改进的SKS等工艺	传统工艺存在能耗高、操作环境差等问题；改进后工艺由于仍保留鼓风炉还原，存在流程长、热利用率低、粉尘污染严重等问题。
废旧蓄电池产再生铅物料处理	国内大部分仍采用反射炉熔炼生产再生铅的工艺	技术装备落后，反射炉熔炼回收率低、能耗高、环境差。
直接炼铅新技术开发	闪速炼铅、液态渣还原	闪速炼铅于2008年试用，至今仍未正常； 液态渣还原豫光成功使用，其它企业还处于研发试用阶段，有诸多问题尚待克服。

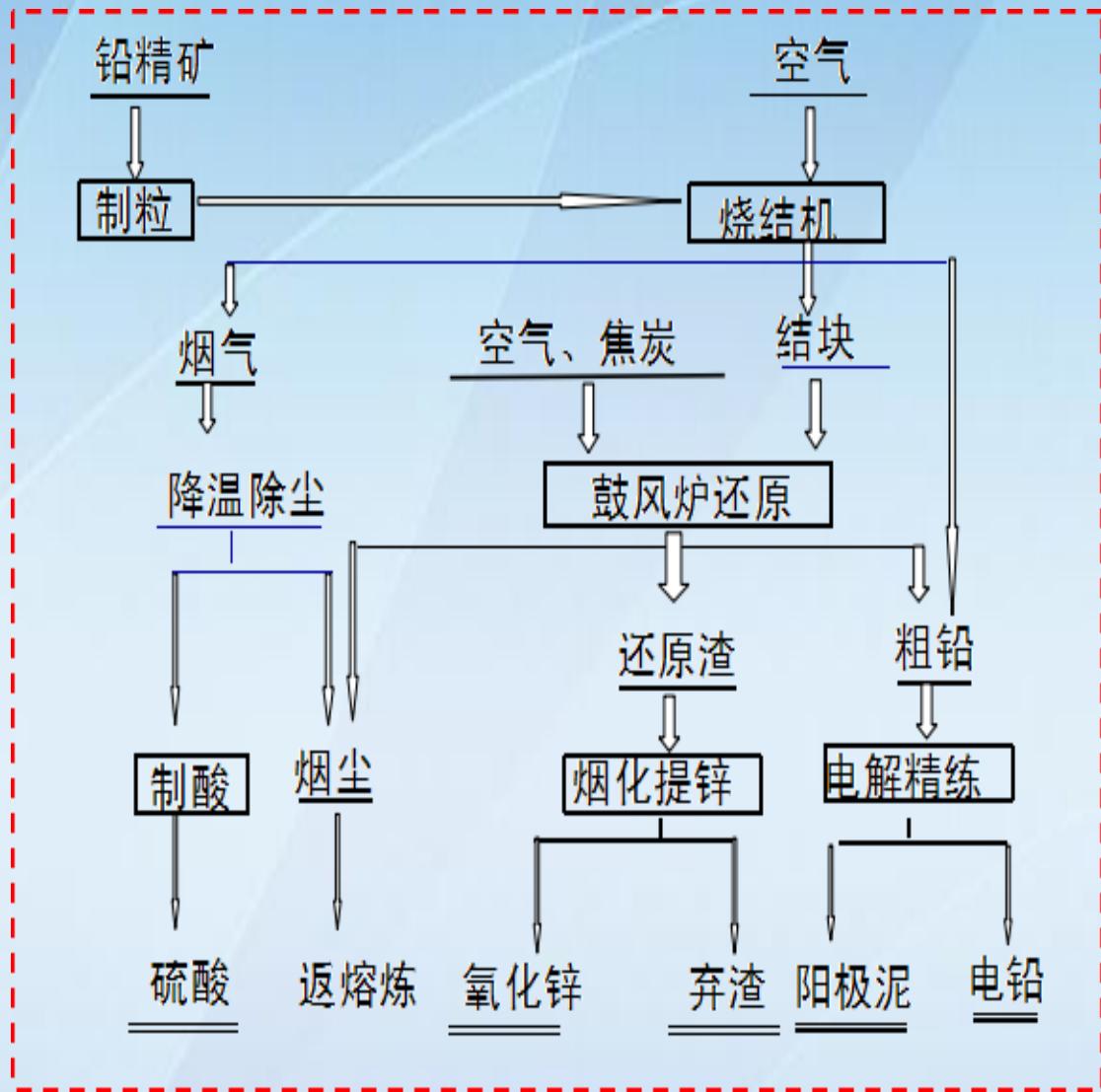
我国铅冶金技术装备水平低，资源、能源、环境等方面问题突出，新技术研发遇到种种难题尚待克服。

基本原

理：

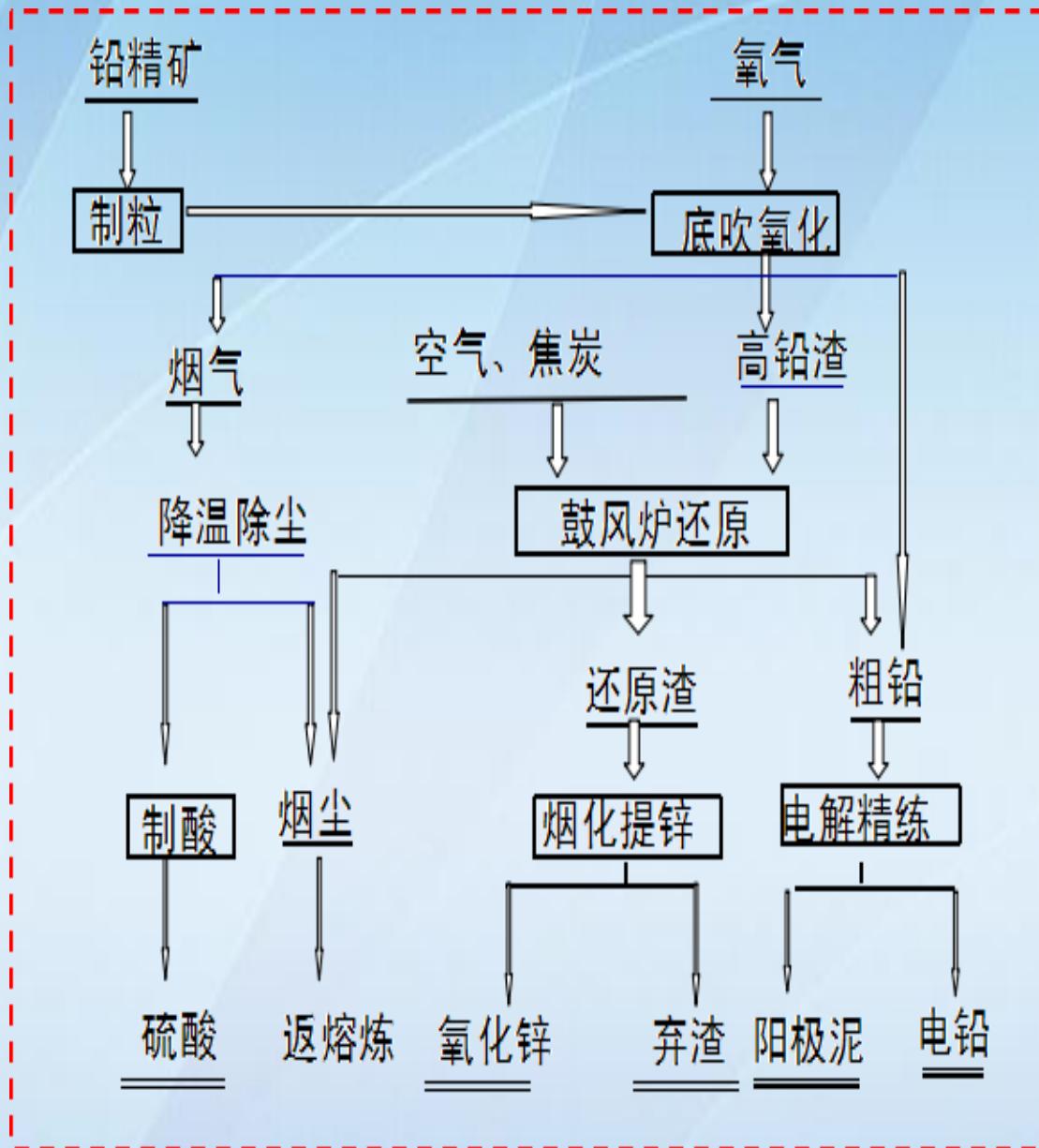
- 本技术属火法冶金清洁生产技术。将含铅物料配料后先在氧气底吹炉中进行氧化产出部分粗铅、高温二氧化硫烟气和液态高铅渣，然后将液态高铅渣直接注入还原炉中，在还原炉上部的加料口加入炭粒和石子等辅料，底部通过喷枪将燃气和氧气直接喷入炉内进行反应，反应产物有烟气、粗铅、终渣，烟气经余热锅炉和电除尘器降温除尘后经尾气脱硫后排空；
- 底吹炉产出的高温二氧化硫烟气经过除尘降温后进制酸工序生产硫酸。底吹炉和还原炉产出的粗铅进电解车间生产电解铅。

传统技术工艺1：烧结-鼓风炉还原



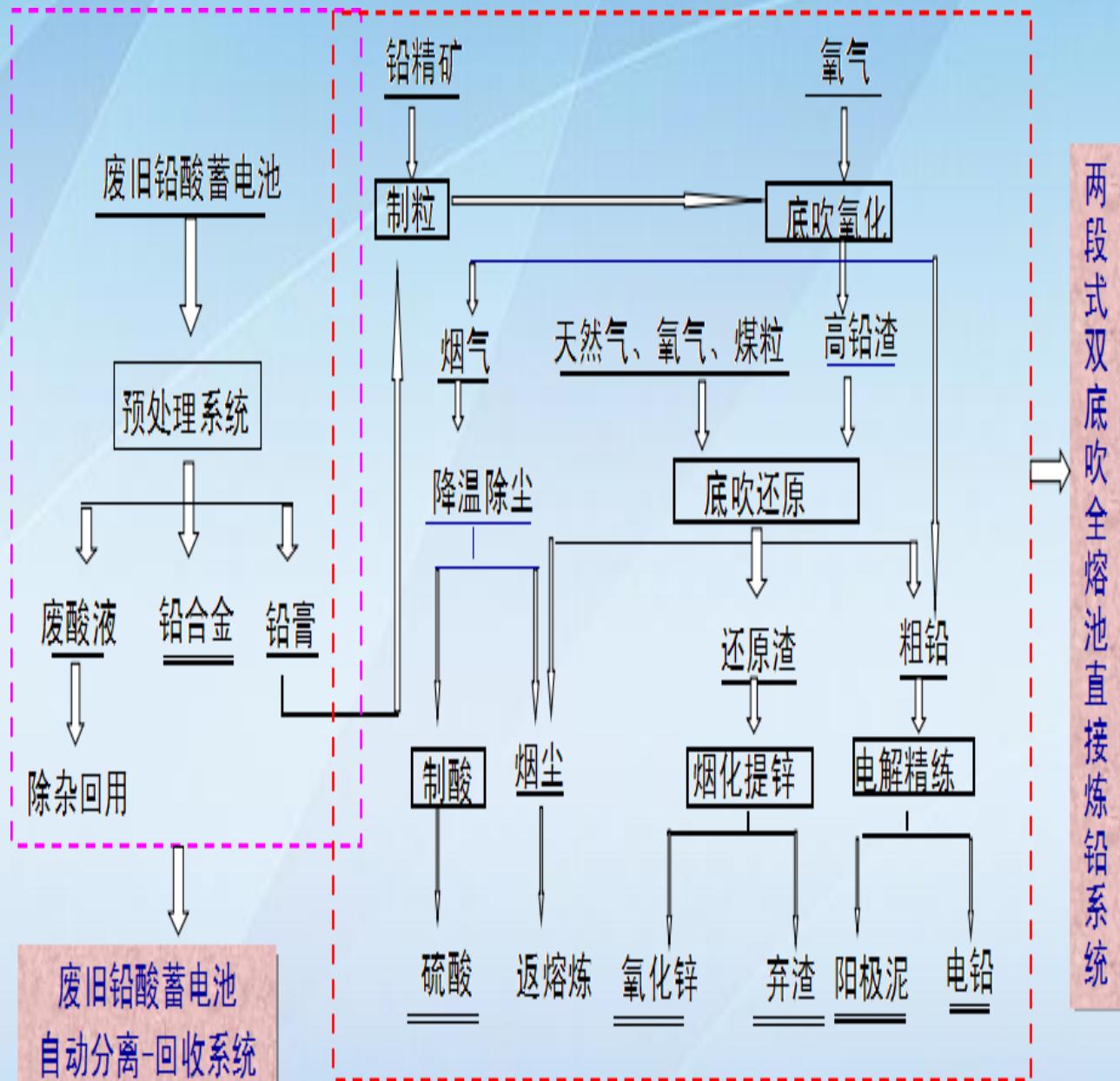
烧结—鼓风炉还原工艺流程

传统技术工艺2： 富氧底吹熔炼-鼓风炉还原 (SKS)



富氧底吹熔炼—鼓风炉还原工艺流程

豫光炼铅法工艺：



豫光炼铅法[YGL]技术路线图

新工艺的创新性：

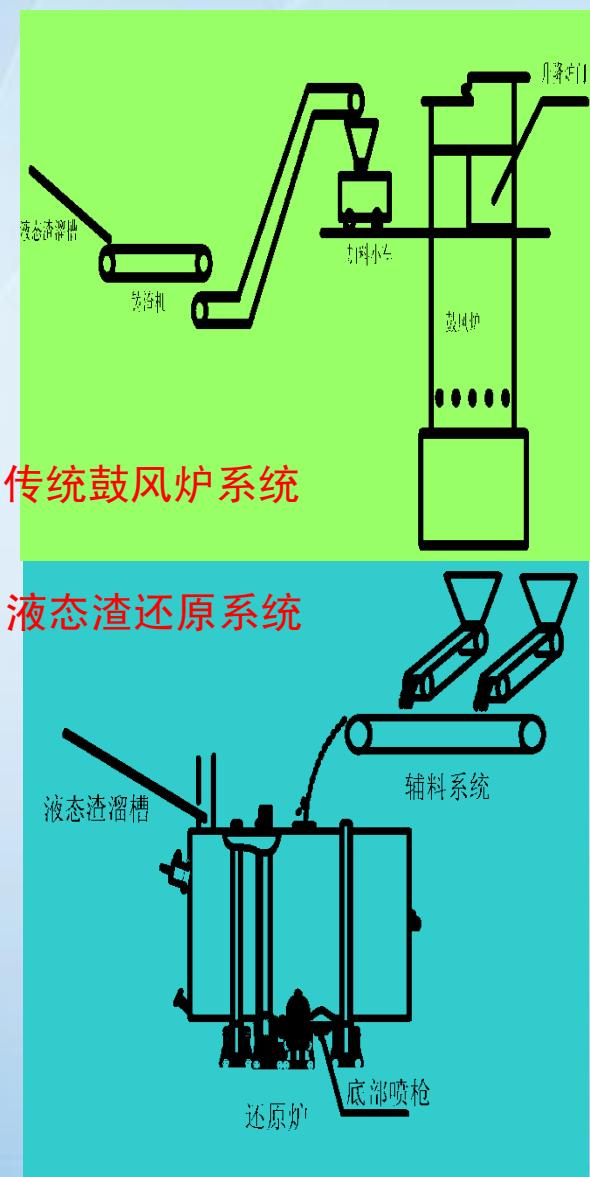
三项创新点

- ◆ 发明液态高铅渣直接还原新技术及卧式底吹还原炉装置（代替原工艺中的鼓风炉）
- ◆ 优化集成两段式双底吹全熔池直接炼铅系统（代替原工艺中的烧结机和鼓风炉）
- ◆ 发明废铅酸电池铅膏底吹混合熔炼新技术（代替原废酸蓄电池铅膏反射炉处理）

创新点1：发明液态高铅渣直接还原技术

发明了液态高铅渣直接还原炼铅新技术，淘汰了鼓风炉工艺，减少了烟气量和烟尘率，彻底解决了铅还原过程能耗高、污染严重等问题，工序综合能耗较传统鼓风炉工艺降低40%，减少二氧化硫排放90%，减少二氧化碳排放70%以上，终渣含铅小于2.5%

工艺对比表



工艺名称	鼓风炉还原工艺	本项目技术
工艺过程	熔融渣冷却-铸块-再融化还原	熔融渣直接还原
铅回收率	$\geq 95\%$	$\geq 97.5\%$
渣含铅	$< 4\%$	$\leq 2.5\%$
还原剂	冶金焦	天然气+煤粒
生产成本	高	低
生产环境	一般	好

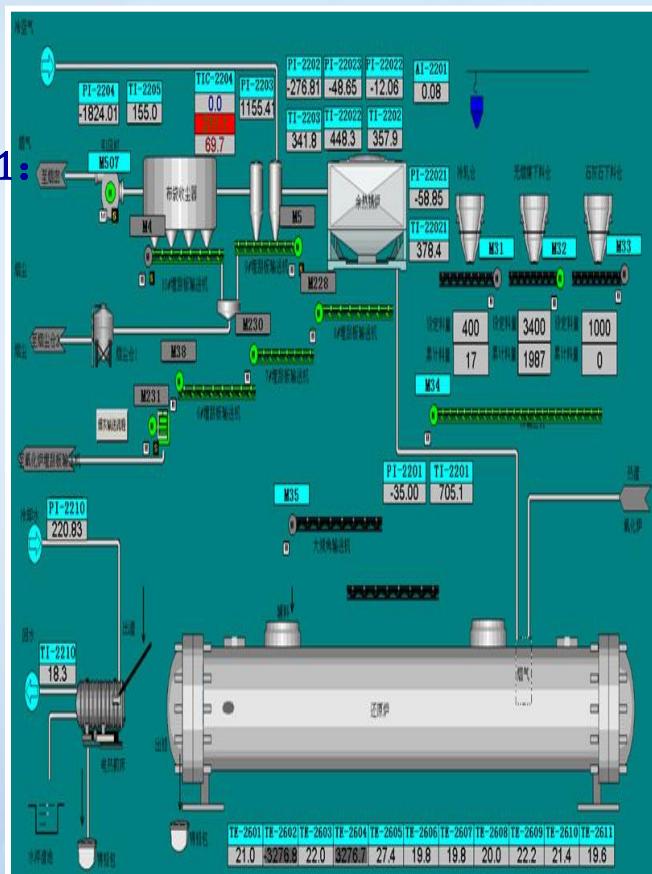
创新点 1：

卧式底吹还原炉装置开发

开发了卧式底吹还原炉工业化装置：通过底部喷枪分布式排列，使氧气和天然气弥散于炉内熔体中，强化熔炼效果；负压作业密闭性好，铅蒸汽和烟气不外溢，生产环境好，热损失低，操作安全可靠，自动化程度高；炉子寿命长。



创新点1：

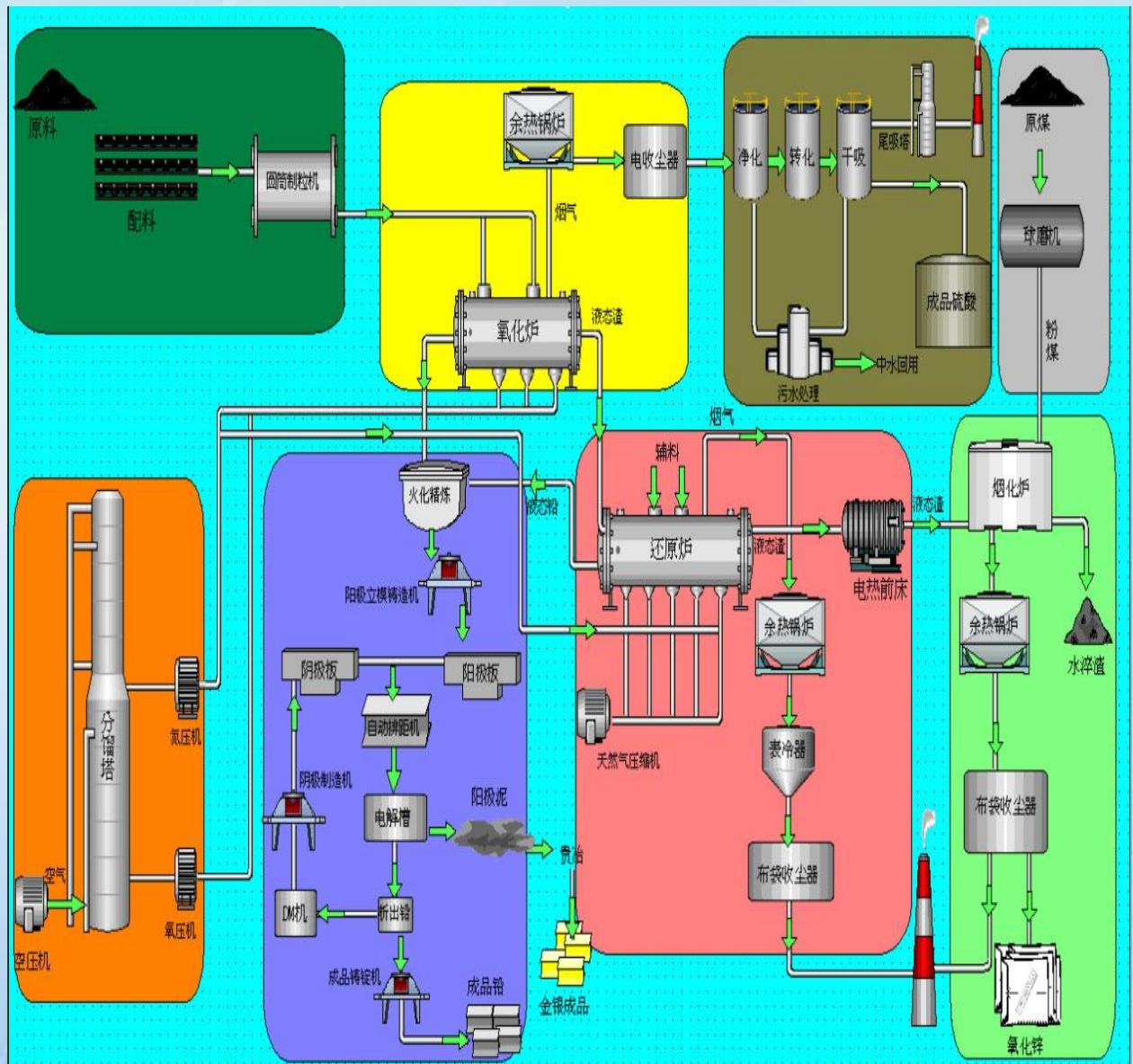


卧式底吹还原炉装置系统

创新点2：

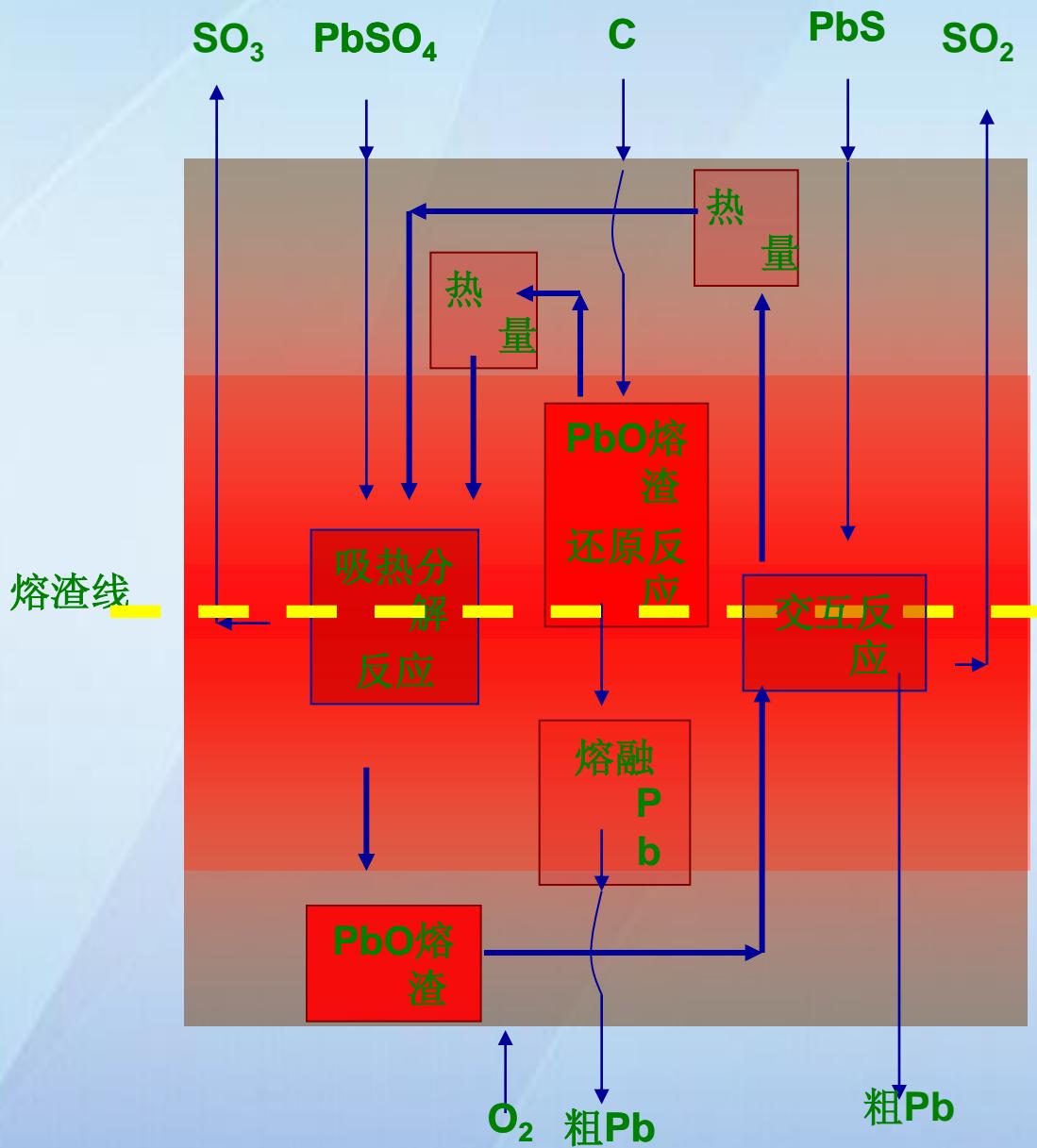
集成创新两段式双底吹全熔池直接炼铅系统

创新优化氧气底吹氧化熔炼过程，与发明的液态高铅渣直接还原炼铅相结合，集成为两段式双底吹全熔池直接炼铅系统，形成了清洁、高效、短流程的直接炼铅新工艺，铅总回收率达到97.5%，单位产品综合能耗降低至230Kg标煤。



创新点3：发明铅膏底吹混合熔炼技术

发明了铅膏底吹混合熔炼新技术，将铅膏合理搭配铅精矿，采用双底吹全熔池直接炼铅技术，高温脱硫，达到了铅和硫同时高效回收利用的目的。铅回收率达到97.5%，硫利用率达到96.8%。



示范工程项目介绍

河南豫光金铅股份有限公司80kt/a熔池熔炼直接炼铅环保治理工程工艺采用豫光自有知识产权的豫光炼铅法，与2008年开始设计，设计单位为长沙有色冶金设计研究院。

该项目于2009年开始施工建设，项目包括原料车间、铅冶炼车间、硫酸车间、烟化炉车间、制氧车间等。

项目所用原料为铅精矿、硫酸铅二次物料。产品为年产8万吨电铅、9万吨硫酸。

项目总投资3.8亿元，可实现年销售收入16亿元，利润6000万元。

项目于2010年4月份投产，截止目前运行情况良好，各项指标都达到或超过设计指标。

厂景图 片：

雄壮的直接炼铅厂全景



靓丽的直接炼铅厂夜景



先进的自动集中控制系统



技术的效益

新老工艺主要技术指标比较

序号	项目	单位	烧结-鼓风炉法	SKS法	本项目技术
1	综合能耗	kgce/t粗铅	463	350	230
2	铅总回收率	%	95	96.5	97.5
3	硫总回收率	%	65	92	96.8
4	渣含铅	%	2-3	< 4	<2.5
5	氧气单耗	m ³ /t铅	0	270-280	225
6	煤粒单耗	kg/t铅	--	--	90
7	天然气单耗	m ³ /t铅	0	0	30
8	焦炭单耗	kg/t铅	375-385	160-170	0
9	电能单耗	KWh/t铅	155-158	80-90	75

新老工艺优缺点比较：

工艺名称	本项目技术	烧结-鼓风炉工艺	SKS法
优势比较	<ul style="list-style-type: none">●流程短、直收率高；●综合能耗低，小于230kg标煤/吨粗铅；●在原料的湿度、粒度、铅品位等方面适应性强，余热利用效果好；●两段作业，降低关联度，控制灵活。	<ul style="list-style-type: none">●整个生产环境差，余热无法利用；●烧结快不能直接还原，能耗高●产出低浓度二氧化硫烟气不好治理。	<ul style="list-style-type: none">●还原段环境差，余热无法利用；●高铅渣不能直接还原，能耗高。

再生铅物料处理技术比较：

工艺名称	本项目 (铅膏底吹熔炼技术)	反射炉熔炼
优势比较	<ul style="list-style-type: none">●脱硫彻底，利用率达到96.8%；●铅回收率高达到97.5%●采用富氧底吹炉生产●自动化程度高，操作环境好	<ul style="list-style-type: none">●硫未进行利用，排入大气，造成污染；●铅回收率只有95%；●装备落后，操作环境差

本技术适宜于含硫酸铅物料的处理，具有硫利用率高，铅回收率高，自动化程度高，操作环境好等特点。

技术投资分析：

- 按照建设一套年产8万吨电解铅产品的装置计算，约需要投资3.8亿元。装置建成后可年产电解铅8万吨、硫酸9万吨，并可产副产品金、银、次氧化锌、锑、铋、粗铜等，可实现年销售收入16亿元，纯利润0.6亿元，缴纳税金0.3亿元，完成利税合计0.9亿元，投资利润率为15.8%

行业推广分析

- ◆ 铅双底吹清洁生产技术达到国际领先水平，对行业节能减排，技术升级具有积极的示范推动力，可促进行业的可持续发展；
- ◆ 自2008年1月至今，我公司已建成投运一条8万吨熔池熔炼直接还原产业化示范工程，并改建一条年处理8万吨液态高铅渣生产线。
- ◆ 该技术完全可以在铅冶炼全行业进行推广，取代目前的SKS工艺及其它工艺。按国内全行业产铅每年380万吨计算，约有40—50条生产线需要改造升级。全行业推广后，每年可节约86.4万吨标煤，减排二氧化碳226万吨，二氧化硫25344吨。

第二章 有色金属行业

案例23.

废旧铅酸蓄电池
自动分离-底吹熔炼再生铅技术

废旧铅酸蓄电池 自动分离-底吹熔炼再生铅技术

——再生铅行业清洁生产关键共性技术案例

技术来源：河南豫光金铅股份有限公司

技术示范承担单位：河南豫光金铅股份有限公司



项目背景

我国铅一次资源的保障程度低

- 上世纪90年代以来铅生产和消费增长最快的国家
- 我国铅资源储量居世界前列，但~~开采过度、勘查滞后~~
- 我国已探明的铅矿资源已使用约~~61.98%~~

我国铅二次资源回收利用亟待提高

- 废旧蓄电池回收行业目前仍处于无序状态
- 技术装备水平低
 - 金属回收率低
 - 能耗高
 - 污染环境



我国再生铅行业存在的问题

企业数量多、规模小、集中度低，无序竞争

近10年来,我国再生铅工业取得了显著进展,但从总体水平看,其生产能力和技术水平与发达国家相比都有着很大的差距。全国有近300家废铅蓄电池再生铅厂,生产能力从几十吨到上千吨不等,万吨以上的屈指可数。

企业技术水平落后,环保问题突出, 资源利用率低

我国小再生铅企业 工艺

- 90%以上的再生铅企业没有进行烟尘处理。
- 传统的小反射炉、鼓风炉和冲天炉等熔炼
- 一些小企业、个体户甚至采用原始的土窑土炉冶炼
- 板栅和铅泥一起混炼,基本上未经预处理工艺

硫的回收利用 问题

熔炼工艺水平不高,导致铅膏中的硫随烟气排入大气中造成严重污染。
预脱硫工艺复杂,成本高,

总上所述，废旧铅酸蓄电池的处理应从物质流分析入手,按少污染、高回收、经济社会效益好为标准,根据实际情况确定工艺流程,为了能与豫光金铅的现有工艺对接,本研究项目确定以火法冶炼为主线的废旧铅酸蓄电池再生处理流程,研究开发一套污染少、节能、高效的环境友好型新工艺,以达到各种物质综合利用的目的。

再生铅行业的发展方向

- 鼓励研发和推广应用再生铅节能环保清洁生产新技术
- 提高技术装备及其自动化水平
- 与原生铅产业的对接和联合, 实现资源、能源、环境效益的和谐统一
- 向设备大型化、技术集成化、过程连续化发展, 单台设备能力进一步提升;
- 资源利用由单一品种回收技术到各种资源综合利用技术发展, 如回收金属锑、塑料, 酸的再生等; 有厂家用溶剂萃取法净化废铅酸蓄电池内的硫酸, 使之可用于新电池制造;
- 由传统的冶金技术创新向绿色原子反应技术发展;
- 环保污染治理技术进一步提高, 环境效果显著。

重力分选理论

本工艺采用意大利CX预处理系统，先用破碎机将废旧铅酸蓄电池破碎至 $50 \times 80\text{mm}$ 以下的碎片，再以水为介质，利用不同成份比重的不同，把板栅、隔板、聚丙烯、铅膏彻底的分开。

与传统工艺比较有以下优势：

- 采用水力重力自动分离系统，自动化程度高彻底改变了以前手工分离的劳动强度高
- 全系统在密闭状态下进行，解决了以前露天处理跑冒滴漏等污染严重的问题
- 处理系统集约化程度高，占地面积小

自动拆解集成自动系统



自动拆解行车上料



3 原理及工艺

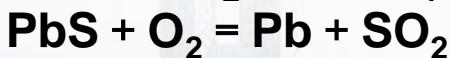
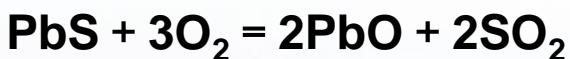
熔炼基本理论

分选后产出的铅膏各组分含量如下表。选出的板栅可直接熔铸成合金利用，所以再生铅冶炼技术主要解决铅膏中的铅的回收问题，当然重点是在处理过程中解决硫酸铅和二氧化铅的问题。

铅膏中各化合物的成分 (wt%)

铅总量	PbSO ₄	PbO ₂	PbO	Pb	Sb
67—76	25—30	15—20	10—15	—	~ 0.5

高温时氧化时，硫化铅可以按以下三种方式进行反应：



同时，气相中还维持下式的平衡： $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$

在底吹炉熔池中，铅膏中的PbSO₄、PbO可与炉料中的PbS反应：



3

原理及工艺

总工艺流程

废旧蓄电池经自动破碎分离产出的铅膏、板栅、塑料、聚丙烯四种产物,板栅直接合金化生产合金产品,塑料、聚丙烯回收利用,而含硫铅膏采用富氧底吹熔炼技术直接处理,生产粗铅,同时铅膏中的硫采用双转双吸工艺制酸回收利用,与传统工艺比较,彻底解决了铅膏处理过程中硫的污染和治理成本高的问题,粗铅进一步采用电解精炼技术生产出最终产品电铅。

铅膏直炼中心控制系统



铅膏直炼系统主体

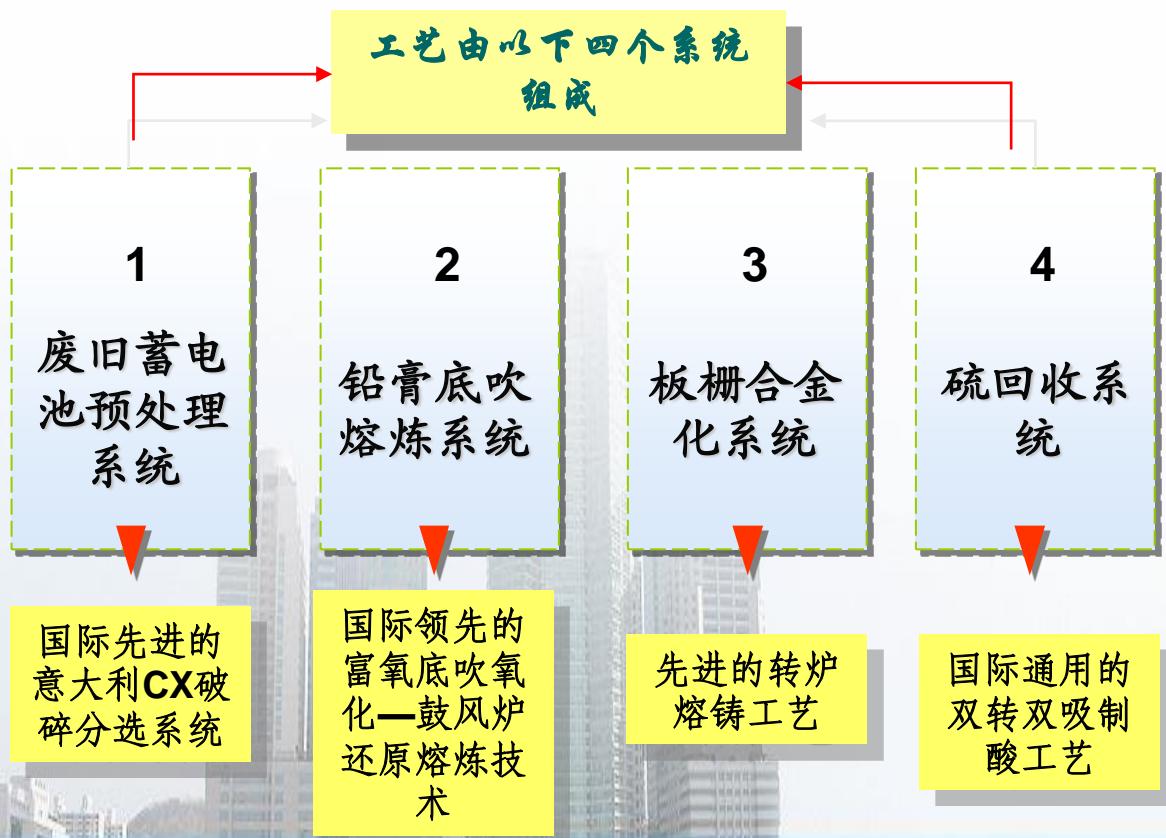


回收制酸系统



工程投资**35508**万元，包括**CX**废旧蓄电池自动分离系统、**8万吨**熔池熔炼系统、电解系统三个系统。

- 可处理废旧铅酸蓄电池**15万吨/年**
- 产出的**4万吨**合金铅、**6万吨**精铅
- 年增产值近**20亿元**
- 实现了废旧铅酸蓄电池再生回收的自动化、规模化生产
- 实现了所有物质的循环再生利用
- 实现了国外先进技术与自有技术相结合，具有示范性意义



- (1) 对引进设备消化吸收再创新，实现了废旧蓄电池预处理的集约化、自动化、清洁化生产
- (2) 开发了铅膏与原生矿底吹混合熔炼新技术，实现了铅、硫同时高效再生利用
- (3) 板栅铅的直接合金化，资源利用方式更合理，资源利用率高
- (4) 通过与原生铅先进熔炼技术相结合，对废旧铅酸蓄电池分离及再生铅冶炼技术进行了集成创新

以项目为依托，项目承担单位通过自主研发，取得了系列原创性成果。成果涉及废旧铅酸蓄电池的预处理、成分分离、板栅处理、膏泥处理、合金化、底吹熔炼等核心关键技术，目前已在相关领域申请国家发明专利、实用新型专利11项，其中有6项已获得国家授权，于2009年获行业科技进步二等奖。

已授权专利

1. 铅底吹炉烟气五段触媒两转两吸制硫酸的方法，专利号：
ZL03126174.4
2. 废旧铅蓄电池破碎分离系统中的水循环利用装置，专利号：
ZL200720187658.3
3. 废旧铅蓄电池粉碎后的分离分选装置，专利号：
ZL200720187655.X
4. 用于废旧蓄电池预处理及成分分离的装置，专利号：
ZL200720187660.0
5. 废旧蓄电池中的电解液的倒出、收集及回收利用装置，专利
ZL200720187659.8

1. 资源利用合理高效,利用率高

- 自动分离产出四种产物分别采用最直接有效的技术方案处理
- 资源利用率高, 达到98%, 其中板栅铅直接合金化, 使合金中的有价金属锑回收率达到98%, 锡回收率达到99%。

2. 过程环境友好, 环保治理水平高

- 破碎分选系统是在全封闭无污染
- 充分回收SO₂, 硫综合回收率达98%以上
- 微负压操作, 避免了烟尘的外溢
- 实现废水零排放

3. 工艺装备先进, 自动化水平高

- 破碎分离系统, 全自动分离, 处理量大、年处理量达到15万吨, 自动化程度高, 产物分离彻底, 达到国际先进水平。
- 底吹炉系统有着完备的环保设施、高温烟气余热利用设施, 采用DCS控制系统, 强化过程控制, 真正体现减员增效。

社会效益

再生铅综合利用工程2013年收益表

序号	名称	单位	数量	成本(万元)		三项费用(万元)		销售收入(万元)		利润总额(万元)
1	电瓶	t	123077	8845	108866					
2	铅金属量	t	80000	196	1568					
3	其中:电铅	t	53548	804	4303	346	1853	14900	79786	
4	铅锑合金	t	26452	552	1461	3	8	14050	37165	
5	硫酸	t	15013	125	188	4	6	854	1282	
6	塑料	t	12235					6633	8115	
7	合计				116385		1867		126349	8097

13年处理废旧铅酸蓄电池12万吨,回收铅8万吨、聚丙烯塑料12235吨,每年新增销售收入12.6亿元,实现利润8097万元。投资回收期5年。

经济、环境和社会效益分析

环境效益

直接环境效益

- 本项目是一个废铅酸蓄电池回收工程，每年处理废铅酸蓄电池15万吨，减少了废铅酸蓄电池中铅与酸对环境的污染，起到了保护环境的作用
- 采用国际较先进的废旧电池的处理回收技术，每年可节约能耗折标煤17000吨，并减少相应的燃煤污染物的排放
- SO₂回收率高及生产过程中无烟尘外泄

间接环境效益

项目将再生铅工程建设与大型原生铅生产相结合，把清洁生产、资源及其废弃物综合利用、生态设计和可持续消费等融为一体，在生产中体现“减量化、再利用、资源化”的原则和减少废物优先的原则，更大程度地利用了现有资源，大大提高了资源的利用率



社会效益

回收废蓄电池可充分利用再生铅废料，减少原生铅矿石的开采量，延长其开采年限，有效的利用铅资源

符合国家的产业政策，为再生铅行业树立了典范。

创造就业岗位，解决就业问题，促进项目所在地区社会经济的全面发展和人民生活水平的提高