

▶ 国家环境技术管理项目之案例汇编 ◀

再生金属冶炼污染防治可行技术 案例汇编

李艳萍 乔琦 扈学文 等编著

ZAISHENG JINSHU YELIAN WURAN FANGZHI KEXING JISHU
ANLI HUIBIAN

中国环境出版社

► 国家环境技术管理司

再生金属冶炼污染防治可行技术 案例汇编

李艳萍 乔琦 扈学文 等编著

中国环境出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

再生金属冶炼污染防治可行技术案例汇编 / 李艳萍
等编著. — 北京: 中国环境出版社, 2015.5

(国家环境技术管理项目之案例汇编)

ISBN 978-7-5111-2330-5

I. ①再… II. ①李… III. ①二次金属—有色金属
冶金—重金属污染—污染防治—案例—汇编—中国 IV.

① X5

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第069767号

出版人 王新程

责任编辑 丁莞歆

责任校对 尹芳

装帧设计 岳帅

出版发行 中国环境出版社

(100062 北京市东城区广渠门内大街16号)

网 址: <http://www.cesp.com.cn>

电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn

联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)

010-67175507 (科技标准图书出版中心)

发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司

经 销 各地新华书店

版 次 2015年12月第1版

印 次 2015年12月第1次印刷

开 本 787×1092 1/16

印 张 6.75

字 数 132千字

定 价 28.00元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换



编写委员会

《国家环境技术管理项目之案例汇编》

顾 问：吴晓青

主 任：刘志全

副主任：胥树凡

委 员：王泽林 吕 奔 冷 飞 李 磊 刘方正 蒋进元 何连生 姜 萍

《再生金属冶炼污染防治可行技术案例汇编》

主 编：李艳萍

编 委：乔 琦 扈学文 万 斯 钟琴道 王 兵 苏 珍 白卫南 林星杰
白 璐 杨天学 李一葳 赵若楠 方 琳 张青玲 姚 扬 李世龙
田晓峰 邵朱强 李晓鹏 尚辉良 杨春明 卢 迪 王春雨 矫坤远
王宏亮

项目承担单位：

中国环境科学研究院清洁生产与循环经济研究中心

乔 琦 李艳萍 扈学文 钟琴道

项目管理办公室：

中国环境科学研究院环境工程设计研究中心

蒋进元 何连生 姜 萍



前言

再生金属行业被国家列为战略性新兴产业，对于支撑我国经济发展、缓解环境压力等具有重要战略意义。“十一五”以来，我国再生资源总量呈逐年增长趋势，再生金属产量占有色金属总产量的比重不断攀升。“十二五”以来，我国再生有色金属年产量均突破千万吨，2010—2014年再生有色金属产量从912万t增长到了1153万t，增长1.26倍。再生金属行业快速发展的同时，也面临着严峻的资源环境问题。重金属污染事件的频发再次将金属冶炼行业推向了环境保护监管的重点领域。

针对再生金属行业环境监管技术体系的缺失以及行业污染防控技术普及率不高的现状，为了更好地发挥再生铅、再生铜行业污染防控的引导作用，中国环境科学研究院与中国有色金属工业协会再生金属分会共同承担了国家环境技术管理项目——“再生金属冶炼污染防治适用性技术案例汇编”，项目统一编号2012-AL-001（1）。项目组在环境保护部科技标准司的支持和指导下，在行业内企业的大力配合下，广泛征集了重金属污染防治方面的技术案例。截至2013年12月，征集到的再生金属冶炼污染防治适用性技术案例的范围涵盖再生铅和再生铜行业预处理、冶炼、资源综合利用等主要先进工艺技术。按照案例评价和筛选的工作程序要求，我们特别邀请了相关行业内的专家对案例的技术性能、工程状况、环境效益、经济指标和推广前景等方

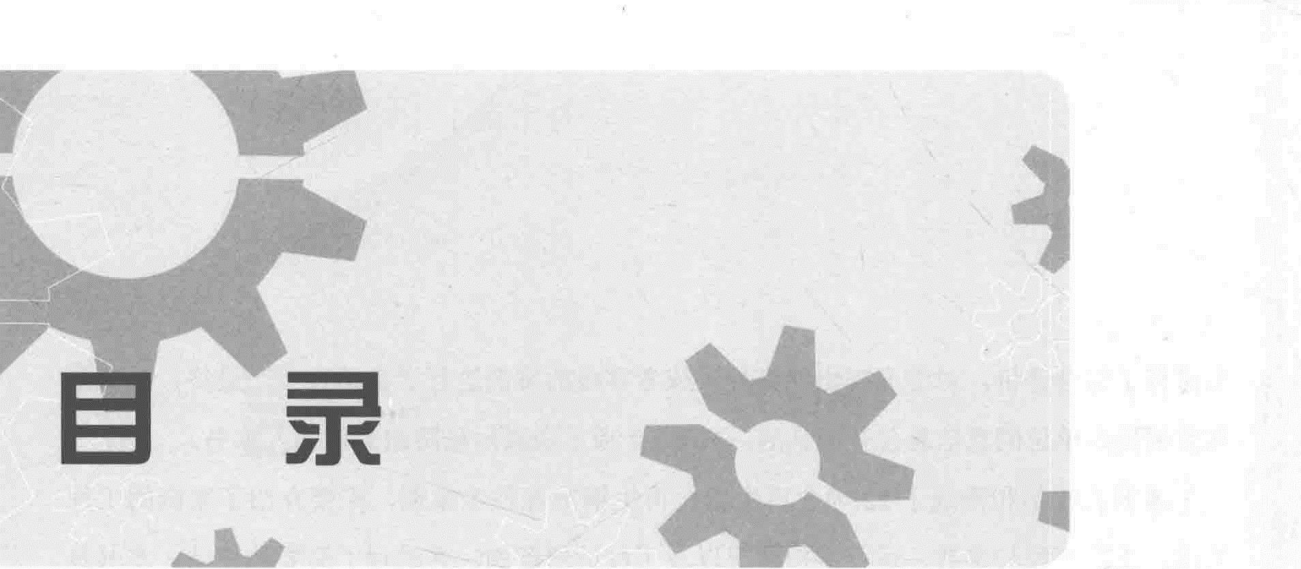
面进行了综合评价，对专家提出的有异议或者存疑的案例进行了实地查验。最终，经筛选和案例提供单位同意信息公开确认后，共有 22 项重金属污染防治案例编入本书。

本书共收集和筛选了 22 项含再生铅、再生铜冶炼技术案例，简要介绍了案例的工程情况、工艺流程与参数、运行维护情况以及工程适用范围，并进行子简要的评估。本书是在各个单位报送材料的基础上经审核、编撰完成的，但未对所有技术案例的经济指标、性能指标和实际运行情况进行实验核实。

在本书出版之际，我们对提交案例的相关单位和人员的参与表示衷心的感谢！对百忙之中参与案例评审的专家和给予此项工作支持的单位表示衷心的感谢！由于作者水平有限，书中难免出现错误和疏漏之处，欢迎广大同行和读者批评指正。

编者

2015 年 12 月



目 录

1 再生金属行业编制污染防治案例的必要性和可行性 /1

1.1 行业发展总体情况和项目研究范围界定 /1

1.2 汇编案例的必要性和可行性 /2

1.2.1 再生金属行业节能环保需求的日益严格 /2

1.2.2 污染防治管理体系引领再生金属行业污染防治技术的不断提升 /3

1.2.3 再生金属冶炼污染防治技术水平日渐提升 /3

2 再生铅行业冶炼污染防治可行技术案例 /4

2.1 再生铅行业概况 /4

2.2 再生铅行业冶炼工艺分类 /5

2.2.1 再生铅和矿产铅混合生产工艺 /5

2.2.2 铅膏炼前脱硫—还原熔炼—精炼工艺 /6

2.2.3 湿法炼铅工艺 /8

2.2.4 栅板铅膏混合熔炼—精炼工艺 /9

2.3 再生铅和矿产铅混合生产工艺污染防治可行技术 /10

案例：河南豫光金铅公司铅酸蓄电池预处理、熔池熔炼直接炼铅技术 /10

2.4 铅膏炼前脱硫—还原熔炼—精炼工艺污染防治可行技术 /22

案例一：江苏新春兴公司预处理、废气治理、循环水利用技术 /22

案例二：新乡市亚洲金属公司废气治理技术 /36

案例三：湖北金洋废铅酸蓄电池资源化清洁生产技术 /39

案例四：保定港安公司预处理、栅板低温连续熔化、硫酸浓缩技术 /46

案例五：山西吉天利公司废旧铅蓄电池无害化处理与综合利用技术 /54

2.5 湿法炼铅工艺污染防治可行技术 /61

案例：浙江汇同公司废铅酸蓄电池资源化清洁生产技术 /61

2.6 行业先进管理制度 /69

2.6.1 运行管理与维护制度 /69

2.6.2 环境管理制度 /70

3 再生铜行业冶炼污染防治可行技术案例 71

3.1 再生铜行业概况 /71

3.2 再生铜冶炼污染防治可行技术 /73

案例一：天津大山铜业有限公司污染防治可行技术 /73

案例二：江铜贵溪冶炼厂倾动炉冶炼再生铜技术 /74

案例三：山东方圆有色金属集团公司污染防治可行技术 /77

案例四：山东金升有色金属集团有限公司 NGL 炉废杂铜精炼技术 /94

3.3 行业先进管理经验 /99

1 再生金属行业编制污染防治案例的必要性和可行性

有色金属是国民经济的重要基础原材料产业，在经济建设、国防建设和社会发展中发挥着重要作用。近年来，随着资源和环境压力的与日俱增，有色金属再生利用技术得到快速发展，生产和消费规模不断扩大，产业比重逐步提高，技术装备水平不断提升，金属循环利用成为解决资源短缺的有效途径，再生金属产业已成为我国有色金属工业的重要组成部分。2006年2月国务院发布的《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020年）》中将环境领域的综合治污与废物循环利用列入了优先主题的范畴。2011年2月，国务院批复了《重金属污染综合防治“十二五”规划》，明确了重金属污染防治的目标，即到2015年建立起比较完善的重金属污染防治体系、事故应急体系和环境与健康风险评估体系，解决一批损害群众健康的突出问题；进一步优化重金属相关产业结构，基本遏制住了突发性重金属污染事件高发态势。2011年1月24日，工业和信息化部、科学技术部、财政部印发了《再生有色金属产业发展推进计划》，在严把准入关的同时，充分发挥金融、财政、税收、环保以及土地等政策手段作用，促进我国再生有色金属产业的发展。这表明，再生有色金属产业在国家发展战略中的地位和作用进一步提升，对于支撑我国经济发展、缓解环境压力等具有重要的战略意义。

1.1 行业发展总体情况和项目研究范围界定

“十一五”以来，我国再生资源总量呈逐年增长的趋势，但是由再生金属生产而带来的环境问题逐步显现，由此也限制了再生金属产业的可持续发展。截至目前，我国再生金属行业的主要产品为再生铜、再生铅、再生铝和再生锌，其中，产量较大的再生铝目前对于环境的污染较小；再生锌由于生产企业数目少、产量小，尚未形成一定规模；环境污染特别是重金属污染问题主要集中在再生铅和再生铜两大主导行业。近几年我国发生的重金属污染事件中有相当一部分是由再生金属冶炼造成的，如2009年陕西凤翔儿童血铅超标事件，2010年湖南郴州市嘉禾县、桂阳县数百儿童血铅超标事件以及2011年1月的安徽怀宁儿童血铅超标事件等，这类污染事件直接影响了人民群众的身体健康，在社会上引发了强烈反响。中国的再生铅原料85%以上来自废蓄电池，蓄电池行业消耗的铅中又有50%为再生铅。再生铅行业排放的重金属主要包括铅和砷等重金属，以每年冶炼60万t废铅蓄电池、产出28万t再生铅计算，年产弃渣量高达12万t，其中含铅金属12000t、

砷近 1 200 t。整只废蓄电池一般含有 20% ~ 25% 的电解液, 其中铅颗粒、溶解铅以及砷的浓度分别达到 60 ~ 240 mg/L、1 ~ 6 mg/L 和 1 ~ 6 mg/L。由于铜废料大多含有塑料、橡胶等有机物, 在废杂铜的熔炼工艺相对落后, 反射炉、鼓风炉等粗炼设备及再生有色金属的拆解和熔炼过程中直接导致了铅、砷等重金属污染问题。目前国际上已经采用了机械化拆解和较为先进的卡尔多炉·奥斯迈特炉 / 艾萨炉等再生铜熔炼设备, 重金属污染问题相对较弱。因此, 本项目重点针对再生铅和再生铜进行污染防治可行技术案例选编。

1.2 汇编案例的必要性和可行性

我国再生金属冶炼的节能减排潜力大, 且技术经济可行性较强。与利用矿产资源相比, 2001—2008 年, 中国再生金属产业的发展相当于节约 2.02 亿 t 标准煤、93 亿 t 水, 减少固废排放 56 亿 t, 减少二氧化硫排放 255 万 t, 这为我国再生金属冶炼的污染防治积累了宝贵的经验。“十二五”期间, 我国继续深化减排工作, 将再生金属冶炼的污染防治作为有色金属工业提高资源有效循环利用的手段之一, 这为再生金属冶炼的污染防治提供了新的机遇。

1.2.1 再生金属行业节能环保需求的日益严格

工信部、科技部和财政部等联合发布了《再生有色金属产业发展推进计划》, 计划提出要制定准入条件, 通过提高节能环保门槛, 淘汰落后产能, 开展示范企业和示范工程建设, 支持龙头企业, 支持具有自主知识产权的企业, 推广先进工艺的应用, 促进我国再生有色金属产业发展的相关规定。到 2015 年, 我国再生有色金属产业规模和产量比重明显提高, 预处理拆解、熔炼、节能环保技术装备水平大幅提升, 产业布局和产品结构进一步优化, 节能减排和综合利用水平显著提高。

为了限制再生金属行业日益严重的产能过剩, 我国开始制定再生铜和再生铅行业的准入条件, 用于扩大我国再生金属的产业规模, 提升再生金属冶炼的工艺技术、装备水平和环保水平。目前, 我国的再生金属行业生产规模小、企业比较分散、工艺多样化, 一些再生金属小企业的设备简陋, 无切实有效的污染防治技术和措施, 偷排漏排现象在一定范围内依然存在。再生金属准入条件的出台, 有利于防止再生金属冶炼行业低水平产能重复建设局面的进一步恶化, 有利于淘汰一批规模小、资源利用率低、能耗高、污染重的落后产能企业, 有利于提高产业集中度, 有利于提升优势企业的自我发展能力, 实现再生金属冶炼行业及上下游相关行业的可持续发展, 促进再生铅、再生铜冶炼企业污染防治技术的进一步发展。

1.2.2 污染防治管理体系引领再生金属行业污染防治技术的不断提升

原国家环保总局发布的《关于增强环境科技创新能力的若干意见》(环发[2006]97号)明确提出,到2010年,初步建立环境技术管理体系;到2020年,建立层次清晰、分工明确、运行高效、支撑有力的国家环境科技支撑体系。由于环境技术管理体系建设的必要性和紧迫性,要求加快针对重点污染行业相配套的技术管理体系建设,制定重点污染行业的污染防治技术政策、最佳可行技术指南、工程规范等技术文件,建立科学系统的环境技术评价制度和示范推广机制,为节能减排目标的实现和我国环境质量的改善提供强有力的技术支撑。为此,各种有色金属冶炼污染防治的最佳可行技术指南、污染防治技术政策、工程规范等技术文件开始制定,冶炼企业的污染源达标评估和动态管理技术的研究也已开始进行,这些都为再生金属冶炼的污染防治提供了宝贵经验。

1.2.3 再生金属冶炼污染防治技术水平日渐提升

再生金属冶炼的污染防治分为生产工艺过程的污染防治和末端治理两个部分。在生产工艺过程的污染防治方面,目前我国废旧有色金属机械化拆解预处理技术普遍应用,分级利用水平进一步提升,卡尔多炉、金田法制造大吨位黄铜棒和火法精炼高导电铜生产工艺等先进技术装备的应用,大大提高了我国再生铜冶炼技术的装备水平,氧气底吹造硫捕金新工艺还被国家发展改革委列为重点推广工艺,并列入行业准入标准;利用再生铅和矿产铅混合生产工艺—氧气底吹炉熔炼还原炉还原熔炼技术较彻底地解决了铅膏中硫难以充分回收利用问题,不但实现了资源综合利用,而且保护了环境,促进了再生铅产业的发展,“湿法炼再生铅技术—电解沉积还原铅工艺”降低火法熔炼工艺中二氧化硫、含铅等有害成分的烟尘的产生,并且铅回收率突破性地达到95%以上,达到国际先进水平。在末端治理方面,目前我国有色金属冶炼过程的先进末端治理技术,如膜分离浓缩技术、特效吸附与萃取技术、生物技术、DBS吸附剂干法处理阵发性高浓度 NO_x 烟气等新技术已研发成功。

2 再生铅行业冶炼污染防治可行技术案例

2.1 再生铅行业概况

截至 2012 年，再生铅在册企业为 84 家，分布在 22 个省，其中企业分布最多的省份为湖北省、江苏省和贵州省。

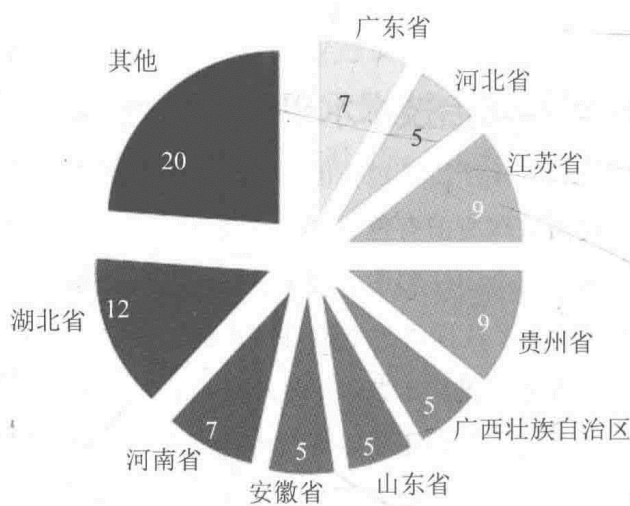


图 2-1 再生铅企业各省分布图

2012 年，再生铅在册企业产能为 280.87 万 t，其中产能最大的为安徽省、河南省和江苏省。

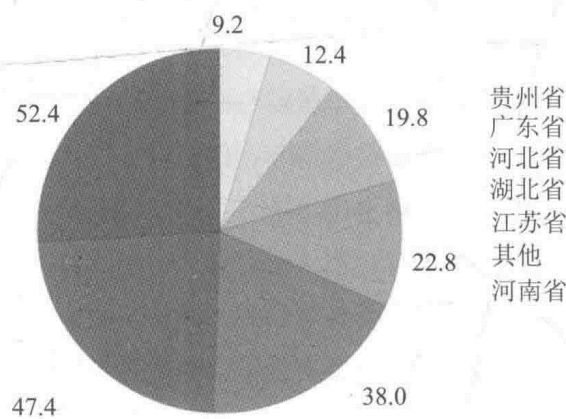


图 2-2 再生铅企业产能各省分布图（单位：万 t）

2.2 再生铅行业冶炼工艺分类

目前我国再生铅冶炼工艺可分为再生铅和矿产铅混合生产工艺、铅膏炼前脱硫—还原熔炼—精炼生产工艺、栅板铅膏混合熔炼—精炼生产工艺和湿法炼铅生产工艺。

2.2.1 再生铅和矿产铅混合生产工艺

再生铅和矿产铅混合生产工艺是铅膏与铅精矿混合，作为原料经过氧气底吹熔炼—还原炉还原熔炼，栅板处理工艺为熔化—合金。该工艺主要包括了再生铅预处理、铅膏处理、粗铅以及栅板精炼生产等主要生产工序，其工艺流程分别如图 2-3、图 2-4 和图 2-5 所示。

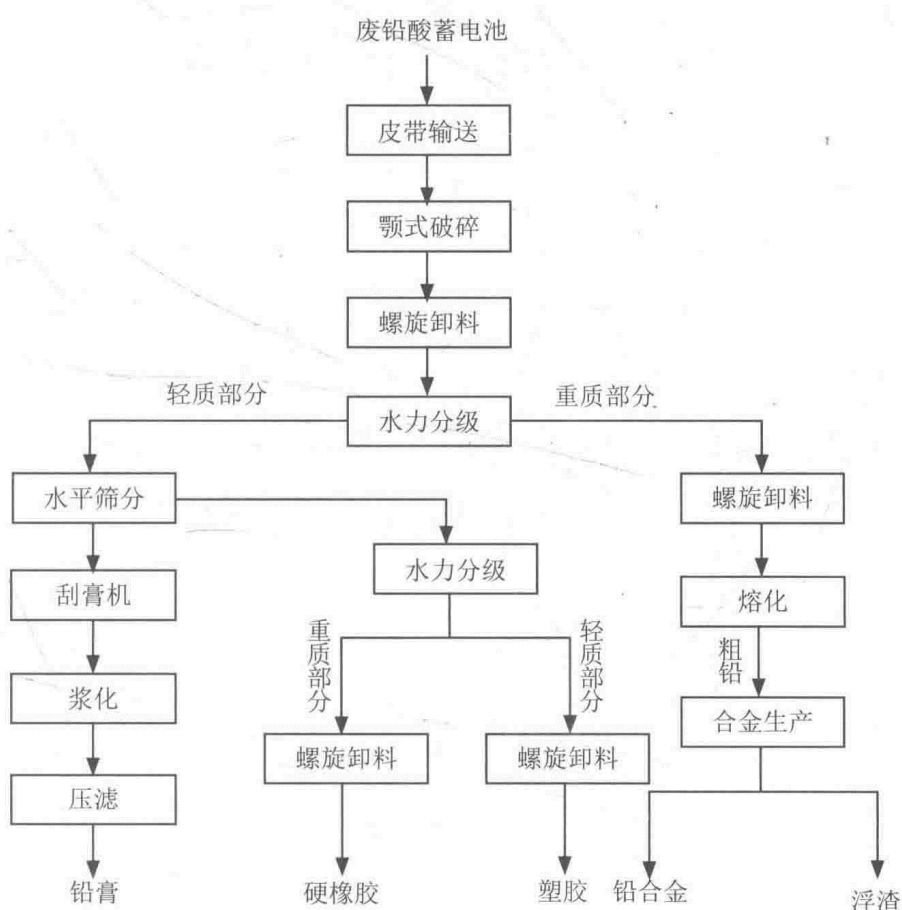


图 2-3 废铅酸蓄电池处理生产工艺流程图

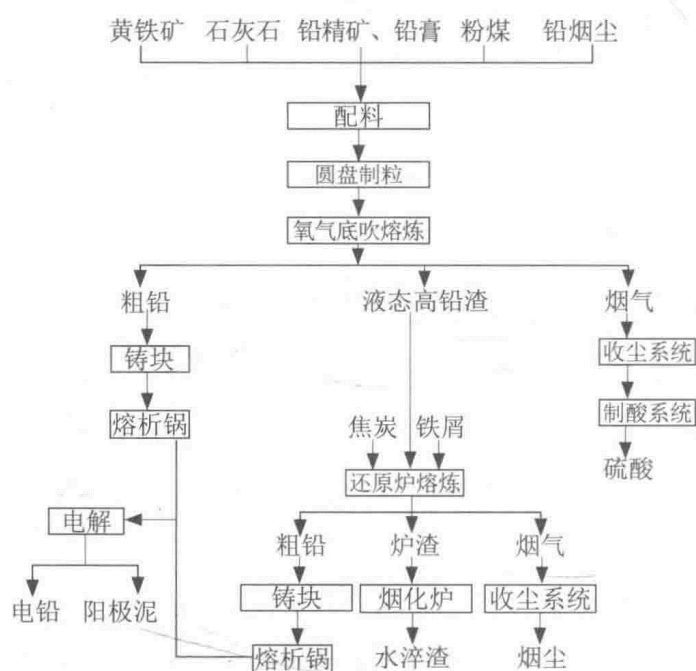


图 2-4 铅膏熔炼生产工艺流程图

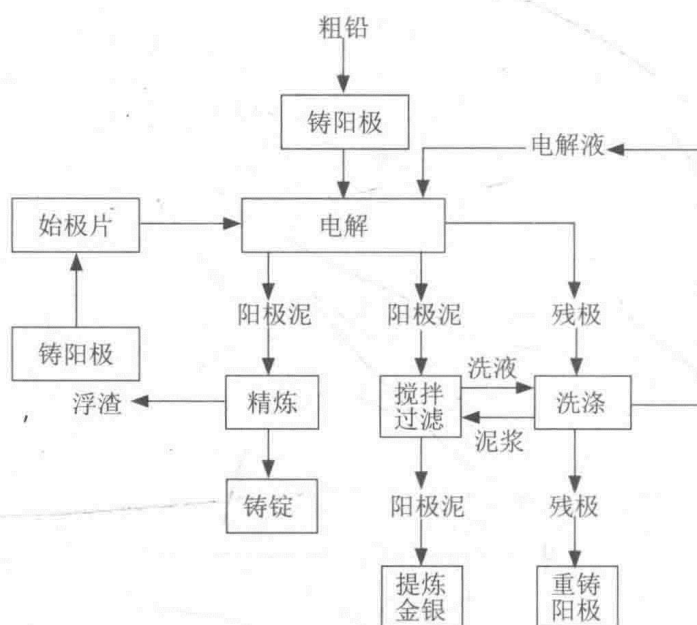


图 2-5 精炼生产工艺流程图

2.2.2 铅膏炼前脱硫—还原熔炼—精炼工艺

废铅酸蓄电池由储料运输车倒入给料仓，再经由振动进料器送入输送带输送至破碎机内进行破碎。破碎后的物料进入湿式转鼓筛，加入专用絮凝剂将铅膏与塑料分离。其余物料进一步通过水力分选，栅板从水力分选器底部取出，皮带送至转鼓筛进行二次清洗，纯

净的栅板直接用皮带送到栅板转炉处理，洗出的铅膏送至铅膏处理系统，PVC 隔板清洗后进入料仓。

铅膏进入预脱硫工序。首先，铅膏泵至脱硫反应槽，在碳酸盐存在的条件下发生以下反应： $\text{PbSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} = \text{PbCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ 。其次，反应后的液体通过泵至压滤机将铅膏与脱硫液分离，滤饼经水洗后，进入熔炼炉冶炼工序。废酸及滤液经压滤机处理，纯净的滤液再泵至蒸发装置，硫酸钠被逐步分离出来。经离心处理后，硫酸钠在热气流中干燥并输送至料仓中包装。栅板在转炉中熔炼，产出合金铅。合金铅生产过程中产生的浮渣与铅膏进入反射炉中产出粗铅。合金铅和粗铅进入精铅及合金系统生产铅合金和精铅。所有的废酸（料场、装载机、传送带和破碎机）均收集至废酸储槽，然后泵送至过滤器除去固体成分后再送入电解液储槽。储存硫酸浓度介于 15% ~ 20%（凝固点介于 -10°C ~ -14°C ）。

分选出的塑料经磨细、清洗、水介质输送、旋风收集、加热后送入配料装置，加入助剂、螺杆挤压、塑料改性造粒，产出高等级的塑料粒。

铅膏炼前脱硫—还原熔炼—精炼生产工艺流程见图 2-6。

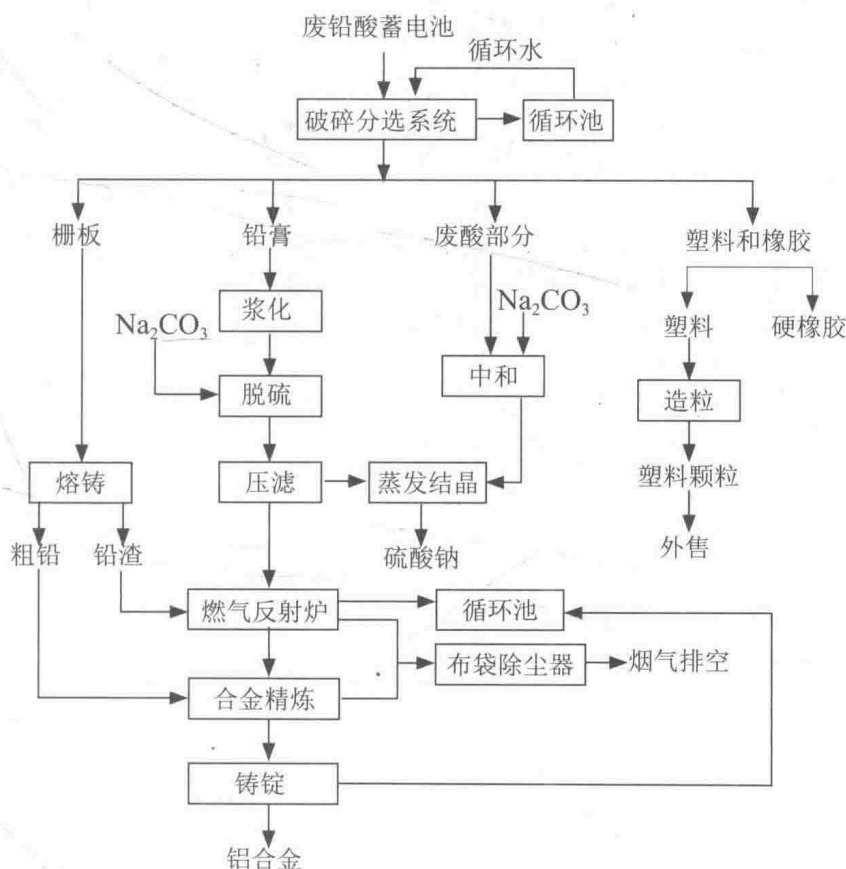


图 2-6 铅膏炼前脱硫—还原熔炼—精炼生产工艺流程

2.2.3 湿法炼铅工艺

湿法破碎沉积电解工艺包括废旧铅蓄电池经解体分离、填料破碎、栅板—铅膏分离、栅板熔铸合金、铅膏脱硫滤液蒸发结晶、滤液浸出等工序，再利用不溶阳极电解沉积最终得到电铅产品。硫以硫酸钠形式进入溶液，铅膏通过电解沉积方式直接生产电铅（将废铅酸蓄电池中的硫酸铅脱硫处理后加入过氧化氢、氟硅酸等液体，使铅膏中的含铅化合物全部彻底地转化为可溶性铅盐液体，再经过电解沉积在阴极得到 99.994% 以上高纯度的电解铅）。

再生铅湿法工艺可分为电解沉积和固相电解，其生产工艺流程分别见图 2-7 和图 2-8。

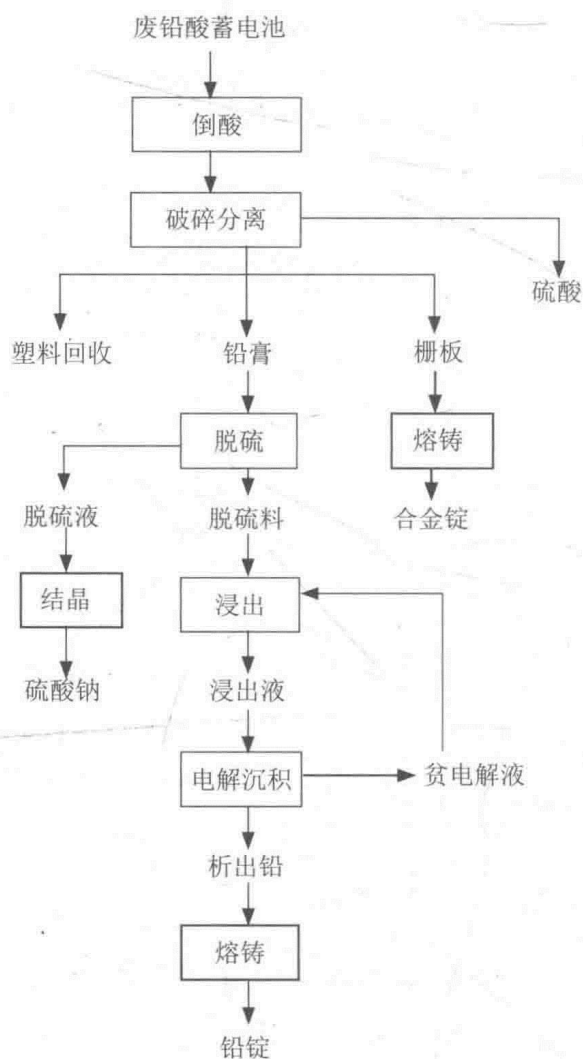


图 2-7 再生铅湿法工艺—电解沉积生产工艺流程

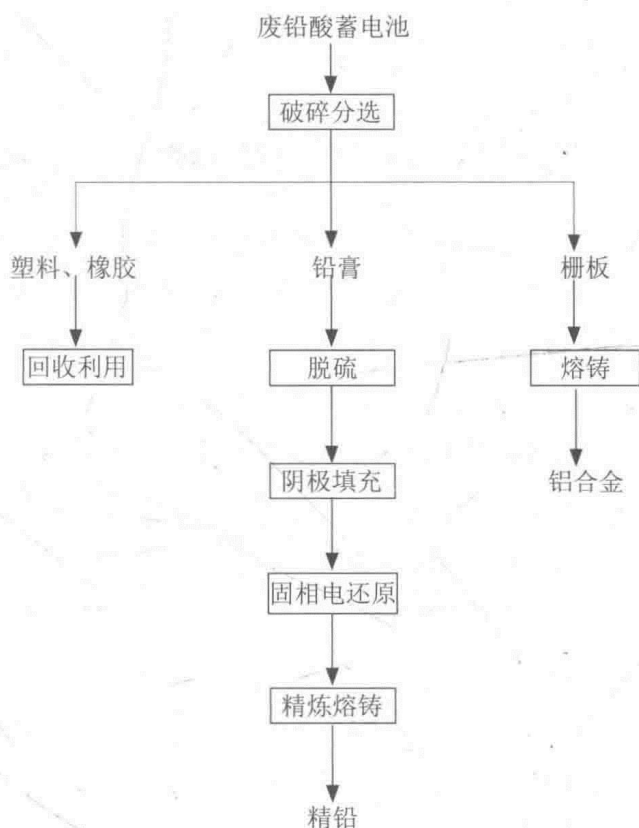


图 2-8 再生铅湿法工艺—固相电解生产工艺流程

2.2.4 栅板铅膏混合熔炼—精炼工艺

废铅酸蓄电池经人工拆解后倒掉废酸，将栅板及铅膏与壳体塑料分离，壳体塑料外售回收。栅板及铅膏混合进入反射炉熔炼，得到的再生粗铅进一步精炼。回收过程中产生的浮渣及烟尘均收集后返回反射炉重新熔炼。

采用此工艺的多为产能较低的小企业，该工艺是铅膏再生利用的传统方式，主要采用传统的鼓风机或者反射炉冶炼回收铅。采用传统火法工艺处理废铅蓄电池的铅膏，存在能耗高、污染严重、回收率低（一般只有 80% 左右）等问题。

项目组通过实地调研、资料收集和调查问卷等方式，收集了 7 家再生铅冶炼企业污染防治可行技术，包括一家再生铅和矿产铅混合生产工艺企业、5 家铅膏炼前脱硫—还原熔炼—精炼生产工艺企业和一家湿法炼铅生产工艺企业。板栅铅膏混合熔炼—精炼工艺与其他三种工艺相比，无论从资源能源利用效率和污染物产排强度均属于相对落后工艺，因此本书未选取板栅铅膏混合熔炼—精炼工艺。