

我国有色冶炼及烟气制酸 环保技术进展与展望

全国硫与硫酸工业信息总站,《硫酸工业》编辑部 纪罗军 金苏闽

有色金属矿物多以硫化物的形态存在,在铜、镍、铅、锌、钼、锡、锑、钴、锆等有色金属冶炼过程中会产生大量含 SO_2 的烟气。由于冶炼原料、冶炼工艺及设备的差异,有色冶炼烟气种类繁多、特性各异,烟气量大且存在波动,烟气 SO_2 浓度分布范围很广,低的浓度在 1% 以下,高的 $\varphi(\text{SO}_2)$ 可达 20%~30%。冶炼烟气中含有中重金属、砷、氟、氯等多种有害杂质,这给烟气环保治理带来一定困难。

近年来,我国有色冶炼工业发展迅猛,有色金属产能产量高速增长,冶炼技术和装备水平已达到或接近世界先进水平。冶炼烟气制酸环保治理技术也呈多元化发展的格局——低 SO_2 浓度烟气采用各种适用工艺脱硫处理,中、高 SO_2 浓度烟气则回收制酸。国内有色冶炼及烟气制酸环保治理几乎推广使用了世界上所有工业化的先进技术和装备,一直以来有色冶炼烟气制酸环保治理一直是我国硫酸工业的技术先行者和风向标,其技术水平也代表了我国硫酸行业的最高水平。笔者简单总结我国有色冶炼及烟气制酸环保技术进展,以起抛砖引玉之效。

1 我国有色冶炼及制酸概况

随着我国国民经济快速发展及国际有色金属市场长期利好,近十年来我国有色金属产能、产量保持快速增长,有色冶炼企业朝大型化方向发展,产业集中度不断提高。2005 年我国 10 种主要有色金属产量 1630 万吨,位居世界第一位,其中精炼铜产量 253 万吨,铅产量 233 万吨,锌产量 267 万吨。2015 年 10 种主要有色金属产量 5090 万吨,同比增长 5.8%;其中精炼铜产量 796 万吨,铅产量 386 万吨,锌产量 615 万吨。2005—2015 年我国精炼铜、铅、锌产量年均增长率分别为 12.1%, 8.7%, 5.2%。

2015 年 6 种精矿产量为铜精矿金属产量 167 万吨、铅精矿金属产量 234 万吨、锌精矿金属产量 475 万吨、锡精矿金属产量 10.9 万吨、锑精矿金属产量 11.2 万吨、钼精矿(折纯钼 45%) 30 万吨。2010—2015 年我国铜精矿、铅精矿、锌精矿、锡精矿、钼精矿产量年均增长率分别为 5.5%, 1.3%, 3.9%, 7.5%, 6.8%; 低于同期金属产量增幅。

2005 年我国硫酸总产量 4625 万吨,冶炼烟气制酸产量 981 万吨,占 21.2%。2015 年我国硫酸总产量 9640 万吨,冶炼烟气制酸 3140 万吨,占 32.6%。2005—2015 年我国冶炼烟气制酸产量年均增长率为 12.3%, 高于同期 10 种主要有色金属产量年均增长率 0.3 百分点。

截至 2015 年底,我国冶炼烟气制酸总产能 3600 万吨/年,2015 年行业开工率在 87%, 高于

其他原料制酸。我国冶炼烟气制酸产量主要集中在金川集团、铜陵有色、江西铜业、阳谷祥光铜业、紫金有色、云南铜业、大冶有色、豫光金铅、烟台恒邦、白银有色、驰宏锌锗等大型冶炼企业。目前国内单系列最大规模为广西金川有色 160 万吨/年“双闪”铜冶炼烟气制酸装置，其次是铜陵有色 145 万吨/年“双闪”铜冶炼烟气制酸、阳谷祥光铜业 100 万吨/年“双闪”铜冶炼烟气制酸，单系列 60 万吨/年以上规模的还有江西铜业贵溪冶炼、金隆铜业、山东方圆有色、紫金铜业等。

在建拟建有河南中原黄金冶炼 130 万吨/年氧气底吹炉熔炼-闪速炉吹炼铜冶炼烟气制酸项目、湖南五矿铜业 40 万吨/年氧气底吹炉熔炼铜冶炼烟气制酸项目、铜陵有色金昌 82 万吨/年富氧顶吹熔池熔炼铜冶炼烟气制酸项目、浙江和鼎铜业二期 45 万吨/年富氧侧吹熔池熔炼铜冶炼烟气制酸项目、青海铜业 45 万吨/年氧气底吹炉熔炼铜冶炼烟气制酸项目、江西西矿铜业 80 万吨/年闪速炉铜冶炼烟气制酸项目、白银铜业 70 万吨/年白银炉熔炼-闪速炉吹炼铜冶炼烟气制酸项目、巴彦淖尔祥光铜业 100 万吨/年“双闪”铜冶炼烟气制酸项目、中铝东南铜业 140 万吨/年“双闪”铜冶炼烟气制酸项目、五鑫铜业 60 万吨/年铜冶炼烟气制酸项目等。加上株洲冶炼铅锌搬迁项目、白银西北铅锌技改项目、昭通驰宏、华联锌铟等一批铅锌冶炼制酸项目，预计到 2020 年我国冶炼烟气制酸总产能将达到 4500 万吨/年。

2 我国有色冶炼技术进展

2005—2015 年经历“十一五”、“十二五”的发展，我国有色冶炼技术发展很快，一是通过引进国际先进的闪速炉、奥斯麦特炉、多膛炉等新炉型和冶炼工艺，提高了国内整体冶炼水平；二是通过消化吸收再创新，自主开发了氧气底吹炉、氧气侧吹炉、氧气顶吹炉、世界最大 150m² 锌焙烧炉等新炉型和冶炼工艺，这些新炉型的投用节能降耗的同时，也提高了有色金属和硫资源回收利用率，烟气量更加稳定，烟气浓度提高，有利于制酸回收 SO₂。

2.1 铜、镍冶炼

2.1.1 冶炼技术

经过 10 多年的发展，国内铜冶炼行业小企业基本被淘汰，大中型冶炼企业都采用先进的熔炼-吹炼工艺。目前我国铜冶炼已几乎集中了世界先进的熔炼-吹炼技术，如闪速炉熔炼、氧气顶吹浸没熔炼（奥斯麦特炉、艾萨炉）、氧气侧吹熔池熔炼（白银炉、飞尚炉、金峰炉）、富氧底吹炉熔炼等。铜熔炼直收率达到 98%、硫回收率在 97%以上。特别是中国恩菲与山东方圆有色合作开发的富氧底吹熔炼技术完全可以与国外先进的“顶吹”、“侧吹”熔炼技术相媲美，目前已成为主流的熔炼技术之一。近年来，国内在吹炼方面也取得较大技术进展，除了优化改进传统的转炉吹炼技术外，还推广了闪速炉吹炼、奥斯麦特炉吹炼技术，进一步提高了烟气 SO₂ 浓度^[1]。

“十二五”期间我国再生铜冶炼发展较快，再生铜冶炼技术也取得长足进步。除了优化改进鼓风炉熔炼、固定式反射炉熔炼技术外，在消化吸收国外技术的技术上，国内相继研发制造出具有我国自主知识产权的顶吹炉、NGL 炉、精炼摇炉、竖平炉、双式顶吹炉等，有些技术装备甚至

已超过国外水平，并在一些大型再生铜项目中得到推广应用，提高了我国再生铜行业环保治理水平^[2]。

近年来我国镍冶炼技术也取得不小的进步，除了优化改进传统的电炉、鼓风机熔炼技术外，国内两大主要镍冶炼企业采用了国际先进的熔炼技术，金川集团采用奥托昆普闪速炉熔炼技术，熔炼和炉渣贫化一体化，硫回收率达到 99%。吉恩镍业采用奥斯麦特炉熔炼技术，硫回收率达到 96%。国内也开展低品位硫化矿的生物浸出技术和红土矿的加压酸浸技术研究，并取得一定进展。国产的蓄热式转底炉直接还原冶炼工艺技术也走出国门^[3]。

目前我国大型铜、镍冶炼厂的冶炼技术已基本达到国际先进水平，冶炼烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 达到 8%~28%，为烟气制酸回收硫资源创造了有利条件。

2.1.2 产业技术政策

2014 年 4 月国家工信部发布《铜冶炼行业规范条件》，规定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；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。新建和改造利用铜精矿的铜冶炼项目须采用闪速熔炼、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。新建和改造利用各种含铜二次资源的铜冶炼项目冶炼工艺须采用 NGL 炉、旋转顶吹炉、精炼摇炉、倾动式精炼炉、100 吨以上改进型阳极炉（反射炉）以及其他先进生产工艺及装备。鼓励铜冶炼企业建设伴生稀贵金属综合回收利用装置。新建铜冶炼企业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；现有企业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。

2015 年 4 月国家环保部颁布《铜冶炼污染防治可行技术指南（试行）》和《镍冶炼污染防治可行技术指南（试行）》，提出今后铜冶炼清洁生产推广富氧强化熔炼技术（如闪速熔炼法和熔池熔炼法）和连续吹炼技术（如闪速连续吹炼、氧气顶吹浸没喷枪连续吹炼、侧吹连续吹炼、三菱连续吹炼）；镍冶炼清洁生产推广镍闪速熔炼技术、富氧顶吹浸没喷枪熔炼技术和 P-S 转炉吹炼技术、富氧顶吹浸没喷枪吹炼技术。

2015 年 11 月国家工信部发布《产业关键共性技术发展指南（2015 年）》，提出开发 NGL 炉铜再生冶金技术、有色冶炼含砷固废治理与无害化处置技术等。

今后随着铜、镍冶炼规模化发展及供给侧去产能，我国铜、镍冶炼技术及装备水平将更先进，硫回收利用率更高。

2.2 铅冶炼

2.2.1 冶炼技术

近年来我国铅冶炼技术取得较快进步，基本淘汰了落后的烧结机-鼓风机熔炼工艺，取而代之的是国际先进的冶炼工艺。目前国内约有 70% 产能采用具有自主知识产权的富氧底吹炉冶炼工艺（水口山法），硫回收率在 98% 左右。在富氧底吹炉熔炼-鼓风机还原炼铅技术的基础上，近

年来国内还在还原技术上进行了创新,如济源金利采用熔融铅氧化渣侧吹还原技术,豫光金铅采用液态高铅渣直接还原技术,郴州金贵银业采用液态高铅渣无烟煤富氧侧吹还原技术,河南济源万洋采用国产“三连炉”熔池熔炼直接炼铅技术,硫回收率大于 97%;使得富氧底吹炉冶炼技术更节能高效^[4]。

其他冶炼工艺还有云南驰宏锌锗引进并消化吸收的艾萨炉冶炼工艺(曲靖、会泽、呼伦贝尔),硫回收率大于 98%;云锡集团引进奥图泰的奥斯麦特冶炼工艺,硫回收率大于 98%;西部矿业引进瑞典波利登的卡尔多炉冶炼工艺,硫回收率在 96%;株洲冶炼引进前苏联的基夫赛特炉冶炼工艺,硫回收率在 97%;河南华宝集团采用与北京矿冶研究总院合作开发的闪速炉冶炼工艺,硫回收率大于 98%。随着先进铅冶炼技术的推广应用,冶炼烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 达到 7.5%~12%,有利于烟气制酸回收硫资源。

“十二五”期间我国再生铅冶炼发展迅猛,再生铅火法冶炼技术也取得技术进步。目前国内自主研发并工业化的铅膏火法熔炼技术有全氧侧吹熔炼技术、富氧底吹熔炼技术(硫回收率 98%)和低温连续熔炼技术(不产生二氧化硫污染),这些先进技术正在全行业推广应用^[5]。

2.2.2 产业技术政策

2011 年 12 月国家环保部颁布《铅冶炼污染防治可行技术指南(试行)》,提出今后铅冶炼清洁生产推广富氧底吹熔炼-熔融高铅渣直接还原技术、富氧底吹熔炼-鼓风机还原技术(水口山法)、富氧顶吹熔炼-鼓风机还原技术(浸没熔炼法)、氧气底吹法熔炼技术(QSL 法)、卡尔多炉法熔炼技术,以及铅锌混合矿烧结-密闭鼓风机法熔炼技术(ISP 法)。2015 年 2 月国家环保部颁布《再生铅冶炼污染防治可行技术指南》,提出今后再生铅冶炼清洁生产推广脱硫铅膏还原熔炼-精炼工艺、再生铅和铅精矿混合熔炼工艺。

2015 年 3 月国家工信部发布《铅锌行业规范条件(2015)》,规定新建及改造铅冶炼项目总硫利用率须达到 96%以上,硫捕集率须达到 99%以上;现有铅冶炼企业总硫利用率须达到 96%以上,硫捕集率须达到 98%以上。新建、改造及现有铅冶炼项目粗铅冶炼须采用先进的富氧熔池熔炼-液态高铅渣直接还原或一步炼铅工艺,以及其他先进炼铅工艺,鼓励采用具有自主知识产权的先进铅冶炼技术。鼓励矿铅冶炼企业利用富氧熔池熔炼炉等先进装备处理铅膏、冶炼废渣等含铅二次资源。

今后随着矿产铅和再生铅冶炼规模化发展,以及节能环保的严格要求,我国铅冶炼技术及装备水平将步入世界先进水平。

2.3 锌冶炼

2.3.1 冶炼技术

我国锌冶炼行业主要采用湿法炼锌工艺,普遍采用硫化锌精矿沸腾炉焙烧-锌焙砂浸出-浸出液净化-净液电积-电锌铸锭工艺,火法竖罐炼锌、ISP 法炼锌基本被淘汰。近年来沸腾炉炼锌技术得到较快发展,常规 109m² 沸腾炉 10 万吨/年锌冶炼项目已有 30 多套,硫回收率在 98%以上,

技术处于国际先进水平。特别是中国恩菲设计的世界最大 152 m² 沸腾炉采用耐火材料整体浇筑工艺，即将在白银西北铅锌投用。国外锌冶炼最大 123m² 沸腾炉采用二次风强化焙烧技术，焙烧强度达到 8t/(m²·d)，锌产能达到 17 万吨/年^[6]。

近年来国内在浸出工艺优化改进，同时引进了国际先进的富氧常压浸出技术和富氧加压浸出技术，2009 年投产的株洲冶炼 13 万吨/年锌冶炼采用富氧常压浸出工艺，2009 年和 2014 年分别投产的中金岭南有色丹霞冶炼 10 万吨/年锌冶炼、西部矿业 10 万吨/年锌冶炼均采用富氧加压浸出工艺。云南驰宏锌锗澜沧冶炼 2 万吨/年锌冶炼和呼伦贝尔 15 万吨/年锌冶炼则采用自主研发的富氧加压浸出工艺。富氧常压浸出和富氧加压浸出技术生产单质硫，硫回收率在 90%以上；可减少二氧化硫污染，但也存在渣硫纯度不高、难以有效分离等问题亟待解决。云南祥云飞龙采用回转窑头富氧喷吹技术处理氧化矿浸出渣取得技术突破。目前我国沸腾炉焙烧炼锌工艺已经非常成熟，冶炼烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 达到 7%~9%，全部制酸回收硫资源^[1, 6]。

2.3.2 产业技术政策

2012 年 2 月国家环保部颁布《铅锌冶炼工业污染防治技术政策》，鼓励采用锌直接浸出和大极板、长周期电解产业化技术，铅锌再生、综合回收的新工艺和设备。

2015 年 3 月国家工信部发布《铅锌行业规范条件（2015）》，规定新建及改造锌冶炼项目，硫化锌精矿焙烧必须采用硫利用率高、尾气达标的流态化焙烧工艺，单台流态化焙烧炉炉床面积须达到 100 m² 及以上，新建及改造锌冶炼项目总硫利用率须达到 96%以上，硫捕集率须达到 99%以上。现有锌冶炼企业硫的利用率须达到 96%（ISP 法达到 94%）以上，硫的总捕集率须达到 99%以上。硫化锌精矿富氧直接浸出工艺须同步建设硫渣处理设施。新建、改造以回收稀贵金属为主要目的的渣处理项目必须采用先进的富氧熔池熔炼以及其他先进工艺及装备，现有企业须在 2018 年底前改造成富氧熔池熔炼等先进工艺。

2015 年 11 月国家工信部发布《产业关键共性技术发展指南（2015 年）》，提出开发湿法锌冶炼废渣绿色高值化综合治理关键技术。

今后随着锌冶炼重点是突破高强化沸腾焙烧、锌浸出渣高效回收利用等技术。

2.4 钼冶炼

国内钼冶炼企业较为分散，小型企业仍采用相对落后的反射炉和回转窑冶炼工艺，2010 年投产的洛钼集团 2 万吨/年钼冶炼项目和陕西金堆城钼业 1.2 万吨/年钼冶炼项目采用了国际先进的 Hankin 多膛炉技术，提高了烟气稳定性及二氧化硫浓度；特别是洛钼集团自主研发的多膛炉无碳焙烧技术可将烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 由 1.5%~2.0%提高到 2.0%~2.8%，有利于烟气 SO₂ 回收利用^[7]。

2012 年 7 月国家工信部颁布《钼行业准入条件》，规定工业氧化钼生产应采用多膛炉和内燃式回转窑，在 2015 年底前淘汰外燃式回转窑，禁止采用传统工艺中的反射炉。今后多膛炉冶炼技术将是钼冶炼行业的技术方向。

2.5 锡冶炼

我国锡冶炼主要集中在云南、湖南、江西和广西四省，70%的产量集中在云南云锡集团、云南乘风有色、广西华锡集团和个旧自立矿冶，其余 30%分散众多小厂。与铜、铅、锌等有色金属冶炼工艺相比，国内粗锡冶炼技术装备水平仍然落后，除了云南云锡集团和广西华锡集团先后引进奥斯麦特炉富氧强化熔池熔炼技术外，其余企业仍采用反射炉和电炉冶炼工艺。奥斯麦特炉具有熔炼效率高、强度大、物料适应性强、节能环保的优势，是未来锡冶炼理想技术，但存在投资大、操作要求高等缺陷，因此电炉炼锡工艺仍将长期存在。奥斯麦特炉锡冶炼烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 可达 1.0~3.0%，比传统反射炉、电炉工艺更利于硫资源回收利用^[8-9]。

2006 年 12 月国家工信部颁布《锡行业准入条件》，规定粗炼向强化熔炼发展，采用氧气顶吹炉或大型反射炉等先进工艺，反射炉炉床面积不得低于 25 m²。未来锡冶炼消化吸收奥斯麦特炉熔炼技术的基础上再创新，使得富氧顶吹熔池熔炼技术国产化。

2.6 铈冶炼

我国是世界第一铈生产国，产量占全球的 80%以上。但与其他有色金属冶炼技术相比，国内铈冶炼技术装备落后、环境污染严重。目前国内仍主要采用传统的鼓风炉挥发熔炼技术，近年来开始推广鼓风炉富氧熔炼技术使得硫捕集率提高到 98%以上，烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 在 1.5%~2.0%，但仍存在烟气二氧化硫浓度低、能耗高等问题。国内研究过富氧底吹、顶吹、侧吹熔池熔炼铈技术，如桃江久通铈业采用富氧顶吹熔池熔炼工艺，冶炼烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 可达 6.5~16.7%；河南豫光金铅采用富氧底吹熔池熔炼工艺，冶炼烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 可达 7%以上；辰辉矿业采用富氧侧吹熔池熔炼工艺，冶炼烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 可达 6%以上；锡矿山闪星铈业采用富氧侧吹挥发熔池熔炼-富氧侧吹还原熔池熔炼工艺，冶炼烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 可达 8%~30%。目前这些技术仍处于工业试验阶段，并且存在生产不连续、一次铈回收率低、投资大、能耗高等缺陷，总体而言，氧侧吹熔池熔炼铈技术比较有前景^[10]。

3 有色冶炼烟气工况特点及环保政策

3.1 烟气工况特点

前文述及，我国有色金属矿来源众多，并且许多金属矿伴生，加上近年来富矿紧缺，冶炼企业大量使用低品位矿、复杂多元素矿及高砷、高氟杂矿，使得冶炼工艺和操作条件更为复杂，冶炼烟气气量、组分波动频繁，重金属、砷、氟、氯、一氧化碳等有害杂质含量高且处理难度大。

铜、镍、铅、锌等有色金属冶炼工艺比较先进，冶炼烟气气量稳定且 SO_2 浓度高，一般 $\varphi(\text{SO}_2)$ 在 7%~28%，适合制酸回收。受冶炼工艺限制，钼、锡、铋、钴、锆等稀有有色金属冶炼烟气气量大且 SO_2 浓度很低，一般 $\varphi(\text{SO}_2)$ 在 2%以下；铅锌冶炼烟化炉、锌浸出渣挥发回转窑、脱氟氯多膛炉烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 在 0.2%~1.0%；再生铅冶炼烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 在 0.1%~2%；镍冶炼转炉、鼓风炉、回转窑、贫化炉烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 在 0.1%~2.0%；铜冶炼过程中的环集烟气气量大、气浓低且波动大，一般 $\rho(\text{SO}_2)$ 在 2~10g/m³。这部分低浓度 SO_2 烟气硫资源回收利用困难，属于世界性难题。

3.2 烟气治理技术状况

SO₂ 烟气制酸利用一是技术可靠性，主要是满足系统自热平衡和水平衡要求；二是经济性，毕竟硫酸属于低附加值产品，不可能用高成本的外供热源满足系统热平衡。目前 $\varphi(\text{SO}_2) \geq 4\%$ 的冶炼烟气可以较为经济地制酸回收硫资源。通常，烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 在 4%~6% 采用一转一吸制酸+尾气脱硫工艺，热能利用和污染物减排比较稳定可靠。烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 在 6%~12% 采用二转二吸制酸（+尾气脱硫工艺），也有采用一转一吸制酸+尾气脱硫工艺的；系统热能回收利用和污染物减排稳定可靠。烟气 $\varphi(\text{SO}_2) > 12\%$ 属于制酸领域高浓度烟气范围，近几年推广应用的高浓度转化二转二吸工艺正是针对这部分烟气，系统热能回收利用和污染物减排稳定可靠。

对于 $\varphi(\text{SO}_2) < 4\%$ 的烟气，目前有两种处理思路：一是采用非常规工艺直接制硫酸，二是通过烟气脱硫处理。低浓度 SO₂ 烟气直接制硫酸采用的非常规工艺必须破解系统热平衡和水平衡问题，目前可选择的技术主要有 3 种：①采用高浓度 SO₂ 烟气配气制酸，将低浓度 SO₂ 烟气提浓至 $\varphi(\text{SO}_2) 5\%$ 以上，采用常规工艺制酸，这一工艺适合有高浓度 SO₂ 烟气来源的企业；如金川集团采用铜、镍冶炼烟气配气制酸，金堆城铝业利用硫铁矿焙烧炉气与钼冶炼烟气配气制酸。②采用湿法转化制酸工艺，如洛钼集团和株洲冶炼，湿法转化制酸对进转化器烟气浓度有要求，从目前稳定运行的情况来看，进转化器烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 平均在 3.0% 左右才能良好运行。③采用非稳态转化制酸工艺，如洛钼集团，非稳态转化制酸工艺对进转化器烟气浓度要求更高，从目前稳定运行的情况来看，进转化器烟气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 平均在 3.5% 左右才能良好运行。因此后两种工艺的应用受限。

国内烟气脱硫处理技术已经较为成熟，比较适合处理 $\varphi(\text{SO}_2) < 1\%$ 的烟气，脱硫运行费用比较有竞争力。 $\varphi(\text{SO}_2) 1.0\% \sim 4.0\%$ 烟气治理无论是非常规工艺制酸还是脱硫处理都比较尴尬，也是亟待技术突破的领域。

3.3 相关环保政策

近年来国家愈发重视有色冶炼行业污染控制，先后出台一系列文件规范行业节能减排。因此，研究烟气制酸环保技术必须先研究相关环保政策。

3.3.1 铜、镍、钴冶炼污染防治

2010 年 9 月国家环保部颁布《铜、镍、钴工业污染物排放标准(GB25467—2010/XG1-2013)》，规定铜、镍、钴冶炼及烟气制酸二氧化硫排放浓度限值 400mg/m³、硫酸雾排放浓度限值 40mg/m³。

2014 年 4 月国家工信部发布《铜冶炼行业规范条件》，规定新建和改造利用铜精矿的铜冶炼项目必须配置烟气制酸、资源综合利用、节能等设施。烟气制酸须采用稀酸洗涤净化、二转二吸（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。新建和改造利用各种含铜二次资源的铜冶炼项目，须采用先进的节能环保、清洁生产工艺和设备。全面淘汰无烟气治理措施的冶炼工艺及设备。

2015 年 4 月国家环保部颁布《铜冶炼污染防治可行技术指南（试行）》和《镍冶炼污染防治可行技术指南（试行）》，提出今后铜、镍冶炼清洁生产推广接触法烟气制酸技术、湿法制酸技术、

预转化高浓度制酸技术、SO₃再循环高浓度制酸技术、中低温位余热回收技术，氨法、石灰/石灰石-石膏法、钠碱法、金属氧化物脱硫技术（氧化锌法、氧化镁法、氧化锰法）、有机溶剂循环吸收法、活性焦吸附法等脱硫技术，硫化法+石灰/石灰石中和法、石灰-铁盐法等污酸处理技术，水淬渣、渣选矿尾矿综合利用技术、加压氧化浸出法处理硫化砷渣技术等。

2015年4月国家环保部颁布《钴冶炼污染防治可行技术指南（试行）》，提出今后钴冶炼清洁生产推广接触法烟气制酸技术，氨法、石灰/石灰石-石膏法、钠碱法、金属氧化物脱硫技术（氧化锌法、氧化镁法、氧化锰法）、有机溶剂循环吸收法、活性焦吸附法等脱硫技术，硫化法+石灰/石灰石中和法、石灰-铁盐法等污酸处理技术，石膏渣、脱硫石膏渣综合利用技术、加压氧化浸出法处理硫化砷渣技术等。

2015年4月国家环保部颁布《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准（GB31574—2015）》，规定再生铜冶炼二氧化硫排放浓度限值 150mg/m³、硫酸雾排放浓度限值 20mg/m³、氮氧化物排放浓度限值 200mg/m³。

3.3.2 铅、锌冶炼污染防治

2010年9月国家环保部颁布《铅、锌工业污染物排放标准（GB25466—2010/XG1-2013）》，规定铅、锌冶炼及烟气制酸二氧化硫排放浓度限值 400mg/m³、硫酸雾排放浓度限值 20mg/m³。

2012年2月国家环保部颁布《铅锌冶炼工业污染防治技术政策》，提出鼓励采用微孔膜复合滤料等新型织物材料的布袋除尘器及其他高效除尘器，处理含铅、锌等重金属颗粒物的烟气。冶炼烟气中的二氧化硫应进行回收，生产硫酸或其他产品。鼓励采用绝热蒸发稀酸净化、双接触法等制酸技术。制酸尾气应采取除酸雾等净化措施后，达标排放。鼓励采用氯化法、碘化法等先进、高效的汞回收及烟气脱汞技术处理含汞烟气。烟气稀酸洗涤产生的含铅、砷等重金属的酸泥，应回收有价金属，含汞污泥应及时回收汞。鼓励开发推广烟气高效收集装置，深度脱除烟气中铅、汞、铊等重金属的技术与设备，小粒径重金属烟尘高效去除技术与装置。湿法烟气制酸技术，低浓度二氧化硫烟气制酸和脱硫回收的新技术；制酸尾气除雾、洗涤污酸净化循环利用等技术和装备。高效去除含铅、锌、镉、汞、砷等废水的深度处理技术，膜、生物及电解等高效分离、回用的成套技术和装置等。

2015年3月国家工信部发布《铅锌行业规范条件（2015）》，规定新建、改造及现有铅冶炼项目需配套二转二吸或其他先进制酸工艺，必要时制酸尾气需配套脱硫设施。新建及改造锌冶炼项目配套建设烟气二转二吸或其他先进制酸工艺，必要时制酸尾气需配套脱硫设施。新建、改造及现有含锌二次资源利用项目必须采用余热回收利用系统、尾气脱硫系统，处理含氟、氯的含锌二次资源项目应建有完善的除氟、氯设施。现有以回收稀贵金属为主要目的的渣处理项目均须配备尾气脱硫系统、余热回收系统。冶炼烟气制酸和尾气净化系统不得设置烟气旁路。

2015年4月国家环保部颁布《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准（GB31574—2015）》，规定再生铅、再生锌冶炼二氧化硫排放浓度限值 150mg/m³、硫酸雾排放浓度限值 20mg/m³、氮

氧化物排放浓度限值 200mg/m³。

3.3.3 其他有色金属冶炼污染防治

2012 年 7 月国家工信部颁布《钼行业准入条件》，规定钼炉料企业在生产过程中应采用符合国家环保规定的除尘、收尘工艺和尾气综合回收工艺，确保尾气排放达到国家和地方标准。

2014 年 5 月国家环保部颁布《锡、锑、汞工业污染物排放标准（GB30770—2014）》，规定锡、锑、汞冶炼及烟气制酸二氧化硫排放浓度限值 400mg/m³、硫酸雾排放浓度限值 20mg/m³、氮氧化物排放浓度限值 200mg/m³。

4 低浓度 SO₂ 烟气脱硫技术进展

前文述及，有色金属冶炼过程中都存在 $\varphi(\text{SO}_2) \leq 2\%$ 的低浓度冶炼烟气需要处理；同时，随着制酸环保标准的严格，二转二吸工艺的制酸尾气亦难长期稳定达到 400mg/m³ 的排放标准，特别是一些特殊地区执行 100mg/m³ 的排放限值。因此，烟气脱硫成为唯一可选的技术。

目前有色冶炼及制酸行业各种被列为国家节能减排先进适用的干湿法脱硫技术都有应用，如氨法、石灰/石灰石-石膏法、钠碱法、金属氧化物脱硫技术（氧化锌法、氧化镁法、氧化锰法）、有机溶剂循环吸收法、活性焦吸附法、双氧水法等。这些技术各有优缺点和一定适用范围，很难区分哪一种技术更为先进。不过从业内专注的焦点来看，一是脱硫副产物是否便于处置，最好能够与企业现有工艺和产品相融合；二是脱硫效率更好、运行成本低。从这一角度来看可实现资源综合利用的脱硫技术更有竞争优势。

表一 国内有色冶炼及制酸厂常用的脱硫技术

技术来源	脱硫剂	副产物及其纯度	典型企业	备注
石灰/石灰石-石膏法	石灰/石灰石	脱硫石膏， $w(\text{CaO}) > 85\%$	云锡集团	适用于脱硫石膏有出路企业
电石渣-石膏法	电石渣	脱硫石膏渣， $w(\text{CaO}) > 85\%$	华鼎铜业	适用于脱硫石膏有出路企业
钠碱法	苛性钠/纯碱	硫酸钠/亚硫酸钠，工业级	金川集团	适用于有氯碱配套的硫酸企业
氨法	氨水	硫酸铵/亚硫酸铵，工业级	驰宏锌锗	适用于有磷肥配套的硫酸企业
可再生胺法	有机胺溶剂	高浓度 SO ₂ 气体， $\varphi(\text{SO}_2) > 99\%$	广西金川	适用于蒸汽富余的有色冶炼企业
双氧水法	双氧水	稀硫酸， $w(\text{H}_2\text{SO}_4) > 20\%$	恒邦集团	适用于稀酸平衡的硫酸企业
新型催化法	新型催化剂	稀硫酸， $w(\text{H}_2\text{SO}_4) > 20\%$	大冶有色	适用于稀酸平衡的硫酸企业
氧化锌法	氧化锌/锌焙砂	硫酸锌/亚硫酸锌，工业级	江铜铅锌	适用于铅锌冶炼企业
氧化镁法	氧化镁	硫酸镁/亚硫酸镁，工业级	金隆铜业	适用于硫酸镁有出路的企业

活性焦(炭)法	活性焦(炭)	高浓度 SO ₂ 气体, φ (SO ₂) >20%	江西铜业	适用于蒸汽富余的有色冶炼企业
---------	--------	---	------	----------------

脱硝、除汞将是今后几年有色冶炼与硫酸行业的重点工作, 建议尽早进行相关技术的攻关和储备。建议消化吸收活性炭(焦)干法脱硫脱硝技术和带预洗涤有机胺脱硫脱硝技术, 探索并推进双氧水法脱硫脱硝技术、臭氧法脱硫脱硝技术、波利登氯化汞除汞技术的国产化推广应用。

4.1 石灰/石灰石-石膏法(电石渣-石法)

石灰-石膏湿法脱硫是目前电厂和有色行业烟气脱硫的主要方式。具有工艺成熟可靠、脱硫效率高、脱硫剂来源丰富等优点, 缺点是设备和管道易结垢和堵塞, 系统运转率较低, 因此国际大型的冶炼烟气制酸装置一般不采用此法(略)。

4.2 钠碱法

钠法是目前常用的脱硫工艺, 优点在于吸收剂的来源限制小, 便于运输、贮存, 系统不存在结垢、堵塞, 吸收能力大, 效率高(达 98%以上), 缺点是原料成本高, 副产物利用流程较长。采用氢氧化钠(或碳酸钠)吸收烟气中的 SO₂ 生成亚硫酸钠, 该工艺的核心为双效逆流蒸发工艺, 一方面要控制浓缩液的浓度及结晶粒度以满足分离要求; 另一方面要严格控制过料, 以防止因亚硫酸钠结晶而造成系统堵塞。运行中要定期用冷凝水洗罐, 以避免亚硫酸钠粘壁而影响传热效率(略)。

4.3 湿式氨法

氨法的优点是工艺流程简单, 吸收效果好, 可根据市场需求将吸收液处理后生产市场销路好的高浓度亚硫酸氢铵溶液、固体亚硫酸铵或液体亚硫酸铵, 吸收率一般在 95%以上; 循环液可连续操作, 可使尾气 SO₂ 回收率保持稳定。缺点是原料成本高, 副产物利用流程较长。国际上大型的冶炼烟气制酸装置较少采用此法。中金岭南韶关冶炼厂尾气处理采用低碱度氨法单级复喷吸收工艺, 云南铜业股份有限公司、金昌冶炼厂、云南驰宏锌锗股份有限公司等也采用氨法(略)。

4.4 可再生有机胺法

胺法脱硫工艺是一种再生型烟气脱硫技术, 该工艺能净化 φ (SO₂) 0.1%~14%的烟气, 净化后烟气 SO₂ 浓度降低到 φ (SO₂) 0.01%以下, 同时烟气浓度波动不会影响 SO₂ 去除效率。采用溶于水的能高度吸收 SO₂ 的二元有机胺作吸收剂, 有机胺可再生后重复使用; 吸收的 SO₂ 可不经处理直接使用或转化为硫酸, 工艺中仅产生少量废气和锅炉灰。中铝贵州分公司在国内首家采用该工艺处理燃煤锅炉含硫烟气, 胺法脱硫工艺的脱硫效率可达到 99%以上, 尾气 ρ (SO₂) < 100mg/m³, 使用效果良好, 并可保证装置的连续生产, 缺点是蒸汽耗量较大(略)。

4.5 氧化锌法

氧化锌法特别适合处理铅锌冶炼厂的低浓度 SO₂ 烟气, 其吸收剂原料易于解决, 副产品的回收处理可根据具体条件与现有生产工艺相结合, 建设投资省, 具有一定的经济效益。氧化锌法是用含氧化锌的物料配制成吸收浆液, 在吸收设备中与低浓度 SO₂ 烟气接触, 生成亚硫酸锌(含

少量亚硫酸氢锌和硫酸锌), 亚硫酸锌再通过热分解或酸分解回收 SO_2 或氧化锌、硫酸锌, 或者通过氧化生成硫酸锌。从广西来宾冶炼厂和云南铜业集团锌业公司等企业运行状况看, 吸收液和 pH 值控制不稳定, 影响吸收效率(略)。

4.6 活性焦法

活性焦烟气脱硫技术是以煤为原料制成活性焦作为脱硫剂, 依靠活性焦的吸附与催化还原机理实现脱硫, 脱硫产物为高浓度 SO_2 气体。活性焦烟气脱硫技术特点为: 活性焦具有广普吸附特性, 活性焦法能脱除烟气中多种有害物质, 在脱硫过程中基本不消耗水, 没有废水、废渣排放, 具有优异的环保性能; 与一般煤基活性炭相比, 活性焦制造方法简单、成本低、强度高、易再生, 循环使用时性能不下降; 脱硫获得的气体 $\varphi(\text{SO}_2) > 20\%$, 可用于生产硫酸、硫磺、液体二氧化硫或其它化工产品; 采用模块化设计、一体化工业装置, 具有占地面积小、工艺流程简单、改造系数低等优点; 对烟气温度适应范围广, 脱硫时不会降低烟气温度, 因此不需要进行升温处理, 可直接排放。

5 冶炼烟气制酸技术进展

目前我国大型冶炼企业的“三废”治理做的比较好, 基本都能达标排放, 但仍有相当一部分中小型企业存在“三废”超标问题。采用两转两吸工艺的冶炼烟气制酸装置尾气基本能够达标, 部分采用一转一吸工艺或虽采用两转两吸工艺但转化率不高的企业存在尾气超标问题。而废酸(废水)难以达标排放仍是不少冶炼烟气制酸企业存在的老大难问题。大型冶炼企业硫回收利用率较高(一般达到 95%以上), 但众多中小型企业, 特别是锡、锑、钼、钴等冶炼企业的硫回收利用率还相当低, SO_2 直接排放量仍然较大。因此, 提高有色行业硫回收利用率的关键是采用先进的冶炼工艺提高烟气 SO_2 浓度、便于回收 SO_2 制硫酸, 严格环保控制、杜绝烟气直接排放。

我国硫酸行业许多新技术、新设备和新材料都是最先在冶炼烟气制酸行业推广应用的。近年来, 动力波洗涤技术、超高浓度 SO_2 烟气转化技术、非稳态转化技术、WSA 湿法制酸技术、低位高效干吸技术、有机胺法和活性焦法脱硫技术, 以及高气流强化设计、设备性能和操作参数的优化等得到应用。一些新设备、新材料如动力波洗涤器、气液并流的石墨拱顶空塔、塔槽一体的全结构玻璃钢设备、导电玻璃钢电除雾器、雾化喷淋保护装置、大开孔率全瓷球拱及瓷条梁、塔槽联体结构干吸塔、自清洗管式分酸器、大蓄热量转化器、带滑动底座的不锈钢转化器、碟环式高效气体换热器、缩放管式空心环换热器、阳极保护酸冷却器、板式换热器、新型纤维除雾器及各种耐酸泵、管道、阀门等得到了广泛的应用。一方面提高了冶炼烟气制酸装置的技术水平, 增强了硫酸装置运行稳定性和高效性, 另一方面也带动了整个硫酸工业的技术进步。值得一提的是, 近年来国内对制酸酸雾指标控制日趋严格, 不少企业生产中存在一吸塔酸雾指标控制不好而导致二次转化换热器冷凝酸腐蚀的问题, 因此非常重视吸收塔纤维除雾器的应用。经过这些年的发展, 国产纤维除雾器品质已经有了很大提升, 与进口产品的差距已经明显缩小。以南化集团研究院为

代表的新型高效纤维除雾器元件在国内有色冶炼烟气制酸项目大规模应用，满足了尾排酸雾 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 以下的严苛指标要求。

目前，我国冶炼烟气制酸企业废热利用总体水平较低，一般企业仅回收高温废热，中温废热只有少数大型企业回收，低温废热基本没有回收。在高温废热利用方面，冶炼烟气制酸企业的废热利用水平也要低于硫磺和硫铁矿制酸企业。大型冶炼企业的冶炼和硫酸生产高温废热基本都得到回收利用，用于发电，但一些小型冶炼烟气制酸企业为了节省投资连高温废热都不回收。在中温废热利用方面，有冶炼企业（如贵溪冶炼、金隆铜业设置热管锅炉代替气体换热器回收转化系统的中温废热。在节能方面，选择和采用了许多节能设备，如主鼓风机采用汽轮机-鼓风机组，高压电动鼓风机采用具有调速（液力耦合器或调频电动机）和设有导向叶轮的气体调节装置等节能设备和配件。设有全数字微型计算机 PLC 控制的智能化变频系统的酸泵也在推广使用，各种节能、高效的换热器得到应用和推广，这些节能设备的使用，大大降低了冶炼烟气制酸企业的能耗。

与硫磺和硫铁矿为原料制硫酸不同，由于含硫有色金属矿的来源、组成和硫含量不一样，采用的冶炼工艺不同，致使冶炼烟气组成、气浓、气量都有很大差别，给冶炼烟气制酸带来一定的困难，并由此使得制酸工艺呈现多样化。国内铜冶炼采用富氧闪速炉熔炼工艺、富氧底吹炉熔炼工艺、艾萨炉工艺和奥斯麦特炉工艺的装置烟气条件较好，一般采用绝热增湿酸洗净化、常规的两转两吸制酸技术。铅冶炼采用氧气底吹直接熔炼法（QSL 法）、水口山氧气底吹炼铅法（SKS 法）、艾萨炉炼铅工艺等先进技术的烟气 SO_2 浓度较高，可用常规两转两吸或一转一吸（加尾气处理）制酸技术。锌冶炼一般采用沸腾焙烧工艺，烟气 SO_2 浓度较高，可用常规的两转两吸制酸技术。镍冶炼烟气根据烟气 SO_2 浓度高低，有采用常规的两转两吸制酸技术（如金川集团、吉林吉恩镍业），也有采用非稳态转化制酸工艺的（如成都电冶）。

6 我国有色冶炼及烟气制酸环保技术展望

随着我国有色冶炼工业的快速发展和国家严格环保、节能措施的实施，有色冶炼烟气制酸环保将朝着技术更加先进、装备更加优良、管理水平更加高的方向迈进，与国际先进水平的差距将继续缩小。今后一段时期内我国冶炼烟气治理（制酸）技术总体发展趋势主要呈现以下几个方面。

6.1 淘汰落后技术和设备，新技术、新设备将得到更广泛应用

随着我国有色冶炼行业的不断发展和国家环保、能源政策的日益严格，这些落后的技术和设备淘汰是必然趋势。2013 年国家发展改革委员会颁布修订的《产业结构调整指导目录（2013 年本）》明确指出，限制新建钨、钼、锡、锑矿开采、冶炼生产项目，单系列 10 万吨/年规模以下粗铜冶炼项目，单系列 5 万吨/年规模以下铅冶炼项目（不增加产能的技改和环保改造项目除外），单系列 10 万吨/年规模以下锌冶炼项目（直接浸出项目除外），新建 5 万吨/年及以下、改扩建 2 万吨及以下再生铅项目。淘汰鼓风机、反射炉、电炉炼铜工艺及设备（2011），为配套制酸及尾气

吸收系统的烧结机炼铅工艺，烧结机-鼓风机炼铅工艺，烧结锅、烧结盘、简易高炉等落后方式炼铅工艺及设备，马弗炉、马槽炉、横罐、小竖罐炼锌或生产氧化锌工艺装备，1万吨/年以下再生铅、再生铝项目，地坑炉、坩埚炉、赫氏炉等落后方式炼锑，烟气制酸干法净化及热浓酸洗涤技术等。

今后我国有色冶炼工艺选择是：铜冶炼全面采用先进富氧闪速及富氧熔池熔炼工艺。铅冶炼采用氧气底吹-鼓风机还原炼铅新工艺及其它氧气直接炼铅技术全面取代烧结机-鼓风机工艺。锌冶炼生产发展超大规模新型湿法工艺。锑冶炼采用先进的回转窑闪速挥发焙烧或旋涡炉挥发焙烧技术，淘汰落后工艺。镍冶炼采用先进的奥斯麦特炉熔炼-转炉吹炼工艺。

6.2 有色冶炼和制酸装置向规模化发展，技术水平将不断提高

有色冶炼企业将朝规模化、现代化、集约化方向发展，那些规模小、装置水平低的企业受环保和市场的双重压力，或被兼并重组、或被淘汰而关闭，或者通过技术改造提升装置规模和装备水平，从而使得有色冶炼行业技术水平不断提高，SO₂烟气治理（制酸）技术水平也不断提高。同时，随着富氧冶炼技术的推广，超高浓度SO₂制酸技术将会得到更多应用。

6.3 关键技术和设备的国产化进程将加快

近几年设备国产化、大型化取得了可喜的进步，但与国外先进水平相比，在SO₂主鼓风机的稳定性、能效、噪音以及材质的耐磨、耐腐蚀性，大流量酸泵的稳定性和寿命，耐高温浓硫酸腐蚀材料，催化剂的活性及稳定性，干吸塔除雾器的效率等方面存在一定的差距。而且，就算能够国产化的设备，也存在效率相对低下的问题。因此，在一些关键的制酸设备和材料（如鼓风机、泵、防腐材料等）上，国内要加快开发，以尽早赶上国际先进水平。应对超高浓度SO₂制酸的发展，应加快特殊催化剂和相关设备、材料的技术攻关。随着国内设备制造企业水平的不断提高和经济实力的增强，关键设备和技术的国产化进程将会加快，从而全面提升我国冶炼烟气制酸的装备水平。

6.4 废热回收利用和节能技术将会有较大发展

能源紧缺已越来越成为制约我国国民经济快速发展的一个障碍，国家正加强节能降耗措施。有色冶炼和烟气制酸过程中都释放出大量热能，将这些高中低温位热能全部转化为电能或蒸汽是大有潜力的。以热管省煤器或热管锅炉回收转化系统中温位热能、以低温位热能回收技术干吸系统低温位热能在有色冶炼行业大规模推广应用。同时，提高鼓风机、泵等动力设备的运行效率，减少动力消耗将为更多企业所重视。

6.5 将更加重视环境保护和硫回收利用率的提高

目前我国硫酸装置SO₂最高允许排放浓度为400mg/m³，一些大型装置基本能达到，而大部分小装置如不加尾气处理系统则很难达到，同时我国仍有不少小装置的废水简单处理就直接排放，给环境造成巨大污染。而国外许多地区SO₂最高允许排放浓度仅为300mg/m³，某些特殊地区只有100mg/m³甚至更低，国外不达标排放的装置是无法生存的。我今后各项环保法规将会逐步与

国际接轨，污染物排放标准也会更加严格。环保压力不断加重和硫资源日益紧张将使我国有色冶炼企业更加重视环保治理和硫的回收利用率提高，在减少污染物排放的同时谋求更大的经济效益。