

环境保护标准制(修)订项目

铅、锌工业污染物排放标准

编制说明

《铅、锌工业污染物排放标准》编制组

2007年11月

目 次

1 任务来源和主要工作过程	1
1.1 任务来源	1
1.2 铅锌工业概况以及当前存在的主要矛盾和问题	2
1.3 产业政策和环保政策	3
1.4 标准制定的必要性	5
1.5 制订标准的法律依据	7
1.6 主要工作过程	9
2 标准主要技术内容的说明	11
2.1 生产技术装备及其发展趋势	11
2.2 污染治理技术及其发展趋势	15
2.3 控制污染源与标准的不同时段要求	20
2.4 控制污染项目及其标准值的形式	21
2.5 大气污染物排放限值的确定	23
2.6 水污染物排放限值的确定	33
2.7 污染源监测的说明	40
2.8 标准实施与监督的说明	41
3 与国家有关法规和环保标准的关系	43
3.1 与执行现行法律、法规、规章和政策的关系	43
3.2 与现行标准的对比	44
3.3 与其他现行标准和技术法规的关系	45

4 污染物排放现状及达标率分析 47

 4.1 污染物排放现状..... 47

 4.2 典型污染源调查结果..... 48

 4.3 达标率分析..... 49

5 与国外同类标准的对比 52

6 实施成本和效益分析 54

 6.1 实施成本分析..... 54

 6.2 环境、社会、经济效益分析..... 54

7 建议 55

 7.1 技术措施..... 55

 7.2 管理措施..... 55

 7.3 实施方案..... 56

1 任务来源和主要工作过程

1.1 任务来源

自 1985 年首次制订《重有色金属工业污染物排放标准》(GB4913—85)、《有色金属工业固体废物污染控制标准》(GB5085—85)、《有色金属工业固体废物浸出毒性试验方法标准》(GB5086—85)、《有色金属工业固体废物腐蚀性试验方法标准》(GB5087—85) 和《有色金属工业固体废物急性初筛试验方法标准》(GB5088—85) 以来, 直至 1996 年, 我国有色金属工业一直执行上述标准。1996 年对标准进行修订后, 原有色金属行业标准被废止, 综合为《大气污染物综合排放标准》(GB16297—1996)、《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078—1996)、《污水综合排放标准》(GB8978—1996) 和《危险废物鉴别标准》(GB5085.1~5085.3—1996), 后来又于 2001 年制订了《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598—2001)、《危险废物贮存污染控制标准》(GB18597—2001) 和《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》(GB18599—2001), 有色金属工业改执行上述新的标准。由于现行标准适用范围广, 对行业特点考虑不够, 不太符合有色行业污染特征。特别是随着我国有色金属工业生产工艺的改进和污染治理技术的进步, 以及国家对环境保护工作要求日趋严格, 现行的排放标准也已明显不能适应有色金属行业污染防治的要求。因此, 国家环保总局下达了制订《有色金属工业污染物排放标准》的任务。

国家环保总局科技标准司在 2002 年 8 月提出的《国家环境标准制(修)订计划(2002~2005 年)》中, 将《有色金属工业污染物排放标准(含分析方法)》列入 2002 年的环境标准编制计划。中国环境科学研究院环境标准研究所于 2002 年 10 月 25 日下达了《关于开展〈有色金属工业污染物排放标准〉编制工作的通知》(环院标函[2002]第 34 号)。南昌有色冶金设计研究院等单位据此进行了制(修)订《有色金属工业污染物排放标准》的前期准备工作。

2003 年 10 月 23 日~25 日,《有色金属工业污染物排放标准体系》研讨会在南昌举行。国家环保总局科技标准司领导, 以及中国环境科学研究院标准研究所、南昌有色冶金设计研究院、长沙有色冶金设计研究院等单位的代表参加了研讨会。国家环保局科技标准司领导在研讨会上介绍了国家环境保护标准(以下简称环境标准)改革和发展的总体思路, 中国环境科学研究院标准研究所负责人详细讲解了《环境保护标准制(修)订工作规范》。与会代表在认真学习国家环保总局领导的讲话和《环境保护标

准制（修）订工作规范》的基础上，着重讨论了南昌有色冶金设计研究院有色金属工业污染物排放标准编制组提出的《有色金属工业污染物排放标准体系框架草案》，并就《有色金属工业污染物排放标准》的编制原则、技术路线、工作内容、计划进度、分工合作等事项达成广泛共识。在此基础上，国家环保总局办公厅于 2003 年 12 月 9 日印发了《关于下达有色金属工业污染物排放系列国家标准制订工作任务的通知》（环办函〔2003〕649 号文，见附件 1），这标志着制订铅、锌等有色金属工业污染物排放系列国家标准的工作正式开始启动。

1.2 铅锌工业概况以及当前存在的主要矛盾和问题

2000 年～2005 年我国铅锌产量见表 1—1 和图 1—1，从图中可以看出，近年来我国铅锌金属产量呈稳步上升趋势。

表 1-1 铅锌金属近年产量（2000～2005）

年份（年）		2000	2001	2002	2003	2004	2005
项目	产量（万 t）	110	119.96	125	168	181.18	238
	增幅	/	9.05%	4.2%	34.4%	8.0%	31.3%
锌	产量（万 t）	196	204	216	229	251.93	271
	增幅	/	4.1%	5.9%	6.0%	10.0%	7.6%

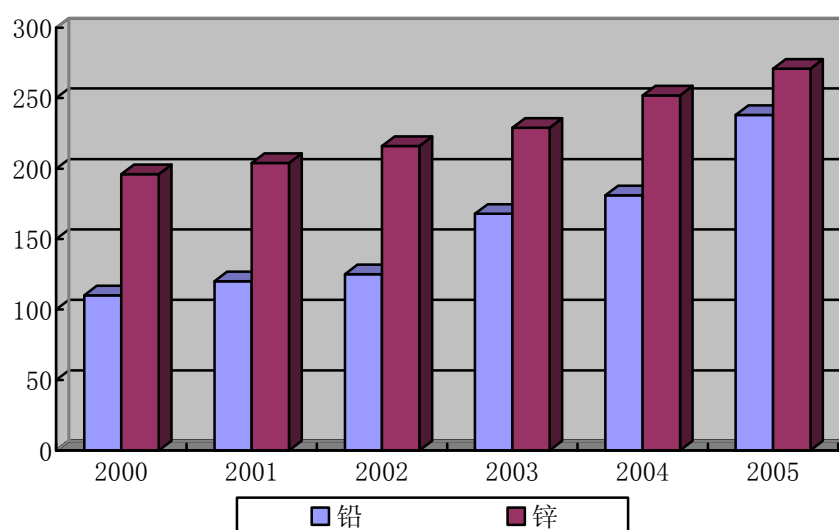


图 1—1 2000 年～2005 年铅锌金属产量走势图

据中国有色金属工业协会统计快报数据，2005 年中国有规模以上的铅锌企业 732

家，其中采选企业 411 家，冶炼企业 379 家。2005 年，我国铅锌冶炼工业完成投资 68 亿元，同比增长 63.9%。

目前，我国已形成了南岭地区基地、川滇黔地区基地、西北地区基地与东北地区基地四大铅锌工业基地。近期国内铅锌新增冶炼能力的主要特点是新增冶炼能力继续向原料生产地转移。

当前我国铅锌工业主要存在以下矛盾和问题：

- (1) 铅锌资源形势不容乐观，原料对进口的依赖越加突出；
- (2) 铅锌冶炼盲目投资问题突出；
- (3) 铅锌行业集中度不高，集约化经营优势有待进一步发挥；
- (4) 铅锌冶炼企业环境污染事故频发。

1.3 产业政策和环保政策

1.3.1 相关产业政策

我国关于铅锌工业发展的主要政策是：支持铅锌冶炼企业围绕节能降耗、污染治理，采用国内外先进的冶炼工艺和低浓度二氧化硫制酸工艺进行技术改造，实现产业升级；鼓励冶炼企业投资矿山企业，培育一批采选冶一体化的铅锌工业优势企业；支持锌再生利用企业做优做强；严格控制新建铅锌冶炼企业和现有铅锌冶炼能力的扩大，加快淘汰落后的铅锌冶炼工艺和设备。

目前我国对铅锌工业已经制定专门的准入条件，主要如下：

(1) 企业规模

新建铅冶炼项目单系列产能在5万t/a以上（不含5万t），新建锌冶炼项目单系列产能10万t/a及以上，新建铅锌冶炼项目企业自有矿山原料比例达到30%以上。允许符合有关政策规定企业的现有生产能力通过升级改造淘汰落后工艺改建为单系列铅熔炼能力达到5万t/a以上、单系列锌冶炼规模达到10万t/a及以上。

新建铅锌矿山最低生产建设规模不得低于单体矿3万t/a（100t/d），服务年限必须在15a以上，中型矿山单体矿生产建设规模应大于30万t/a（1000t/d）。采用浮选法选矿工艺的选矿企业处理矿量必须在1000t/d以上。

(2) 工艺和设备

新建铅冶炼项目，粗铅冶炼必须采用先进的富氧底吹强化熔炼或者富氧顶吹强化熔炼等生产效率高、能耗低、环保达标、资源综合利用效果好的先进炼铅工艺和双转双吸或其他双吸制酸系统。新建锌冶炼项目，硫化锌精矿焙烧必须采用硫利用率高、尾气达标的沸腾焙烧工艺；单台沸腾焙烧炉炉床面积必须达到 109m^2 以上，必须配备二转二吸制酸工艺。

（3）能源消耗

新建铅冶炼综合能耗低于 600kg 标煤/ t ，粗铅冶炼综合能耗低于 450kg 标煤/ t ，粗铅冶炼焦耗低于 $350\text{kg}/\text{t}$ ，电铅直流电耗降低到 $120\text{KWh}/\text{t}$ 铅。新建锌冶炼电锌工艺综合能耗低于 1700kg 标煤/ t ，电锌生产析出锌电解直流电耗低于 $2900\text{kWh}/\text{t}$ ，锌电解电流效率大于 88% ；蒸馏锌标准煤耗低于 1600kg 标煤/ t 。

现有铅冶炼企业综合能耗低于 650kg 标煤/ t ，粗铅冶炼综合能耗低于 460kg 标煤/ t ，粗铅冶炼焦耗低于 $360\text{kg}/\text{t}$ ，电铅直流电耗降低到 $121\text{KWh}/\text{t}$ 铅，铅电解电流效率大于 95% 。现有锌冶炼企业精馏锌综合能耗 2200 kg 标煤/ t ，电锌工艺综合能耗低于 1850kg 标煤/ t ，电锌生产析出锌电解直流电耗低于 $3100\text{kWh}/\text{t}$ ，锌电解电流效率大于 87% ；蒸馏锌标准煤耗低于 1650kg 标煤/ t 。

（4）资源综合利用

新建铅冶炼项目铅总回收率达到 96.5% 以上，粗铅冶炼回收率大于 97% ，铅精炼回收率大于 99% ，总硫利用率大于 95% ，硫捕集率大于 99% ；水循环利用率在 95% 以上。新建锌冶炼项目锌总回收率达到 95% ，蒸馏锌冶炼回收率达到 98% ，电锌回收率（湿法）达到 95% ；总硫利用率大于 96% ，硫捕集率大于 99% ；水循环利用率达到 95% 以上。

现有铅锌冶炼企业铅总回收率达到 95% 以上，粗铅冶炼回收率 96% 以上；总硫利用率达到 94% 以上，硫捕集率达 96% 以上；水循环利用率在 90% 以上。锌冶炼蒸馏锌总回收率达到 96% ，精馏锌总回收率达到 94% ，电锌总回收率达到 93% 以上；总硫利用率大于 96% （ISP法达到 94% 以上），硫总捕集率达 99% 以上；水循环利用率达到 90% 以上。

1.3.2 国家相关环保政策

《国务院关于落实科学发展观加强环境保护的决定》（国发〔2005〕39号）中提出的环境目标是“到2010年，重点地区和城市的环境质量得到改善，生态环境恶化趋势基本遏制。主要污染物的排放总量得到有效控制，重点行业污染物排放强度明显下降，重点城市空气质量、城市集中饮用水水源和农村饮水水质、全国地表水水质和近岸海域海水水质有所好转，草原退化趋势有所控制，水土流失治理和生态修复面积有所增加，矿山环境明显改善，地下水超采及污染趋势减缓，重点生态功能保护区、自然保护区等的生态功能基本稳定，村镇环境质量有所改善，确保核与辐射环境安全。到2020年，环境质量和生态状况明显改善。”“以饮水安全和重点流域治理为重点，加强水污染防治。……禁止有毒有害物质进入饮用水水源保护区，强化水污染事故的预防和应急处理，确保群众饮水安全。把淮河、海河、辽河、松花江、三峡水库库区及上游，黄河小浪底水库库区及上游，南水北调水源地及沿线，太湖、滇池、巢湖作为流域水污染治理的重点。把渤海等重点海域和河口地区作为海洋环保工作重点。严禁直接向江河湖海排放超标的工业污水。”“以降低二氧化硫排放总量为重点，推进大气污染防治。……在大中城市及其近郊，严格控制新（扩）建除热电联产外的燃煤电厂，禁止新（扩）建钢铁、冶炼等高耗能企业。……加大烟尘、粉尘治理力度。”

“十一五”期间全国SO₂、COD等主要污染物排放总量减少10%是《国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》确定的约束性指标，铅锌工业也应执行此指标。

1.4 标准制定的必要性

1.4.1 减小污染物排放总量、全面实施我国“十一五”环境保护目标的需要

“十五”时期，我国经济发展的各项指标大多超额完成，但环境保护指标没有完成，主要是两个指标：一个是二氧化硫排放量，另一个是化学需氧量。2005年全国二氧化硫排放量比2000年增加了27%、化学需氧量仅减少了2%；均未完成削减10%的控制目标。长期积累的环境问题尚未解决，新的环境问题又在不断产生，一些地区的环境污染和生态恶化已经到了相当严重的程度。主要污染物的排放量已超过环境的承载能力，水、大气、土壤等污染日益严重，流经城市的河段普遍受到污染，五分之一的城市空气污染严重、三分之一的国土面积受到酸雨影响。发达国家上百年工业化过程中分阶段出现的环境问题，在我国已经集中出现。生态破坏和环境污染造成了巨大的经济损失，并给人民的的生活和健康带来了严重威胁，必需引起高度警醒。

为此，《国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》确定：“十一五”期间全国

主要污染物排放总量减少 10% 是一项约束性指标；中央经济工作会议确定“十一五”期间，每年全国主要污染物应减排 2%。主要污染物减排，是党中央、国务院统筹经济社会健康发展和保护环境迫切需要提出的重要任务，是贯彻落实科学发展观的具体任务，是实现可持续发展、建设资源节约型和环境友好型社会，最终实现建设社会主义和谐社会的重要保障。

2007 年 2 月 12 日，国家环境保护总局召开了主要污染物减排形势报告会，总结减排工作进展、全面分析减排形势和研究减排的具体措施。会上，国家环境保护总局周生贤局长总结完成主要污染物减排任务的主要措施如下：

一是抓紧建立和完善科学的减排体系；

二是严格执行环境影响评价和“三同时”制度；

三是强化重点治污工程的建设和运行；

四是继续推动产业结构调整，坚决淘汰污染严重的落后生产工艺装置、生产能力和产品；

五是继续开展整治违法排污企业，保障群众健康的环保专项行动；

六是配合做好环境立法工作，推动出台有利于污染减排的法规和政策。

本标准的制定并实施，是铅、锌工业全面实施周生贤局长提出的六项主要措施、达到我国“十一五”环境保护目标的重要举措，是减少污染物排放总量的需要。

1.4.2 我国工业污染物排放标准发展的需要

1973 年 11 月 17 日，我国颁布了第一个工业污染物的排放标准——《工业“三废”排放试行标准》（CBJ4—73），并于 1974 年 1 月 1 日起正式实施。

1983～1985 年，我国先后颁布了 28 个工业行业的污染物排放标准，其中有色金属工业先后颁布并实施了与废气和污水排放有关的《重有色金属工业污染物排放标准》（GB4913—85）；与工业固体废物处置有关的《有色金属工业固体废物污染控制标准》（GB5085—85）、《有色金属工业固体废物浸出毒性试验方法标准》（GB5086—85）、《有色金属工业固体废物腐蚀性试验方法标准》（GB5087—85）及《有色金属工业固体废物急性毒性初筛试验方法标准》（GB5088—85）。

1996 年前后，我国又进行了一次工业污染物排放标准的调整。1996 年 3 月颁布了《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB9078—1996），于 1997 年 1 月 1 日实施，并替代了 6 项行业标准；1996 年 4 月颁布了《大气污染物综合排放标准》（GB16297—1996），

也于 1997 年 1 月 1 日实施，并替代了 11 项行业标准中的废气部分，1996 年 10 月又颁布了《污水综合排放标准》（GB8978—1996），于 1998 年 1 月 1 日起实施，并替代了 18 项行业标准。这三项综合污染物排放标准的颁布与实施，不仅替代了之前实施的 28 项行业标准，而且推动了全国工业生产技术的进步和各工业企业废气与污水的治理工作。

由上可知，我国工业污染物排放标准大体上是十年大调整一次，现在距 1996 年的大调整已近十年，对各工业行业包括铅、锌工业的污染物排放标准进行再一次调整是十分必要的。

1.4.3 改变标准以适应铅、锌工业发展的需要

有色金属工业是全国污染物排放的大户，铅、锌工业是有色金属工业中的污染物排放大户。在有色金属工业中，铅、锌工业是生产工艺和技术水平改进较大、产量增长速度最快的工业门类之一。

我国铅、锌工业的污染物排放目前执行的标准是《大气污染物综合排放标准》、《工业炉窑大气污染物排放标准》和《污水综合排放标准》。这三个标准为综合排放标准，应用于各行各业，具有通用性强、行业范围广，覆盖面宽的特点，因而在制定时很难对各行业的特点予以全面考虑。这些标准在实施初期，对铅、锌工业尚有一定的针对性，起到了一定的积极作用，但近十年是我国经济高速发展的十年，其间各行各业，特别是铅、锌工业，无论是生产工艺，还是污染源的治理，均取得了极大的进展。因而，这些标准对有色金属工业，特别是铅、锌工业已不具备较大的针对性，无法满足铅、锌工业发展的要求。

由此可见，制订铅、锌工业的污染物排放标准，使我国的污染物排放标准对铅、锌工业的污染物排放具有更好的针对性，更加符合铅、锌工业发展的要求，是非常必要的。

1.5 制订标准的法律依据

《中华人民共和国环境保护法》第十条规定：“国务院环境保护行政主管部门根据国家环境质量标准和国家经济、技术条件，制定国家污染物排放标准。”

《中华人民共和国大气污染防治法》第七条规定：“国务院环境保护行政主管部门根据国家大气环境质量标准和国家经济、技术条件制定国家大气污染物排放标准。”

《中华人民共和国水污染防治法》第七条规定：“国务院环境保护部门根据国家水

环境质量标准和国家经济、技术条件，制定国家污染物排放标准。”第八条规定：“国务院环境保护部门和省、自治区、直辖市人民政府，应当根据水污染防治的要求和国家经济、技术条件，适时修订水环境质量和污染物排放标准。”

《中华人民共和国海洋环境保护法》第十条规定：“国家和地方水污染物排放标准的制定，应当将国家和地方海洋环境质量标准作为重要依据之一。在国家建立并实施排污总量控制制度的重点海域，水污染物排放标准的制定，还应当将主要污染物排海总量控制指标作为重要依据。”

国家环境保护总局于 2006 年 8 月 31 日发布的《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的第六条规定：“标准制修订工作应遵循下列基本原则：(1)以科学发展观为指导，以实现经济、社会的可持续发展为目标，以国家环境保护相关法律、法规、规章、政策和规划为根据，通过制定和实施标准，促进环境效益、经济效益和社会效益的统一；(2)有利于保护生活环境、生态环境和人体健康；(3)有利于形成完整、协调的环境保护标准体系；(4)有利于相关法律、法规和规范性文件的实施；(5)与经济、技术发展水平和相关方的承受能力相适应，具有科学性和可实施性，促进环境质量改善；(6)以科学研究成果和实践经验为依据，内容科学、合理、可行；(7)根据本国实际情况，可参照采用国外相关标准、技术法规；(8)制订过程和技术内容应公开、公平、公正。”

国家环境保护总局于 2007 年 3 月 1 日以 2007 年第 17 号公告发布的《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》的总则中规定：“国家污染物排放标准根据国家环境质量和国家技术、经济条件制定”、“承担国家污染物排放标准制修订计划项目的单位，应按本文件的规定开展相关的工作”；国家污染物排放标准的体系结构和设置要求第七条规定：“行业型污染物排放标准原则上按生产工艺特点设置，确定排放标准的合理适用范围，应全面考虑本标准与相关排放标准的关系，避免适用范围的重叠，要严格控制行业型排放标准的数量”。

国家环境保护总局 2007 年 2 月 27 日发布的第 17 号公告规定：“排放标准中规定的污染物排放方式、排放限值是判定排污行为是否超标的技术依据，在任何时间、任何情况下，排污单位的排污行为均不得违反排放标准中的有关规定”；“环保部门在排污单位进行监督性检查时，可以环保工作人员现场即时采样或监测的结果作为判断排污行为是否超标以及实施相关环境保护管理措施的依据”。

国家环境保护总局 1999 年 1 月 5 日以第 3 号令发布的《环境标准管理办法》的第五条规定：“环境质量标准、污染物排放标准、行政法规规定必需执行的其他环境标

准属于强制性环境标准，强制性环境标准必需执行”；第七条（二）规定：“为实现环境质量标准，结合技术经济条件和环境特点，限制排入环境中的污染物或对环境造成危害的其他因素，制定污染物排放标准（或控制标准）”。

国家环境保护总局 2005 年 9 月 19 日以第 28 号令发布的《污染源自动监控管理办法》第十条规定：“列入污染源自动监控计划的排污单位，应当按照规定的时限建设、安装自动监控设备及其配套设施，配合自动监控系统的联网”；第十一条规定：“新建、改建、扩建和技术改造项目应当根据批准的环境影响评价文件的要求建设、安装自动监控设备及其配套设施，作为环境保护设施的组成部分，与主体工程同时设计、同时施工、同时投入使用”。

1.6 主要工作过程

国家环保总局在环办函[2003]649 号文中，确定南昌有色冶金设计研究院负责《有色金属工业污染物排放标准》的牵头和技术总协调工作，长沙有色冶金设计研究院承担《有色金属工业污染物排放标准——铅、锌工业》的编制工作。接受任务后，长沙有色冶金设计研究院迅速成立铅锌标准编制组，并开展铅锌标准开题报告的编制工作。根据国内铅、锌工业布局、主要污染物排放种类和控制要求，结合我国铅、锌工业污染现状、国家产业政策和环保规划等，参考国外铅、锌工业的污染控制思路，确定了标准控制对象和范围，提出了编制标准的原则、拟采用的方法和技术依据，以及新标准框架的构想、拟开展的工作内容、工作分工及进度安排等。经过一系列前期工作，于 2004 年 2 月份编制完成《有色金属工业污染物排放标准——铅、锌工业》的开题报告。2004 年 3 月 29 日～31 日，国家环保总局科技标准司在北京主持召开了《有色金属工业污染物排放标准》开题报告论证会，形成《有色金属行业污染物排放系列标准一开题论证会会议纪要》，明确标准编制的原则、方向和要求等。论证会后标准编制组召开了工作协调会，确定工作进度、工作线路等，并形成了备忘录。

会后，长沙有色冶金设计研究院铅锌标准编制组根据专家评审意见对开题报告进行了修改，并按照开题报告要求和专家提出的建议制定了企业排污调查表。调查表分别按铅锌采选矿企业与铅锌冶炼企业制定，于 2004 年 6 月份发出，其中矿山企业调查表发出 50 份，冶炼企业调查表发出 80 份，调查范围覆盖了主要大中型国有铅锌生产企业、民营企业和部分中小型企业。截止到 2005 年底，共收到调查表 18 份，其中矿山企业 6 份，冶炼企业 12 份。同时，为掌握更多的第一手资料，铅锌标准编制组还有

针对性地到韶关冶炼厂、株洲冶炼厂、葫芦岛锌厂、水口山有色金属公司等国内大中型企业进行了实地走访和考察。此外，标准编制组还查阅和收集了大量国内外相关资料，特别是欧盟和美国有关铅锌工业环保管理的资料。

经过将近一年半的调研与分析，本标准编制组初步掌握了我国铅、锌工业的生产状况、生产工艺和污染治理状况，基本查清了污染物的来源和主要污染因子，以及其对环境的危害，为编制标准提供了较为详实的污染源及其控制技术现状的基础资料。

2005年1月13日至14日，国家环保总局科技标准司在昆明主持召开了《有色金属工业污染物排放标准》讨论会。会议进一步明确了标准编制内容，统一了工作思路。2005年下半年，铅锌标准编制组将《有色金属工业污染物排放标准——铅、锌工业》（征求意见稿）以特快专递或电子邮件形式寄往前述被调查的企业。综合各企业反馈的意见，铅锌标准编制组对《有色金属工业污染物排放标准——铅、锌工业》（征求意见稿）进行了修改。

在标准编制的过程中，长沙有色冶金设计研究院还组织采矿、选矿、冶炼等专业的专家对《有色金属工业污染物排放标准——铅、锌工业》（征求意见稿）进行研究讨论，对标准的相关技术要点提出了各自的看法和意见。根据讨论的结果，铅锌标准编制组对《有色金属工业污染物排放标准——铅、锌工业》（征求意见稿）进行了修改。

2006年4月28日至30日，国家环保总局科技标准司主持在南昌召开了有色金属工业污染物排放系列标准研讨会。全体与会代表结合国家环境保护方针转变的需要和防治有色金属工业环境污染要求等问题，对各标准草案及其编制说明的内容展开了讨论，对草案内容和标准制订工作提出了意见和建议，并形成了会议纪要。根据本次研讨会会议纪要，铅锌标准编制组再一次对标准草案和编制说明进行了修改。

国家环境保护总局2007年2月27日发布16号公告，3月1日发布17号公告。2007年9月7日，国家环保总局标准司在北京组织各标准编制单位学习贯彻了《国家环保标准制修订工作管理办法》和《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》，并明确提出增加先进控制技术限值内容。会后，有色金属标准编制组进行了内部讨论，依据会议精神对标准及编制说明进行了全面修改。

本标准编制过程中，韶关冶炼厂、株洲冶炼厂、豫光金铅集团有限责任公司、湖南黄沙坪铅锌矿等单位给予了密切配合和协助，并参与了部分标准编制或审定工作。

2 标准主要技术内容的说明

2.1 生产技术装备及其发展趋势

2.1.1 铅冶炼

目前，世界上铅的生产方法主要采用火法，湿法炼铅尚未实现工业化。火法炼铅可分为传统炼铅法和直接炼铅法。传统炼铅法包括烧结—鼓风炉熔炼法、密闭鼓风炉熔炼法（ISP 法）、电炉熔炼法等。

烧结—鼓风炉法由于工艺简单，生产稳定，回收率高等优点，多年来被广泛采用，所生产的粗铅占世界铅产量的 80%，中国大部分的粗铅也是经由该法生产。烧结—鼓风炉熔炼流程主要由原料制备、烧结焙烧、鼓风炉熔炼等工序组成，其典型生产工艺流程见附图 1，核心设备为干燥窑、鼓风烧结机、鼓风炉等。该法对生产规模的适应性强，年产铅量可以从 1000t 到 250kt，但因为中、小规模炼铅厂的烧结设备难以解决环保问题，目前中国已不允许建设单系列 5 万 t/a 规模及以下的铅冶炼厂。由于烧结—鼓风炉流程存在返料循环量大、能耗高、烧结机烟气含 SO₂ 浓度偏低、劳动条件差、烟气污染环境等问题，近年来，世界各国的炼铅厂都在进行工艺和设备的改进。主要改进措施有烧结机采用刚性滑道密封和柔性传动，返烟鼓风烧结，富氧鼓风烧结，鼓风炉大型化以及采用无炉缸鼓风炉，放铅放渣连续化等。我国的各大冶炼厂从上世纪 70 年代就着手进行改造，取得了一定的效果，但尚不能真正从根本上解决存在的环境问题。

密闭鼓风炉熔炼法（ISP 法）在中国的典型应用实例是韶关冶炼厂，其特点是能同时炼铅、锌，可以处理难选的铅锌混合精矿、低品位复杂精矿及各种含铅、锌的二次物料。该法工艺流程见附图 2，核心设备是鼓风烧结机、密闭鼓风炉、热风炉、铅雨冷凝器、烟化炉等。

近年来，我国建设的铅冶炼项目大多以直接炼铅工艺为主，一些大中型冶炼企业也多建设直接炼铅系统，对原有的传统冶炼工艺进行替代。与传统的烧结—鼓风炉熔炼法相比，直接炼铅法具有流程短，占地面积少，自热熔炼降低能耗，铅、锌、硫回收率高，烟气 SO₂ 浓度高，环保和劳动卫生程度高等优点。直接炼铅法包括氧气底吹炼铅法（QSL 法）、基夫赛特法、我国自我研发的氧气底吹—鼓风炉炼铅工艺（SKS 法）、顶吹旋转转炉法（卡尔多法、TBRC 法）、富氧顶吹喷枪熔炼法（ISA 或 Ausmelt 法）、奥托昆普闪速熔炼法、瓦纽可夫法等。

氧气底吹炼铅法（QSL 法）核心设备为 QSL 反应器，工艺过程简单，铅回收率高达

98%~99%，硫回收率达 99%。由于冶炼过程是在密闭的反应器中进行，车间操作岗位的铅尘含量可达到 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 以下。QSL 反应器冶炼产生的烟气 SO_2 浓度可达 8%，利于两转两吸制酸。氧气底吹炼铅工艺流程短，投资较省，但技术条件控制要求严，生产过程自动化水平高，适宜于大型冶炼厂的技术改造和新建。

基夫赛特法(Kivcet 法)是由前苏联有色金属科学研究院从六十年代开始研究开发的直接炼铅工艺，八十年代用于大型工业生产，是当今世界先进、成熟、有效的直接炼铅工艺。主要设备是基夫赛特炉，由熔炼竖炉、炉缸、电热区和烟道四部分组成。该法目前在我国尚没有生产实例。株冶在其循环经济规划方案中将铅系统改造作为一项主要任务，把现有传统的烧结—鼓风炉炼铅工艺改造为基夫赛特直接炼铅工艺。该法特点是作业连续，氧化脱硫和还原在一座炉内连续完成；原料适应性强；主要金属的回收率高，铅回收率 $>98\%$ ，金、银入粗铅率达 99% 以上，回收原料中锌 60% 以上；烟尘率低 ($4\%\sim 8\%$)，烟气 SO_2 浓度高 ($20\%\sim 50\%$)，可直接制酸，烟气量少，带走热量少，且余热利用好，从而减小冷却和净化设备；能耗低，粗铅能耗一般低于 0.35t 标煤 / t，电铅能耗可控制在 0.6t 标煤 / t；炉子寿命长，炉寿可达 3 年，维修费用省。其主要缺点是原料准备复杂，炉料粒度要求 $<1\text{mm}$ ，需干燥至含水 1% 以下，且投资偏高。

水口山炼铅法(SKS 法)是我国自行开发的炼铅工艺，主要设备有卧式底吹转炉(SKS 炉)、鼓风炉，其中 SKS 炉是由 QSL 炉变化而来，不同的是水口山炼铅法保留了传统炼铅法中的鼓风炉还原系统，因此，水口山炼铅法适于采用烧结—鼓风炉熔炼工艺的老厂的技术改造，其生产工艺流程见附图 3。豫光金铅集团和池州有色金属公司两个铅厂的改造即采用该工艺，于 2002 年下半年投产，在很短时间内达到或超过了预期效果。实践证明，该工艺具有流程短、投资省、成本低，烟气 SO_2 浓度高，硫利用率高，操作环境卫生好等优势，达到了国外新技术水平，为我国炼铅厂开辟了新的途径。目前，水口山炼铅法在我国得到了大力的推广应用，近期产能预计可以达到 100 万 t，占我国铅年产量的 40%。

富氧顶吹熔炼法系富氧顶吹浸没式熔池熔炼过程，艾萨法与奥斯麦特法均为顶吹熔炼，核心设备分别为艾萨炉和奥斯麦特炉，其工作原理基本相同，只是在结构上各有特点。顶吹炼铅过程分为铅精矿等含铅物料的氧化熔炼和高铅渣的还原两个阶段。与传统粗铅冶炼工艺相比，富氧顶吹熔炼法具有以下特点：对原料适应性强；避免了烧结过程出现的 SO_2 和粉尘的低空污染；提高了烟气 SO_2 浓度，利于两转两吸；对入炉

料要求不严格，混合料制粒可降低烟尘率；熔炼强度和热利用率较高；占地面积小，造化水平高。目前曲靖有色基地铅厂引进了富氧顶吹熔炼工艺，采用艾萨法炼铅。

卡尔多炉炼铅法分加料、氧化熔炼、还原和放铅出渣 4 个阶段，整个冶炼过程周期性进行。卡尔多炉标准炉型为 11m^3 炉，年生产能力为 5 万 t 粗铅。氧化熔炼所需要的热量主要来自于精矿含硫，还原阶段的热量则由氧油燃烧喷枪提供。卡尔多炉炼铅一个操作周期的时间一般为 240min，其中翻斗车加料 10min，氧化熔炼 120min，还原熔炼 60min，出渣、放铅 15min，机动时间 35min。由于卡尔多的周期性作业，产生的 SO_2 烟气是不连续的，在氧化熔炼阶段，烟气 SO_2 含量高达 16%，还原阶段及其它时段烟气 SO_2 含量几乎为零。因此，卡尔多炉烟气在除尘、降温、除雾、干燥后进入 SO_2 部分冷凝系统，将不连续的 SO_2 烟气转变为含量为 6% 的连续稳定的烟气，以满足制酸要求。卡尔多炉炼铅法铅回收率为 97.5%，总硫利用率达 95.45%。

除上述几种炼铅工艺之外，国际上近年来发展的直接炼铅工艺还有 TBRC 法、奥托昆普闪速炉熔炼法、瓦组可夫法等。根据调查统计，目前我国直接炼铅工艺的主要应用企业及产能见表 2-1。

表 2-1 国内直接炼铅工艺厂家及产能

生产厂家	直接炼铅工艺	建设规模 (万 t/a)	备注
株洲冶炼厂	基夫塞特炉	10.5	尚在规划中
西北铅锌冶炼厂	QSL 法	5.5	长期停产
曲靖有色基地	艾萨法	8	
西部矿业有限责任公司	卡尔多炉	5	
工业示范厂	氧气侧吹炼铅法	5	工业化试验阶段
河南豫光金铅集团	水口山法	5	实际年产量 8 万 t
河南豫光金铅集团	水口山法	8	2005 年投产
池州有色金属公司	水口山法	3	
水口山有色金属有限责任公司	水口山法	8	2005 年投产

2.1.2 铅精炼

目前世界上大部分的粗铅采用火法精炼，但我国的粗铅均为电解精炼。电解精炼的优点是除铋效果好，能使铋及贵金属富集于阳极泥中，有价金属回收率高，劳动条件较好，可产出高纯度的精铅。其缺点是占地面积大，基建投资多，只能产出单一品

级的精铅，而且要先进行火法精炼除铜，有时还需除锡。

火法精炼的主要设备为精炼锅，国外精炼锅的最大容量已达到 350t，国内为 75t。除铜作业既可用精炼锅，也有采用反射炉除铜的。电解精炼的主体设备是电解槽，电解前的粗铅预精炼和电解后的阴极铅熔铸及除杂，均在精炼锅中进行。

2.1.3 锌冶炼

炼锌方法可分火法和湿法两大类，目前世界主要炼锌方法是湿法，产量占世界总产量的 80%以上。我国锌冶炼工艺是火法和湿法工艺并存，以湿法为主。2002 年我国湿法炼锌产能达到 68%，密闭鼓风炉产能约占 10%，竖罐及其它工艺产能约占 22%。

火法炼锌有蒸馏法炼锌和鼓风炉炼锌，蒸馏法炼锌又分为平罐蒸馏、竖罐蒸馏、电炉蒸馏等。平罐现已被淘汰，电炉由于耗电量大，现在国内已很少采用。葫芦岛锌业股份有限公司原是世界尚存的最大的竖罐炼锌厂，其竖罐炼锌工艺始于 1937 年，由于污染难于治理，能耗高，该公司已将竖罐工艺淘汰，并采用密闭鼓风炉进行替代，目前尚未投产。因此，今后我国锌冶炼将以湿法和鼓风炉炼锌为主。

鼓风炉炼锌经过半个世纪的发展，技术已十分成熟。韶冶通过烧结机返烟，改进密闭鼓风炉及其辅助设备，增大炉身面积和风口区面积，优化工艺技术条件等措施，进一步改善了炉内熔炼状况，炉况稳定，扩大了生产能力，各项技术经济指标大幅度提高。鼓风炉炼锌的特点是同时炼铅，对原料的适应性很广。炼出的粗锌需进一步精馏，生产中常用的是三塔型精馏系统，工艺流程见附图 2。锌精馏主要的生产设备是熔化炉、精炼炉、精馏塔、冷凝器等。

传统的湿法炼锌工艺包括焙烧、浸出、溶液净化、电解沉积、阴极锌熔铸五个工序，生产工艺流程见附图 4。主要生产设备有精矿干燥窑、流态化焙烧炉，浸出设备、净化设备、电解槽，低频感应电炉或反射炉，浸出渣干燥窑、挥发回转窑或烟化炉，氧化锌多膛焙烧炉等。湿法炼锌具有能综合回收十多种有价元素，环境污染小，可以产出高纯锌，金属回收率高等优点。目前该法主要有以下几个技术发展重点：以鲁奇型焙烧炉取代道尔型，鼓富氧空气，采用精矿制粒流态化焙烧技术，采用直接氧压浸出工艺以取消焙烧工序等。

2.1.4 标准制定的工艺依据

当前我国主流的铅、锌冶炼工艺是直接炼铅法、烧结—鼓风炉炼铅、湿法炼锌和 ISP 工艺炼铅锌。新标准要符合铅锌工业发展的方向，以先进的铅锌冶炼生产工艺为依

据，按先进工艺的排污水平来制定铅锌排放标准，以此来推动我国铅锌冶炼工艺的发展和环保治理水平的提高。鉴于直接炼铅法和湿法炼锌已成为今后我国大力发展的炼铅、炼锌主导工艺，而 ISP 工艺由于其适合铅锌混合精矿来同时炼铅、锌方面独有的优越性，必然继续在铅锌冶炼行业中占据应有的地位，因此，本标准的制订将以直接炼铅法、湿法炼锌和 ISP 法炼铅锌的污染治理技术和产、排污水平作为主要依据，同时适当考虑铅产能在国内仍占主要地位的烧结—鼓风炉炼铅工艺，以促进大多数铅冶炼企业进行技术改造和采取更为有效的污染治理技术。

2.2 污染治理技术及其发展趋势

2.2.1 废气污染治理技术及其发展趋势

铅锌工业废气大体上可分为两类：一类是含工业粉尘为主的采、选废气，一类是含有害气体、尘的冶炼废气。

（1）采选废气治理技术

采矿的凿岩、铲运、出矿、卸矿等工序大都通过湿式作业来抑制粉尘的飞扬，选矿厂破碎系统、皮带运输及筛分系统可采用密闭抽风及除尘器净化的措施控制粉尘，常用的处理设备有旋风除尘器、布袋除尘器、文丘里管、泡沫除尘器和静电除尘器等。

（2）冶炼废气治理技术

目前铅锌冶炼厂的废气治理仍主要是针对颗粒物和 SO_2 的去除，烟气收尘和烟气脱硫是铅锌冶炼废气治理的两大重点。

1) 烟气收尘

烟气收尘分干式、湿式两类。干式收尘的整个作业过程都是在烟气温度大于露点条件下进行，目前，铅锌冶炼 90% 以上含尘烟气都采用干式收尘。常用的干式收尘设备有降尘室、旋风除尘器、布袋收尘器和电除尘器等，可以单独使用，也可以组合使用。铅锌冶炼中的炉窑绝大多数均可采用干式收尘，如烧结机、流态化焙烧炉、直接炼铅炉等一般采用电除尘器或旋风除尘器与电除尘器的组合进行收尘，炼铅鼓风机、烟化炉、反射炉、多膛炉、锌浸出渣挥发窑、电炉等一般采用布袋收尘。

湿式收尘适用于净化含湿量大的含尘烟气。由于整个作业过程都处于湿式状态，容易造成设备管道腐蚀，且收下的烟尘呈浆状并有废水产生，难于处理，因此，在铅锌冶炼烟气治理中用的较少。一般情况下，湿式收尘器仅适用于处理诸如精矿干燥窑和浸出渣干燥窑产生的含水较高的烟气。在实际生产操作中，有些工序产生的金属细

尘由于粘度较大，如铅精炼锅、锌粉制造或氧化锌生产等，采用布袋收尘器容易造成阻塞，一些厂家也采用湿式收尘。铅锌冶炼主要采用的湿式收尘设备有水膜旋风收尘器、冲击式收尘器、自激式收尘器和文丘里管等。

当前我国铅锌冶炼烟气收尘采用的典型流程见表 2—2。

表 2—2 国内铅锌冶炼烟气收尘典型流程

炉窑	含尘量 (g/Nm ³)	收尘流程
鼓风烧结机	25~40	烟气→沉尘室（或旋风收尘器）→电除尘器→风机→制酸
炼铅鼓风炉	8~30	烟气→水套烟道→表面冷却器→布袋收尘器→风机→烟囱
烟化炉	50~100	烟气→余热锅炉→表面冷却器→袋式收尘器→风机→烟囱
氧气底吹炼铅炉	150~250	烟气→余热锅炉→电除尘器→风机→制酸
浮渣反射炉	5~10	烟气→淋水塔→淋水冷却器→袋式收尘器→风机→烟囱 烟气→冷却烟道→风机→文氏管→汽水分离器→烟囱
干燥窑	10~20	烟气→旋风除尘器→风机→湿式除尘器→烟囱 烟气→袋式除尘器→风机→烟囱
锌焙烧炉	100~150	烟气→余热锅炉→一级旋风除尘器→二级旋风除尘器→电除尘器→风机→制酸 烟气→水套冷却器→旋风除尘器→电除尘器→风机→制酸
浸出渣挥发窑	40~55	烟气→余热锅炉→表面冷却器→袋式收尘器→风机→烟囱 烟气→余热锅炉（或表面冷却器）→电除尘器→风机→烟囱
密闭鼓风炉	20~25	烟气→冷凝器→洗涤塔→洗涤机→（湍球塔）→脱水器→风机→用户
多膛炉	5~10	烟气→表面冷却器→袋式收尘器→风机→烟囱

可以看出，铅锌冶炼中各类烟气基本上均可采用布袋收尘或电除尘器。密闭鼓风炉由于含 CO 达 20~24%，可作为燃料，一般采用洗涤机、脱水器处理后供用户使用，烟气含尘可降到 40mg/m³ 以下。布袋除尘器由于其抗火性能较差，一般需在其前设置余热锅炉或冷却装置对烟气进行降温。

目前，在布袋收尘器的设计和生产上，存在一些新型织物材料，采用这些材料生产的布袋收尘器，弥补了传统布袋上的一些不足，如容易破损，耐高温性能差，处理低露点烟气和粘度大烟尘的难度较大等等。据欧盟有色金属工业最佳可得技术参考文件(BREF 文件)，新型覆膜布袋将极度光滑精细的聚四氟乙烯制膜覆盖在衬底材料之上，可提高布袋寿命，降低对烟气温度的要求，并相应地降低了运行费用。BREF 文件中给出了这些改良布袋在一些参数上的优势，见表 2—3。这些新型材料的使用大大扩张了布袋除尘器的应用范围，可应用于所有新建或现有的装置，并可用于现有布袋的修复。根据文件中提供的报告，这类新型布袋如果配以正确的设计和管理，并用以处理合适

的粉尘，将可获得极低的排放浓度（ $<1\text{mg}/\text{m}^3$ ），而且更长的寿命和更大的可靠性足以弥补改良布袋除尘器所花费的投资。

表 2-3 不同布袋收尘器之间的比较

参数	脉冲袋式收尘器	覆膜玻璃纤维袋式收尘器	玻璃纤维袋式收尘器
透气率	80~90m/h	70~90m/h	30~35m/h
温度上限	200℃	280℃	280℃
布袋类型	聚酯/诺梅克斯	塑性涂料膜/玻璃纤维	玻璃纤维
布袋尺寸	0.126×6.0m	0.292×10m	0.292×10m
单布袋滤料面积	2.0m ²	9.0m ²	9.0m ²
压力降	2.0kpa	2.0kpa	2.5kpa
布袋寿命	30 个月以上	6~10 年	6~10 年

以往的布袋收尘器多采用前置鼓风机，除尘系统为正压操作。近年来的发展则改为密闭的抽风过滤系统，采用后置风机，负压操作。这项技术的使用意味着更长的布袋寿命，更小的操作和维护费用。

在欧盟的冶炼厂中有数个比较成功的陶瓷除尘器应用实例，使用这类除尘器可以达到极高的除尘效率，很细微的颗粒包括 PM_{10} 都可以被收集。陶瓷除尘器一般为明矾、硅酸盐等所制，外面涂一层材料以提高抗酸性或抗腐蚀性，其收尘原理和布袋收尘器相近。陶瓷除尘器具有高的耐热性，在正确的设计和合适的粉尘前提下，粉尘排放浓度可以达到 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 以下，但粘性大的颗粒难以清理依然是陶瓷除尘器存在的一个潜在的问题。

2) 烟气制酸和脱硫

铅锌冶炼烟气中的气态污染物主要是 SO_2 。当烟气中 SO_2 含量在 3.5% 以上时，就可以采用接触法进行制酸。直接炼铅炉和锌焙烧炉烟气在 8% 以上，均采用双接触法（二转二吸）制酸。鼓风烧结烟气 SO_2 浓度一般不会大于 7%，实践中 ISP 法铅锌烧结比单纯的铅烧结 SO_2 浓度要略高，可达到 5% 以上，可以采用二转二吸制酸，而普通的铅烧结烟气 SO_2 浓度则在 3~5% 之间，难以采用二转二吸，目前国内大部分的铅冶炼烧结烟气制酸采用的是单接触法（一转一吸），出口烟气 SO_2 排放浓度难以达标。新的《有色金属工业环保设计规范》（YS5017-2004）中，规定烟气制酸采用一转一吸时，尾气应脱硫或采取其它方法处理。

至于 SO_2 含量在 3% 以下的烧结机烟气，由于热量难以平衡，制酸难度较大，致使

许多炼铅厂将这部分烟气直接排放，严重污染大气环境。各炼铅厂针对此情况采取的有效解决措施有烧结机分段排气及尾气处理、贫 SO_2 烟气循环、将贫 SO_2 烟气鼓入锌焙烧炉烟气，以及改革现有工艺等。设计规范中也规定，铅冶炼为烧结—鼓风炉工艺时，应采取密封返烟烧结、富氧、热风 and 计算机控制等措施使冶炼烟气达到制酸要求。

炼铅鼓风炉、铅浮渣反射炉、锌浸出渣挥发窑等炉窑出口烟气 SO_2 含量虽大多在 1% 以下，但 SO_2 浓度仍远远超出排放标准。目前我国越来越多的铅锌冶炼企业已经开始对 SO_2 含量不足以制酸的低浓度 SO_2 烟气进行脱硫处理，新建项目则均配备脱硫设施。国内采用的主要脱硫工艺有石灰石/石灰法、钠碱法、双碱法、氨法、氧化锌法等。石灰石/石灰法应用较广，但该法的主要缺陷是产生大量石膏，影响正常生产。钠碱法、氨法运行费用高昂，双碱法则采用氢氧化钠作循环，消耗的仍是石灰。氧化锌法由于原料易得，且产品可回用于生产，烟气中的硫可以回收，得到了越来越多的利用，但有时由于杂质的累积，难以真正做到闭路，不得不生产硫酸锌作为产品销售，受到市场销路影响。

欧盟有色金属工业最佳可得技术参考文件中介绍了西方铅锌冶炼厂对烟气中的 SO_2 所采取的主要的治理对策，具体如下。

A. 烟气 SO_2 含量 $< 1\%$

可采用威尔曼再生法利用亚硫酸钠溶液吸收 SO_2 生成亚硫酸氢钠，再从溶液中释放出高浓度的 SO_2 ，用以生产液态 SO_2 或硫等其它产品。美国熔炼公司（ASARCO）则采用 2,3-二甲基苯胺洗涤器吸收气体中的 SO_2 ，然后用水解吸后生产硫酸。另外，也可采用干式或半干式石灰吸收、氧化铝吸收、镁盐吸收等方法。

B. 烟气 SO_2 含量 $> 1\%$

一种方案是用冷水比如冷海水吸收烟气中的 SO_2 后再真空解吸再生为液态 SO_2 ，这种方法需要与一套制酸装置相联接，以回收未被吸收完全的 SO_2 。

二是直接制酸。单接触法采用钨氧化物作催化剂时， SO_2 的转化率可得到显著提高。湿式硫酸工艺（WSA 法或 TopsoeWSA 法）是单接触法发展的产物，没有烟气的预先或中途的干燥过程，为法国的 Hoyelles-Godault 炼铅厂所采用，进口烟气 SO_2 含量为 2.0~3.5%，转化率达到 99%，目前该项技术已成为我国重点鼓励发展的清洁生产技术，在株冶也已有应用，但由于某些技术问题，效果不十分理想。双接触装置将 SO_2 的转化率由单接触法的 $< 98\%$ 提高到 $> 99.5\%$ ，有报道显示，当采用钨催化剂时，转化率可达到 99.9%，但这只是针对进口 SO_2 含量很高的烟气而言。

表 2-4 提供了欧盟一些冶炼厂现存制酸装置的性能实例。

表 2-4 欧盟某些现有制酸装置性能实例

方法	进口 SO ₂ 含量 (%)	出口 SO ₂ 浓度 (mg/Nm ³)	备注
双接触—4 段	>5%	450	>99.5%转化率
单接触—最后一段采用 Cs ₂ O 催化剂	<3%	750	>99%转化率, 进口烟气 SO ₂ 浓度低且变动
单接触—Cs ₂ O 催化剂+WSA 冷凝器	<3%	850 (300ppm)	>99%转化率
双接触—5 段	15%	500~1000	99.8%转化率, 极高浓度 SO ₂ 进口烟气
双接触—5 段 Cs ₂ O 催化剂, 进口烟气含 O ₂ 高	14%	<285 (100ppm)	99.9%转化率, 极高稳定浓度 SO ₂ 进口烟气

欧盟有色金属工业最佳可得技术参考文件中给出了烟气中 SO₂ 治理的最佳可得技术 (BAT), 主要如下:

- ①对于浓度很低的 SO₂ 烟气, 采用湿式或半干的洗涤器, 如果生产石膏外卖可行的话, 被认为是最佳可得技术;
- ②对于浓度高一点的烟气, 采用后连硫酸装置的冷水吸收烟气中 SO₂, 并从溶液中再生生产液态 SO₂, 被认为是最佳可得技术;
- ③最小四段的双接触法的采用被认为是最佳可得技术, 进口烟气浓度的最大化也被认为是最佳可得技术;
- ④对于一套制酸装置, 下列措施被认为是最佳可得技术:
 - a. 当烟气 SO₂ 含量在 14%甚至以上时, 铯催化剂的使用是必要的;
 - b. 对于 SO₂ 含量低且变动 (1.5~4%) 的烟气, 单接触法比如 WSA 法可以被采用, 铯催化剂在最后一段的采用可以达到最佳的效果。双接触法工艺复杂且昂贵, 可以采用单接触法, 必要时利用石灰吸收生产石膏。

2.2.2 废水污染治理技术及其发展趋势

铅锌冶炼工业外排的废水也称重金属污水, 其水质复杂, 水质多呈酸性, 含有毒物质较多, 对环境污染重。其处理可分为两大类:

第一类, 使污水中呈溶解状态的重金属转变为不溶的重金属化合物, 经沉淀和浮上法从污水中除去。具体方法有中和法、硫化法、还原法、氧化法、离子交换法、离子浮上法、活性炭法、铁氧体法、电解法和隔膜电解法等。

第二类, 将污水中的重金属在不改变其化学形态的条件下, 进行浓缩和分离, 具

体方法有反渗透法、电渗析法、蒸发浓缩法等。

目前国内外污水处理技术以中和法、硫化法为主，但也采用其它一些处理方法。在装备上，国外发达国家的污水处理具有较高的自动化控制水平，能保证污水处理达到预期目标，这是国内污水处理所远远不及的。我国铅锌工业应用最为普遍的依然是氢氧化物沉淀法，硫化法与铁氧体法仅少数厂家采用。

氢氧化物沉淀法处理重金属污水具有流程简单、处理效果好、操作管理便利、处理成本低廉的特点，但采用石灰时，渣量大，含水率高，脱水困难。另外，两性金属氢氧化物在高 pH 值时能生成羟基络合物，出现返溶现象，使污水中金属离子浓度再次升高。因此，氢氧化物沉淀法处理重金属污水对 pH 值调整、控制要求较高，理论计算得到的 pH 值只能作为参考，污水处理最佳 pH 值及碱性沉淀剂投加量应根据试验确定。

相比来说，硫化法比石灰中和法更为有效，且具有渣量小，易脱水，沉渣金属品位高、利于回收等优点。但其缺点是硫化钠价格较高，处理过程中会产生硫化氢气体，处理后出水硫离子超标需进一步处理，生成的金属硫化物非常细小难以沉降等。在有良好的沉淀设备条件下，其净化效果是显著的。国外一般在硫化法工艺后设铁盐沉淀去除水中的硫离子。

铁氧体法处理重金属污水效果好，处理范围广，可一次除去污水中多种重金属离子，沉淀物具磁性且颗粒较大，容易分离，投资省，沉渣量少，且产物化学性质比较稳定无返溶现象。该法的主要缺点是铁氧体沉淀颗粒的成长及反应过程需要通空气氧化，且反应温度要求 60~80℃，污水升温耗能过高。目前一种 Galvanic 法（简称 GT 铁氧体法）克服了传统的需升温 and 鼓风才能完成氧化过程的缺点，能在常温、不通氧的情况下形成稳定的铁氧体。

2.3 控制污染源与标准的不同时段要求

铅、锌工业主要的污染源有废气、废水、噪声、固体废物等，目前环境噪声、固体废物方面已形成较为完善的国家排放（控制）标准体系，并且相应的国家排放（控制）标准正在修订之中，体系结构将发生变化。考虑到这些标准的实施与本行业排放标准是否引用无直接关系，为避免排放标准之间发生冲突，本标准对铅、锌工业的噪声和固体废物不制定相关标准，只对生产中排放的废气和废水制订控制标准。

根据《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》中“排放标准控制项目和控制水平的确定原则”，“排放标准应针对本标准实施后设立的污染源和实施前已

经存在的现有污染源的特点，分别提出排放控制要求，使有关方面能够通过排放标准了解未来某一时段的环境准入要求，以及现有污染源的退出要求。对新设立污染源，应根据国际先进的污染控制技术设定严格的排放控制要求；对现有污染源应根据较先进技术设定排放控制要求，并规定在一定时期内要达到或接近新设立污染源的排放要求。”同时，根据国家对敏感区域环境质量的特殊保护要求，按照国家环保总局要求，本标准中对环境敏感区内铅、锌工业企业单独依据国际先进水平制订更为严格的排放限值，即污染排放先进控制技术限值。

2.4 控制污染项目及其标准值的形式

2.4.1 铅、锌工业主要污染物

铅、锌工业污染物的产生主要依赖于矿石和燃料两个来源。燃料如煤、焦炭、重油等，主要成分为 C、S 以及碳氢化合物等；铅、锌矿石则主要含各类金属与非金属元素，表 2—5 列出了国内几家大型矿山铅、锌精矿的元素分析数据。

表 2—5 铅、锌精矿元素成分实例

成分 (%)	Pb	Zn	Cu	S	Cd	Hg	As	Fe
铅精矿 1	57.82	3.18	0.040	24.48	0.009		0.169	11.94
铅精矿 2	66.12	4.67	0.011	21.93	0.011		0.07	7.93
锌精矿 1	1.24	51.98	0.166	33.29	0.136	0.0488	0.060	7.21
锌精矿 2	1.38	50.21	0.68	30.68	0.33	0.0015	0.034	
成分 (%)	Mn	Au(10^{-6})	Ag(10^{-6})	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
铅精矿 1	0.010	0.023	590	0.33	0.049	0.20	0.013	0.080
铅精矿 2			589.1	0.88		0.62		
锌精矿 1	0.052	0.021	222	0.93	0.103	0.42	0.012	0.162
锌精矿 2	0.74	0.46	156	1.40	0.24			

从表中看来，铅、锌矿石中成分以铅、锌、镉、汞、铜等重金属以及砷、硫、铁、锰等元素为主，因此，铅、锌工业产生的废气和废水中的污染物即含有这些元素及其化合物。根据对铅、锌工业的生产工艺、物料流向、反应机理及其产污环节的研究分析，结合国内多家大型企业生产实践，初步认定铅、锌、镉、汞、铜等重金属和砷、SO₂、硫酸雾等为铅、锌工业主要特征污染物，铁、锰、钙、铝及其它元素由于危害性不大，且非铅锌工业特征污染物，现行标准也没有控制，本标准中不予以考虑。

2.4.2 废气控制污染项目及其标准值的形式

欧盟BREF文件中认为，原铅、锌生产主要的大气污染物为SO₂及其它硫的化合物、酸雾、金属及其化合物、烟粉尘（颗粒物）等。其它的污染物被认为是可以忽略的，一部分污染物是因为不会在生产过程中产生，一部分是因为虽然产生但立刻被中和（如氯）或浓度极低不足以考虑，金属污染物则被认为很大程度上依赖于颗粒物的成分。

本标准所指铅、锌工业与欧盟 BREF 文件中针对的铅、锌工业有所不同。在欧盟的铅锌工业中，再生铅、锌占很大比重，而本标准铅、锌工业则仅指原铅、原锌生产。因此，本标准废气控制污染物的选取一方面参考国外铅、锌工业控制项目并加以删减，另一方面则根据我国原材料的实际特点及污染控制水平来确定。

我国铅、锌工业大气污染物主要是各类重金属及其化合物，颗粒物，SO₂，硫酸雾等。在铅、锌工业的颗粒物成分中，铅、锌等重金属及其化合物占了很大比重，重金属的排放浓度与颗粒物浓度基本上是呈正相关的，而实际上，烟气中的重金属在进入环境空气后也均是以颗粒物的形态存在，因此，控制颗粒物的同时也控制了重金属及砷的排放。我国现行标准中既有烟（粉）尘排放标准，也有铅等重金属的排放标准，两项标准在执行上存在明显的矛盾和脱节问题，按照国内目前的除尘水平，铅等污染物的现有排放标准是无法达到的。因此，本标准中不再为重金属专门制订标准，而是通过严格烟（粉）尘的排放标准来控制各类重金属的排放。综上，本标准将颗粒物（烟尘、粉尘）、SO₂、硫酸雾作为废气排放的控制污染物。

铅、锌工业大气污染物控制标准值采用污染物排放浓度限值的形式。

2.4.3 废水控制污染项目及其标准值的形式

铅锌采矿废水按治理工艺可分为两类：一是采矿工艺废水，包括设备冷却水、凿岩除尘废水等，经沉淀后可回用；二是矿山酸性废水，主要是因空气中的氧、水和铅锌矿中的硫化物发生化学反应产生的，酸性废水中一般含有多种重金属离子，是采矿废水的主要治理对象。铅锌选矿废水的特点是悬浮物含量高，且含有一定量的金属离子和选矿药剂等。铅锌冶炼废水主要污染物是各种重金属离子、酸、碱等。

在欧盟 BREF 文件中，金属和它们的化合物，以及原料在水中的悬浮物被认为是铅、锌工业排入水环境的主要污染物，主要包括锌、镉、铅、汞、硒、铜、镍、砷、钴和铬等，其它有影响的污染物则有硫化物、氯化物、氟化物等。考虑到我国铅锌矿石特点与经济技术实力，本标准将总铅、总锌、总镉、总汞、总砷、总铜、总镍、硫化物八项行业特征污染物与 pH、COD、悬浮物三项常规污染物作为水污染控制项目。另外，

由于在 GB8978—1996 中，总 α 放射性与总 β 放射性为第一类污染物，而且有色金属矿山开采与冶炼也有可能涉及到放射性物质，因此，本标准引入这两个污染物，纳入水污染控制项目。

近年来国内大河、大湖污染事故频发，国家将 COD、总磷、总氮、氨氮作为重点控制污染物，在对铅、锌工业特征生产工艺和装置所产生的废水产污特点进行考察调研之后，标准认为铅、锌采选与冶炼中原辅材料中所带入的磷、氮等元素极少，进入废水中的总磷、总氮、氨氮等污染物微乎其微，因此，本标准中对这三项污染物不予规定。

铅、锌工业废水控制污染项目采用排放浓度限值的形式。同时，为防止企业废水稀释排放，按照国家环保总局要求，标准中增加单位产品基准排水量的控制指标。

2.5 大气污染物排放限值的确定

2.5.1 颗粒物

铅锌工业主要的颗粒物排放源有采选过程中的破碎、筛分，各种工业炉窑，以及生产中的通风收尘点。根据产生的原因，颗粒物可分为机械尘和挥发尘。凡是在生产过程中由于气流的运动所直接带走，或由于机械振动而飞扬等原因产生的粉尘，都属于机械尘，其粒度在 $5\sim 100\mu\text{m}$ 之间，称为“粗粉尘”。凡是在生产过程中由于热过程而挥发形成蒸气状态，随气流逸出后因冷却而凝结形成的烟尘或由于体系内组分间发生化学作用形成另一种化合物而凝结，所产生的固体粒子或液体粒子，称为挥发尘，粒度较细，在 $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ 之间，又称为“细烟尘”。采选过程产生的粉尘均为机械尘，而铅锌冶炼过程中，除精矿或其它物料的破碎、筛分、下料等生产环节外，绝大部分是粒度较细的挥发尘。

从铅、锌的冶炼工艺过程来看，铅冶炼可明显分为粗铅冶炼和精炼两个过程，不同过程所产生废气中的颗粒物差别较明显。粗铅冶炼废气中的颗粒物主要是各种焙烧或熔炼、以及干燥炉窑产生的挥发性烟尘或破碎产生的机械性粉尘，主要成份为各类重金属的氧化物，其出口烟气含尘浓度较高，可达数克到数十克每立方米；铅精炼废气中的颗粒物则主要是铅熔化所产生的蒸气冷凝形成的铅烟，颗粒微细，对人体危害性较大，而其产生浓度一般不大，在 $1000\text{mg}/\text{m}^3$ 以下。与铅冶炼相比，国内锌冶炼以湿法炼锌为主，除 ISP 工艺外，一般没有明显的粗炼、精炼过程。因此，本标准中粗铅冶炼、铅精炼与锌冶炼产生的颗粒物将分别执行各自的标准值。另外，由于干燥窑烟

气含湿量大、难于采用干法收尘的特性，国内目前仍以湿法收尘为主，致使其排放浓度较高，本标准也将在现有标准中对其加以考虑。

(1) 国内外相关标准

A. 国内现行标准及相关标准

现行标准中，熔炼炉窑烟(粉)尘排放限值为 $100\text{mg}/\text{m}^3$ (二级)，干燥窑为 $200\text{mg}/\text{m}^3$ (二级)，其它非炉窑烟气(包括通风除尘)最高允许排放浓度为 $120\text{mg}/\text{m}^3$ 。

《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223—2003)第3时段烟尘最高允许排放浓度为 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。

《水泥工业大气污染物排放标准》(GB4915—2004)现有水泥窑颗粒物最高允许排放浓度为 $100\text{mg}/\text{m}^3$ ，新建水泥窑颗粒物最高允许排放浓度为 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。

B. 国外相关标准

比利时、德国的铅工业排放限值为 $10\text{mg}/\text{m}^3$ ，其它有色金属工业为 $20\text{mg}/\text{m}^3$ ；西班牙铅精炼排放限值为 $10\text{mg}/\text{m}^3$ ，铅冶炼一般过程为 $50\text{mg}/\text{m}^3$ ；奥地利排放限值为 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(2) 调查情况

本次调查收集到铅锌企业干燥窑颗粒物排放样本 12 个，排放浓度在 $105\sim 381\text{mg}/\text{m}^3$ 之间，其中 70%在 $200\text{mg}/\text{m}^3$ 以内，均采用文丘里、旋流塔板或水膜除尘等湿法收尘。收集到铅鼓风炉、密闭鼓风炉、烟化炉、锌浸出渣挥发窑、浮渣反射炉、锌电炉或反射炉、多膛炉、维氏炉等铅、锌冶炼炉窑以及各类通风除尘点颗粒物排放浓度样本近百个，排放浓度在 $10.25\sim 445\text{mg}/\text{m}^3$ 之间，一半以上的样本采用布袋收尘。收集到的熔铅锅、电铅锅、小铅锅等铅精炼污染源废气中颗粒物排放浓度在 $25\sim 120\text{mg}/\text{m}^3$ 之间，66.7%在 $60\text{mg}/\text{m}^3$ 以内，调查样本中三分之一采用布袋收尘，其余均为低压文丘里收尘。

(3) 标准值的确定

目前 $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ 的现行排放标准对于国内铅锌冶炼炉窑的现有收尘水平来说已经相当严格。虽然国外发达国家的颗粒物排放标准已经达到了 $10\sim 50\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，我国火电厂排污标准也将标准值定在了 $50\text{mg}/\text{m}^3$ ，但对于我国铅锌工业现状和实际国情来说，要将含大量金属氧化物细微颗粒的冶炼炉窑烟气烟尘外排浓度稳定控制在 $50\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以内是非常困难的，这需要众多冶炼厂采用昂贵的高级微孔覆膜滤料、有效的清灰方式和良好的管理措施，而国内目前仅极少数企业能做到这些。精矿或浸出渣干

干燥窑烟气就国内目前的治理水平来说，仍仅能勉强做到达标。因此，本标准中铅、锌工业现有污染源颗粒物继续沿用 GB 9078—1996 里的标准值，即干燥窑排放限值执行 200 mg/m^3 ，铅锌采选业、粗铅冶炼与锌冶炼排放限值执行 100 mg/m^3 。铅精炼所产生的铅烟由于对排放源周边区域危害性较大，易造成污染中毒事故，本标准将对铅烟进行严格控制，将铅精炼颗粒物现有污染源排放限值定为 50 mg/m^3 。除此之外，其它污染源排放限值执行 100 mg/m^3 。

新建污染源排放限值的制订则为促使企业采用新型除尘技术，同时考虑逐步与国际接轨，进一步削减排放总量，铅锌采选工业、粗铅冶炼过程与锌冶炼颗粒物排放限值均定为 70 mg/m^3 ，铅精炼颗粒物排放限值定为 20 mg/m^3 ，干燥窑颗粒物排放标准也定为 70 mg/m^3 ，以促使企业采用高效率、性能优良的新型布袋。

（4）达到标准的技术可行性

铅锌冶炼炉窑烟气含尘量随冶炼过程的强化而大幅度增加，高的可达 250 g/Nm^3 ，低的小于 10 g/Nm^3 。

目前，国内铅锌工业烟气收尘以采用干式收尘流程居多。湿式收尘流程则多在南方冶炼企业使用。某些含水量较高的炉窑烟气，比如干燥窑烟气，由于具有含水分高（15%~25%）、温度比较低（ 80°C ~ 120°C ）的特点，烟气温度与其露点很接近，易造成烟气的结露，在使用袋式除尘器时易造成糊袋现象，致使清灰无法正常进行，系统阻力增加，迫使停产更换滤袋。因此，现在多数厂家采用旋风除尘加湿式除尘的办法。从调查情况看来，采用湿式收尘处理干燥窑烟气基本上可以满足达标要求，即 200 mg/Nm^3 （二级）和 300 mg/Nm^3 （三级）。但也存在如下问题：①需要一套复杂的污水和泥浆处理设施；②泥浆需再次干燥，造成能源上的浪费；③在北方寒冷地区的采用受到一定限制；④由于先天条件所限，出口烟气含尘浓度达不到布袋收尘器或电除尘器的效果，处理干燥窑烟气时一般只能勉强控制在 200 mg/m^3 以内，如想使出口浓度达到 100 mg/m^3 ，则只能增加一级除尘，这又会导致系统阻力和能耗的增加。考虑到国内干燥窑烟气收尘普遍采用湿式除尘器，本标准将干燥窑颗粒物的现有污染源最高允许排放浓度限值定为 200 mg/m^3 。

近年来，在某些冶炼项目的设计以及部分厂家的实际生产运行当中，对易结露烟气的收尘系统采取了蒸汽保温技术，防止烟气结露。实践证明这种方法是行之有效的，干燥窑烟气露点一般为 $40\sim 60^\circ\text{C}$ ，采取烟气保温措施即避免了使用布袋收尘器时糊袋现象的出现，从而提高了干燥窑烟气的收尘效率。但这种方法对企业的硬件设施有较

高的要求，要求企业具备余热锅炉和富余的蒸汽，因此，一般来说只适用于大中型冶炼企业。近年出现的新型微孔薄膜复合滤料，表面极其光滑，透气性好，具有良好的粉尘捕集性能和剥离性能，具有过滤效率高、运行阻力低、过滤风速大、适用范围广、运行费用低、使用寿命长等优点，且可有效地解决糊袋问题，采用有效的清灰方式后，可广泛应用于干燥窑及其它铅锌冶金炉窑的烟气收尘。

根据欧盟有色金属工业最佳可得技术参考文件，使用织物过滤器、热静电除尘器（EP）和旋风除尘器等减量技术，废气中粉尘现有排放范围最大值为 100 mg/Nm^3 ，最小值 $<1 \text{ mg/Nm}^3$ 。织物过滤器被认为是有色金属废气中粉尘与金属削减的最佳可得技术（BAT），使用织物过滤器可将废气中的粉尘降至 $1\sim5 \text{ mg/Nm}^3$ ，使用 BAT 技术的铅锌生产新厂可以达到的排放标准为 10 mg/Nm^3 。因此，在采取良好的管理措施，确保布袋完好或除尘器正常工作，以及保证炉窑工况稳定的前提下，外排烟气达到本标准 50 mg/m^3 的排放限值要求在技术上是完全可以做到的，铅精炼锅所产生的铅烟因其初始浓度不高，在采用新型布袋对现有收尘装置进行改造后，也能够达到 10 mg/m^3 的排放标准，其改造成本也在企业的可承受范围之内。

2.5.2 SO_2

铅锌工业废气中的 SO_2 主要有两个来源，一是精矿含硫，二是燃料含硫。因此，铅锌工业的 SO_2 排放基本上都是来自于各种工业炉窑外排的烟气。各冶炼炉窑所用燃料及出口烟气中 SO_2 含量列于表 2—6。

表 2—6 冶炼炉窑采用燃料与出口烟气中 SO_2 含量

炉窑	燃料	烟气 SO_2 含量 (%)	去向
鼓风烧结机	自热	3~6	制酸
流态化焙烧炉	基本靠自热	8~10	制酸
Q. S. L 反应器	粉煤或天然气	8~18	制酸
水口山底吹炉	焦炭、粉煤	12~14	制酸
艾萨炉	粉煤、重油	8.21	制酸
卡尔多炉	自热熔炼	0~16	制酸
氧气侧吹炉	粉煤	20	制酸
基姆塞特炉	一般不需燃料，自热熔炼	20~50	制酸
炼铅鼓风炉	焦炭	0.05~0.5	排空
烟化炉	粉煤	0.02	排空

浮渣反射炉	重油或烟煤	<0.5	排空
锌浸出渣挥发窑	焦粉	0.5~1	排空
多膛炉	煤气	<0.1	排空

铅锌冶炼中，烧结或焙烧烟气、直接炼铅炉烟气 SO_2 含量高，在 3.5% 以上，为高浓度 SO_2 烟气，可制酸回收硫，制酸后外排的废气即制酸尾气。此外，其它低浓度含 SO_2 废气基本上均是处理后排放或未经处理直接排放。

(1) 制酸尾气

A. 国内外相关标准

①国内现行标准

我国现行的标准中，1997 年 1 月 1 日后的制酸尾气中 SO_2 的最高允许排放浓度为 960mg/m^3 ，1997 年 1 月 1 日前为 1200mg/m^3 。

②国外相关标准

比利时：有色金属工业 800mg/m^3

荷兰：锌工业 1200mg/m^3

西班牙：有色金属工业 1425mg/m^3

瑞典：锌，铜，铅工业 5000t/a

德国：有色金属原料金属生产 ($\text{SO}_3 + \text{SO}_2$) 800mg/m^3 (如果质量流速大于或等于 5kg/h)

B. 调查情况

本次企业排污调查收集到铅烧结机 3 台、SKS 底吹炉 1 台和流态化焙烧炉 17 台的运行资料。除 3 台铅烧结机为 WSA 制酸或非稳态制酸外，其余绝大多数均采用二转二吸制酸，且有半数以上的制酸系统设有尾吸装置。调查到的制酸尾气 SO_2 排放浓度样本分布在 $226 \sim 2128\text{mg/m}^3$ ，约一半的制酸尾气 SO_2 浓度样本在 1000mg/m^3 以内，38.1% 的样本 SO_2 浓度在 800mg/m^3 以内。采取了尾吸措施的企业中， SO_2 的排放浓度基本上未超过 1300mg/m^3 。

C. 标准值的确定

当前，国家对有色金属行业在环境保护上的要求日益严格，对铅锌工业新建项目和已有项目的准入条件要求也越来越高，同时，铅锌冶炼工艺和烟气制酸技术也日趋成熟，先进的冶炼工艺和制酸技术越来越多地被采用，因此，在新的标准中将制酸尾气中 SO_2 的最高允许排放浓度提高显然是不可取的。为了保证大部分现有铅锌冶炼企业

特别是中小型冶炼厂能在现行排放标准的基础上实现平稳过渡，不会因为过大的经济压力影响其正常的生产运行，本标准现有污染源制酸尾气 SO_2 的排放限值仍沿用现行标准中的新污染源标准，即 $960\text{mg}/\text{m}^3$ 。

企业所提供的调查数据显示，近 40% 的调查样本 SO_2 浓度在 $800\text{mg}/\text{m}^3$ 以内，同时，为了逐步实现与国际接轨，本标准新建污染源制酸尾气 SO_2 的排放限值定为 $800\text{mg}/\text{m}^3$ 。先进控制技术限值则根据所调查企业所能达到的最高排放水平，同时参考国际最先进工艺和触媒的排放水平，将 $600\text{mg}/\text{m}^3$ 作为排放限值。

D. 达到标准的技术可行性

①主体冶炼工艺上的可达性

目前国内主要的冶炼烟气制酸工艺包括一转一吸、二转二吸等。

铅烧结机由于烟气 SO_2 含量相对较低，约 3.5%，目前国内采用的仍是一转一吸，主要有两种转化方式，即一次稳态转化和非稳态转化。非稳态转化制酸主要为豫北冶炼厂和济源冶炼厂所采用，对烟气浓度波动的适应性较强，低浓度转化可以实现自热平衡，但转化率较低，只有 90% 左右，且硫酸产品质量较差。一次稳态转化则在铅鼓风烧结中应用较为广泛，转化率较高（96%~98%），但转化后的烟气浓度仍有数千毫克。株冶于 90 年代引进了 TOPSOE 制酸技术（WSA），除技改费用昂贵外，建成后工程上还存在一些问题，难以正常运转，也存在较严重的污染问题，目前株冶正准备用基夫赛特炉替代落后的烧结—鼓风炉工艺。因此，铅冶炼厂如果采用烧结—鼓风炉工艺的话，制酸尾气一般需要采取尾吸处理， SO_2 方可做到达标排放。尾吸脱硫方法主要有石灰石/石灰法、钠碱法、氨吸收法、钠钙双碱法、金属氧化物法等，需要企业一定的初期及运行成本投入。

相对来说，铅锌烧结机烟气 SO_2 含量较高，可达到 6%，在工艺上已可以进行二转二吸。韶冶一系统烧结烟气即采用二转二吸制酸工艺，二系统原本采用一转一吸制酸，其后果是尾吸成本太高。2004 年韶冶对二系统着手进行了改造，通过提高烧结机密闭性能、加大返烟力度等措施，提高了出口 SO_2 烟气的浓度，同时制酸改为二转二吸， SO_2 转化率可以提高至 99.6%，外排烟气 SO_2 不需尾吸即可以达标。除韶冶之外，国内另外两家 ISP 冶炼厂葫芦岛集团和陕西东岭集团也是采用二转二吸。

与传统铅冶炼工艺相比，直接炼铅设备如 QSL 炉、SKS 炉、基夫赛特炉等烟气体积相对要小的多， SO_2 浓度也高。由表 2—3 可以看出，QLS 炉和 SKS 炉烟气 SO_2 含量均

在 10%上下，基夫赛特炉甚至达到了 20%以上，如此高的浓度完全可以采用二转二吸制酸，因此，可以说直接炼铅法解决了传统的烧结工艺制酸难的问题。

锌精矿焙烧采用的流态化焙烧炉出口烟气 SO₂ 含量达到了 8~10%，国内的炼锌厂均采用二转二吸制酸，外排尾气基本上可以满足要求。新的氧压浸出工艺则完全取消了锌精矿的沸腾焙烧和烟气制酸，以元素硫的形态回收精矿中的硫，解决了焙烧工段的大气污染问题。目前国内尚无实例，株冶在其规划中拟引进常压富氧浸出系统，取代现有的 4 台道尔型焙烧炉和浸出渣挥发窑。

②制酸及尾气处理技术上的可达性

欧盟的有色金属生产过程最佳可得技术（BAT）中制酸厂二转二吸转化率>99.7%，一转一吸转化率>99.1%。

表 2—7 列出了通过计算所得出的不同 SO₂ 含量的烟气达到相应的排放浓度所需要的转化率。

表 2—7 不同 SO₂ 含量的烟气达到不同排放浓度所需转化率（%）

烟气 SO ₂ 含量 (%)	排放浓度 (mg/m ³)			
	960	900	860	800
6	99.49	99.52	99.54	99.58
8	99.63	99.65	99.67	99.69
10	99.71	99.73	99.74	99.76
12	99.77	99.78	99.79	99.81
14	99.81	99.82	99.83	99.84

从表中可以看出，同样采用二转二吸制酸，高浓度烟气达标难度相对较大。如采用国内生产的触媒，技术上转化率可以达到 99.7%，SO₂ 含量在 8%以内的烟气经转化后基本可以达到标准要求。而对于高浓度 SO₂ 烟气，如采用进口触媒，也可使转化率达到 99.85%，但由于进口触媒价格昂贵，国内铅锌企业大多难以承受，因此，对于高浓度烟气，实际生产中可以采用以下对策：

- a. 冲稀。可以采用通入鼓风机烟气或适量空气的方式将高浓度 SO₂ 烟气冲稀的方式使其浓度降低，然后进行二转二吸制酸；
- b. 对于 SO₂ 含量很高的烟气，如基夫赛特炉烟气 SO₂ 浓度一般在 20%以上，则可以采用三次转化，以提高转化率；
- c. 尾吸，这也是最直接有效的方式。对于不能达标排放的制酸尾气，采取尾气净

化措施以确保其达标排放。目前国内采用的氨吸收法、钠碱吸收法以及石灰石/石灰法均具备较好的效果，但氨吸收法和钠碱法运行成本较高，给企业带来了较大的经济压力，石灰石/石灰法运行成本低，但也存在易结垢以及吸收后的石膏出路问题。加拿大的冶炼企业采用胺吸收法进行尾气净化，不但取得了好的净化效果，吸收后的胺还可将 SO_2 解吸后循环使用，大大降低了处理的运行成本，目前国内还没有此类处理设施，在铅锌工业以后的发展中，企业可考虑采用。

根据以上分析可知，从目前国内铅、锌生产高浓度 SO_2 烟气的产生情况看，二转二吸已基本上可以满足高浓度冶炼烟气的转化率要求。即使尾气中 SO_2 浓度超标，通过尾气吸收使其浓度降到 800mg/m^3 以下仍是比较容易做到的。当前国内外指标先进的企业，制酸尾气中 SO_2 浓度已可 $<100\text{ppm}$ 。因此，新建或现有企业通过采取一定措施后达到本标准 800mg/m^3 的标准值在技术上是可行的。先进控制技术限值则需通过采用引进当前最先进的制酸技术、进口高级触媒以及其它相关对策方可达标。

(2) 其它

铅锌工业中除制酸尾气外，外排的含 SO_2 废气主要是各类冶炼工业炉窑外排的炉窑烟气，即各种低浓度 SO_2 烟气。

A. 国内外相关标准

①国内现行标准及相关标准

《工业炉窑大气污染物排放标准》中 SO_2 的最高允许排放浓度则为 850mg/m^3 （二级）和 1430mg/m^3 （三级）。

《火电厂大气污染物排放标准》（GB13223—2003）第3时段 SO_2 最高允许排放浓度为 400mg/m^3 。

②国外相关标准

比利时：有色金属工业 800mg/m^3

荷兰：锌工业 1200mg/m^3

西班牙：有色金属工业 1425mg/m^3

瑞典：锌，铜，铅工业 5000t/y

德国：有色金属原料金属生产（ SO_3+SO_2 ） 800mg/m^3 （如果质量流速大于或等于 5kg/h ）

B. 调查情况

本次调查收集到其它工业炉窑 SO_2 排放样本 25 个，包括 4 个干燥窑样本、6 个炼铅鼓风炉样本、10 个浸出渣挥发窑样本、2 个烟化炉样本及 3 个多膛炉样本。样本浓度分布在 $7 \sim 8426.9 \text{ mg/m}^3$ 之间。其中，干燥窑、烟化炉、多膛炉 SO_2 样本浓度较低，均在 1000 mg/m^3 以下。炼铅鼓风炉和浸出渣挥发窑 SO_2 样本浓度则较高，鼓风炉浓度在 $351 \sim 8426.9 \text{ mg/m}^3$ 之间，挥发窑在 $312 \sim 3000 \text{ mg/m}^3$ 之间。造成炼铅鼓风炉和浸出渣挥发窑等炉窑烟气 SO_2 浓度高的原因有二：一是进料的原因，由于烧结块和浸出渣本身硫含量在 $2 \sim 5\%$ 左右，在高温熔炼的过程中，大部分的硫进入烟气，导致烟气 SO_2 浓度较高，相比之下，密闭鼓风炉由于铅锌烧结块含硫量低，出口烟气 SO_2 含量也相当低；二是由于炼铅鼓风炉和浸出渣挥发窑虽然烟气 SO_2 浓度较高，但最高一般也不会超过 1% ，即通常所称的低浓度 SO_2 烟气，这类烟气无法制酸，回收价值不大，而同时由于其烟气量大，烟气脱硫所需费用较高，因此，国内大多数企业目前只对炉窑烟气进行收尘，而并未对低浓度 SO_2 烟气进行脱硫处理。

C. 标准值的确定

按照国家环保“三同时”要求，新建项目必须同时设计、同时施工、同时运行与主体工程相配套的，能够保证污染物排放符合环保达标要求的环保设施。因此，炼铅鼓风炉、浸出渣挥发窑等烟气 SO_2 含量较高的炉窑毫无疑问是要进行脱硫处理的。考虑到现有的承受能力，我们将现有污染源的除制酸尾气之外的其它炉窑烟气 SO_2 排放限值定为 1000 mg/m^3 。这样，大多数现有企业的干燥窑、烟化炉等烟气 SO_2 含量低的炉窑不需采取脱硫措施即可达标。新建污染源除制酸尾气之外的其它炉窑烟气 SO_2 排放限值定为 600 mg/m^3 ，以促使新建企业和现有企业采取脱硫措施，全面削减 SO_2 排放量。先进控制技术限值参考火电厂现行排放标准，执行 400 mg/m^3 。

D. 达到标准的技术可行性

国内炼铅鼓风炉和浸出渣挥发窑烟气 SO_2 浓度约为 $4000 \sim 8000 \text{ mg/m}^3$ 。目前烟气脱硫基本上是采用湿法脱硫工艺，主要的方法有石灰石/石灰法、钠碱法、双碱法、氨法、氧化锌法等，脱硫效率基本上都可以达到 90% 以上。石灰石/石灰法是采用最为广泛的脱硫方法，运行成本低廉，脱硫效率良好，但存在的缺陷是产生的石膏渣或亚硫酸钙渣难于处置。氨法、钠碱法等又存在运行成本高，以及副产品销路等问题。氧化锌法是后期发展起来的冶炼厂脱硫工艺，在国外的韩国锌业公司温山冶炼厂、日本彦岛冶炼厂等厂家已有成功实例，国内应用较少，但也已有应用实例，并进行了详细的工业

实验，结果理想。氧化锌法原料及产品均可在企业内部周转，副产品销路问题不大。采用该方法处理炼铅鼓风炉和挥发窑烟气，处理效率也可达到 90%。

目前国内一些厂家由于焙烧烟气 SO_2 浓度较高，而二转二吸最佳制酸浓度在 7% 左右，为了将焙烧烟气含量稳定在 7%，将低浓度 SO_2 烟气和焙烧烟气混合后制酸。在烟气成分不影响制酸系统正常运行以及硫酸质量的前提下，这种方法也是可行的。

欧盟有色金属工业最佳可得技术参考文件（BREF）中，认为使用湿式或半干式碱气体洗涤器 SO_2 排放浓度可达到 $50\sim 200\text{mg/m}^3$ 以下。因此，使用目前成熟的脱硫工艺，是可以使炼铅鼓风炉、挥发窑等炉窑烟气 SO_2 排放浓度降至 600mg/m^3 以下的。火电厂的锅炉出口烟气 SO_2 浓度也可达到数千毫克，与冶炼低浓度 SO_2 烟气相似，新建企业通过采取较先进的脱硫设施可以达到 95% 以上的脱硫效率，可以做到达标排放。

2.5.3 硫酸雾

（1）国内现行标准：

GB16297—1996 中硫酸雾的排放标准为 45mg/m^3 。

（2）标准值的确定

铅锌冶炼企业中排入空气中的硫酸雾基本上是来自制酸厂。目前湿法炼锌的焙烧烟气或直接炼铅炉出口烟气 SO_2 含量一般可达到 7~8% 以上，国内二转二吸制酸转化率为 99.5%~99.7%， SO_3 总吸收率可达到 99.98%，以此推算，尾气 SO_3 浓度在 50mg/m^3 以上，换算为酸雾则 $>61.25\text{mg/m}^3$ 。而实际上，在制酸初期高温的 SO_2 烟气与水甫一接触时会产生大量酸雾，虽在干燥塔前设有电除雾器进行除雾处理，但电除雾器因故障率较高经常导致除雾效率达不到要求，再加上后续流程仍会有酸雾产生，外排尾气中的酸雾浓度一般达不到现行标准要求，有时甚至达到一百到几百毫克，因此，企业应采取措施去除酸雾。目前行之有效的方法是在二吸塔顶安装纤维除雾器，可确保尾气中酸雾达标。欧盟 BREF 中，某铅锌冶炼厂采用二转二吸制酸尾气外排 SO_3 浓度为 28mg/m^3 ，合酸雾 34.3 mg/m^3 。本标准中硫酸雾的现有污染源排放限值仍沿用现行 45mg/m^3 的标准值，新建污染源排放限值定为 35 mg/m^3 。

2.5.4 企业周界大气污染物浓度限值

企业周界大气污染物浓度限值主要是用来限制企业的无组织排放。铅、锌冶炼工业无组织排放源存在点多面广、分布不规则的特点，主要的污染物是含重金属的颗粒物、 SO_2 、硫酸雾等。本标准中参照 GB16297—1996《大气污染物综合排放标准》的控

制方法，对企业周界污染物浓度进行控制，周界监控点的设置参照 GB16297—1996 规定的设置方法，控制污染物为颗粒物、SO₂、硫酸雾。

对于浓度限值的确定，本标准主要考虑企业周界浓度并非真正意义上的排放浓度，实际应为环境浓度，为 GB3095—1996《环境空气质量标准》所约束，因此，本标准中规定的企业周界浓度限值若严于 GB3095—1996 二级标准，则对企业有失公平。同理，企业周界浓度限值也不宜宽于环境空气质量标准。因此，本标准中 SO₂ 的企业周界浓度限值取 GB3095—1996 中的二级 1 小时浓度限值，颗粒物的企业周界浓度限值取 GB3095—1996 中的二级日均浓度限值的三倍，硫酸雾的企业周界浓度限值取居住区大气中有害物质的最高容许浓度一次值。

2.6 水污染物排放限值的确定

(1) 标准值的确定

1) pH

现行标准 GB8978—1996 中为 6~9。

从铅锌企业调查情况来看，外排废水 pH 在 6.32~9.5 之间，只有一个数据超出 GB8978—1996《污水综合排放标准》的要求，现行达标率为 91.7%。因此，本标准中 pH 标准值仍沿用现有标准值，确定为 6~9。

2) COD、SS

GB8978—1996《污水综合排放标准》中 COD、SS 的最高允许排放浓度分别为 100mg/L 和 70mg/L。GB18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》中排入地表水Ⅲ类水域 COD、SS 的最高允许排放浓度分别为 60mg/L 和 20mg/L。

COD 与 SS 不是有色行业特征污染物，因此，本标准中二者现有企业排放浓度限值仍继续沿用现有标准值，COD 为 100mg/L，SS 为 70mg/L。从调查数据统计结果来看，各企业外排废水中 COD 在 13~112.7mg/L 之间，现行达标率 90.9%，基本可以满足标准要求，只要将生活污水进行处理或引入城市污水处理厂，铅锌企业废水 COD 应可低于 80mg/L；废水中 SS 在 5~262mg/L 之间，现行达标率只有 58.3%，部分企业 SS 排放超出一级标准可能是由于废水处理深度不够，SS 属较易处理的污染物，通过简单沉降即可去除，外排浓度控制在 70mg/L 以内是比较容易的。新建企业标准值则考虑到国家十一五规划 COD 排放总量削减 10% 的环保目标，将 COD 排放浓度限值定为 80mg/L，SS 则定为 60mg/L。对于污染排放先进控制技术限值则采用 GB18918—2002 的标准值，

COD 为 60mg/L, SS 为 20mg/L, 从调查情况来看, 铅、锌工业企业是可以达到的。

3) 总铅

现行标准为第一类污染物, 最高允许排放浓度 1.0mg/L。

各企业外排废水中 Pb 浓度调查结果为 0.15~3.71 mg/L, 现行达标率为 69.2%。

国内外相关标准:

比利时 所有工业废水排放限值: 2mg/L

德国 所有工业废水排放限值: 0.5mg/L

西班牙 所有溶解金属生产工业废水排放限值: 0.2mg/L

英国 约克郡地区工业废水排放标准: 0.5 mg/L

污水排入内海的日本播磨厂限制排放水含铅 0.5mg/L

意大利的波多—威斯麦厂的法定排放质量浓度为 0.2 mg/L

世界卫生组织规定的饮用水水质指标: 0.01 mg/L

GB3838—2002 中 III 类水域水质标准: 0.05 mg/L

根据国内外有关铅的标准, 本标准中总铅的现有企业沿用 1mg/L 的标准值, 新建企业排放浓度限值定为 0.5mg/L。污染排放先进控制技术限值采用国际可达到的最高标准 0.2mg/L。

4) 总锌

现行排放标准为 2.0mg/L。

各企业外排废水中 Zn 浓度调查结果为 0.01~59mg/L, 现行达标率为 41.7%。

国内外相关标准:

法国 Zn 工业废水排放限值: 1mg/L (全部)

德国 Pb, Zn, Cu 工业废水排放限值: 1 mg/L

挪威 Zn 焙烧及制酸: 5mg/L

Zn 浸取: 5mg/L, 0.75kg/d

Zn 电解与清除: 7.5kg/d

西班牙 所有溶解态金属生产工业废水排放限值: 3mg/L

英国 约克郡地区工业废水排放标准: 2.0mg/L

GB3838—2002 中 III 类水域水质标准: 1.0 mg/L, 渔业水质标准为 ≤ 0.1 mg/L

根据国内外有关锌的标准, 本标准中总锌的现有企业沿用 2mg/L 的标准值, 新建

企业排放浓度限值为 1.5 mg/L, 污染排放先进控制技术限值为 1.0mg/L。有关资料显示, 锌对鱼类及水生生物可产生不良影响, 因此, 本标准规定铅、锌工业废水如排渔业水域, 则现有企业、新建企业与污染排放先进控制技术限值总锌均执行 0.5 mg/L 的最高允许排放浓度。

5) 总镉

为现行标准第一类污染物, 最高允许排放浓度为 0.1mg/L。

各企业外排废水中 Cd 浓度调查结果为 0.03~3.46mg/L, 现行达标率为 40%。

国内外相关标准:

日本播磨厂限制排放水含镉 0.05mg/L, 最近又被限制为 0.01mg/L

意大利波多—威斯麦厂的排放质量浓度 < 0.01 mg/L

世界卫生组织规定的饮用水水质指标: 0.003 mg/L

GB3838—2002 中 III 类水域水质标准: 0.005 mg/L

镉的毒性较大, 易在肾和肝中蓄积, 生物学半衰期为 17~18 年, 能引起肾脏损害、肾结石、肝损害、贫血等症状, 长期饮用受镉污染的水和食物可导致骨痛病。仅 2005 年国内就发生数起铅锌冶炼企业镉污染事件, 因此, 本标准中将适度严格总镉的排放标准。根据国内外有关镉的标准, 本标准中总镉的现有企业沿用 0.1mg/L 的标准值, 新建企业排放浓度限值定为 0.05mg/L, 污染排放先进控制技术限值采用国际先进水平标准, 执行 0.01mg/L。

6) 总汞

现行标准中总汞为第一类污染物, 最高允许排放浓度为 0.05mg/L。

各企业外排废水中 Hg 浓度调查结果为 0.0001~0.102mg/L, 现行达标率为 87.5%。

国内外相关标准:

比利时 所有工业废水排放限值: 0.1mg/L (全部)

德国 所有工业: 0.05mg/L

挪威 Zn 焙烧及制酸: 0.1mg/L

Zn 浸取厂: 0.03mg/L, 0.02kg/d

英国 约克郡地区工业废水排放标准: 禁排

意大利波多—威斯麦厂排水中的法定质量浓度为 0.005 mg/L, 其实际排放浓度 < 0.001 mg/L

世界卫生组织规定的饮用水水质指标：0.001 mg/L

GB3838—2002 中III类水域水质标准：0.0001 mg/L

根据国内外有关汞的标准，本标准中现有企业总汞的排放沿用 0.05mg/L 的标准值，新建企业排放浓度限值定为 0.03mg/L，污染排放先进控制技术限值执行 0.01mg/L 的排放浓度限值。

7) 总砷

现行标准中总砷为第一类污染物，最高允许排放浓度为 0.5mg/L。

各企业外排废水中总砷浓度调查结果为 0.007~0.51mg/L，现行达标率为 92.9%，其中<0.2 mg/L 的占 71.4%。

国内外相关标准：

德国 所有工业：0.1mg/L

西班牙 所有溶解金属工业：0.5mg/L

英国 约克郡地区工业废水排放标准：0.5mg/L

世界卫生组织规定的饮用水水质指标：0.01 mg/L

GB3838—2002 中III类水域水质标准：0.05 mg/L

根据国内外有关砷的标准，本标准中总砷现有企业沿用 0.5mg/L 的标准值，新建企业排放浓度限值定为 0.2mg/L，污染排放先进控制技术限值定为 0.1mg/L。

8) 总铜

现行标准中总铜的一级排放标准为 0.5mg/L。

各企业外排废水中 Cu 浓度调查结果为 0.01~1.94mg/L，达标率为 81.8%。

国内外相关标准：

德国 所有工业废水排放限值：0.5 mg/L

挪威 Zn 焙烧及制酸：0.2mg/L

Zn 浸取厂：0.2mg/L，0.03kg/d

瑞典 Pb, Zn, Cu 工业废水排放限值：2t/y

西班牙 所有溶解金属生产工业废水排放限值：0.2mg/L

英国 约克郡地区工业废水排放标准：0.5mg/L

世界卫生组织规定的饮用水水质指标：2 mg/L

GB3838—2002 中III类水域水质标准：1.0 mg/L，渔业水质标准为 0.01 mg/L

根据国内外有关铜的标准,本标准中总铜的现有企业和新建企业排放浓度限值均定为 0.5mg/L, 先进控制技术限值定为 0.2mg/L。有关资料显示,铜对水生动植物的毒性很大,危害渔业生产,因此本标准规定,铅、锌工业废水如排渔业水域,则现有企业、新建企业和污染排放先进控制技术限值总铜均执行 0.1 mg/L 的最高允许排放浓度。

9) 总镍

现行标准中总镍的一级排放标准为 1.0mg/L。

各企业外排废水中 Ni 浓度调查结果为 0.01~1.94mg/L, 达标率为 81.8%。

国内外相关标准:

德国 Cu、Pb、Zn 工业废水排放限值: 0.5 mg/L

西班牙 所有溶解金属生产工业废水排放限值: 2mg/L

世界卫生组织规定的饮用水水质指标: 0.02 mg/L

GB3838—2002 中集中式生活饮用水源地标准限值: 0.02 mg/L, 渔业水质标准为 0.05 mg/L

根据国内外有关镍的标准,本标准中总镍的现有企业排放浓度限值定为 1.0mg/L, 新建企业和污染排放先进控制技术限值排放浓度限值均定为 0.5mg/L。

10) 硫化物

现行标准硫化物的一级排放标准为 1.0mg/L。

本次调查仅收集到 3 个硫化物的排放数据, 分别为 0.005mg/L、0.01mg/L、1mg/L, 均达标。

国内外相关标准:

德国 Pb, Zn, Cu 工业废水排放限值: 1 mg/L

加拿大萨斯克彻温州用作饮用水源的地面水标准: 0.05 mg/L

GB3838—2002 中 III 类水域水质标准: 0.2 mg/L

根据国内外有关硫化物的标准,本标准中硫化物现有企业、新建企业和污染排放先进控制技术限值均沿用 1mg/L 的标准值。

11) 氟化物

现行标准氟化物的一级排放标准为 10mg/L。

本次调查仅收集到 3 个氟化物的排放数据, 分别为 1.76 mg/L、2.15mg/L、8.8mg/L, 均达标。

国内外相关标准：

法国 Zn 工业废水排放限值：10mg/L

世界卫生组织规定的饮用水水质理想标准（1971 年）：0.6~0.8 mg/L（以 F⁻计）

GB3838—2002 中Ⅲ类水域水质标准：1.0 mg/L（以 F⁻计）

根据国内外有关氟化物的标准，本标准中氟化物现有企业、新建企业和污染排放先进控制技术限值均沿用 10mg/L 的标准值。

12) 总 α 放射性与总 β 放射性

有色金属矿山如伴生有放射性，其矿石和精矿也将有放射性，导致废水、固废中残存放射性。因本次调查中无废水放射性样本，因此，在本标准中，总 α 放射性与总 β 放射性的排放限值将继续沿用 GB8978—1996 中的标准值，即 1Bq/L 和 10Bq/L。

(2) 废水达标排放的技术可行性

石灰中和法在处理重金属污水时的处理效果与所生成的金属氢氧化物的溶度积有很大关系，溶度积越小，则表示该金属氢氧化物越难溶。几种重金属氢氧化物的溶度积常数见表 2—8。

表 2—8 金属氢氧化物溶度积 K_s

氢氧化物	Hg(OH) ₂	Pb(OH) ₂	Zn(OH) ₂	Cd(OH) ₂	Cu(OH) ₂
溶度积常数 K_s	4.8×10^{-26}	1.2×10^{-15}	7.1×10^{-18}	2.2×10^{-14}	5.0×10^{-20}

水中的金属离子与 OH⁻ 的浓度存在反比关系，亦即污水 pH 值越高，水中残存的金属离子越少。但两性金属氢氧化物如镉等在高 pH 值时能生成羟基络合物，造成返溶现象，使污水中的金属离子浓度再次升高。氢氧化物沉淀法处理重金属污水是调整、控制 pH 值的方法，沉淀工艺有分步沉淀和一次沉淀两种。一次沉淀法在国内铅锌冶炼厂应用较多，处理效果见表 2—9。

表 2—9 一步石灰沉淀法处理含重金属污水的效果

项目	污水中重金属含量 (mg/L)					
	pH	Zn	Pb	Cu	Cd	As
处理前	7.14	342	36.5	28	7.12	2.41
处理后	10.4	1.61	0.6	0.05	0.06	0.024

与石灰氢氧化物沉淀法相比，硫化物沉淀法对于污水中某些对 pH 值或温度要求较高的重金属具有更好的处理效果。根据金属硫化物溶度积的大小，其沉淀析出的次序为： $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^+ \rightarrow \text{As}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow$

Mn²⁺，越靠前的金属处理越容易。国外一些案例还采用两段处理含多种重金属的混合污水：先用氢氧化物沉淀，再用硫化物沉淀。硫化物沉淀法出水硫离子超标，需采用硫酸铁进一步去除硫化物。国外采用 NaHS 处理后的出水水质见表 2—10。

表 2—10 硫化法处理含重金属污水的效果

Cu（mg/L）	Pb（mg/L）	Ni（mg/L）	Zn（mg/L）	As（mg/L）	Cd（mg/L）
0.04	0.04	0.07	0.13	<0.01	0.004

可见，如果针对污水的性质以及所含重金属选择了适当的处理工艺，处理后的水质是完全可以达到本标准所要求的排放限值的。

（3）单位产品基准排水量的确定

水污染物排放浓度限值适用于单位产品实际排水量不高于单位产品基准排水量的情况。若单位产品实际排水量超过单位产品基准排水量，须按污染物单位产品基准排水量将实测水污染物浓度换算为水污染物基准水量排放浓度，并以水污染物基准水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。产品产量和排水量统计周期为一个工作日。

当企业同时生产两种以上、单位产品基准排水量不同的产品，且将产生的污水混合处理排放时，按下式换算水污染物基准水量排放浓度：

$$C_{基} = \frac{Q_{总}}{\sum Y_i \times Q_{i基}} \times C_{实}$$

式中：

C_基—水污染物基准水量排放浓度（mg/L）

Q_总—排水总量（吨）

Y_i—某产品产量（吨）

Q_{i基}—某产品的单位产品基准排水量（吨/吨）

C_实—实测水污染物浓度（mg/L）

若 Q_总与∑ Y_i×Q_{i基}的比值小于 1，则以水污染物实测浓度作为判定排放是否达标的依据。

1) 选矿

我国铅、锌选矿用水指标约 3~6m³/t-原矿（未考虑回用），该指标主要取决于选矿工艺的磨、选段数和产品方案，而与原矿品位和精矿产量关系不大。目前国内铅锌矿

选矿一般采用原矿一段磨选或加粗精矿再磨浮选，产出铅精矿、锌精矿或铅锌精矿。该类选矿工艺无论原矿品位高低，其处理单位原矿耗水量不会相差太大。而由于不同矿山铅、锌品位差别较大，特别是对于一些难选矿或多金属矿，其生产单位精矿的耗水量可能会相差较大。因此，本标准将处理单位原矿耗水量作为铅锌选矿最高允许排水量的控制指标。

国内某大型铅锌矿山原矿品位 $Pb+Zn$ 约为 16%，选矿用水约 $7\text{ m}^3/\text{t}$ -原矿，回水率若按 70% 估算，则每吨原矿新水消耗量约 2.1 m^3 ；另一大型铅锌矿山原矿品位 $Pb+Zn$ 约 8%，选矿用水约 $6.5\text{ m}^3/\text{t}$ -原矿，当回水率为 70% 时，每吨原矿新水消耗量约 1.95 m^3 。从本次调查情况看来，几家选矿企业吨原矿排水量为 $0.13\sim 1.98\text{ m}^3$ ，水重复利用率在 46.7%~100% 之间。现行标准要求有色金属选矿水重复利用率最低不得低于 75%，若以水复用率 75% 计，则铅锌选矿处理每吨原矿的废水排放量约 1.8 m^3 ，但考虑到现有国内众多多金属选矿厂以及难选矿选矿厂由于受原矿条件限制，需多段磨矿（3 段或以上），选矿耗水量无法达到上述指标，因此，本标准现有选矿企业单位产品基准排水量定为 $3\text{ m}^3/\text{t}$ -原矿。新建企业则考虑水复用率在 80% 以上，处理每吨原矿排水量约 $1.4\sim 1.5\text{ m}^3$ ，其单位产品基准排水量标准定为 $2\text{ m}^3/\text{t}$ -原矿。

2) 冶炼

2000 年我国铅工业废水排污控制系数为 $36\text{ m}^3/\text{t}$ -粗铅，锌工业废水排污控制系数为 $36\text{ m}^3/\text{t}$ -粗锌（引自《工业污染物产生和排放系数手册》）。近年来，由于企业整体清洁生产水平和废水重复利用率的提高，单位产品新水耗量与废水排放量大幅减少。根据国内铅锌冶炼企业采用工艺的不同，吨产品新鲜水耗量一般在 $20\sim 60\text{ m}^3/\text{t}$ 左右。生产实践显示，某 ISP 法企业原新水耗量在 $50\sim 60\text{ m}^3/\text{t}$ 铅锌左右，当其进行改造后水循环利用率达到 96.5% 时，其新水用量为 $28.2\sim 32\text{ m}^3/\text{t}$ 铅。

根据铅锌冶炼行业特点和部分企业实际调查，铅冶炼废水排放量约为其新水用量的 30%~40% 不等，则单位产品废水排放量约为 $12\sim 20\text{ m}^3/\text{t}$ 铅。本标准现有企业单位产品基准排水量定为 $20\text{ m}^3/\text{t}$ -铅、锌，新建企业单位产品基准排水量定为 $12\text{ m}^3/\text{t}$ -铅、锌。

2.7 污染源监测的说明

(1) 欧盟有色金属工业最佳可得技术参考文件中指出，连续监测在废气或废水中数种污染物已经是可行的。一系列实例显示，不但精确的浓度可以连续地获得，而且还可以在允许的一段时间内作出浓度的评定。其中，废气中具有实用的连续监测方法

的污染物有烟（粉）尘、SO₂、NO_x、CO、氟及其化合物、氯及其化合物、总碳等；pH 值、传导率、浊度以及一些离子在废水中也可以连续地被监测。《有色金属工业环境保护设计技术规范》规定，“大中型金属硫化矿火法冶炼项目的主要烟气排放源和单台容量大于等于 14MW（20t/h）的锅炉，必须设置固定的烟尘、二氧化硫排放浓度连续监测装置。”按照《污染源自动监控管理办法》（国家环保总局令第 28 号），“地方环境保护部门根据国家环境保护总局的要求按照统筹规划、保证重点、兼顾一般、量力而行的原则，确定需要自动监控的重点污染源，制定工作计划。”因此，本标准中规定：“新建企业应按照《污染源自动监控管理办法》的规定，安装污染物排放自动监控设备，并与监控中心联网。各地现有企业安装污染物排放自动监控设备的要求由省级环境保护行政主管部门规定。”

（2）本标准按废水污染物的不同，规定在不同的位置进行采样监测。为避免其它废水对重金属废水中总铅、总镉、总砷、总汞、总镍、总 α、总 β 等毒性较大的污染物的稀释作用，标准规定这些污染物应在车间或生产装置排放口处采样；其它污染物在企业排放口采样。采样方法应按照国家现行标准执行。

（3）废气污染源采样应在各污染源对应的净化设施末端采样监测。各污染物监测的采样点数目及采样点位置的设置，按国家现行标准执行。企业周界处污染物浓度监控点的设置方法参照《大气污染物综合排放标准》中无组织排放监控点设置方法。

（4）本标准废气污染物排放浓度限值为任何 1h 平均值不得超过的限值，因此，废气采样应以连续 1h 的采样获取平均值，或在 1h 内，以等时间间隔采集 4 个样品，并计平均值。若某排气筒为间断性排放且排放时间小于 1h，应在排放时段内实行连续采样，或在排放时段内以等时间间隔采集 2~4 个样品并计平均值。

（5）地方环境监测站对废水的监督性监测和企业自行监测，其采样频次执行 HJ/T91—2002《地表水和污水监测技术规范》。

（6）在对污染源的日常监督性监测中，采样期间的工况应与当时的运行工况相同，排污单位的人员和实施监测的人员都不应任意改变当时的运行工况。

（7）建设项目环境保护设施竣工验收监测与应急监测的采样时间、频次，采样方法、分析方法和工况要求，执行 HJ/T91—2002《地表水和污水监测技术规范》和国家环境保护总局制定的建设项目环境保护设施竣工验收监测办法。

（8）排气筒排气量的测定应与排放浓度的采样监测同步进行，废气中污染物的采样方法与排气量的测定方法按 GB/T16157—1996 执行，污染物的分析方法按相关方法

标准规定执行。

(9) 废水中污染物的测定方法按相关分析方法标准执行。

2.8 标准实施与监督的说明

(1) 本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

(2) 在任何情况下，企业均应遵守本标准的污染物排放控制要求，采取必要措施保证污染防治设施正常运行。各级环保部门在对企业进行监督性检查时，可以现场即时采样或监测的结果，作为判定排污行为是否符合排放标准以及实施相关环境保护管理措施的依据。在发现企业耗水或排水量有异常变化的情况下，应核定企业的实际产品产量和排水量，按 4.1.6 的规定，换算水污染物基准水量排放浓度。

(3) 执行水污染物排放先进控制技术限值的地域范围、时间，由省级人民政府规定。

3 与国家有关法规和环保标准的关系

3.1 与执行现行法律、法规、政策、规划的关系

3.1.1 与国家现行法律法规的关系

《中华人民共和国大气污染防治法》第十九条规定：“企业应当优先采用能源利用效率高、污染物排放量少的清洁生产工艺，减少大气污染物的产生。国家对严重污染大气环境的落后生产工艺和严重污染大气环境的落后设备实行淘汰制度。”

《中华人民共和国节约能源法》第十三条规定：“禁止新建技术落后、耗能过高、严重浪费能源的工业项目。”第十七条规定：“国家对落后的耗能过高的用能产品、设备实行淘汰制度。”

本标准的制定以国内现有的直接炼铅法和湿法炼锌等先进的铅锌冶炼工艺为主要依据，适当考虑 ISP 法炼铅锌等成熟工艺以及传统的烧结鼓风炉工艺的平衡过渡，对其它落后工艺则不再予以考虑。同时，在标准值的制定过程中，还适当借鉴国外先进的生产工艺、污染控制技术和管理方法，逐步实现与发达国家标准接轨。因此，本标准的执行可加速国内现存落后铅锌生产工艺的淘汰，促进低能耗、低产污的清洁生产工艺的发展。

3.1.2 与国家现行环境政策的关系

《国务院关于落实科学发展观加强环境保护的决定》（国发〔2005〕39号）指出，“以降低二氧化硫排放总量为重点，推进大气污染防治。”“要实施污染物总量控制制度，……推行排污许可证制度，禁止无证或超总量排污。……要结合经济结构调整，完善强制淘汰制度，根据国家产业政策，及时制订和调整强制淘汰污染严重的企业和落后的生产能力、工艺、设备与产品目录。”

本标准规定了废气和废水中污染物的最高允许排放浓度，新建企业限值的确定均以国内低产污的先进铅锌冶炼工艺为依据，这与目前我国环境保护污染物排放总量控制的理念是相符合的，同时标准值的确定也考虑了国家对铅锌工业结构性调整的一些具体要求，如：新建铅冶炼企业硫总回收率在95%以上，新建锌冶炼企业硫总回收率在96%以上，水循环利用率在95%以上等。

3.1.3 与国家相关规划的关系

有色金属工业“十五”规划指出，支持铅锌冶炼企业围绕节能降耗、污染治理，采用国内外先进的冶炼工艺和低浓度二氧化硫制酸工艺进行技术改造，

实现产业升级，加快淘汰落后的铅锌冶炼工艺和设备，这与本标准的制订依据和编制原则是相吻合的。

《国务院关于“十一五”期间全国主要污染物排放总量控制计划的批复》〔国函〔2006〕70号〕中指出，“‘十一五’期间全国主要污染物排放总量减少10%是《国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》确定的约束性指标，各省（区、市）人民政府必须严格执行”。按本标准所确定的SO₂与颗粒物的排放标准与现行标准相比较，如本标准能得到切实执行，“十一五”规划纲要所确定的污染物总量削减目标是可以达到的。

3.2 与现行标准的对比

本标准废气中污染物的排放标准与现行排放标准的对比见表3-1，废水中污染物的排放标准与现行排放标准的对比见表3-2。

表3-1 新标准与现行标准废气污染物排放限值的对比

污染物			粗铅冶炼	铅精炼	锌冶炼	干燥窑	制酸
颗粒物 (mg/m ³)	现行标准(二级)		100	100	100	200	/
	新标准	现有	100	50	100	200	/
		新建	70	20	70	70	/
SO ₂ (mg/m ³)	现行标准		二级 850, 三级 1430				960
	新标准	现有	1000	/	1000	1000	960
		新建	600	/	600	600	800
硫酸雾 (mg/m ³)	现行标准		/	/	/	/	45
	新标准	现有	/	/	/	/	45
		新建	/	/	/	/	35

表3-2 新标准与现行标准废水污染物排放限值的对比

污染物	现行标准（一级）	新标准	
		现有	新建
pH	6~9	6~9	6~9
COD	100	100	80
SS	70	70	60
总铅	1.0	1.0	0.5
总锌	2.0	2（排渔业水域为0.5）	1.5（排渔业水域为0.5）
总镉	0.1	0.1	0.05
总汞	0.05	0.05	0.03

总砷	0.5	0.5	0.2
总铜	0.5	0.5 (排渔业水域为 0.1)	0.5 (排渔业水域为 0.1)
总镍	1.0	1.0	0.5
硫化物	1.0	1.0	1.0
氟化物	10	10	10
总 α 放射性	1	1	1
总 β 放射性	10	10	10

通过两表的对比可以看出，不论是大气污染物最高允许排放浓度还是水污染物最高允许排放浓度，新标准的标准值基本上均严格于现行标准，同时，还有如下变化：

(1) 通过更为严格的颗粒物排放限值来促使企业采用更为先进的除尘技术，控制废气中重金属的排放。

(2) 控制污染物的选取以及排放限值的确定对铅锌工业废水的水质特征更具有针对性。

(3) 从 GB3838—2002 和 GB11607—89 来看，渔业水域对总铜、总锌的浓度要求更为严格，渔业水质标准均远远小于地表水Ⅲ类水域标准。据资料，水中的铜对水生动植物毒性很大，危害渔业生产，因此，新标准规定了尤为严格的总铜和总锌排入渔业水域时的浓度限值。

(4) 体现了“技术强制”原则，本标准较现行标准在颗粒物、SO₂ 以及水污染物排放浓度限值的严格程度上有较大幅度的提高，而且增加了单位产品基准排水量指标，可在一定程度上防止企业废水稀释排放。对于采用不同铅、锌生产工艺的企业，均执行相同的标准限值。生产者为达到本标准规定的新建污染源限值，必须采用先进的铅、锌冶炼与制酸工艺及先进的污染治理技术，落后的生产工艺将逐步被淘汰。

3.3 与其它现行标准和技术法规的关系

《有色金属工业环境保护设计技术规范》(YS5017—2004) 作为国家发改委批准并于 2005 年起施行的行业标准，与排放标准起着相辅相成、互为呼应的作用。其中涉及的技术规定多以先进的有色金属生产工艺为主。

3.0.10 条规定，“铜、铅、锌、镍硫化矿冶炼宜采用强化熔炼工艺和富氧熔炼技术，最大限度地回收硫资源。……新建粗铅冶炼企业硫的利用率应达到 90%。” 本标准的制订是以先进的冶炼工艺为依据的，各种直接炼铅炉均属强化熔炼工艺。标准中新建粗铅冶炼企业 SO₂ 排放限值的确定则是考虑 95% 以上的硫回收利用率，比设计规范要求更

为严格。

3.0.23 条：“冶炼烟气应选用清洁的净化技术。”本标准的执行将推广新型布袋除尘器、低浓度 SO_2 烟气制酸工艺以及二转二吸工艺等先进的烟气净化技术在国内的应用。

4.3.1 条，4.3.2 条：“有色金属硫化矿冶炼烟气含二氧化硫浓度大于 3.5% 时，应生产硫酸或其他硫产品。烟气制造硫酸工艺，当采用一次转化、一次吸收流程（即单接触法）时，其尾气应脱硫或其他方法处理。”当铅冶炼烟气采用一转一吸制酸时，其尾气中的 SO_2 浓度是无法达到本标准的限值要求的，因此，必须进行脱硫处理。

5.3.1 条规定，“大、中型冶炼项目的废水应采取分散与集中相结合的方式处理，除适应废水性质的要求设置车间废水处理站外，全厂尚宜建立废水处理总站。”本标准要求车间排放口与总排口达标，企业必须在各车间设置去除效率达到要求的污水处理设施，否则某些重金属污染物如砷、镉、铅等难以实现达标。

4 污染物排放现状及达标率分析

4.1 污染物排放现状

关于我国铅、锌工业污染物的排放情况尚无全面的统计数据，比较权威的有中国有色金属工业协会产业咨询部根据企业报表汇总形成的各年度环境统计资料。2001年～2003年有色金属工业废气及其污染物见表4-1，2001年～2003年有色金属工业SO₂的排放强度、对全国SO₂污染贡献率及对全国经济的贡献率见表4-2，2001年～2003年有色金属工业污水及其主要污染物排放情况见表4-3。

表4-1 2001～2003年有色金属工业废气及其污染物排放情况

年份		2001	2002	2003
废气排放量 (亿 m ³ /a)	燃料燃烧废气	725.77	764.75	835.24
	生产工艺废气	3533.08	4068.33	4265.27
	合计	4537.90	4833.18	5100.51
SO ₂ 排放量 (t/a)	燃料燃烧废气	97928	69626	75126
	生产工艺废气	212349	345938	302775
	合计	310277	415564	377901
工业烟尘排放量 (t/a)		63238	53326	47923
粉尘排放量 (t/a)		52783	51672	53598

表4-2 2001～2003年有色金属工业SO₂排放强度、污染贡献率和经济贡献率

指标	2001	2002	2003
SO ₂ 排放强度 (t/万元产值)	0.034	0.038	0.027
SO ₂ 污染贡献率 (%)	4.5	4.9	3.6
经济贡献率 (%)	3.4	2.9	3.0

表4-3 2001～2003年有色金属工业污水及其污染物排放情况

年份	2001	2002	2003
废水排放总量 (万 t/a)	29004.88	25948.75	24866.77
废水达标排放量 (万 t/a)	23050.12	22501.67	22085.71
汞 (t/a)	5.099	2.04	1.51
镉 (t/a)	74.79	57.79	37.91
六价铬 (t/a)	1.24	2.25	1.04
铅 (t/a)	212.21	185.62	101.18
砷 (t/a)	134.48	138.72	115.42

化学需氧量 (t/a)	14023.69	10411.47	10467.71
石油类 (t/a)	354.10	413.84	375.03
硫化物 (t/a)	17.13	52.63	14.88

但是, 该统计资料只收集了国内不到 100 家有色金属工业企业, 其中铅锌冶炼企业仅十家左右。因此, 仅凭统计资料无法说明我国铅、锌工业的污染物排放现状。本编制说明按照本次企业排污调查中国内几家大型铅、锌冶炼企业的平均排污水平, 再根据 2003 年度的铅、锌产量, 大致估算该年铅、锌工业的污染物排放总量, 见表 4-4。

表 4-4 根据几家大型企业平均排污水平估算的污染物排放总量

污染物		平均排污水平	2003 年度排污总量
废气	废气排放量	65586m ³ /t 铅、锌	2603.76 亿 m ³ /a
	颗粒物排放量	10.2 kg/t 铅、锌	40494t/a
	SO ₂ 排放量	23.9 kg/t 铅、锌	94883 t/a
废水	废水排放量	35.68 m ³ /t 铅、锌	14164.96 万 m ³ /a
	铅	20.27g/t 铅、锌	80.47 t/a
	锌	40.93g/t 铅、锌	162.49 t/a
	镉	2.27g/t 铅、锌	9.01 t/a
	汞	0.022g/t 铅、锌	0.087 t/a
	砷	0.659g/t 铅、锌	2.616 t/a

由于表 4-4 中的污染物排放总量是采用国内大型企业的排污指标计算的, 大型企业由于生产工艺较先进, 管理水平较高, 污染物去除率较高, 其单位产品的排污量应低于国内铅、锌工业平均排污水平。因此, 我国铅、锌工业实际的污染物排放总量必然高于表 4-4 中所列的估算值。

4.2 典型污染源调查结果

本次企业排污调查, 废气污染源调查结果见表 4-5, 废水污染物排放调查结果见表 4-6。

表 4-5 典型废气污染源污染物排放调查结果

污染物	污染源	样本数 (个)	浓度范围 (mg/m ³)	平均值 (mg/m ³)	现行标准 (二级)	本标准 (现有)
颗粒物	干燥窑	12	30~381	172.25	200	200
	炼铅鼓风机	5	65.2~445	159.7	100	100
	烟化炉	6	52~163	96.4	100	100
	铅精炼	6	25~120	65.8	100	50

	锌铸锭及锌粉制造	8	10.25~200	145	100	100
	铅浮渣反射炉	2	84~120	102	100	100
	浸出渣挥发窑	10	35~190	106.5	100	100
	多膛炉	4	80~343	170.25	100	100
	维氏炉	10	40~180	104.9	100	100
	通风收尘	33	22~118	77.2	120	100
	选矿	4	7.66~110	61.02	120	100
SO ₂	制酸	21	226~2128	1036.5	960	800
	干燥窑	4	7~412	239.2	1430(三级)	1000
	炼铅鼓风炉	6	351~8426.9	2335.65	1430(三级)	1000
	浸出渣挥发窑	8	312~3000	1827.88	1430(三级)	1000
	烟化炉	2	441~1000	720.5	1430(三级)	1000
	多膛炉	3	312~622	478	1430(三级)	1000

表 4-6 水污染物排放调查结果

污染物	样本数 (个)	浓度范围 (mg/L)	平均值 (mg/L)	现行标准 (一级)	本标准(现有)
COD	11	15.68~112.7	48.72	100	80
SS	12	5~262	72.75	70	60
总铅	13	0.15~3.71	1.12	1.0	0.5
总锌	12	0.01~59	14.57	2.0	1.5
总镉	10	0.03~3.46	0.84	0.1	0.05
总汞	8	0.0001~0.102	0.022	0.05	0.03
总砷	14	0.007~0.51	0.175	0.5	0.2
总铜	11	0.01~1.94	0.42	0.5	0.5
总镍	0	/	/	1.0	1.0
硫化物	3	0.05~1	0.34	1.0	1.0
氟化物	2	1.76~2.15	1.96	10	10

4.3 达标率分析

本标准施行后,如按国内铅锌工业目前的排放水平,企业可达到新标准现有污染源和新建污染源标准值的比率见表 4-7 和表 4-7。

表 4-7 废气污染源污染物排放达标率分析

污染物	污染源	样本数 (个)	现有标准值达标率	新建标准值达标率
颗粒物	干燥窑	12	75%	8.3%

	炼铅鼓风机	5	60%	20%
	烟化炉	6	66.7%	33.3%
	铅精炼	6	50%	0%
	锌铸锭及锌粉制造	8	37.5%	25%
	铅浮渣反射炉	2	50%	0
	浸出渣挥发窑	10	60%	40%
	多膛炉	4	50%	0
	维氏炉	10	40%	10%
	通风收尘	33	87.9%	39.4%
	选矿	4	75%	50%
SO ₂	制酸	21	47.6%	38.1%
	干燥窑	4	100%	100%
	炼铅鼓风机	6	50%	33.3%
	浸出渣挥发窑	8	37.5%	12.5%
	烟化炉	2	100%	50%
	多膛炉	3	100%	66.7%

由表 4—7 可以看出，通风除尘点和铅精炼废气由于含尘量小，对于本标准的达标率相对较高，各种炉窑烟气则达到本标准新建源颗粒物排放标准的难度较大。工业炉窑烟气外排颗粒物可以达到本标准现有源排放标准的占 55.6%，可以达到新建源排放标准的占 17.5%。炉窑烟气中，采用布袋收尘的，可以达到现有源排放标准的占 59%，达到新建源标准的占 28.2%；采用其它除尘方式的，达到现有源排放标准的占 58.3%，达到新建源排放标准的占 20.8%。通风除尘废气中，采用布袋收尘的，达到现有源排放标准的占 91.3%，达到新建源标准的占 52.2%；采用其它除尘方式的，达到现有源排放标准的占 80%，达到新建源排放标准的占 10%。说明采用布袋收尘器，更容易做到达标。

目前国内大部分的炼铅鼓风机和浸出渣挥发窑达不到标准要求，干燥窑、烟化炉、多膛炉等烟气 SO₂ 浓度达到现有源排放标准相对比较容易，但要达到新建源排放标准，仍需对烟气进行治理。

表 4—8 水污染物排放达标率分析

污染物	样本数（个）	现有标准值达标率	新建标准值达标率
COD	11	90.9%	90.9%
SS	12	83.3%	83.3%

总铅	13	69.2%	23.1%
总锌	12	41.7%	33.3%
总镉	10	40.0%	20.0%
总汞	8	87.5%	87.5%
总砷	14	92.9%	71.4%
总铜	11	81.8%	81.8%
硫化物	3	100%	100%

由表 4—8 可见，就企业目前的排放水平来说，COD、SS、硫化物等污染物是比较容易达到本标准的。但一些重金属污染物如总铅、总锌、总镉等，达到新建源排放标准的难度较大，需改进废水处理工艺，加强处理深度。

5 与国外同类标准的对比

欧盟理事会指令 96/61/EC 是 1996 年 9 月 24 日通过的关于综合污染预防与控制（IPPC）的指令。指令规定工业的经营许可必须以最佳可得技术（BAT）为基础条件一符合 EQS（European Quality System）基准，指令第十六条第十款规定了有关最佳可得技术的信息交流，第九条（4）规定在不妨碍执行环境质量标准的情况下，经营许可的条件必须以最佳可得技术为基础。有色金属最佳可得技术参考文件（NFM_BREF）即是依据欧盟理事会指令 96/61/EC 编制，其中的铅、锌生产章节论述了铅锌生产过程与应用技术、现有排放与消耗水平、确定 BAT 所需要考虑的技术和 BAT 结论。该文件是欧盟有色金属工业污染物排放标准重要的技术依据。

欧洲各国铅、锌工业污染物排放所执行的标准限值（欧共同体环境标准，1998）见表 5—1。

表 5—1 欧洲国家有色金属工业污染物排放限值（tm 026，OSPARCOM 1998）

	污染物	国家	工业	限值	本标准新建源 排放限值
空气污染	颗粒物	比利时	铅	10 mg/m ³	粗铅冶炼、锌冶炼：70mg/m ³ 铅精炼：20mg/m ³
		法国	铅/锌火法	10 mg/m ³	
		德国	铅	10 mg/m ³	
		荷兰	锌	30 mg/m ³	
		西班牙	锌	50 mg/m ³	
			铅（一般过程）	50 mg/m ³	
			铅（精炼）	10 mg/m ³	
	SO ₂	比利时	有色金属	800 mg/m ³	制酸：800 mg/m ³ 其它：600 mg/m ³
		荷兰	锌	1200 mg/m ³	
		西班牙	有色金属	1425 mg/m ³	
		德国		800 ¹⁾ mg/m ³ (SO ₃ +SO ₂)	
水污染	总铅	比利时	所有	2 mg/m ³	0.5 mg/m ³
		德国	所有	0.5 ³⁾ mg/m ³	
	总锌	德国	铜，铅，锌	1 ³⁾ mg/m ³	1.5 mg/m ³
		法国	锌	1 mg/m ³	
		挪威	锌焙烧及制酸	5 mg/m ³	
			锌浸取厂	5 mg/m ³	
	总镉	德国	所有	0.2 ³⁾ mg/m ³	0.05 mg/m ³

		挪威	锌焙烧及制酸	0.2 mg/m ³	
			锌浸取厂	0.2 mg/m ³	
	总汞	比利时	所有	0.1 mg/m ³	0.03 mg/m ³
		德国	所有	0.05 ³⁾ mg/m ³	
		挪威	锌焙烧及制酸	0.1 mg/m ³	
			锌浸取厂	0.03 mg/m ³	
		比利时	所有	1 mg/m ³	
	总砷	德国	所有	0.1 ³⁾ mg/m ³	0.2 mg/m ³
		西班牙	所有溶解金属	0.5 mg/m ³	
	总铜	比利时	铅, 锌, 镍	4 mg/m ³	0.5 mg/m ³
		德国	所有	0.5 ³⁾ mg/m ³	
		挪威	锌焙烧及制酸	0.2 mg/m ³	
			锌浸取厂	0.2 mg/m ³	
		西班牙	所有溶解金属	0.2 mg/m ³	
	悬浮物	法国	锌	30 mg/m ³	60 mg/m ³
		西班牙	所有	80 mg/m ³	
	硫化物	德国	铅, 铜, 锌	1 ³⁾ mg/m ³	1 mg/m ³

注：1) 质量流速大于或等于 5kg/h;

2) 附加要求生产能力>10t/d;

3) 在与其它废水混合之前;

由表 5-1 可知, 与 1998 年欧洲国家铅、锌工业的污染物排放标准相比, 本标准新建污染源排放标准除颗粒物外, 其它污染物尤其是水污染物基本可以达到或已经超过上世纪末西方国家的控制水平, 这说明本标准新建源排放标准在严格程度及先进性上有了较大提高。近年来西方发达国家的排污限值比上个世纪严格了许多, 例如意大利的波多-威斯麦厂汞的排放标准为<0.005mg/L, 铅的排放标准为 0.2mg/L, 日本播磨厂最近镉的排放被限制为 0.01mg/L。本标准中部分污染物的先进控制技术限值即依据发达国家先进水平制订。可见, 新的铅、锌工业排污标准已基本能与发达国家排放标准相接轨。

6 实施成本和效益分析

6.1 实施成本分析

6.1.1 废气治理成本分析

铅锌工业废气的治理主要是颗粒物和 SO_2 的处理。根据估算, 2003 年铅锌工业 SO_2 排放总量约 94883t, 新标准最高允许排放浓度约占原标准的 75%~80%, 如按实施后削减 20% 计, 则新标准实施后 SO_2 的削减量约 18977t/a。从国内 SO_2 的治理水平来看, 平均每削减 1t SO_2 的成本约 20000 元, 因此, 在采取措施使目前国内铅锌工业的 SO_2 排放水平达到新标准要求后, 所需的治理成本约 3.8 亿元/a。

与普通布袋相比, 新型覆膜滤料每平米价格约高出 60~100 元。目前国内炉窑烟气处理以脉冲布袋及机械振打布袋为主, 其透气率一般为 80~90m/h, 即每平米布袋烟气处理率约为 80~90m³/m²·h。根据我们估算的 2003 年度铅锌工业废气排放总量, 若对所有废气排放点除尘系统进行改造, 总共改造费用约需 4000~5000 万元。

6.1.2 废水治理成本分析

根据目前国内铅锌冶炼企业的废水治理水平, 采用石灰乳二段中和法处理重金属废水, 投资费用国内平均约合 2000 元/m³·d, 运行费用约 1.5 元/m³。本标准实施后, 新建企业标准较原标准在要求的严格程度上有了较大提高, 尤其是砷、镉、铅等重金属污染物。企业如要达到新标准, 则需对废水处理系统进行改造, 增加处理段数或采用硫化法或其它更为有效的处理工艺。从而将导致企业废水处理投资费用在现有基础上增加 20~30%, 达到 2500~3000 元/m³·d。同时, 运行费用也会增加约 30%, 约达到 2 元/m³。根据 2003 年度铅锌工业废水排放总量, 企业改造费用约需 2~4 亿元, 运行费用约需 7000~8000 万元/a。

6.2 环境、社会、经济效益分析

新标准实施后, 不但个体排放源的污染物排放浓度大幅度削减, 全国范围内铅锌工业的排污总量也将大大减少。如单纯按污染源排放浓度的降低计算, 则当现有企业执行新建污染源排放标准后, 铅锌工业颗粒物排放总量将在目前的排放总量水平上削减 30%~50%, SO_2 排放总量将在目前的排放总量水平上削减 20% 以上。如按单位产品排放量的降低计算, 铅、锌的产量以国家控制的 400 万 t 和 500 万 t 计, 则标准实施三年后, 铅锌工业颗粒物排放总量为 35100t/a, SO_2 排放总量为 90000t/a, 废水排放总量为 7200 万 t/a。尤其是当环境敏感地区执行更为严格的先进控制技术限值后, 其削减量更为显著。与铅、锌总产量仅有 397 万 t 的 2003 年排污总量 (见表 4-4) 相比,

可以说污染物排放总量削减巨大，环境效益显著。

7 建议

7.1 技术措施

(1) 铅冶炼应采用先进的直接炼铅工艺，锌冶炼应采用湿法炼锌工艺，对于有条件采用氧压直接浸出的项目应采用氧压浸出工艺。现有烧结鼓风炉炼铅企业应响应国家政策，进行工艺的改造，采用国家鼓励的水口山炼铅法，并对制酸系统进行改造。

(2) 铅冶炼为烧结—鼓风炉工艺时，应采取密封返烟烧结、富氧、热风 and 计算机控制等措施，提高烟气 SO_2 浓度，使之制取硫酸。当采用一转一吸制酸时，应设尾吸装置。

(3) 鼓励低浓度 SO_2 烟气采用湿式硫酸法制酸。

(4) 建议铅锌冶炼烟气收尘中推广新型覆膜滤料布袋除尘器的使用，可弥补普通布袋现存的诸如糊袋、易破损、寿命短等缺陷，某些先前难于采用布袋收尘的烟气可以应用新型布袋进行处理，既提高了收尘效率，也避免了湿法收尘存在的种种问题。

(5) 对 SO_2 含量较高的冶炼炉窑烟气采取脱硫措施，建议采用先进的可回收烟气中 SO_2 的处理工艺，如胺吸法等，既降低运行成本，也避免如石膏法等脱硫方法存在的一些弊端。

(6) 废水处理应视本企业现有处理深度，适当增加处理深度，采取更加高效的处理方法，国内新建企业或现有企业在设计废水处理设施时应考虑硫化法或铁氧体法以及其它方法的推广使用，通过加大废水处理深度提高废水的复用率。

(7) 锌浸出槽和净化槽，应设置废气收集排放装置、气液分离和净化装置；锌电解槽的液面应采取覆盖剂等措施抑制酸雾产生。

7.2 管理措施

(1) 由于铅、锌工业废气的特殊性，废气中颗粒物金属成分高，粘性大，棱角比较尖锐，既容易造成布袋的堵塞板结，也易造成布袋破损漏风，从而导致收尘效率下降。因此，布袋除尘器优良的性能表现依赖于良好的监督操作机制和完善的管理制度，这包括有效的清灰方式、先进的故障检测装备以及及时的布袋修补和更换。

(2) 无论是脱硫、除尘或是制酸系统，均对进口烟气有较高的要求，因此，企业应加强生产中的过程管理，保证各炉窑工况稳定

(3) 员工是生产过程的直接参与者，直接影响到企业对于环境的表现。国外铅锌冶炼企业对于员工的环保意识相当重视，企业应使所有的员工认识到他们在环境中所

扮演的角色，以及他们所负责的岗位对于环境的意义。根据标准对企业环境表现的评估结果应发放到操作员工，并收集其反馈意见。

7.3 实施方案

（1）本标准由国家环保总局发布，计划于 XXXX 年 X 月 X 日发布实施，由当地县级以上地方人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

（2）新建企业污染治理设施的设计应以本标准新建源标准为依据，以保证建成后做到污染物达标排放；现有企业应根据本标准现有源标准考察企业目前达标情况，并根据考察结果对生产工艺、设备以及环保设施进行改造。