

铜冶炼污酸二级硫化分步除铜、砷工艺研究^①

肖祈春

(长沙矿冶研究院有限责任公司,湖南长沙410012)

摘要:为从污酸中二级硫化分步除铜、砷,以湖南某铜冶炼企业污酸为研究对象,在硫化沉淀理论指导下,考察了氧化还原电位(ORP)、硫化剂种类对污酸中铜、砷去除效率的影响。结果表明:通过控制ORP可以优先选择性硫化沉淀铜。以 H_2S 为硫化剂,一级ORP为245 mV,二级ORP为10 mV,硫化沉淀后污酸中铜、砷含量分别为0.03 mg/L和0.22 mg/L;而铜渣中铜、砷含量分别为3.09%和15.9%,砷渣中铜、砷含量分别为0.03%和23.90%,实现了二级硫化分步从污酸中除铜、砷。

关键词:污酸;铜;砷;硫化沉淀;废水处理;二级硫化;氧化还原电位

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.06.018

文章编号: 0253-6099(2020)06-0068-03

A Two-Step Sulfurization for Stepwise Removal of Copper and Arsenic from Copper Smelting Waste Acid

XIAO Qi-chun

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: In order to remove the copper and arsenic from the waste acid step by step by using a two-step sulfurization, the waste acid from a Hunan copper smelting enterprise was taken for research. With the sulfide precipitation theory, effects of oxidation-reduction potential (ORP) and types of sulfiding agent on the removal efficiency of copper and arsenic from waste acid were investigated. Results show that by controlling ORP, copper can be selectively and preferentially precipitated by sulfurization. With H_2S as the sulfiding agent, 245 mV for the first step of ORP and 10 mV for the second step of ORP, it is found that the contents of copper and arsenic in the waste acid after sulfurization and precipitation are 0.03 mg/L and 0.22 mg/L, respectively; while the copper slag contains only 3.09% of copper and 15.9% of arsenic, respectively, and arsenic slag contains 0.03% copper and 23.90% arsenic, respectively, which indicates that this two-step sulfurization process can realize the stepwise removal of copper and arsenic from the waste acid.

Key words: waste acid; copper; arsenic; sulfurization and precipitation; wastewater treatment; two-step sulfurization; oxidation-reduction potential (ORP)

铜冶炼过程中产生的烟气在制酸工段通过洗涤、冷却等形成污酸,其主要特性表现为酸性强、砷、氟、氯含量高,同时含有铜、镉、铅等重金属,处理难度大^[1-3]。目前国内外针对铜冶炼污酸的处理方法主要有化学絮凝沉淀、石灰中和、硫化沉淀、膜过滤、吸附去除和离子交换等^[4-6]。其中硫化沉淀法工艺简单、处理效率高,应用较为广泛。国内外学者对硫化沉淀法开展了大量研究工作^[7-8],但对于二级硫化沉淀法中反应终点的控制研究较少。本文针对湖南某铜冶炼企业污酸废水,以氧化还原电位(ORP)为硫化沉淀反应的控制点^[9-10],研究硫化沉淀中的工艺控制条件,重点

解决硫化沉淀过程中存在的铜资源回收率低、砷去除效果差的问题。

1 实验

1.1 实验药剂

实验药剂主要有: $Na_2S \cdot 9H_2O$ (上海统亚化工科技发展有限公司), $NaHS \cdot xH_2O$ (唐山丰实化工有限公司), H_3PO_4 (山东济宁宏伟化工有限公司),均为分析纯。

1.2 实验废水

污酸废水取自湖南某铜冶炼企业,水样呈浅绿色,

① 收稿日期: 2020-05-27

基金项目: 国家科技部十三五固废专项课题(2018YFC1900304)

作者简介: 肖祈春(1988-),男,湖南娄底人,工程师,硕士,主要从事工业废水处理研究。

其主要成分见表1。

表1 污酸主要成分/(mg·L⁻¹)

H ⁺	As	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	F	Cl
1 900	6 400	310	410	46	10.0	23.5	3 010	4 300

1.3 实验方法和装置

硫化沉淀装置见图1。反应在密封塑料容器中进行,配置10%液态硫化剂(Na₂S或NaHS),由蠕动泵从储存容器中加入反应器中。气体硫化剂(H₂S)由Na₂S-H₃PO₄体系反应生成,由蠕动泵控制气体产生速率,铂电极和Ag/AgCl参比电极组成ORP测试电极。

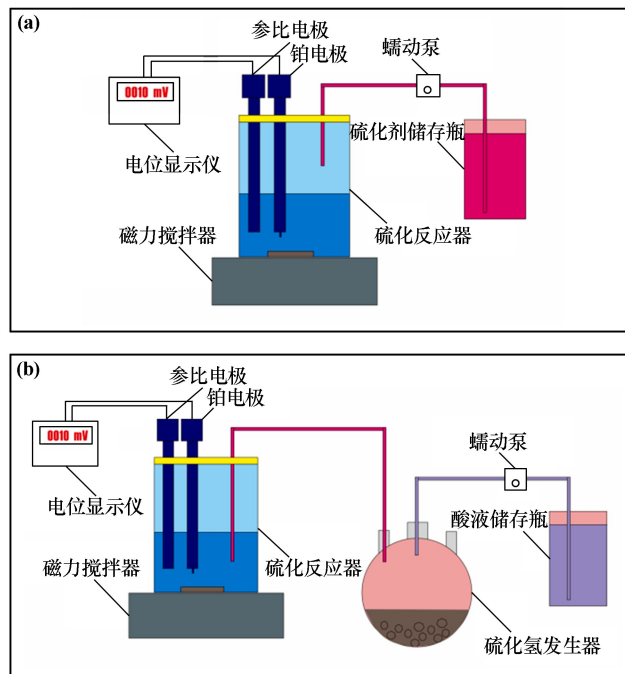


图1 污酸硫化沉淀反应装置
(a) 液体硫化剂; (b) 气体硫化剂

硫化反应在通风橱中进行,反应开始前,加入一定量污酸原液,插入ORP电极并使电极没入溶液中,密封反应器,启动磁力搅拌装置,开启蠕动泵匀速加入硫化剂,监测反应系统ORP。当ORP达到预定数值时,取样或停止反应。反应结束后,采用0.45 μm滤膜进行固液分离,检测滤液中的Cu、As含量。得到的滤渣经110℃恒温干燥2h,称重,检测渣中Cu、As含量。

2 实验结果与讨论

2.1 Cu、As二级硫化分步沉淀理论

硫化沉淀的主要反应见式(1)~(2),在铜和砷初始浓度分别为300 mg/L和6 000 mg/L时,联合反应式(1)~(2)在PHREEQC中求解(数据库LLNL.dat)^[11],

得出不同S²⁻浓度下的As、Cu溶解分数如图2所示。从图2可知,随着污酸中S²⁻的加入,Cu的溶解性趋近0,而As的溶解性则不断下降。当S²⁻加入量为0.07 mol/L时,As的溶解性趋近0。因此,Cu作为有价金属,可以通过优先选择性硫化沉淀法分离出来。

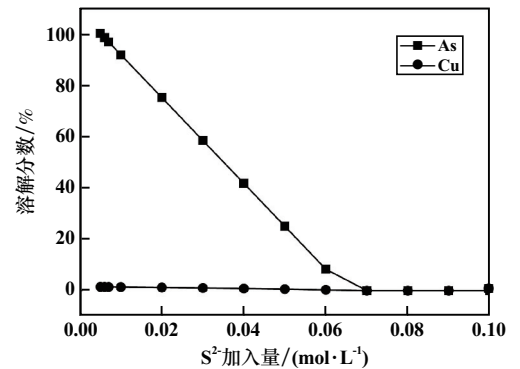
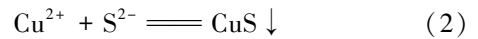
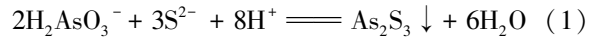


图2 污酸硫化沉淀的元素理论溶解分数

2.2 二级硫化沉淀反应中ORP的控制

污酸体系中的ORP表征了氧化性物质、还原性物质和电极形成的原电池电势强弱,可以反映氧化还原反应的进程^[12]。

以H₂S为硫化剂,考察污酸体系ORP随H₂S投加量的变化,结果见图3。由图3可知,随着H₂S加入,ORP不断下降。当H₂S投加量为0.01 mol/L时,ORP快速下降到245 mV以下。继续投加H₂S,ORP缓慢下降。当H₂S投加量为0.12 mol/L时,ORP快速下降到10 mV以下。说明二级硫化沉淀反应中ORP的变化存在拐点,可通过ORP来控制反应终点。

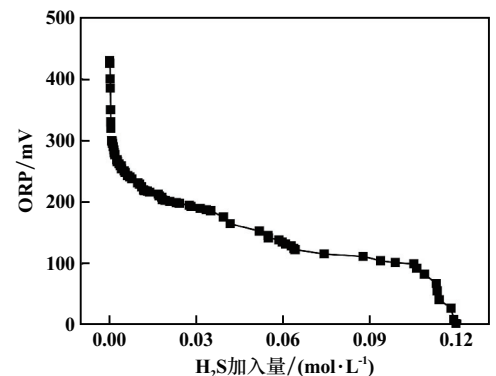


图3 ORP随H₂S投加量的变化

2.3 ORP的影响

采用H₂S为硫化剂,考查不同ORP条件下污酸中Cu、As浓度变化,结果见图4。从图4可以看出,随着H₂S加入,Cu浓度快速降低,当ORP降低至245 mV

时,Cu浓度为0.491 mg/L,As浓度为6.0 g/L。继续加入H₂S,ORP降至10 mV时,As浓度为0.22 mg/L,Cu浓度为0.03 mg/L。结果表明,二级硫化回收Cu及除As的ORP控制条件为:一级ORP为245 mV,二级ORP为10 mV,此条件下可实现Cu的优先沉淀回收和As的深度处理。

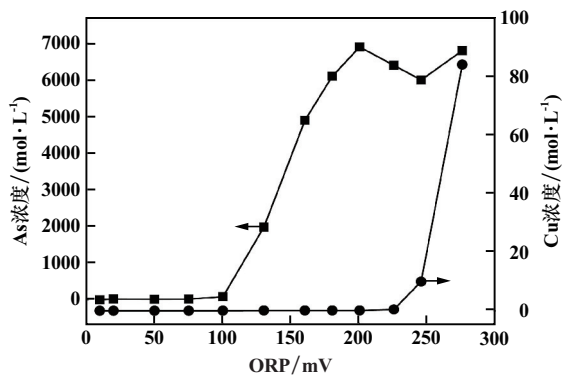


图4 Cu和As浓度随ORP的变化

2.4 硫化剂种类的影响

2.4.1 硫化沉淀后溶液组分对比

不同硫化剂硫化沉淀后的溶液组分见表2。由表2可知,采用Na₂S或NaHS作硫化剂均给体系引入Na⁺并降低了酸度,而采用H₂S作硫化剂脱As、Cu后不引入Na⁺,且对溶液酸度无明显影响,有利于后续回收酸。

表2 不同硫化剂硫化反应后的溶液组分

硫化剂种类	H ⁺ 浓度/(mol·L ⁻¹)	组分含量/(mg·L ⁻¹)			
		As	Cu	Zn	Na
Na ₂ S	1.34	2.73	0.49	385	9 070
NaHS	1.61	0.39	0.53	393	4 486
H ₂ S	1.87	0.22	0.03	402	45.50

2.4.2 硫化剂消耗对比

分别采用Na₂S、NaHS和H₂S作硫化剂,控制反应终点ORP为10 mV,硫化剂有效硫含量、消耗量和渣重量见表3。由表3可知,采用H₂S作硫化剂,在有效硫含量、硫化剂消耗量等方面均优于Na₂S和NaHS。

表3 硫化反应中不同硫化剂的消耗量和硫化渣量

硫化剂种类	有效硫含量/%	硫化剂消耗量 ^① /(g·L ⁻¹)	硫化剂用量与理论用量比	硫化渣量 ^② /g
Na ₂ S	41.03	37.79	1.23	12.91
NaHS	57.14	11.92	1.16	12.17
H ₂ S ^③	94.08	6.41	1.47	15.43

注:① Na₂S、NaHS的消耗量分别以Na₂S·9H₂O、NaHS·xH₂O计;② 硫化渣量以1 L污酸的产渣量计;③ H₂S通过Na₂S溶液与H₃PO₄反应制得,其消耗量按理论产气量计。

2.5 铜、砷渣分析

采用H₂S作硫化剂,一级硫化ORP为245 mV,得到铜渣;二级ORP为10 mV,得到砷渣。分别检测渣中Cu、As含量,结果见表4。结果表明,铜渣中Cu含量达3.09%,可返回冶炼系统进行资源回收,Cu回收率达97.29%;砷渣中As含量为23.90%,As脱除率为80.57%。

表4 铜、砷渣成分分析

种类	质量/g	Cu含量/%	As含量/%
Cu渣	9.76	3.09	15.90
As渣	27.10	0.03	23.90

3 结论

1) 采用二级硫化沉淀法处理污酸废水,可以通过控制终点ORP优先选择性硫化沉淀回收有价金属铜。

2) 以H₂S为硫化剂处理污酸,控制一级ORP为245 mV、二级ORP为10 mV,得到铜渣中Cu、As含量分别为3.09%和15.90%,砷渣中Cu、As含量分别为0.03%和23.90%,实现了铜、砷的分步沉淀。

参考文献:

- [1] 李庆超,应国民,詹中华,等.铜冶炼污酸除砷工艺比较研究[J].化学工程,2017,45(4):10-14.
- [2] 李勋.磁性Fe₃O₄处置铜冶炼污酸技术研究[D].昆明:昆明理工大学冶金与能源工程学院,2018.
- [3] 王坚,刘明诗,杨世堂,等.负压蒸发和吹脱处理铅锌冶炼污酸废水的试验研究[J].安全与环境工程,2018,25(4):76-82.
- [4] 乔冉冉.冶炼烟气制酸系统废酸硫化处理理论及新工艺研究[D].太原:太原理工大学化学化工学院,2018.
- [5] 陈鑫,李文勇,李海峰,等.冶炼烟气制酸净化污酸分段脱铜脱砷技术改造[J].硫酸工业,2019(4):27-29.
- [6] 张宝辉.铜冶炼污酸处理工艺及污酸减量化探讨与实践[J].中国金属通报,2016(12):83-85.
- [7] 应国民.沉淀法脱除污酸中砷的研究[D].昆明:昆明理工大学冶金与能源工程学院,2016.
- [8] 易求实,杜冬云,鲍霞杰,等.高效硫化回收技术处理高砷净化污酸的研究[J].硫酸工业,2009(6):6-10.
- [9] 王维平.电镀废水处理中的氧化还原电位控制[J].电镀与环保,2016,36(2):50-52.
- [10] 李冰璟,王维平.优化氧化还原电位控制六价铬还原的方法[J].净水技术,2017,36(11):71-75.
- [11] 黄少波.地球化学软件PHREEQC在湿法冶金计算热力学中的应用[J].矿冶工程,2018,38(2):70-73.
- [12] 唐林.废水中低浓度铬镍的去除和铬还原过程ORP的研究[D].唐山:华东理工大学资源与环境工程学院,2019.

引用本文:肖新春.铜冶炼污酸二级硫化分步除铜、砷工艺研究[J].矿冶工程,2020,40(6):68-70.