

湿法炼锌污酸处理中石膏渣减量化工艺探索

朱应旭 陶家荣 世仙果 李云 张亮 李科 陈先友
(云锡文山锌铜冶炼有限公司, 云南 文山 663700)

[摘要] 针对目前湿法炼锌中采用石灰中和法处理污酸产生的石膏渣量较大的问题,本文提出采用锌焙砂-碳酸钙两段中和法处理硫化后液的工艺并进行试验。该工艺通过锌焙砂中和部分酸,再采用碳酸钙进行中和,将氟除去的同时减少污酸石膏渣产量。实验结果表明,采用锌焙砂中和时,控制pH值为2.0~2.5,在温度35℃条件下中和1h,沉降过滤后采用碳酸钙进行二段中和,控制终点pH为5.0~5.5,反应1h,沉氟后液含氟量小于20 mg/L,沉氟率超过98%,产出石膏渣仅为传统石灰中和法所产石膏渣量的24.94%,溶液经过除氟后可返回湿法系统中。

[关键词] 污酸; 硫化后液; 硫化-中和法; 锌焙砂中和; 碳酸钙中和; 石膏渣

[中图分类号] TF803.25 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2024)01-0044-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.01.008

0 前言

目前世界上80%以上的锌由焙烧-浸出-电积(RLE)工艺生产,锌精矿的焙烧产生大量SO₂烟气,该烟气主要用于制取硫酸。由于该烟气含有氟、氯、硫、砷、汞、硒、铊、铅等有毒有害元素^[1-2],需要进行净化洗涤,洗涤过程中上述有害杂质元素进入洗涤液中,该洗涤液被称为“污酸”。污酸成分复杂,毒性大,需经过单独处理达标后才能排放。

目前污酸的处理以脱除污酸中重金属及中和硫酸为主,从而达到废水排放标准,采用的方法包括石灰中和法、硫化-中和法、吹脱+浓缩法、离子交换+旋流电积法、膜分离法等^[3-8]。其中最具代表性的是石灰中和法,其操作简单且运行成本低,利用重金属离子在中和过程中水解沉淀从而达到去除重金属的目的^[9],后续在此基础上发展出了中和-铁盐法,该方法通过铁水解物的吸附性、絮凝性强化重金属离

子的脱除^[10]。中和法产渣量大,且中和渣含有重金属离子,属于危险废弃物,需进行妥善处理。吹脱+浓缩法实现了污酸的资源化利用,但存在设备投资高、运行成本及能耗较高的问题^[1,11],短期内推广应用较为困难。

针对砷含量较高的污酸,生产实践中常采用硫化-中和法,即通过硫化剂将重金属以硫化物形式沉淀^[12-14],但硫化后液中的氟、氯含量较高,导致硫化后液不能返回至湿法系统,只能当作废水处理,即通过石灰中和法除去硫化后液中的酸、氟离子,然后通过软化、反渗透、电渗析等方法除去氯离子,但该处理过程中所产石膏渣渣量大,处置成本较高^[7,15]。本文对硫化后液处理过程中石膏渣的减量化及中和过程中氟的沉淀行为进行了探索,为硫化后液的处理提供参考。

1 实验

1.1 实验原料

实验中所用原料为污酸经过硫化处理后产生的硫化后液,其主要成分见表1。所用中和剂为锌焙砂、碳酸钙,锌焙砂成分见表2。

由表1可知,硫化后液中硫酸浓度达到了31 g/L,砷含量为13 mg/L,除砷和锌外,其余重金属含量均低于1 mg/L,但氟、氯浓度分别达到了5.3 g/L、0.49 g/L。如果硫化后液返回至湿法系统,其中的重金属离子对系统基本无影响,而氟、氯会造成设备腐蚀加剧、电解烧板等问题。

[收稿日期] 2023-08-22

[作者简介] 朱应旭(1996—),男,云南西畴人,硕士,助理工程师,主要从事湿法炼锌方面工作。

[引用格式] 朱应旭,陶家荣,世仙果,等.湿法炼锌污酸处理中石膏渣减量化工艺探索[J].绿色矿冶,2024,40(1):44-48.

ZHU Yingxu, TAO Jiarong, SHI Xianguo, et al. Exploration on the reduction process of calcium sulfate residue in zinc hydrometallurgy contaminated acid treatment[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(1): 44-48.

表1 硫化后液溶液成分

成分	H ₂ SO ₄ *	F*	Cl*	Zn*	As	Ni	Hg	Ba	Se	Cr	Cu	Pb	Cd
含量	31	5.3	0.49	0.11	13	0.32	0.1	0.2	0.1	1	0.5	0.8	0.9

注: *单位为 g/L。

表2 锌焙砂主要成分

元素	Zn	Fe	F	Ca	Cl
成分	53.55	15.03	0.04	0.78	0.019

锌焙砂中锌含量达到了 53.55%，铁含量为 15.03%，氟含量为 0.04%。碳酸钙为工业用碳酸钙，其纯度达到了 98%，粒度小于 100 目。

1.2 实验原理

采用碳酸钙对硫化后液进行中和，溶液中发生反应见式(1)~(2)。



从反应式中可知，石膏渣量主要与硫化后液中的硫酸浓度、氟浓度有关，因而在保证沉氟效果的前提下，可通过减少硫酸与碳酸钙反应的量来减少石膏渣的产生。

在温度 25 ℃ 的水中，硫酸钙溶度积 (9.1×10^{-6}) 与氟化钙溶度积 (5.3×10^{-9}) 均较低^[16]，生成硫酸钙、氟化钙的反应较为彻底，即可将溶液中酸浓度、氟离子浓度降至较低水平。

锌焙砂是湿法炼锌浸出的原料，在湿法炼锌企业中易于获取，因而本文在碳酸钙中和前采用锌焙砂将硫化后液中部分酸中和从而减少石膏渣的产生。锌焙砂主要成分为氧化锌，中和过程中主要发生氧化锌的酸溶反应，其主要反应见式(3)。



1.3 实验方法

取一定量的硫化后液加入三口烧瓶中，将三口烧瓶置于设置好温度的恒温水浴锅(HH-1，国华仪器制造有限公司)中开启搅拌器预热。当硫化后液预热至所需温度后，根据所需终点 pH 值，缓慢加入锌焙砂或 50% 碳酸钙浆，开始计时并记录好反应现象。反应结束后，将三口烧瓶取出用旋片式真空泵(2XZ-4，上海一凯仪器设备有限公司)进行液固分离，所得滤液送检分析。

1.4 实验分析与计算

实验中沉氟率按式(4)进行计算。

$$\eta = \frac{C_0 \times V_0 - C_1 \times V_1}{C_0 \times V_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中： η 为沉氟率，%； C_0 为硫化后液中氟的浓度，g/L； V_0 为硫化后液反应前的体积，L； C_1 为硫化后液反应后氟的浓度，g/L； V_1 为反应后溶液体积，L。

2 工艺流程讨论与设计

取 2 L 硫化后液至于 35 ℃ 水浴锅中，间隔 5 min 加入 10 g 浓度 50% 碳酸钙浆，每次加入前取 30 mL 矿浆过滤后得到滤液并送检。实验过程中反应的硫酸比例与沉氟率随碳酸钙浆加入量的变化如图 1 所示。

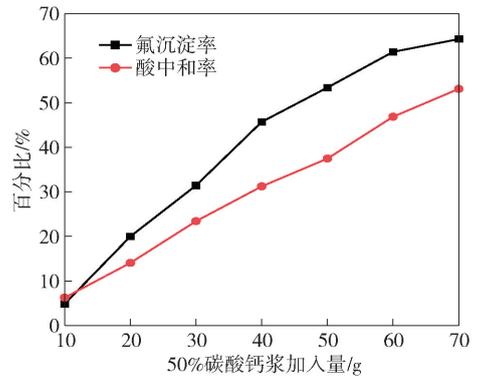


图1 氟沉淀率及酸中和率随碳酸钙加入量的变化

由图 1 可知，溶液中氟的沉淀率与酸的中和比例均随碳酸钙的加入量增加而增大，表明氟化钙的生成与酸的中和是同步进行的；氟的沉淀率均大于酸的中和率，表明溶液中的氟可在硫酸消耗完全前沉淀完全，即氟沉淀完全后，溶液中还有部分硫酸，所以可通过其他方式将该部分硫酸中和从而减少石膏渣量，这是先沉氟后中和的工艺。

先沉氟后中和的过程中，由于硫酸浓度较高，硫酸易与碳酸钙反应产生更多的石膏渣，因此考虑先中和沉氟的工艺，即通过加入其他类型的中和剂先消耗部分硫酸，再通过碳酸钙中和剩余的硫酸和全部氟，以达到沉氟、减少石膏渣量的目的。

综上所述，设计了图 2 的工艺流程：考虑到沉氟后液要返回至湿法系统，且锌焙砂在湿法炼锌中易于获得，因此选用锌焙砂先进行中和，消耗溶液中的部分硫酸，再通过碳酸钙中和、沉淀余下部分硫酸与氟。

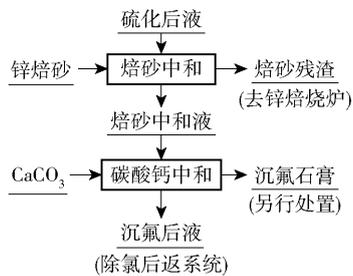


图2 污氟石膏渣减量化工艺流程

3 结果及讨论

3.1 锌焙砂中和不同终点 pH 值条件下的沉氟率

取硫化后液,一段加入锌焙砂在 35 °C 条件下进行中和 1 h,根据锌焙砂加入量控制不同终点 pH,反应后液送检并计算除氟率,考察不同终点 pH 值对一段沉氟率的影响,结果如图 3 所示。

从图 3 中可知,当终点 pH 为 2.16 时,氟基本不沉淀;后续随着 pH 的升高,氟的沉淀率逐渐升高;当终点 pH 达到 4.5 时,氟的沉淀率达到 14.6%,这可能是为了控制较高 pH 加入较多的锌焙砂量,由焙砂夹带出的氟较多,或是随着 pH 的升高,焙砂中部分被浸出的铁水解沉淀吸附造成部分氟沉淀。

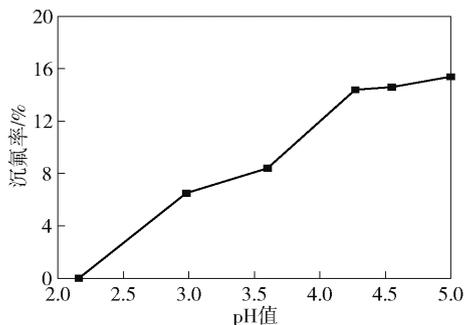


图3 锌焙砂中和过程中不同终点 pH 值下氟的沉淀率

3.2 不同起始 pH 值条件下碳酸钙沉氟效果

在一段中和中,根据锌焙砂加入量调节 pH 得到不同的一段中和后液。将 50% 碳酸钙浆加入上述焙砂中和后液中,在温度 35 °C 条件下反应 1 h,控制终点 pH 为 5.0,不同起始 pH 条件下碳酸钙沉氟效果如图 4 所示。

由图 4 可知,当起始 pH 值为 2.26 时,沉氟率达到了 98.63%;后续随着 pH 值的升高,沉氟率急剧下降;当起始 pH 值分别为 3.6 和 4.27 时,沉氟率分别为 40.5% 和 10.2%。这是由于碳酸钙沉氟过程与酸的中和过程是同步进行的,且沉氟过程伴随着酸中和反应的进行,酸中和完全时,沉氟反应即停

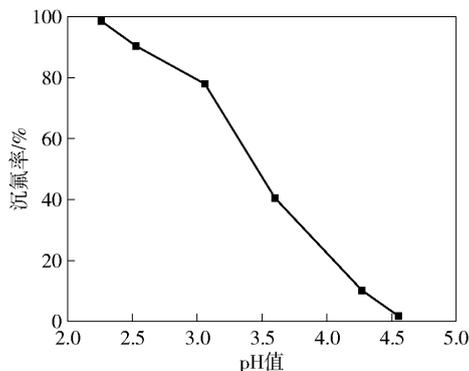


图4 不同起始 pH 值条件下碳酸钙沉氟效率

止,因此在沉氟过程中,需控制较低的起始 pH 以提供足够的酸保证沉氟率。当起始 pH 较高时,溶液中酸较少,酸中和反应结束时氟未沉淀完全,造成沉氟率偏低;当起始 pH 较低时,溶液中酸较多,酸中和反应结束时氟已沉淀完全,因而沉氟率较高。考虑到起始 pH 较低时会产生更多的石膏渣,而较高的起始 pH 时则沉氟效果不佳,因此起始 pH 选择 2.26 为宜,即控制锌焙砂中和终点 pH 为 2.26。

3.3 反应时间对碳酸钙沉氟效果的影响

将 pH 为 3.0 的一段锌焙砂中和后液置于 35 °C 水浴锅中,加入浓度 50% 碳酸钙浆,分别反应 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h,控制终点 pH 为 5.0,沉氟效果如图 5 所示。

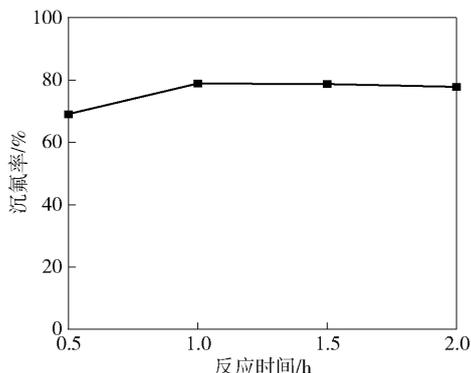


图5 反应时间对碳酸钙沉氟效果的影响

由图 5 可知,相同 pH 值条件下,在反应时间为 1 h 时沉氟率达到最大值;随着反应时间的延长,沉氟率稳定在 78% ~ 80%,这是由于在一定的酸度条件下,溶液中生成氟化钙的反应较快,在较短的时间内即可达到反应平衡,因而进一步延长并不能提高除氟率。

3.4 不同温度对碳酸钙沉氟效果的影响

将 pH 为 3.0 的一段锌焙砂中和后液分别置于 35 °C、45 °C、55 °C、65 °C 水浴锅中,加入 50% 碳酸钙

浆分别反应 1 h, 控制终点 pH 为 5.0, 沉氟效果如图 6 所示。

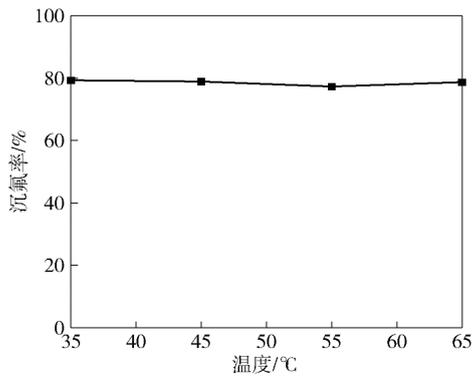


图 6 不同温度对碳酸钙沉氟率的影响

由图 6 可知, 当温度为 35 °C、45 °C、65 °C 时, 沉氟率分别为 79.3%、78.9%、78.7%, 随温度的升高, 沉氟率并未升高。实际生产中, 硫化后液温度通常为 30~40 °C, 因此温度控制在 30~40 °C 较为适宜。

4 对比实验

根据上述实验结果, 采用锌焙砂-碳酸钙中和

法处理硫化后液, 一段采用锌焙砂中和部分酸, 控制终点 pH 为 2.0~2.5, 反应 1 h, 沉降过滤后进行二段中和, 二段采用碳酸钙中和, 控制终点 pH 为 5.0 以上, 反应 1 h, 并将锌焙砂-碳酸钙中和与传统石灰中和工艺进行对比, 实验结果见表 3、表 4。

如表 3、表 4 所示, 锌焙砂中和过程中溶液氟含量为 5.23 g/L, 锌焙砂中和残渣中锌、铁、氟含量分别为 21.16%、39.49%、4.44%, 由于产生渣量较小, 该中和渣可搭配锌精矿进行焙烧; 碳酸钙中和后液中氟含量为 0.017 g/L, 锌浓度为 8.83 g/L, 氯浓度为 0.48 g/L, 后续可通过铜渣除氯后返回至湿法系统中; 锌焙砂-碳酸钙中和产生的石膏渣主要成分为硫酸钙、氟化钙, 其产量约为传统石灰中和法的 24.94%, 这表明锌焙砂-碳酸钙中和法有效降低了污酸石膏渣的产量。

表 3 中和液成分 g/L

元素	pH	F	Zn	Cl
锌焙砂中和	2.38	5.23	8.94	0.49
碳酸钙中和	5.36	0.017	8.83	0.48

表 4 中和残渣成分 %

方法	对比项	Zn	Fe	F	Ca	渣量/kg·m ³
锌焙砂-碳酸钙中和法	锌焙砂中和渣	21.16	39.49	4.44	-	7.5
	碳酸钙中和渣	0.8	2.85	24.23	33.15	20.1
传统石灰中和法	石膏渣	0.054	0.35	7.24	33.04	80.6

5 结论

针对目前锌冶炼行业处理污酸普遍采用的石灰石中和法所产石膏渣量较大的问题, 本文以锌焙砂-石灰石中和工艺处理硫化后液, 通过锌焙砂中和部分酸, 再采用碳酸钙进行中和, 将氟除去的同时减少污酸石膏渣产量, 结论如下:

1) 一段锌焙砂中和过程中, 为保证氟不被沉淀及后续碳酸钙中和过程的沉氟率, 锌焙砂中和硫化后液终点 pH 应控制在 2.5 以下。

2) 二段碳酸钙中和过程中, 在温度 35 °C 条件下反应 1 h, 控制终点 pH 为 5.0 以上, 可将硫化后液中氟含量降低至 20 mg/L 以下, 沉氟率超过 98%。

3) 该工艺所产石膏渣量为现有石灰中和工艺产量的 24.94%, 实现了污酸石膏渣的减量化。

[参考文献]

- [1] 冯炜光, 刘自虎, 张永平, 等. 铅锌冶炼污酸处理技术研究进展及发展方向[J]. 云南冶金, 2023, 52(2): 65-69.
- [2] 江旭. 铅锌冶炼污酸废水中砷的选择性去除试验研究[J]. 甘肃冶金, 2023, 45(2): 132-134.
- [3] 龙双, 王浩宇, 刘卫平, 等. 污酸梯级资源化处理新技术及工程应用[J]. 世界有色金属, 2021(14): 1-5.
- [4] 李鹏, 谭自强, 梁学武, 等. 污酸废水资源化处理新工艺[J]. 有色设备, 2020, 34(3): 61-63, 67.
- [5] 郑朝振, 林江顺, 王海北, 等. 铅锌冶炼污酸处理及汞的脱除技术研究[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(6): 1-5.
- [6] 郑丹, 张云龙, 李兴杰. 铜冶炼污酸污水处理工程案例分析[J]. 有色冶金节能, 2020, 36(5): 60-66.
- [7] 胥永, 赖兵, 杜龙, 等. 有色金属冶炼厂污酸处理技术比较[J]. 硫酸工业, 2021(11): 40-43, 53.

- [8] 高立强,谭巧义,孔令强. 国外某铜矿山酸性废水处理试验研究[J]. 中国矿山工程,2018,47(1):13-18.
- [9] 罗还桂,周忠跃,黎红卫. 浅谈铅锌冶炼污酸浓缩吹脱法的应用实践[J]. 世界有色金属,2022(22):27-29.
- [10] 吴兆清,陈燎原,许国强,等. 石灰-铁盐法处理硫酸厂高砷废水的研究与应用[J]. 矿冶,2003(1):79-81.
- [11] 冯继平,王述民,香钦华,等. 铅锌冶炼污酸资源化利用试验研究[J]. 云南冶金,2020,49(4):78-81.
- [12] 俞凌飞,朱北平,陈钢,等. 锌冶炼污酸二相硫化-反渗透-电渗析深度处理技术的研究与应用[J]. 中国有色冶金,2019,48(3):50-54,78.
- [13] 杨津津,徐晓军,王刚,等. 微电解絮凝耦合技术处理含重金属铅锌冶炼废水[J]. 中国有色金属学报,2012,22(7):2125-2132.
- [14] 邵立南,杨晓松. 有色金属冶炼污酸处理技术现状及发展趋势[J]. 有色金属工程,2013,3(5):59-60.
- [15] 郑雅杰,张胜华,龚昶. 含砷污酸资源化回收铜和砷的新工艺[J]. 中国有色金属学报,2013,23(10):2985-2992.
- [16] 冯雅丽,马玉文,李浩然. 盐湖副产硫酸钙转化法制备高纯氧化钙[J]. 中南大学学报(自然科学版),2012,43(8):3308-3313.

Exploration on the Reduction Process of Calcium Sulfate Residue in Zinc Hydrometallurgy Contaminated Acid Treatment

ZHU Yingxu, TAO Jiarong, SHI Xianguo, LI Yun, ZHANG Liang, LI Ke, CHEN Xianyou
(Yunxi Wenshan Zinc Indium Smelting Co., Ltd., Wenshan 663700, China)

Abstract: Aiming at the problem that the amount of gypsum residue produced by the treatment of contaminated acid by lime neutralization method in zinc hydrometallurgy is large, this paper proposed a process of using zinc calcine-calcium carbonate two-stage neutralizations method to treat the liquid after vulcanization. The process neutralizes part of the acid by zinc calcine and then neutralizes it by calcium carbonate, which removes fluorine and reduces the production of waste acid gypsum residue. When zinc calcine is used for neutralization, the pH value is controlled to be 2.0~2.5, and the neutralization is carried out at 35 °C for 1 h. After sedimentation and filtration, calcium carbonate is used for the second stage neutralization. The end point pH is controlled to be 5.0~5.5, and the reaction time is 1 h. Under these conditions, the fluorine content of the solution after fluorine precipitation is less than 20 mg/L, and the fluorine precipitation rate is more than 98%. The output gypsum slag is only 24.94% of the gypsum slag produced by the traditional lime neutralization method. The solution can be returned to the wet system after subsequent dechlorination.

Key words: contaminated acid; sulfurized solution; sulfide-neutralization; zinc calcine neutralization; calcium carbonate neutralization; gypsum residue