

# 铜冶炼污酸和酸性废水“零排放”工艺设计

康舒欣

(河南中原黄金冶炼厂有限责任公司, 河南 三门峡 472000)

**[摘要]** 某铜冶炼企业各个工序运行中产生大量的污酸和酸性废水,其中污酸具有酸度大、含砷浓度高的特点,易对环境 and 人体造成危害。本文通过“两级硫化+两段中和”组合工艺对污酸和酸性废水进行处理,两级硫化采用硫化钠沉淀去除污酸中的砷、铜等重金属元素,两段中和先采用石灰石中和污酸中的酸,再采用电石渣、铁盐中和除去重金属离子。处理后砷含量由8~14 g/L降至低于0.5 mg/L,  $H_2SO_4$  含量由125 g/L降至0.5 mg/L,达到《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)要求,并且能够满足厂区其他工序用水要求,实现污酸和酸性废水循环回收“零排放”的目标。

**[关键词]** 污酸;酸性废水;砷;两级硫化;两段中和;循环回收;零排放

**[中图分类号]** TF811;X758

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 2097-2423(2024)01-0055-06

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.01.010

## 0 前言

近年来,我国有色冶炼行业的生产能力逐渐提升,冶炼产品更加多样化,但生产过程中会产生大量含重金属离子的污酸和酸性废水<sup>[1-3]</sup>。不同工艺产生的污酸和酸性废水在成分上有很大的差异,其中铜冶炼产生的污酸主要来源于制酸系统,含砷量较高,且有毒有害。如果不对污酸作进一步处理就外排,会对水环境甚至生态系统造成极大的危害,若其含砷量超过饮用水标准,最终通过皮肤、呼吸道等聚集到人体内,破坏神经和消化系统,甚至会导致死亡。随着国家环保政策的不断出台,冶炼企业的环保意识也逐渐加强,通过引进新技术、新工艺、新装置来开展环保设施技术改造,使含重金属污酸和酸性废水经有效处理后能够循环回用,实现废水“零排放”目标<sup>[4]</sup>。

某1500 kt/a铜冶炼企业产生的污酸和酸性废水含砷量较高,达到8~14 g/L,还含有约125 g/L

$H_2SO_4$ ,少量Cu、Pb、Zn等重金属元素以及F、Cl元素。常见的污酸和酸性废水处理方法有氧化还原法、物理吸附法、生物法、化学沉淀法等。氧化还原法虽能起到优化处理的效果,但是使用过程中需要加入大量还原剂,产生的污泥量较多;物理吸附法操作简单,处理量大,但是处理效果与吸附材料对砷的亲合力密切相关,对吸附材料有较高的要求,适用性较低;生物法对环境无污染、去除率高,但是菌群的培养条件苛刻,易致工艺运行不稳定,效率低下。综合考虑,本文采用化学沉淀法,该工艺成熟稳定、操作简便、处理效果好、能耗较低、应用广泛,可同时去除多种重金属离子<sup>[5-7]</sup>。在保证污酸和酸性废水达标处理并实现循环利用的同时,为富集砷元素、提高中和系统中石膏的品质,本文采用“两级硫化+两段中和”组合工艺,去除污酸和酸性废水中的砷等重金属元素及其他杂质,使污酸和酸性废水达到《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)并进行回收使用,既节省使用新水的成本,又实现水资源的综合利用,满足国家环保清洁生产、节能减排的要求。

## 1 污酸和酸性废水来源

该铜冶炼企业的污酸主要来源于冶炼烟气制酸分厂的镓回收工序;酸性废水主要来源于制酸车间及厂区各生产工段产生的工业废水,包括制酸酸性水、酸库围堰水、精炼废液、化验室排水、动力混床水等。污酸和酸性废水成分见表1。

**[收稿日期]** 2023-09-04

**[作者简介]** 康舒欣(1993—),女,河南三门峡人,硕士,环境工程师,主要从事环境管理工作。

**[引用格式]** 康舒欣.铜冶炼污酸和酸性废水“零排放”工艺设计[J].绿色矿冶,2024,40(1):55-60.

KANG Shuxin. “Zero discharge” process design of contaminated acid and acidic wastewater from copper smelting[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(1): 55-60.

表 1 污酸和酸性废水的成分分析

废水种类	As	Pb	Cu	Zn	Cd	Cr	酸度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
污酸	12 000	8.27	120	97.54	140	0.4	125
酸性废水	8	0.35	0.06	63	46.6	0.82	40

## 2 “零排放”工艺设计

### 2.1 工艺流程

“零排放”工艺是将各分厂产生的污酸和酸性污水进行深度处理,通过加入不同的药剂、控制不同的工艺指标,使处理过的废水全部回用,从而实现“零排放”。主要的生产工序有污酸两级硫化工序和两段中和工序。

#### 2.1.1 两级硫化

两级硫化工艺流程如图 1 所示。制酸分厂排出的污酸进入硫化系统,在吸收塔内被吸收硫化,产生的硫化氢气体进入除害塔,使用浓度 30% 的氢氧化钠去除残余的硫化氢后达标排放。吸收硫化氢后的污酸原液经输送泵输送至一级硫化反应槽,投加配制好的硫化氢钠溶液进行充分反应。一级硫化反应后的污酸通过管道自流至一级硫化浓密机进行固液分离,底流经压滤脱水后,固体硫化渣用于金铜固废综合回收利用项目置换还原工序,浓密机上清液溢

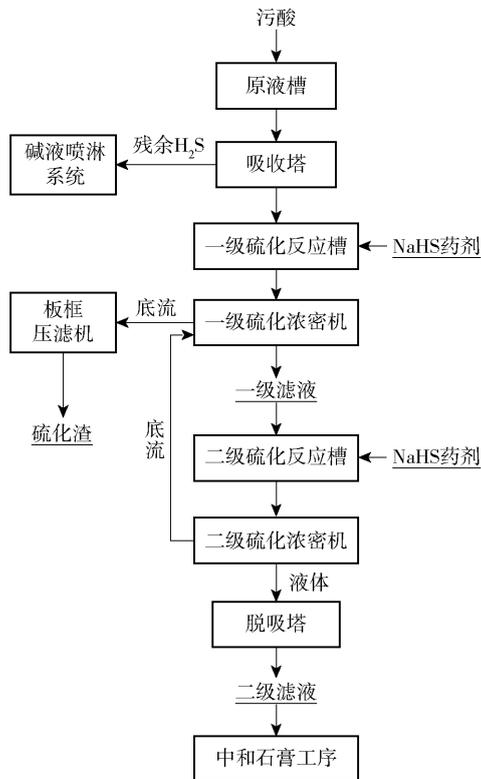


图 1 两级硫化工艺流程

流至一级硫化滤液槽。一级滤液再经一级硫化输送泵输送至二级硫化反应槽,再次投加硫化氢钠溶液进一步去除砷、铅、铜等重金属元素;二级硫化后的废酸自流进二级硫化浓密机,沉降分离后,底流经泵加压返回至一级硫化浓密机,上清液输送至二级硫化滤液槽,硫化合格后的二级滤液经泵输送至石膏工序进一步处理。

#### 2.1.2 两段中和

两段中和的工艺流程如图 2 所示。

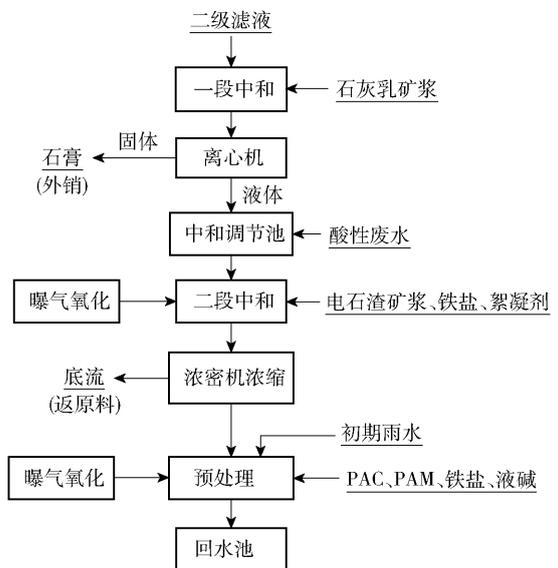


图 2 两段中和工艺流程

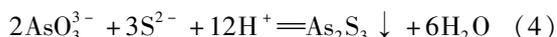
硫化后液送至石膏工序一段中和槽,并投加石灰石溶液进行反应,中和后的污酸自流至一段浓密机进行固液分离,固液分离后的底流通过底流泵送至离心机进行脱水,产出石膏渣,液体与厂区酸性废水送入二段中和槽,通过控制电石渣和铁盐的投加量并配合曝气氧化来调整其各项指标,中和后的污酸和酸性废水自流至二段浓密机进行固液分离,二段底流输送至其他分厂进一步处理,两段中和处理后的清液经过预处理收集至东回水池供厂区用水。

### 2.2 工艺原理

#### 2.2.1 两级硫化

烟气净化产生的污酸属于高砷酸,为保证中和石膏渣的品质,要在中和之前去除砷、铜等重金属元

素。在酸性溶液中,三硫化二砷、硫化铜以沉淀形式存在,因此采用硫化剂可沉淀去除污酸中的砷、铜等重金属元素。常用的硫化剂包括硫化钠、硫化氢、硫化氢等<sup>[8]</sup>。其中,硫化氢价格低廉,在硫化过程中其氧化还原电位(ORP)变化缓慢,反应过程较为平稳,利用率高。且与硫化钠相比,采用硫化氢,硫化后液中的盐分含量降低,减少了结晶和管道堵塞的问题<sup>[9]</sup>。此外,相对于气态的硫化氢,硫化氢避免了硫化氢泄漏带来的安全环保隐患。因此,本工艺采用32%的硫化氢作为硫化剂,硫化工序的反应原理见式(1)~(5)。



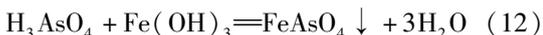
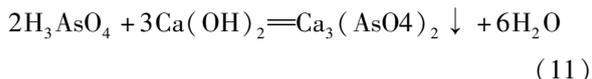
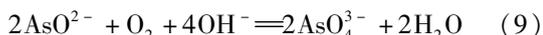
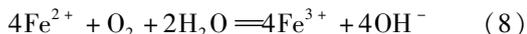
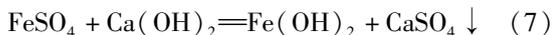
### 2.2.2 两段中和

污酸经单一的硫化法处理后并不能达到废水排放要求和厂区回用标准,要彻底去除废酸中的重金属元素及其他杂质,还需要进一步处理。本文采用两段中和进一步处理:采用石灰石中和污酸中的硫酸,通过控制pH值,并用离心机对石膏浓密机底流进行脱水,产出合格石膏渣外售;接着采用电石渣、铁盐进一步中和除去绝大部分重金属离子,有利于废水深度处理后回用<sup>[10]</sup>。中和工序反应原理见式(6)~(12)。

一段中和:



二段中和:



## 2.3 主要设备

所用的主要设备见表2。

## 3 “零排放”工艺运行特点及主要技术指标

### 3.1 两级硫化

采用硫化氢两级硫化除砷,可以精细化控制

硫化反应过程,提高硫化剂的利用率。一级硫化可使砷含量降到2000 mg/L以下,一级除砷率达到85%;二级硫化可使砷含量降到10 mg/L以下,除砷效率可达到99%以上,产生的硫化渣主要成分为 $\text{As}_2\text{S}_3$ ,砷含量较高,硫化渣产量为37500 t/a,含水率为60%,可用于金铜冶炼固废资源综合回收置换还原工序,回收有价金属铜,以及制备三氧化二砷,或提取单质砷,有利于对砷的回收利用。

由于熔炼炉产生的烟尘成分不稳定,废酸中的砷含量也会随之波动。影响两级硫化反应的因素包括废酸的酸浓度、氧化还原电位(ORP)、硫化剂用量等<sup>[11]</sup>。根据工程经验,将酸浓度控制在8%~12%,硫化效果最好。如果酸浓度过低,则不利于硫化渣的沉淀,三硫化二砷为两性硫化物且酸性更为显著,当溶液为中性或碱性时,三硫化二砷会溶解成 $\text{AsS}_3^{3-}$ ,导致除砷效果不好,硫化氢消耗大;如果酸浓度过高,则会加重中和工序负荷,增加石灰石和电石渣的消耗量。氧化还原电位是整个硫化反应系统的核心,是非常灵敏的参数。在工程运行中,一级硫化电位控制在120~180 mV,二级硫化电位控制在50~100 mV。受多种因素的影响,电位仪灵敏度降低会影响对反应终点的判定。为保证电位可控,工艺中通过滴定实验观察颜色来判断硫化反应是否充分。该方法操作简单,方便有效。而对氧化还原电位起决定性作用的是硫化氢的使用量,通常控制硫化氢溶液的浓度为15%左右,一级硫化添加药量为5 m<sup>3</sup>/h,二级硫化添加药量为2 m<sup>3</sup>/h。在实际生产运行中,硫化氢消耗量为20000 t/a。由于砷元素的波动,合适的药剂配制比例、添加量和氧化还原电位数值需要依靠经验积累来确定,从而确保整个生产工艺性能稳定。两级硫化主要技术运行指标见表3。

### 3.2 两段中和

#### 3.2.1 一段中和

石灰石具有价格低、来源广、酸性废水处理效果好等优势,同时能够调节pH值,去除砷等元素,因此选择石灰石作为一段中和处理剂。每年石灰石消耗量为28000 t。在此工艺中,pH值是重点控制指标,一段中和pH值的范围为2.0~2.2,若pH值高于该范围,一段中和渣量大,且重金属离子超标;若pH值低于该范围,易造成设备管道的腐蚀,二段中和渣量偏大。

浓密机底流进入离心机脱水后形成石膏渣,石

表 2 两段硫化和两段中和的主要设备

工序	设备名称	规格	数量	备注	
两级硫化工序	原液槽	Φ6 000 mm × 6 000 mm	2		
	硫化反应槽	Φ4 000 mm × 4 000 mm	10	一级硫化 4 个、二级硫化 6 个	
	硫化滤液槽	Φ5 000 mm × 5 000 mm	2	一级硫化和二级硫化各 1 个	
	硫化浓密机	Φ15 000 mm × 3 500 mm	4	一级硫化 2 个、二级硫化 2 个	
	硫化压滤机	300 m <sup>2</sup>	2		
	硫氢化钠制备槽	Φ4 000 mm × 4 000 mm	1		
	硫氢化钠加药槽	Φ4 000 mm × 4 000 mm	2		
	氢氧化钠循环槽	Φ3 000 mm × 3 000 mm	1		
	吸收塔	Φ3 000 mm × 6 000 mm	1		
	除害塔	Φ2 400 mm × 5 240 mm	1		
	离心风机	Q = 25 000 m <sup>3</sup> /h, 1 450 r/min	2		
	两段中和工序	中和槽	Φ5 250 mm × 5 500 mm	6	一段中和 3 个、二段中和 3 个
		中和浓密机	Φ15 000 mm × 4 000 mm	4	一段中和 2 个、二段中和 2 个
石灰石浆液加投槽		Φ5 250 mm × 5 500 mm	3		
电石渣浆液加投槽		Φ5 250 mm × 5 500 mm	1		
铁盐制备槽		Φ2 500 mm × 3 000 mm	2		
大球磨		Φ1 500 mm × 3 000 mm	1		
小球磨		Φ1 200 mm × 2 400 mm	1		
新球磨		Φ2 100 mm × 3 600 mm	1		
罗茨风机		Q = 25 m <sup>3</sup> /min, 960 r/min	2		
离心机		Φ3 100 mm × 2 395 mm × 2 705 mm	6		
高效澄清池		Φ4 500 mm × 3 700 mm × 6 350 mm	2		
气浮一体化设备		Q = 190 m <sup>3</sup> /h	2		
污泥浓缩池		Φ6 000 mm × 4 500 mm	1		

表 3 两级硫化主要技术运行指标

指标	数值
污酸原液处理量/m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	40
污酸原液 ρ(As)/mg·L <sup>-1</sup>	8 000 ~ 14 000
污酸原液 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /g·L <sup>-1</sup>	125
一级硫化电位/mV	120 ~ 180
二级硫化电位/mV	50 ~ 100
二级硫化滤液 ρ(As)/mg·L <sup>-1</sup>	10
二级硫化除砷率/%	99
H <sub>2</sub> S 尾气排放浓度/mg·m <sup>-3</sup>	< 10
硫化渣产生量/t·a <sup>-1</sup>	37 500(湿重)
硫化渣含水率 w(H <sub>2</sub> O)/%	60
32% 硫氢化钠消耗量/t·a <sup>-1</sup>	20 000
30% 氢氧化钠消耗量/t·a <sup>-1</sup>	3 400

用的脱液过滤设备有带式过滤机、板式压滤机、陶瓷过滤机和离心机等<sup>[12]</sup>。但带式过滤机、板式压滤机用于此工况时,滤饼含水率高达 60% ~ 70%,影响长途运输,不利于销售或后续处理;陶瓷过滤机对进料矿浆细度要求过高,滤饼含水率也在 30% ~ 40%。目前通常选用离心机为石膏渣的脱液设备,且多选用德国进口品牌,不仅造价过高,而且还存在备件周期长、维护成本高等缺点。本工艺选用国产某品牌离心机,费用低廉,仅为进口品牌的三分之一,石膏产生量为 49 000 t/a,且滤饼含水率仅为 20% 左右,解决了石膏渣长途运输的问题。

由于废液呈酸性,石膏离心机运行过程中易产生结晶,因此定期清理滤网进行设备维护保养是影响石膏品质非常关键的因素。中和生成的石膏脱水处理后呈现白、干、松散的状态,其毒性浸出结果符合国家限定标准(HJ/T 299—2007)(表 4)。

膏离心机是处理污酸的核心设备之一。目前国内常

表4 石膏渣毒性浸出结果及其限值

对比项	As	Pb	Cu	Zn	Cd	Cr	Se	Ni
毒浸结果	0.07	0.03	0.01	0.02	0.05	0.01	0	<0.01
限定标准	5	5	100	100	1	15	1	5

### 3.2.2 二段中和

二段中和采用电石渣-铁盐中和工艺,石膏后液与酸性废水经调节池混合均匀后至二段中和除砷,通过控制电石渣和铁盐的投加量并配合曝气氧化来调整酸性污水各项指标。电石渣和铁盐的消耗量分别为15 000 t/a和250 t/a。

二段中和处理酸性废水过程中,pH值仍是核心指标,二段中和控制pH值为9左右。若pH值过高,易导致二段中和渣量大,主材消耗高,部分重金属出现返溶现象,造成回用水中重金属离子含量超标;若pH值过低,重金属离子不能完全沉降,回用水中重金属离子含量超标。在此过程中,通过曝气将二价铁氧化为三价铁,将三价砷氧化为五价砷,三价铁在溶液中形成胶体氢氧化铁,氢氧化铁的凝聚作用将砷酸根、亚砷酸根沉淀下来,从而进一步去除砷、铜及其他重金属元素,有利于废水循环回用<sup>[13-15]</sup>。

中和工序在原有基础上不断改进挖潜,整体运行可靠,水质稳定,自动化程度高,操作环境好,设备维护简单。出口水质达到《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010),全面满足回用要求。

两段中和主要技术运行指标见表5。

表5 两段中和主要技术运行指标

指标	数值
出硫化工序的废酸处理量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	50
一段中和 pH	2.0~2.2
二段中和 pH	9~10
石灰石消耗量/ $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	28 000
电石渣消耗量/ $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	15 000
铁盐消耗量/ $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	250
石膏产生量/ $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	49 000(湿重)
石膏中含水 $w(\text{H}_2\text{O})/\%$	20
两段中和后的滤液 $\rho(\text{As})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<0.5
两段中和后的滤液 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0.5

## 4 结束语

通过“两级硫化+两段中和”主要工序的有效处理,铜冶炼污酸和酸性废水都可循环回用,实现“零排放”,年可减排废水45余万t。该工艺技术成熟,处理效果稳定,在有效节约水资源的同时,保护了周边环境,提升了冶炼厂的综合效益,符合当前冶炼企业发展目标。

### [参考文献]

- [1] 张洪常,李鹏,张均杰. 铜冶炼生产废水的综合利用[J]. 中国有色冶金,2010,39(4):40-42,48.
- [2] 熊义期,陆开臣,张宏伟. 锌冶炼烟气制酸废水“零”排放工艺设计[J]. 硫酸工业,2018(3):41-43.
- [3] 徐焰. 铜冶炼污酸污水处理工艺流程的优化[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(6):62-64.
- [4] 万宝聪. 铜冶炼工程生产废水零排放的保证性分析[J]. 中国有色冶金,2013,42(3):57-60.
- [5] 杜士帽,董四禄. 催化氧化法处理铜冶炼酸性含重金属废水研究[J]. 有色设备,2019(2):84-86,93.
- [6] 卢伯福,虞美辉,孙洪贵,等. 铅锌冶炼废水零排放处理工程的运行实践[J]. 中国有色冶金,2014,43(1):59-62.
- [7] 马小乐,高飞. 浅谈有色冶炼厂污酸及酸性废水处理的新工艺和新技术[J]. 有色冶金节能,2014,30(2):42-45.
- [8] 欧乐明,尹冰一,冯其明,等. 某硫化-氧化混合型铜钴矿浮选工艺研究[J]. 金属矿山,2009(2):75-78.
- [9] 张文岐,朱晓刚,李晓恒,等. 铜冶炼废酸硫化法除砷工艺的改进实践[J]. 有色冶金节能,2019,35(3):16-18,37.
- [10] 曾能周. 采选矿废水中高浓度砷治理工艺的试验研究[J]. 广州化工,2009,37(1):125-126,144.
- [11] 易求实,杜冬云,鲍震杰,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.
- [12] 刘敬师,魏栋,刘士祥,等. 铜冶炼废酸处理副产品石膏综合利用工艺研究[J]. 有色冶金节能,2022(2):15-17,22.
- [13] 秦美静,付圣江. 贵溪冶炼厂废水除砷工艺优化[J].

- 铜业工程, 2017(4):82-84.
- [14] 廖祥文. 含砷工业废水处理技术现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2006(4):27-30.
- [15] 姚智馨, 卢文鹏, 李瑞冰, 等. 硫化砷渣及三价砷酸的氧化处理方法[J]. 有色矿冶, 2021, 37(6):26-30, 25.

## “Zero Discharge” Process Design of Contaminated Acid and Acidic Wastewater from Copper Smelting

KANG Shuxin

(Henan Zhongyuan Gold Smelter LLC, Sanmenxia 472000, China)

**Abstract:** A large amount of contaminated acid and acidic wastewater are produced in the operation of each process of a copper smelting enterprise. The contaminated acid has the characteristics of high acidity and high arsenic concentration, which is easy to cause harm to the environment and human body. In this paper, the combined process of “two-stage sulfidation + two-stage neutralization” was used to treat the contaminated acid and acidic wastewater. The two-stage sulfidation used sodium hydrosulfide precipitation to remove heavy metal elements such as arsenic and copper in the contaminated acid. The two-stage neutralization used limestone to neutralize the acid in the contaminated acid, and then used calcium carbide slag and iron salt to neutralize the heavy metal ions. After treatment, the arsenic content was reduced from 8 ~ 14 g/L to less than 0.5 mg/L, and the  $H_2SO_4$  content was reduced from 125 g/L to 0.5 mg/L, which met the requirements of national standard and could meet the water requirements of other processes in the plant area, and achieve the goal of “zero discharge” for the recycling of contaminated acid and acid wastewater.

**Key words:** contaminated acid; acidic wastewater; arsenic; two-stage sulphurization; two-stage neutralization; recycling; zero discharge