

铜冶炼堆存中和渣危废协同污酸处理试验研究

郭金溢^{1,2}

(1. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 厦门 361101;
2. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361101)

[摘要] 国外某铜火法冶炼厂污酸固砷工艺由中和固砷工艺调整为晶型磷酸铁固砷工艺,调整后固砷后液达到外排标准,固砷渣浸出毒性符合 TCLP 要求。为解决之前采用中和沉淀法处理污酸时产生的大量中和渣危废遗留堆存的问题,结合调整后的晶型磷酸铁固砷处理污酸工艺,开展堆存中和渣危废协同污酸处理试验,利用堆存的石膏渣危废残余 CaO 等碱性物质,将其作为污酸固砷预中和工序的中和剂使用。试验结果表明,随着现场堆存中和石膏渣加入量增加,其中可利用的碱性物质增多,石灰石粉用量相应减少;堆存中和渣中的不稳定磷酸盐沉淀及碱性重金属沉淀被污酸溶解,因此,预处理产生的中和后液中的 As、Cu、Ni、Pb、Zn、F、Fe、Cd、Sb 元素浓度明显提高,预中和石膏渣纯度提高,且预中和石膏渣浸出毒性符合 TCLP 要求。该工艺将石膏渣危废转化为符合外售标准的石膏渣产品,实现了“以废治废”和“变废为宝”,具有良好的经济和社会效益。

[关键词] 中和沉淀; 中和石膏渣; 污酸处理; 固砷

[中图分类号] TF811; X758

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2025)06-0023-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.06.004

0 引言

铜冶炼厂的金属冶炼工段、烟气的洗涤过程与烟气的回收制酸工段以及电解净化工段均会产生大量污酸。所产生的污酸占冶炼产生的所有酸性废水的95%以上^[1-2]。铜冶炼产生的污酸酸度大、有价金属含量高,还含有镉、铜等有毒重金属离子和砷、氟、氯等非金属元素,对环境有着极大危害^[3-7]。

污酸的处理方法主要包括中和沉淀法、硫化法、铁盐沉淀法等,但均存在一定的技术或经济问题。其中,中和沉淀法存在污泥量大、含水率高、砷去除率较低、中和矿浆沉降性差等问题;硫化沉淀法存在硫化剂有毒、过量 S²⁻可能造成二次污染、对 As 去除效果有限等问题;铁盐沉淀法存在需严格控制 pH 值(通常为 3~5)、铁盐消耗量大、运行成本较高等问题。

国外某铜火法冶炼厂采用厦门紫金矿冶技术有限公司研发的“晶型磷酸铁固砷工艺”替代“中和沉淀工艺”进行污酸固砷,固砷后液达到外排标准,固砷渣浸出毒性符合毒性特征浸出程序(TCLP)要求。在该工艺投产前,该冶炼厂一直采用石灰中和法进行污酸固砷,产生的固砷中和渣毒性浸出砷含量超标,因此,堆存大量中和石膏渣危废。这种中和渣一般采用水泥封存固化。为实现“以废治废”和“变废为宝”,开展堆存中和渣危废协同污酸处理试验研究,将含砷石膏渣并入晶型磷酸铁固砷工艺预中和阶段,一方面充分利用含磷酸钙石膏中残余的 CaO 等碱性物质中和污酸,降低预中和阶段的预中和药剂用量;另一方面可以将含磷酸钙石膏中的 As 及重金属返溶,得到合格的石膏渣。

1 试验部分

1.1 试验原料及性质

试验研究所用原料均来自国外某铜火法冶炼厂污酸处理系统,包括污酸、堆存中和石膏渣、工业级石灰石粉等。在现场对堆存中和石膏渣取样,取湿渣重量 1 374.6 g,烘干后重 658.9 g,即含水率为 52.06%。石膏渣烘干混匀缩分后,得到分析样和试验样。

对污酸、中和石膏渣进行成分分析,结果分别见表 1 和表 2,中和石膏渣粒度分析结果如图 1 所示。

[收稿日期] 2025-06-20

[作者简介] 郭金溢(1987—),男,福建晋江人,高级工程师,本科。

[引用格式] 郭金溢. 铜冶炼堆存中和渣危废协同污酸处理试验研究[J]. 绿色矿冶,2025,41(6):23-27,71.

GUO Jinyi. Experimental study on co-processing of neutralization slag and waste acid from copper smelting[J]. Sustainable Mining and Metallurgy,2025,41(6):23-27,71.

表 1 污酸成分分析结果

成分	H ₂ SO ₄ *	As	Cd	F	Cl	Cu	Fe	Pb
含量	121.0	65.76	7.94	524.3	155.5	1548	919.6	8.92
成分	Hg	Cr	Ni	Sb	Bi	Se	Mo	Zn
含量	0.000 37	1.44	1.02	4.31	24.2	14.22	26.82	69.56

注:带*单位 g/L。

表 2 堆存中和石膏渣成分分析结果

元素	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Pb	Mo	Ni	Hg
含量	0.052	<0.01	<0.01	<0.01	0.47	0.043	<0.01	0.03	<0.000 1
元素	Sb	Se	Zn	Ca	F	Cl	Fe	TS	
含量	<0.01	<0.05	0.041	24.0	0.05	<0.01	0.64	19.82	

由表 1 可知,污酸中硫酸浓度为 121 g/L,砷含量较低,仅为 65.76 mg/L,铁离子含量较高,浓度为 919.6 mg/L,Fe/As 摩尔比达 18.7。因此,固砷阶段无需补加工业级硫酸亚铁来调整中和共沉淀 Fe/As 摩尔比。

由表 2 可知,现场取样堆存中和石膏渣中主要元素 Ca 和 S(总硫)含量分别为 24.0% 和 19.82%,As 含量 0.052%。根据污酸中和反应,中和石膏渣中砷主要以砷酸钙和亚砷酸钙的形式存在,主要杂质元素为 Cu 和 Fe。

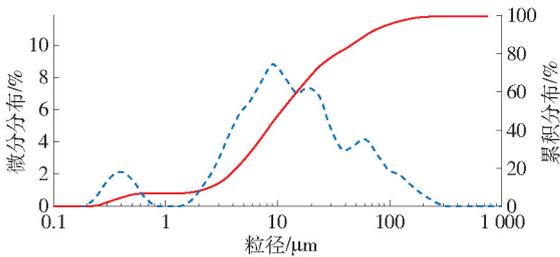


图 1 堆存中和石膏渣粒度分析结果

由图 1 可知,现场堆存中和石膏渣粒度较细,-38 μm 占比 >82%, -75 μm 占比 >93%,较细的颗粒及较大的比表面积为污酸溶解石膏渣中的有害金属元素提供了有利的条件。

1.2 试验试剂

工业级石灰石粉中 CaCO₃ 含量为 95.86%,分析纯级冰醋酸中乙酸含量 ≥99%。

1.3 试验设备

试验设备主要有 PE-900F 型原子吸收光谱仪、SPECTRO GREEN SOP 电感耦合等离子体发射光谱等。

1.4 试验原理

中和渣(如石灰中和法产生的污泥等)通常含

有砷(As)、重金属(Cu、Pb、Zn 等)以及 Fe、Ca 等成分,利用污酸(如含 H₂SO₄ 的酸性废水)处理中和渣,可以通过酸浸溶解、选择性溶解-沉淀等机制实现砷和重金属的脱除,降低中和渣中砷及重金属杂质含量。其核心原理如下:

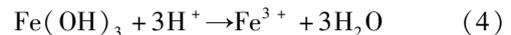
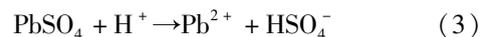
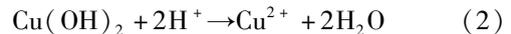
1.4.1 酸浸溶解(砷/重金属释放)

污酸(pH < 2)中的 H⁺ 可溶解中和渣中的砷酸盐、氢氧化物及部分硫酸盐,使 As 和重金属进入液相。主要反应见式(1)~(4)。

砷的溶解(如钙砷酸盐等):



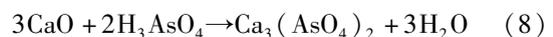
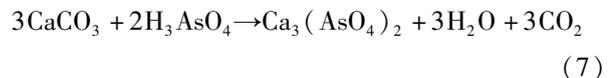
重金属的溶解(如 Cu(OH)₂、PbSO₄ 等):



关键因素:通常需控制 pH < 1.5(H₂SO₄ 浓度为 5%~20%);升温(50~80℃)可加速溶解;添加 H₂O₂ 或 O₂ 可促进 As(Ⅲ)→As(Ⅴ),提高溶解率。

1.4.2 选择性溶解-沉淀

中和渣中残余的碱性物质与污酸中的硫酸、砷酸等发生中和反应,生成石膏及砷酸钙等,砷酸钙又会被污酸中的酸分解。主要反应见式(5)~(8)。



1.5 试验方法

1) 现场堆存中和石膏渣进入预中和工序协同污酸处理试验:量取 1 L 污酸倒入烧杯中,分别加入

不同重量的现场堆存中和石膏渣,搅拌1 h后,加入工业级石灰石粉,调整 pH 值为 0.5,继续反应 0.5 h。试验结束后,进行固液分离,洗涤后的滤渣经干燥混匀后,和滤液一同送检分析。部分滤渣用于毒性浸出实验。

2) 预中和石膏渣毒性浸出试验:分别取 50 g 现场堆存中和石膏渣和预中和石膏渣,采用毒性特征浸出程序(TCLP)进行毒性浸出测试。

①浸提剂的配制:将 5.7 mL 冰醋酸溶入去离子水中,定容至 1 L,保持溶液 pH 值在 2.88 ± 0.05 范围。

②振荡浸出:按液固比为 20:1 (L/kg) 计算出所需浸提剂的体积,加入浸提剂,盖紧瓶盖后固定在翻转式振荡装置上,调节转速为 30 ± 2 r/min,于 23 ± 2 °C 下振荡 18 ± 2 h。振荡停止后过滤,进行固液分离,滤液收集后送检分析。

试验流程如图 2 所示。

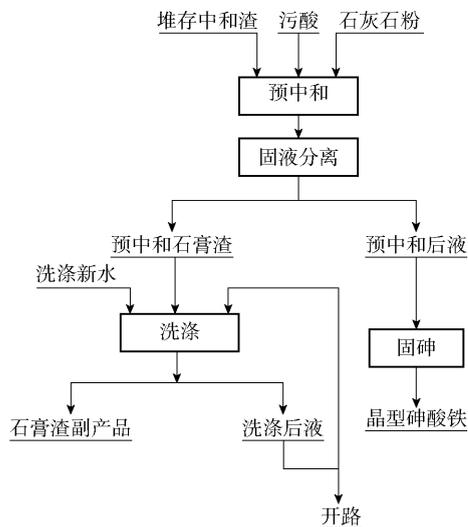


图 2 试验流程

2 结果与讨论

2.1 预中和处理污酸对比试验

分别取 1 L 污酸,各加入 0 g、200 g 和 300 g 现场堆存中和石膏渣,以及工业级石灰石粉进行污酸预中和,调整反应终点 pH 值为 0.5 左右。对应试验编号分别为 WS-ZHZ-0, WS-ZHZ-200 和 WS-ZHZ-300。试验结果见表 3。

表 3 现场堆存中和石膏渣和石灰石粉预中和污酸试验结果

试验编号	加入量		预中和石膏渣产量
	现场堆存中和石膏渣	石灰石粉	
WS-ZHZ-0	0	120.0	171.3
WS-ZHZ-200	200	108.7	342.1
WS-ZHZ-300	300	90.0	427.6

由表 3 可知,由于现场堆存中和石膏渣含有部分未充分利用的碱性物质,其加入可在一定程度上减少中和药剂石灰石粉的消耗,从而降低预中和费用;加入的石膏渣越多,石灰石粉消耗越少。相应地,产出的预中和石膏渣也越多。

预中和实验结束后,进行固液分离,其预中和后液和洗涤后的预中和石膏渣的成分分析结果分别见表 4 和表 5。预中和石膏渣的 XRD 图如图 3 所示。

由表 4 可知,当预中和终点 pH 值为 0.5 左右时,预中和后液中硫酸浓度降至 10 g/L 左右。随着现场堆存中和石膏渣加入量的提高,预中和后液中的 As、Cd、Cu、Ni、Pb、Zn、F、Fe、Sb 元素浓度出现较为明显上升,主要原因是现场堆存中和石膏渣中的重金属沉淀酸浸溶解。因此,现场堆存中和石膏

表 4 污酸预中和后液分析结果

试验编号	H ₂ SO ₄ [*]	As	Cd	F	Cl	Cu	Fe	Pb
WS(污酸)	121.0	65.76	7.94	524.3	155.5	1548	919	8.92
WS-ZHZ-0	9.10	61.86	7.38	293	126.11	1526	936	3.10
WS-ZHZ-200	11.46	161.30	17.04	524	137.47	2510	1728	4.25
WS-ZHZ-300	12.07	214.10	21.04	502	134.71	2955	2326	5.92
试验编号	Hg	Cr	Ni	Sb	Bi	Se	Mo	Zn
WS(污酸)	0.00037	1.44	1.02	4.31	24.2	14.22	26.82	69.56
WS-ZHZ-0	<0.00005	1.46	1.06	4.16	1.44	8.30	23.32	67.46
WS-ZHZ-200	<0.00005	2.16	65.08	9.00	0.68	16.66	27.88	154.30
WS-ZHZ-300	0.00008	2.48	104.0	11.42	0.56	19.64	27.28	199.30

注:带*单位 g/L。

表 5 不同污酸预中和石膏渣分析结果

试验编号	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Pb	Mo	Ni	Hg
SGZ(堆存中和石膏渣)	0.052	<0.01	<0.01	<0.01	0.470	0.043	<0.01	0.03	<0.000 1
WS-ZHZ-0	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.010	0.021	<0.01	<0.01	0.000 2
WS-ZHZ-200	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.016	0.036	<0.01	<0.01	0.000 13
WS-ZHZ-300	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.016	0.037	<0.01	<0.01	<0.000 1
试验编号	Sb	Se	Zn	Ca	F	Cl	Fe	TS	
SGZ(堆存中和石膏渣)	<0.01	<0.05	0.041	24.00	0.050	<0.01	0.64	19.82	
WS-ZHZ-0	<0.01	<0.05	<0.01	25.37	0.039	<0.01	0.03	19.23	
WS-ZHZ-200	<0.01	<0.05	<0.01	25.24	0.018	<0.01	0.11	19.86	
WS-ZHZ-300	<0.01	<0.05	<0.01	25.39	0.014	<0.01	0.10	19.34	

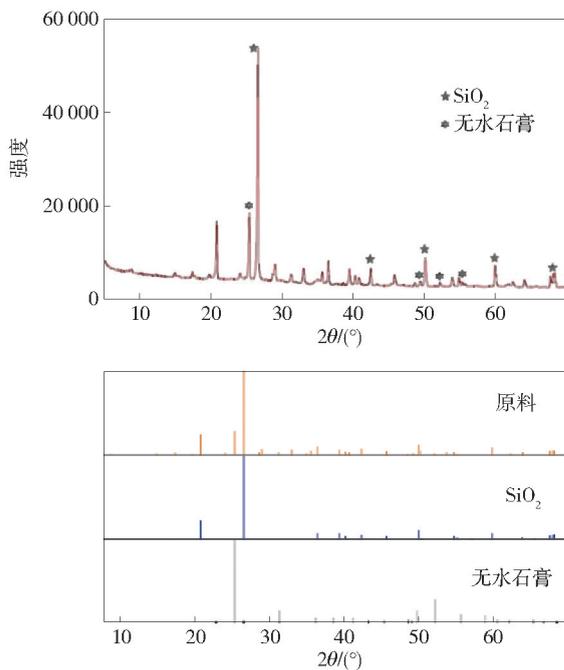


图 3 预中和石膏渣 XRD 图

渣返回预中和工序处理,可将大部分杂质元素溶出,不仅有助于提高污酸预中和渣的石膏纯度,而且铁的溶出有助于减少后续污酸晶型磷酸铁固砷工艺中铁源的加入,降低固砷药剂成本。预中和后液并入现场“晶型磷酸铁”固砷系统中,实现砷等重金属的稳定固化及无害化处置。

由表 5 可知,与现场堆存中和石膏渣相比,预中和石膏渣主要杂质元素的种类和含量均有所减少,现场堆存中和石膏渣中的 As、Cu、Fe、Ni、Zn 几乎全部通过污酸酸浸返溶进入预中和后液中。根据预中和石膏产品的 XRD 图(图 3)和化学分析检测的硫及钙含量计算,预中和石膏是以无水石膏和二水石膏的形式存在, CaSO_4 含量 $> 81.7\%$; 此外,预中和石膏渣还含有一定量的二氧化硅。由《天然石膏》

(GB/T 5483—2008)(表 6)可知,预中和石膏达到二级石膏产品质量标准。

表 6 《天然石膏》(GB/T 5483—2008)中石膏和硬石膏质量标准

级别	品位(质量分数)/%		
	石膏(G)	硬石膏(A)	混合石膏(M)
特级	≥ 95	—	≥ 95
一级		≥ 85	
二级		≥ 75	
三级		≥ 65	
四级		≥ 55	

2.2 预中和石膏渣毒性浸出试验

将现场堆存中和石膏渣、上述试验产生的 3 个不同预中和渣各称取 50 g,采用毒性特征浸出程序(TCLP)进行毒性浸出测试。将石膏渣分别装入 4 个 2 000 mL 的锥形瓶中,各加入 1 000 mL 配制的浸提剂,液固比为 20:1(L/kg),翻转振荡浸出 18 h,然后进行固液分离,滤液送检分析。对应试验编号分别为 DJ-SGZ、DJ-WS-ZHZ-0、DJ-WS-ZHZ-200 和 DJ-WS-ZHZ-300。试验结果见表 7。

由表 7 可知,现场堆存中和石膏渣的毒性浸出溶液的杂质元素浓度高于 TCLP 标准和当地标准。不同用量现场堆存中和石膏渣返回预中和系统产生的预中和渣的毒性浸出溶液的杂质元素浓度均低于 TCLP 标准和当地标准。

综上所述,现场堆存中和石膏渣危废协同污酸处理,预中和石膏渣符合石膏产品标准。因此,堆存的石膏渣危废可作为污酸固砷预中和的中和剂使用,在降低预中和石灰石用量的同时将石膏渣危废转化为符合外售标准的石膏渣产品,实现“以废治

表7 不同预中和渣毒性浸出滤液分析结果

试验编号	As	Cd	F	Cl	Cu	Pb	Hg
TCLP 毒性浸出标准	5.0	1.0	50	2 500	10	5	0.20
DJ-SGZ	5.50	<0.02	2.18	21.34	<0.02	1.26	0.000 07
DJ-WS-ZHZ-0	0.42	<0.02	4.33	14.63	<0.02	0.64	0.000 16
DJ-WS-ZHZ-200	<0.10	0.20	0.95	4.32	<0.02	<0.05	<0.000 05
DJ-WS-ZHZ-300	0.28	0.12	0.52	3.50	<0.02	0.12	<0.000 05
试验编号	Cr	Ni	Sb	Ba	Se	Mo	Zn
TCLP 毒性浸出标准	5.00	4.00	0.50	100.00	0.70	3.00	20
DJ-SGZ	<0.02	<0.05	<0.05	0.02	<0.05	0.26	0.14
DJ-WS-ZHZ-0	<0.02	<0.05	<0.05	<0.02	<0.05	0.02	<0.02
DJ-WS-ZHZ-200	<0.02	0.06	<0.05	0.08	0.12	<0.02	<0.02
DJ-WS-ZHZ-300	<0.02	<0.05	0.12	0.06	0.16	0.02	<0.02

废”和“变废为宝”，具有良好的经济和社会效益。按照现场堆存中和石膏渣加入量 300 kg/m³ 污酸进行计算，石灰石用量从 120 kg/m³ 降低至 90 kg/m³，日处理污酸量按照 1 000 m³ 计算，则每天可节省石灰石用量 30 t，国外石灰石价格按照 200 元/t 计算，年工作日 330 天，则每年可节约石灰石用量 9 900 t，可节省石灰石费用 198 万元。此外，还可增加外售石膏渣量从而产生经济效益，以及节省堆存中和石膏渣的处理成本等。

3 结论

1) 污酸预中和处理过程中，随着现场堆存中和石膏渣加入量提升，可利用的碱性物质增多，石灰石粉加入量相应减少；堆存中和渣中的不稳定砷酸盐沉淀及碱性重金属沉淀被污酸溶解。因此，预中和后液中的 As、Cu、Ni、Pb、Zn、F、Fe、Cd、Sb 元素浓度明显提高，有助于获得合格的石膏渣产品。

2) 与现场堆存中和石膏渣相比，现场堆存中和石膏渣返回污酸固砷系统预中和工序协同污酸处理产生的预中和石膏渣的主要杂质元素种类及含量均明显减少，达到二级石膏产品质量标准，说明现场堆存中和石膏渣返回预中和工序系统协同污酸处理的工艺可行，可实现降本增效。

3) 堆存的石膏渣危废可作为污酸固砷预中和的中和剂使用，降低预中和石灰石用量的同时，可将石膏渣危废转化为符合外售标准的石膏渣产品，实现“以废治废”和“变废为宝”，可节约石灰石用量 9 900 t/a，可节省石灰石费用 198 万元/a，具有良好的经济效益和社会效益。

[参考文献]

- [1] 郭恒萍. 冶炼含砷污酸与酸性含砷废水处理试验及应用研究[D]. 西安: 长安大学, 2010.
- [2] 余勇. 铅锌冶炼厂硫酸污水的处理工艺探讨[J]. 湖南有色金属, 2001, 17(4): 39-40.
- [3] 刘丰. 铜冶炼污酸处理技术现状及发展趋势[J]. 世界有色金属, 2018(1): 27, 29.
- [4] 黄家全, 白明云, 李耀山, 等. 硫化砷渣协同处理铜冶炼烟尘浸出液回收铜[J]. 矿冶, 2024, 33(2): 259-263.
- [5] 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.
- [6] 周阳杰. 铜渣尾矿处理含砷污酸研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- [7] 李奎奎. 铜渣处置含砷污酸及固砷工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.

(下转第 71 页)