

硫化氢在湿法炼锌钢萃余液净化除砷的应用研究

方永水

(金川集团股份有限公司 镍冶炼厂, 甘肃 金昌 737100)

[摘要] 甘肃省某锌冶炼厂钢回收的萃余液含砷浓度高, 采用中和沉淀法脱除砷容易造成有价金属大量锌的损失。本文结合了硫化氢在有色行业内废酸治理去除高浓度砷的应用优势, 开展了硫化氢硫化法工艺脱除该企业钢萃余液中高浓度砷的试验研究, 结果表明: 硫化氢硫化工艺可以实现钢萃余液中砷的可控脱除, 硫化氢通入量越多, 砷去除效率越高, 硫化氢通入量为理论用量 1.15 倍时, 二段硫化出水砷浓度可控制低于 0.05 g/L, 砷去除率高达 99.63%, 同时可以减少企业生产过程的锌的损失的问题, 且可以产生一定的经济效益, 因此具有一定应用前景。

[关键词] 硫化氢; 气液硫化; 湿法炼锌; 钢萃余液; 净化除砷; 锌损失

[中图分类号] TF812 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1003-8884(2023)03-0031-05

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.03.006

0 引言

近年来, 硫化氢在有色冶炼废酸治理行业脱除重金属方面应用热度高, 尤其是冶炼烟气制酸产生的污酸废水中高浓度砷净化脱除, 相关应用工程越来越多。硫化氢为无色、易燃、剧毒性气体, 由于其高危特性导致应用推广困难。尽管如此, 行业内采用常规硫化法处理污酸也会产生少量的硫化氢, 中毒事件时有发生, 主要原因为安全管控及防护不到位、操作人员危险意识弱等, 相比之下, 设计直接采用硫化氢气体为硫化剂的工程应用, 从设备选材、设备密闭性、安全管控、在线检测报警、应急措施等多方面规范设计、规范操作与防护, 使得硫化氢得安全使用变得可控, 再者硫化氢硫化法具有硫化效率高、指标优、成本低、不引入钠离子等优势特点, 使其在有色行业内的应用逐步得到认可^[1-3]。

甘肃省某湿法炼锌企业每天钢回收过程产生萃余液 250 m³/d, 其中砷浓度 12~15 g/L, 锌浓度 80~83 g/L。如果溶液中砷含量累积越高, 被萃取的量就越大, 萃余液也就越多, 同时砷过高会导致海绵

钢质量差, 质量合格率得不到保证, 钢直产率和回收率指标的下降。根据企业生产实践, 为了维持系统杂质浓度砷平衡, 采用常规中和沉淀法开路除砷, 但每天随渣损失的锌金属总量接近 2~3.5 t, 按锌价 24 000 元/t, 合计价值损失 48 000~84 000 元/d。本文结合硫化氢硫化法的优势, 以该企业萃余液为研究对象, 研究硫化氢硫化工艺净化除砷工艺过程除砷效果及过程锌损失情况, 解决企业生产难题^[4-6]。

1 试验研究

1.1 试验原液

试验原液为甘肃省某锌冶炼厂钢回收的萃余液, 主要成分分析如表 1 所示。

表 1 钢萃余液成分分析结果表

成分	Zn ²⁺	Fe ²⁺	As ³⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	H ₂ SO ₄
含量	82.32	1.68	13.5	0.82	0.05	110

1.2 试验装置及过程

试验主要仪器: 三口烧瓶、恒压分液漏斗、磁力搅拌器、蠕动泵、橡胶管、铁架台、电子天平、量筒、恒温水浴锅等。

试验试剂: 硫化氢、稀硫酸。

试验工艺流程及装置: 目前有色行业硫化氢制取应用案例主要有甲醇裂解-硫磺高温合成法、硫化钠/硫化氢和稀硫酸酸解法制取硫化氢两

[收稿日期] 2023-02-16

[第一作者] 方永水(1967—), 男, 甘肃金昌人, 高级工程师, 研究生, 主要从事硫酸系统生产、废水治理和废气治理的环保、项目管理等工作, 现任金川集团镍冶炼厂副总工程师。

[引用格式] 方永水. 硫化氢在湿法炼锌钢萃余液净化除砷的应用研究[J]. 有色设备, 2023, 37(3): 31-35.

种^[7], 相比而言, 甲醇裂解-硫磺高温合成法生产硫化氢的成本较低, 而硫化钠/硫氢化钠和稀硫酸工艺成熟度及安全系数更高。本次实验室试验研究采用硫氢化钠溶液与稀硫酸酸解法制取硫化氢, 产生的硫化氢气体再与萃余液中的重金属反应。由于原液砷浓度较高, 需要采用两段硫化法, 即产生的硫化氢与萃余液进行一段气液硫化反应完全后, 开始过滤实现固液分离, 滤液进行二段气液硫化反应进一步脱除砷, 反应后实现固液分离过滤, 一段、二段硫化后液取样分析, 一段、二段硫化砷渣取样分析。详细试验工艺流程如图 1 所示。

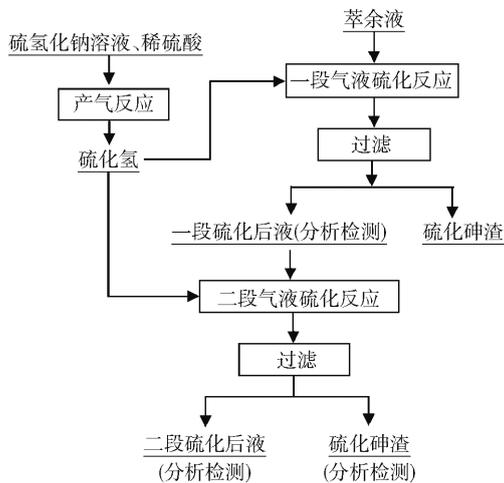


图 1 萃余液硫化氢硫化除砷试验工艺流程

实验室试验装置及连接如图 2 所示。由于硫化氢是有毒气体, 所以试验设置在通风橱内进行。左侧为硫化氢气体发生装置, 包括恒压分液漏斗、三口烧瓶和磁力搅拌器, 通过控制分液漏斗中称量好的硫化钠溶液滴入三口烧瓶中, 与其中过量的稀硫酸(采用 98% 浓硫酸稀释)反应产生硫化氢, 硫化氢气体通过蠕动泵(蠕动泵气体流量为 500 mL/min)控制将气体输送至右侧的三口烧瓶(硫化反应装置)中, 与其中萃余液发生硫化反应, 脱除其中的砷, 装置间通过橡胶管连接, 形成气循环, 确保硫化氢的利用效率。到达反应时间后取出料液经过滤、洗涤后, 分析滤液及滤渣。

分析检测方法: 采用电感耦合-等离子体质谱(ICP-MS)检测废水中的 As、Cd、Cu、Zn 的含量。

2 试验结果与讨论

2.1 不同硫化氢用量对砷的脱除效果影响

硫化氢用量主要与萃余液中的重金属离子浓度



图 2 萃余液硫化氢硫化除砷试验装置图

(As、Cu、Pb、Cd) 有关, 试验研究了不同通入量硫化氢, 即理论值 1.00、1.05、1.10、1.15、1.2、1.3 不同过量系数时对除砷效果的影响, 试验反应时间 30 min, 温度 25 °C 条件下进行。硫化氢通入量通过 30% 硫氢化钠液体量进行控制, 产气反应过程硫酸保持过量, 确保硫氢化钠反应完全。

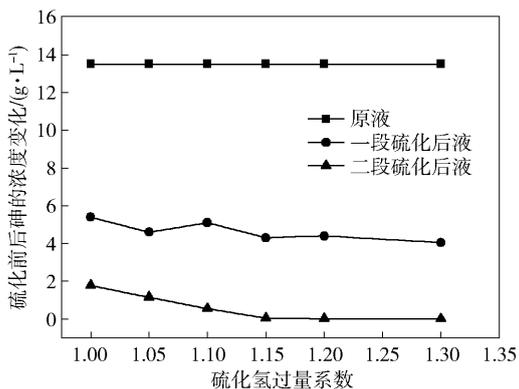


图 3 不同硫化氢用量对萃余液中砷的脱除效果影响

由图 3 结果可知, 通过控制硫化氢通入量可以实现萃余液中砷的可控脱除, 硫化氢通入量越多, 砷去除率越高, 出水砷浓度可低于 25 mg/L。试验过程通过控制硫化氢通入量, 在一段气液硫化反应时脱除萃余液中 60% ~ 70% 的砷(如果一次脱除全部砷容易造成含固量高, 堵塞橡胶管及瓶口等现象), 即一段出水砷浓度控制在 4.05 ~ 5.4 g/L; 二段硫化脱除剩于部分 30% ~ 40%, 根据不同硫化氢过量系统除砷效果显示, 当硫化氢通入量为理论值 1.00 时, 二段硫化出水砷浓度 1.78 g/L, 砷的去除率 86.81%; 当达到理论用量的 1.15 ~ 1.3 倍时, 二段出水砷浓度低于 0.5 g/L, 砷去除率 99.63% ~ 99.91%。

试验过程同时研究了不同硫化氢用量时对萃余液中 Cu、Zn、Cd 的去除效果, 如表 2 所示。

表2 不同硫化氢用量对 Cu、Cd、Zn 离子的脱除效果影响

硫化氢 过量系数	30% 硫化钠 单耗/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	一段硫化后液/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)				二段硫化后液/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)				硫酸
		As	Zn	Cu	Cd	As	Zn	Cu	Cd	
1.0	53.06	5.4	83.42	0.015	0.72	1.78	81.36	0.005	0.42	112
1.05	55.70	4.6	80.63	0.020	0.74	1.16	82.84	0.006	0.45	108
1.1	58.37	5.1	82.58	0.014	0.64	0.55	77.50	0.001	0.36	109
1.15	61.02	4.3	84.25	0.008	0.68	0.050	81.47	0.001	0.38	114
1.2	63.67	4.4	81.16	0.005	0.63	0.020	80.98	0.001	0.28	118
1.3	68.98	4.05	90.78	0.007	0.58	0.012	83.69	0.001	0.30	110

根据表2 化验分析结果显示,不同硫化氢用量对 Zn 离子去除效果影响小(基本无去除效果),对 Cu、Cd 离子的脱除效果存在影响。由一段硫化结果可知,当硫化氢通入量不足时,出水 Cu 的去除率在 60%~90% 范围,出水 Cd 的脱除率 10%~27.5% 范围,当硫化氢通入量足够时,Cu 脱除率在 98% 以上,Cd 的脱除率可以达到 65%。

2.2 不同反应时间对砷的脱除效果影响

采用硫化氢与萃余液中的砷反应沉淀工艺过程属于气相-液相反应之间的反应,其反应速率相比于液-液反应、固-液反应都快。研究考察了硫化氢通入量为理论值 1.15 倍(即硫化钠单耗 $61.02 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$),温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,反应时间分别 20、30、40、50 min 时的除砷处理效果,其结果显示:在不同反应时间条件下对硫化除砷效率影响较少,两段硫化后除砷效率在 99.45% 以上。

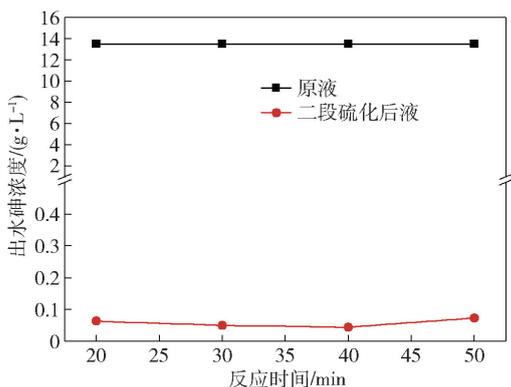


图4 不同反应时间对硫化氢除砷的脱除效果影响

研究不同反应时间对 Cu、Zn、Cd 的去除影响。随着反应时间越长,对 Cd 的去除效果越好,可达去除率 62.5%。同时反应时间延长对溶液中 Zn、Cd、硫酸浓度等离子的浓度变化影响较少,说明该反应

条件下反应时间延长并不会造成 Zn 的损失。

表3 不同反应时间对 Cu、Cd、Zn 离子的脱除效果影响

反应时 间/min	硫化钠单耗/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	二段硫化后液/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			
		Zn	Cu	Cd	硫酸
20	61.02	84.10	0.006	0.45	105
30	61.02	79.47	0.001	0.38	114
40	61.02	80.98	0.001	0.29	109
50	61.02	87.29	0.001	0.31	116

2.3 不同反应温度对砷的脱除效果影响

研究考察了在硫化氢通入量为理论值 1.15 倍(即硫化钠单耗),反应 30 min 条件下,不同反应温度 15、25、35、45 $^\circ\text{C}$ 时的除砷处理效果,其结果显示:低温条件下对除砷效果略有影响,但影响较少,两段硫化后总除砷效率高达 99.24% 以上,所以不同反应温度对砷的脱除效果影响较小;同时,根据化验分析结果,不同反应温度对溶液中 Zn、Cd、硫酸浓度等去除效果影响也较少。

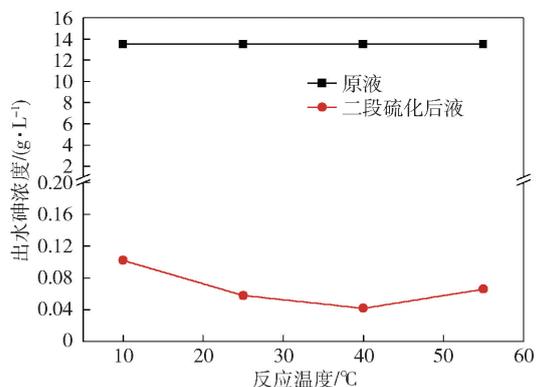


图5 不同反应温度对硫化氢除砷的脱除效果影响

2.4 硫化砷渣成分分析结果

对试验过程中硫化反应后产生的硫化砷渣进行取样分析化验,考察反应后锌损失情况,其结果如表 4 所示。

表 4 硫化氢硫化产生的砷渣成分分析检测结果

硫化砷渣 处理	硫化砷渣干基组成/%				
	As	Zn	Cd	S	其他
未冲洗	48.99	7.5	0.08	38.03	5.4
未冲洗	46.56	6.8	0.09	39.74	6.8
冲洗	54.62	2.5	0.03	38.35	4.5
冲洗	52.22	1.8	0.04	41.73	4.2
冲洗	55.64	3.5	0.03	35.72	5.1
冲洗	57.16	2.3	0.04	36.69	3.8
冲洗	53.46	1.6	0.04	39.89	4.0
冲洗	56.59	2.9	0.03%	37.97	5.4

根据硫化砷渣的化验结果可知,当硫化砷渣过滤后未采用水冲洗,其烘干后渣干基含 Zn 分别为 6.8%、7.5%,主要原因为硫化砷渣过滤后含一定的

表 5 硫化氢脱除萃余液砷的处理药剂消耗成本表

药剂名称	消耗量/(kg·m ⁻³)	价格/(元·t ⁻¹)	单价/(元·m ⁻³)	备注
30% 硫化氢钠	61.02	1 400	85.43	砷浓度 13.5 g/L
98% 硫酸	17	500	8.5	

由表 5 可知,试验脱除萃余液中的砷药剂成本包括 30% 硫化氢钠和 98% 硫酸,去除 99.6% 以上砷每方水处理成本合计约为 93.93 元,企业处理 250 m³/d 萃余液日处理费用为 23 482.5 元,对比工艺药剂消耗运行成本和常规中和沉淀法损失的锌金属价值,此工艺具有一定的经济效益。另外,实际生产过程企业更多要考虑生产成本、生产效率、其它有价金属回收率等问题,除砷只是为减少对主产品影响的一种手段,企业可以结合自身实际生产需求,将萃余液砷去除到可以接受的范围即可,不一定将所有的砷都去除,这样既可以节约硫化运行成本,又可以降低锌损失。

4 结论

针对传统中和程度法除砷存在锌损失的问题,本文以甘肃省某锌冶炼企业的钢萃余液为原料进行了硫化氢净化除砷的试验研究,力争解决企业生产

水分溶液,由于原液含砷浓度高,所以随渣带走的 Zn 含量也高,根据 250 m³/d 的萃余液,采用硫化氢硫化法将萃余液中砷全部脱除预计每天产生的硫化砷渣量约为 18.75 t/d(湿渣含水 55%),Zn 损失量约 633 kg/d。当硫化砷渣过滤后采用水加以冲洗后再烘干检测,其中渣含锌检测为 1.6%~3.5%,说明用水冲洗渣可以降低锌的随渣带走的损失,结合企业实际萃余液量,每天预计锌损失量约为 135~295 kg。

所以,结合硫化后液中锌浓度前后变化情况以及渣含锌情况可知,硫化氢硫化法可以减少生产过程的锌的损失,结合企业实际生产情况,每天损失锌 2~3 t,对比计算可知,采用硫化氢工艺可以减少 80%~90% 的锌损失。

3 硫化氢硫化法除砷成本分析及效益分析

本次试验研究硫化氢制取采用 30% 硫化氢钠溶液和浓硫酸,试验过程中成本主要为药剂消耗,根据萃余液的性质和实验室研究的结果,消耗药剂与成本如表 5 所示。

存在的难题,研究得到以下结论。

1) 通过硫化氢硫化,可以实现钢萃余液中砷的可控脱除,硫化氢通入量越多,砷去除效率越高。试验采用两段硫化,研究了不同硫化氢通入量对除砷效果影响,通过控制硫化氢通入量,一段硫化 60%~70% 的砷,一段可控制出水砷浓度范围在 4.05~5.4 g/L,二段硫化脱除其余部分 30%~40%,硫化氢通入量达到理论用量 1.15 倍时,二段出水砷浓度可控制低于 0.05 g/L,砷去除率高达 99.63%。另外,硫化氢硫化在不同温度和反应时间等反应条件下对除砷效果影响较小,硫化除砷效率仍然高。

2) 硫化氢硫化工艺可以解决企业生产过程中锌损失的问题。硫化砷渣化验分析结果显示,硫化过程因沉淀造成锌损失较小,锌损失主要由于硫化渣含水率带走部分萃余液会造成锌损失,增加冲洗流程可以降低锌损失。

3) 硫化氢硫化工艺去除萃余液 99.6% 以上砷, 每方水处理成本合计约为 93.93 元, 相比常规中和沉淀法具有一定的经济效益。企业可以结合工艺可控脱除特性, 将砷去除到生产可以接受的范围, 既可以硫化运行成本, 又可以降低锌损失。

[参考文献]

- [1] 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.
- [2] 姜子燕, 彭国华, 齐俊礼, 等. 镍冶炼酸性废水综合治理回用技术的运行实践[J]. 硫酸工业, 2021(8): 28-30.
- [3] 张德超, 潘力, 曹瀚文, 等. 有色金属冶炼高含砷污酸除砷技术研究进展[J]. 矿冶, 2022, 31(3): 85-95.
- [4] 魏艳秋. 湿法炼锌铜回收过程除砷工艺的探讨与实践

[J]. 有色矿冶, 2015, 31(3): 33-36.

- [5] 郑宇, 邓志敢, 樊光, 等. 铁粉还原法沉淀 Cu(II)、As(III) 的反应行为[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(6): 1298-1307.
- [6] 高峰, 贾永忠, 孙进贺, 等. 锌冶炼废渣浸出液硫化法除砷的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(4): 812-814.
- [7] 班双, 蒋晓云, 易亚男, 等. 酸性条件下镍电解液净化除铜实验研究[J]. 有色设备, 2021, 35(5): 25-28.
- [8] 袁春燕, 蒋晓云, 徐先锋, 等. 电化学与纳米晶磁组合技术在重金属废水处理中的应用研究[J]. 有色设备, 2020, 34(1): 24-29.
- [9] 蒋晓云, 王磊, 易亚男. 硫化氢工业合成及在污酸净化中的应用[J]. 有色设备, 2019, 33(1): 50-54.

Research on the Application of Hydrogen Sulfide in Purification and Arsenic Removal of Wet Zinc Smelting Indium Extract

FANG Yong-shui

Abstract: The concentration of arsenic in the indium extractant residue recovered from a zinc smelter in Gansu province is high, and the removal of arsenic by neutralization precipitation method will easily lead to the loss of a large amount of valuable metal zinc. In this paper, the application advantages of H₂S in the treatment of waste acid in nonferrous industry to remove high concentration arsenic are discussed, The results show that the controlled removal of arsenic from indium residue can be realized by H₂S curing process, the higher the hydrogen sulfide flux, the higher the arsenic removal efficiency, When the influent of hydrogen sulfide is 1.15 times of the theoretical dosage, the arsenic concentration in the secondary sulphide effluent can be controlled below 0.05 g/L, and the arsenic removal rate is up to 99.63%, At the same time, it can reduce the loss of zinc in the process of production, and can produce certain economic benefits, so it has a certain application prospect.

Key words: Hydrogen sulfide; Gas-liquid vulcanization; Zinc hydrometallurgy; Indium extractant; Purification of arsenic; Zinc loss

