

铜渣用于废酸除砷的试验探索

黄健光, 张宝辉, 周 尚, 陈习堂, 田强坤

(楚雄滇中有色金属有限责任公司, 云南 楚雄 675000)

[摘 要] 铜冶炼烟气处理所排放的废酸具有排放量大、砷含量高、成分复杂等特性,目前普遍采用电石渣作为除砷剂,除砷率可达到 60% 左右,但存在电石渣消耗量大、废酸处理成本高的问题。为降低废酸处理成本,同时减缓自产铜渣库存压力,某铜冶炼厂拟以自产的铜渣代替外购的电石渣进行废酸除砷,并进行了探索性试验研究。在 $\text{pH} = 2.19$ 、反应温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、搅拌 30 min 的条件下,除砷率只有 18.03%,表明铜渣直接除砷效果不好;在优化条件下,铜渣投加量为 80 kg/m^3 、过氧化氢用量为 50 L/m^3 、反应时间为 6 h 、溶液初始 pH 为 11 时,铜渣除砷达到最佳效果,除砷率达 99.5%。该冶炼厂将继续探索电石渣和铜渣按一定配比协同除砷的工艺技术,探索技术和经济均优的除砷技术路线。

[关键词] 铜冶炼; 烟气处理; 废酸处理; 除砷剂; 电石渣; 铜渣; 除砷率; 协同除砷

[中图分类号] TF811; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)03-0095-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.03.017

目前,铜冶炼技术以火法为主,原料以硫化铜精矿为主。由于砷和硫的化学特性十分相似,硫化铜精矿通常含有一定量砷,部分铜精矿中砷含量甚至超过 3%。在火法熔炼过程中,硫化铜精矿中约 16% 的砷进入废酸中。铜冶炼烟气处理所排放的废酸具有排放量大、砷含量高、成分复杂等特性,在重有色冶炼废酸处理中最具代表性。

工业上现有废酸处理主要采用除砷、中和工艺,在除砷效率、除砷后产生的固废稳定性、处置成本等方面仍存在较大提升空间。钙、铁及化合物是优异的除砷药剂。化学沉淀仍是除砷主要途径之一,在较高的 pH 值条件下,通过形成钙或铁的砷酸盐或亚砷酸盐可实现低成本除砷。钙氧化物的强碱性和砷离子沉淀特性,以及铁氧化物的吸附性和絮凝性,都具有重要的除砷作用。

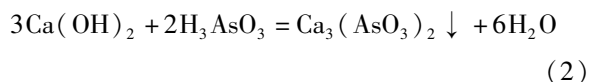
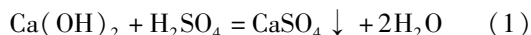
目前普遍采用的除砷剂为电石渣,除砷率可达到 60% 左右,但电石渣消耗量较大、成本较高,使得废酸处理成本居高不下。为降低废酸处理成本,同

时减缓自产铜渣库存压力,某铜冶炼厂拟以自产的铜渣代替外购的电石渣进行废酸除砷,并进行了探索性试验研究。

1 石灰-铁盐法废酸除砷机理及工艺流程

1.1 除砷机理

除砷剂电石渣成分为: $\text{CaO} 62\% \sim 65\%$, SiO_2 $15\% \sim 20\%$,其他杂质 $15\% \sim 23\%$ 。采用石灰-铁盐法中和沉淀处理废酸时,废酸中的重金属元素以氢氧化物的形式沉淀析出,使砷形成钙盐或铁盐沉淀,将废酸中的主要污染物转移至污泥中,从而产生大量以 CaSO_4 为主的含 As 、 Cu 、 Zn 与 Pb 等重金属污泥。化学反应机理见式(1)~(2)。



铁氧化物对 As^{3+} 和 As^{5+} 具有较高的砷亲和力,可以与酸性溶液中的 H^+ 反应释放铁离子,通过静电吸附吸引和配位交替作用与砷生成不同形态化合物,达到除砷的目的。铜渣含 $\text{Fe} 40\% \sim 45\%$, SiO_2 $35\% \sim 40\%$, $\text{CaO} 3\% \sim 5\%$,含其他杂质 $15\% \sim 22\%$,三价铁离子在溶液中形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,具有絮凝作用,可将砷酸根、亚砷酸根富集沉淀下来,使废

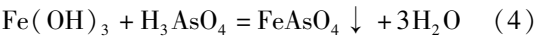
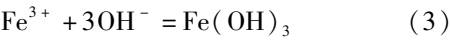
[收稿日期] 2021-01-20 [修订日期] 2021-02-19

[录用日期] 2021-02-21 [出版日期] 2021-06-28

[作者简介] 黄健光(1982—),男,云南富宁人,工程师,主要从事铜冶炼生产工艺技术。

[引用格式] 黄健光,张宝辉,周尚,等.铜渣用于废酸除砷的试验探索[J].中国有色冶金,2021,50(3):95-99.

酸中砷含量降低。化学反应机理见式(3)~(4)。



1.2 除砷工艺流程

该厂废酸处理采用中和铁盐二段法,即一段中和沉淀,二段硫酸亚铁氧化进一步除砷。中和工序

提高 pH 值(12~13),促使重金属及氟沉淀达标,中和液含砷可降至 50 mg/L 以下,中和液悬浮物可降至 50 mg/L 以下;向中和上清液中投加 10% 硫酸亚铁水溶液,曝气氧化后加 3[#]药剂,可将清液中砷的含量降至 0.5 mg/L 以下。废酸处理过程产生的中和渣运至渣库进行堆放。

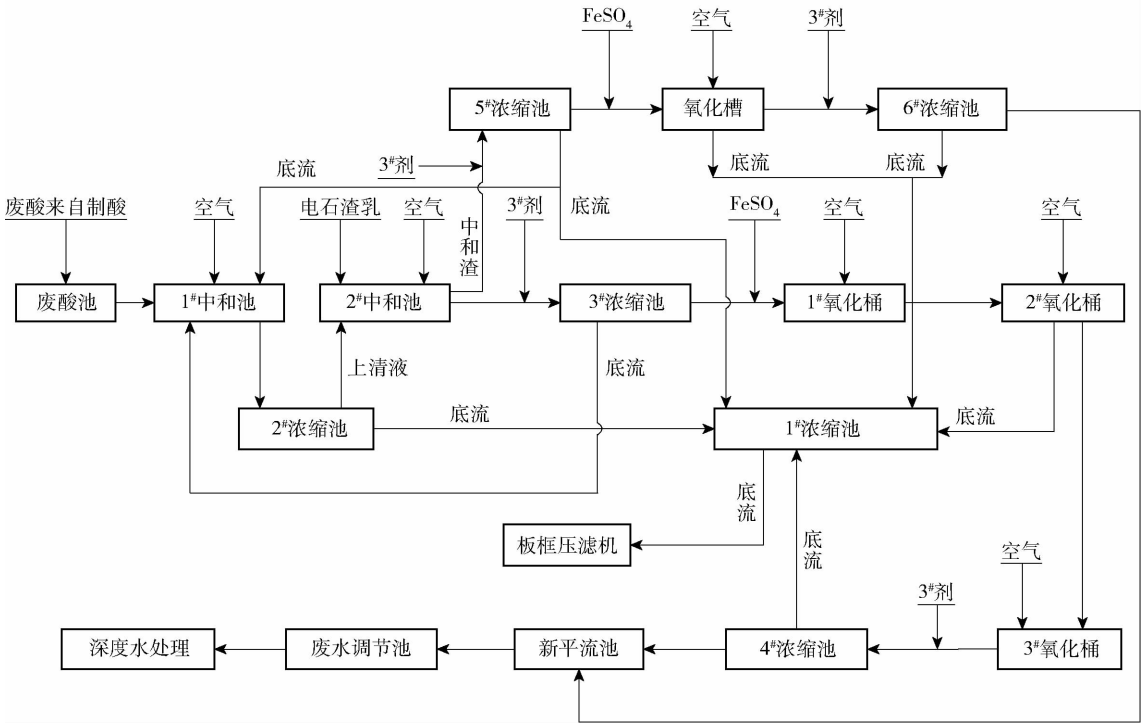


图1 废酸处理工艺流程图

2 采用铜渣进行石灰-铁盐法废酸除砷的试验探索

2.1 试验原料

2.1.1 废酸

铜冶炼烟气处理过程中副产的废酸主要成分为硫酸、亚砷酸及砷酸,硫酸含量为 10~150 g/L,砷含量为 0.5~30 g/L。除此之外,还含有少量的氟、铅、锌、铜、汞、镉等有害杂质元素。在冶炼过程中,废酸成分受到铜精矿成分、熔炼工艺条件、烟气净化系统运行参数等影响,在一定范围波动。该厂废酸的经典成分见表 1。

表1 废酸元素成分含量 mg/L

成分	As	Zn	Sb	Fe	Cu	Mg	Pb	H ₂ SO ₄
含量	13 294.5	3 938.8	12.5	17.8	41.96	11.9	51.4	53 000

2.1.2 铜渣

试验采用的铜渣为该厂铜渣浮选后尾矿渣,通

过 XRD 和 XRF,对样品成分进行定量分析,来确定样品成分含量。铜渣形貌及 XRD 图见图 2。

由图 2 可知,铜渣主要由 Fe、Si、O 等元素组成,主要由铁橄榄石(Fe₂SiO₄)和少量的铁氧化物相(Fe₃O₄)组成,还含有少量的 MgO、CaO 和 K₂O 碱性氧化物,其浸出液 pH 值为 9.11,偏碱性,主要成分见表 2。

表2 铜渣主要成分 %

成分	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	As	Pb	Zn	Fe ₃ O ₄
含量	0.57	41.23	35.43	3.38	0.16	0.17	3.58	27.4

3 实验方法

3.1 直接除砷试验

3.1.1 试验步骤

1) 废酸池取废酸样品 30 kg,混匀备用。

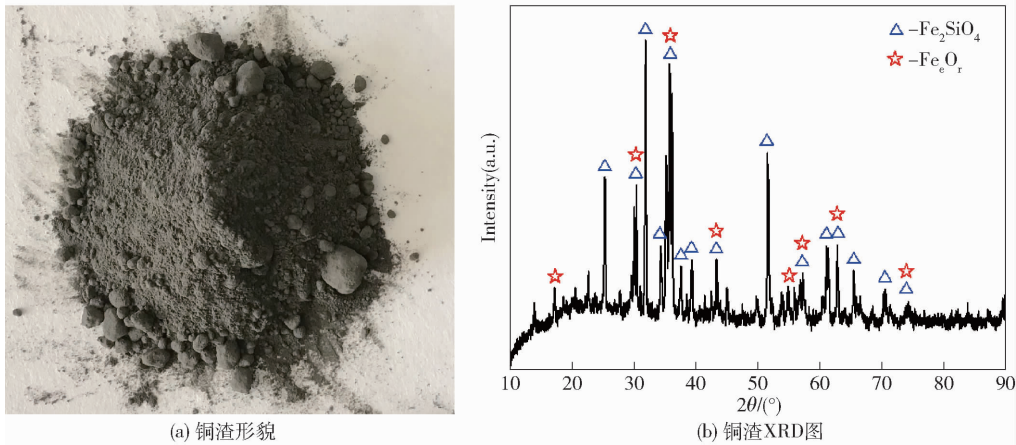


图2 铜渣的形貌和 XRD 图

- 2)称量 5 000 mL 烧杯重量,并记录。
- 3)取备好的废酸样品 3 000 mL,倒入在 5 000 mL 烧杯内,并称量烧杯 + 废酸重量,做好记录。
- 4)加入制备好的铜渣原料 0.3 kg,倒入盛有废酸的烧杯内。
- 5)电动搅拌 30 min。

3.1.2 试验情况

本次试验以自产铜渣作为除砷剂,试验以实际生产条件进行:铜渣投加量为 100 kg/m³,试验 pH = 2.19 是废酸原始值,40 ℃ 是实际生产过程的温度,搅拌 30 min,试验结果见表 3。除砷率为 18.03%,试验表明以当前实际生产条件进行铜渣直接除砷效果不佳。

表3 铜渣直接除砷滤液成分及除砷率

参数	滤液成分/mg·L ⁻¹				除砷率/%
	As	Zn	Cu	Pb	
数值	10 897.2	3 789.2	111.11	21.5	18.03

3.2 优化除砷实验

3.2.1 pH 值对除砷效果的影响

进行 4 组不同的 pH 值试验,试验温度 40 ℃,搅拌 30 min。第一组 pH 值为 2.19,除砷率 15.21%;第二组加 25 mL 浓度为 30% 的 NaOH,pH 值为 3.06,外加铁精矿 140 g,除砷率 12.93%,第三组加 50 mL 浓度为 30% 的 NaOH,pH 值为 6.21,外加铁精矿 140 g,除砷率 32.54%;第四组加 50 mL 浓度为 30% 的 NaOH,pH 值为 6.01,除砷率 34.2%。试验结果见表 4。

试验中第三组和第四组的碱量一样,但第四组

没加铁精矿,从数据上看,碱对除砷的效果比较好,铁精矿基本不起作用。该试验表明 pH 值大于 6 时除砷效率提高比较明显。为进一步验证 pH 值对除砷效果的影响,后期工业试验阶段逐步将 pH 值增加到 12,结果表明 pH = 11 时除砷效果最佳。

表4 不同 pH 值除砷滤液成分及除砷率

pH	滤液成分/mg·L ⁻¹				除砷率/%
	As	Zn	Cu	Pb	
2.19	11 272.8	3 789.2	111.11	21.5	15.21
3.06	11 575.2	5 056.9	120.63	7.98	12.93
6.21	8 968.6	4 698.5	134.26	9.89	32.54
6.01	8 747.7	4 476.5	139.22	8.93	34.2

3.2.2 铜渣用量对除砷效果的影响

分别称取 4 g、8 g、12 g、16 g 铜渣于 500 mL 圆底烧瓶中,加入 200 mL 废酸,再加入 1 g 高锰酸钾于圆底烧瓶中氧化(加入高锰酸钾主要目的是将 As³⁺ 氧化成 As⁵⁺,Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺,Fe(OH)₃ 具有絮凝作用,可将砷酸根富集沉淀下来。前期对加入不同高锰酸钾用量处理含砷废酸后的样品进行毒性浸出测试,加入高锰酸钾时毒性浸出会增加,其中加入 1 g 高锰酸钾时毒性浸出为 4.94 mg/L,符合国家标准要求,所以试验时用量选用 1 g,以下同),在 40 ℃ 下以 180 r/min 的转速进行强化搅拌 6 h。搅拌结束后取出,用真空泵抽滤出铜渣,滤液用试剂瓶装好贴上标签,等待稀释后进行 ICP 检测,检测结果见表 5。

从表 5 可以看出,随着铜渣用量增加,废酸中砷浓度逐渐降低,除砷率逐渐升高。当铜渣用量为 4 g 时,废酸中剩余砷浓度为 6 383 mg/L,此时砷去除率

表 5 不同铜渣用量除砷滤液成分及除砷率

铜渣用量/g	残余砷浓度/ mg·L ⁻¹	铁浓度/ mg·L ⁻¹	除砷率/%
4	6 383	135. 5	8. 81
8	6 147	168. 1	12. 19
12	5 547	151. 7	20. 76
16	4 953	139. 8	29. 24

为 8.81% ;当铜渣用量增加到 16 g 时,此时砷浓度为 4 953 mg/L,砷去除率 29.24%。由此可知,增加铜渣用量可以提升除砷率,但去除效果仍具有很大的提升空间。从表中可以看出铁离子浓度几乎保持不变。这可能是由于废酸酸度过低,铁离子的溶解受限。铜渣量增多,铁离子消耗了废酸中的氢离子,反而导致部分铜渣无法继续溶解,使试验整体铁离子浓度保持在一个恒定的范围。由于铁离子溶解量少,不能有效地与砷进行结合,导致大量的砷仍然暴露在液体中,从而使废酸中的砷去除率下降。

3.2.3 铜渣粒径对除砷效果的影响

分别称取目数为 100 ~ 200 目、200 ~ 400 目和 400 目以上的 4 g 铜渣于 500 mL 圆底烧瓶中,加入 200 mL 废酸,再加入 1 g 高锰酸钾于圆底烧瓶中氧化,在 40 ℃ 下以 180 r/min 的转速进行强化搅拌 6 h 后取出,用真空泵抽滤出铜渣,滤液用试剂瓶装好贴上标签,等待稀释后进行 ICP 检测,检测结果见表 6。

表 6 不同铜渣粒径除砷滤液成分情况

铜渣粒径/目	残余砷浓度/ mg·L ⁻¹	残余铁浓度/ mg·L ⁻¹	除砷率/%
400 以上	5 208	187. 1	25. 60
200 ~ 400	4 705	155. 6	32. 79
100 ~ 200	4 481	207	35. 99

从表 6 可以看出,随着铜渣粒径增加,砷的去除率有所升高。当铜渣的粒径为 100 ~ 200 目时,砷的去除率为 35.99% ;当铜渣粒径为 400 目以上时,砷的去除率为 25.60%。试验结果显示铜渣粒径越小,除砷效果越低,溶液中铁离子浓度越低。这可能是因为铜渣破碎过程中铁氧化物硬度较大难以破碎,而一些硅化物硬度较小易于破碎,筛分出粒径较小的铜渣主要成分是硅化物,与废酸反应效果较差,而粒径较大的铜渣主要为铁氧化物,与废酸反应除砷率较高。

3.2.4 反应温度对除砷效果的影响

分别称取 4 组,每组铜渣 6 g 于 500 mL 圆底烧瓶中,加入 200 mL 废酸,再加入 1 g 高锰酸钾于圆底烧瓶中氧化,分别在 40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃ 下以 180 r/min 的转速进行强化搅拌 6 h 后取出,用真空泵抽滤出铜渣,滤液用试剂瓶装好贴上标签,等待稀释后进行 ICP 检测,检测情况见表 7。

表 7 不同温度除砷滤液成分情况

反应温度/℃	残余砷浓度/ mg·L ⁻¹	残余铁浓度/ mg·L ⁻¹	除砷率/ %	湿重/ g	干重/ g
40	5 352	140. 5	23. 54	9. 94	4. 54
50	5 207	253. 3	25. 61	10. 36	5. 21
60	4 864	121. 2	30. 51	10. 32	6. 02
70	1 106	1 547	84. 20	16. 13	5. 72

反应温度是沉砷反应重要的影响因素。随反应温度增加,溶液中砷浓度降低。当反应温度为 40 ℃ 时,砷的去除率为 23.54%,溶液中砷的浓度为 5 352 mg/L;当反应温度增加至 50 ℃ 时,溶液中砷的去除率为 25.61%,溶液中砷的浓度为 5 207 mg/L;当反应温度增加至 70 ℃ 时,溶液中砷的去除率为 84.20%,溶液中砷的浓度为 1 106 mg/L。随反应温度增加,溶液中砷的浓度明显降低。

3.3 优化条件验证试验

通过以上试验表明废酸中砷的去除率受铜渣用量、反应时间、溶液初始 pH、铜渣粒径的影响。前期对加入不同体积的双氧水处理含砷废酸后的样品进行毒性浸出测试,试验表明随着双氧水用量的增加,砷的浸出毒性越低,双氧水用量为 50 L/m³ 时,低于国家标准要求。鉴于成本(高锰酸钾约 20 000 元/t,双氧化水约 1 700 元/t)和砷渣毒性浸情况考虑,将原试验用的高锰酸钾改为双氧水进行试验。

废酸在砷浓度为 9 482 mg/L,硫酸浓度为 45.57 g/L 条件下,最优试验条件为铜渣投加量 80 kg/m³、双氧水用量 50 L/m³、反应时间为 6 h、溶液初始 pH 值为 11,铜渣除砷效果最佳,除砷率达 99.5%。

4 结论

为降低铜冶炼烟气所排放废酸的处理成本,某铜冶炼厂拟以自产的铜渣代替外购的电石渣进行废酸除砷,并进行了探索性试验研究,得出以下结论。

1)在铜渣投加量为 100 kg/m³、原始废酸 pH =

2.19、搅拌 30 min 的条件下,除砷率只有 18.03%,表明铜渣直接除砷效果不佳。

2)在优化条件下,铜渣投加量为 80 kg/m³、过氧化氢用量为 50 L/m³、反应时间为 6 h、溶液初始 pH 为 11 时,铜渣除砷达到最佳效果,除砷率达 99.5%。

传统的电石渣除砷率可达到 60% 左右,但砷渣产出量大,环保风险和储存成本高,因此,砷渣减量化是企业攻关摸索的方向。基于以废治废的循环绿色发展思路,铜冶炼企业将继续探索电石渣和铜渣按一定配比协同除砷的工艺技术,同时额外添加氧化剂以提高除砷效率,期望找到一条技术指标和经济指标均优的除砷技术路线。

[参考文献]

[1] 魏昶,姜琪,罗天骄,等. 重有色金属冶炼中砷的去除与回收[C]//中国有色金属学会第五届学术年会论文集,2003.
[2] 陈鑫,李文勇,李海峰,等. 冶炼烟气制酸净化污酸分段除砷技术改造[J]. 硫酸工业, 2019(4):
[3] 梁荣选,杨桂珍,杨建男. 高铜-镍-砷渣脱砷及回收砷工艺

研究[J]. 有色矿冶, 2006,22(6): 27-29.
[4] 姜琪. 重有色金属冶炼中砷的回收与利用[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002.
[5] 薛向欣,邢振兴,程功金,等. 含砷物料脱砷技术研究与开发的现状和展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(1):7-11.
[6] 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(4).
[7] 赵占冲,史谊峰,祝星,等. 含砷石膏渣还原分解行为及砷迁移规律[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(1): 187-197.
[8] 李轶成,祝星,祁先进,等. 铜冶炼污泥固化剂优选试验研究[J]. 安全与环境学报, 2013, 13(6): 85-90.
[9] 杨远强,王翔,郭丽莉,等. 高浓度含砷污泥的药剂稳定化和水泥固化研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(5): 94-99.
[10] 王兴润,农泽喜,王琪. 含砷废渣高温烧结过程砷的矿物相结构变化与环境释放行为[J]. 环境科学, 2012, 33(12): 4412-4416.
[11] 李轶成,闵小波,柴立元,等. 冶炼废渣协同固化/稳定化含砷污泥[C]//“第五届重金属污染防治及风险评估研讨会”暨重金属污染防治专业委员会 2015 年学术年会论文集, 2015.
[12] 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.

Experimental exploration on arsenic removal from polluted acid by copper slag

HUANG Jian-guang, ZHANG Bao-hui, ZHOU Shang, CHEN Xi-tang, TIAN qiang-kun

Abstract: The waste acid emitted from copper smelting flue gas treatment has the characteristics of large emissions, high arsenic content, and complex composition. At present, calcium carbide slag is widely used as an arsenic removal agent, and the arsenic removal rate can reach about 60%, but there are problems such as large consumption of calcium carbide slag and high cost of waste acid treatment. In order to reduce the cost of waste acid treatment and reduce inventory pressure of self-produced copper slag, a copper smelter plans to use self-produced copper slag instead of purchased calcium carbide slag to remove arsenic from waste acid, and conduct exploratory experiments. The results showed that the arsenic removal rate was only 18.03% under the conditions of pH = 2.19, reaction temperature 40 ℃, and stirring for 30 minutes, indicating that the direct arsenic removal effect of copper slag was not good; under optimized conditions, when the dosage of copper slag is 80 kg/m³, the amount of hydrogen peroxide is 50 L/m³, the reaction time is 6 h, and the initial pH of the solution is 11, the copper slag achieves the best arsenic removal effect and the arsenic removal rate up to 99.5%. The smelter will continue to explore the process of synergistic removal of arsenic from calcium carbide slag and copper slag according to a certain ratio, and explore a technical route for arsenic removal with both technical and economic advantages.

Key words: copper metallurgy; flue gas treatment; waste acid treatment; arsenic removal agent; calcium carbide slag; copper slag; arsenic removal rate; synergistic arsenic removal