

新型缓释硫化药剂处理铅锌冶炼酸性废水实验研究

何劲松, 蒋晓云, 班 双, 易亚男

(长沙华时捷环保科技发展股份有限公司, 湖南 长沙 410013)

[摘 要] 针对目前石灰中和法和硫化法及其组合工艺处理铅锌冶炼过程中产出的含重金属污酸废水存在的问题, 本文提出了采取缓释硫化处理工艺与分段中和相结合的方法, 并采用新型缓释硫化药剂进行了铅锌冶炼污酸废水的净化除重试验, 得出以下结论: 在缓释硫化药剂投加量为理论需求量的 2 倍、溶液酸度 60 g/L、硫化反应时间 40 min、常温常压、搅拌速度 300 r/min 的条件下, 污酸废水中重金属离子 As、Tl、Cd 脱除率达到 99% 以上, Hg 的脱除率达到 90% 以上; 该试验中和后液出水达到《铅锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010) 中排放限值要求, 产出的石膏渣达到资源化利用水平。

[关键词] 缓释硫化药剂; 酸性含重废水; 石灰中和法; 硫化法; 重金属脱除率; 石膏渣

[中图分类号] TF813; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)04-0019-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.04.004

0 引言

铅锌冶炼生产过程中产出的酸性废水以制酸系统污酸废水和脱硫废水为主。酸性废水含有砷、镉、汞、铊等有毒有害物质且浓度高于普通的工业废水, 对环境危害极大^[1]。国家现已发布《铅锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010), 对铅锌工业企业生产过程中水污染限值提出了更高的要求^[2]。对于上述酸性废水, 部分铅锌冶炼企业考虑到安全因素和运行处理成本, 结合废水当中重金属浓度较低的实际情况下, 直接采用中和法进行处理, 也有企业采用硫化法 + 中和法的处理工艺。

石灰中和法虽然工艺简单、处理成本低廉, 但中和过程中有害重金属离子一并沉淀进入中和渣中, 导致重金属含量超标严重, 无法有效实现危废渣减

量化和资源化。传统的硫化法通过加入硫化药剂, 使金属离子与硫反应生成难溶的金属硫化物沉淀, 金属硫化物往往比其氢氧化物溶解度更低, 沉淀渣量更小, 利于回收。但其缺点也比较明显: 硫化法在酸性条件下易释放出剧毒气体硫化氢, 给操作环境带来安全隐患; 而且硫化法处理成本高, 往往用于高砷酸性废水处理^[3]。

本文采用缓释硫化工艺替代传统的硫化钠硫化, 向酸性废水中投加缓释药剂进行硫化净化, 硫化反应过程平稳缓和, 释放出的硫离子几乎完全与溶液中重金属离子反应形成硫化沉淀物, 释放出微量的硫化氢气体可通过尾气吸收管道被碱液安全吸收。整个硫化反应过程在密闭微负压的环境条件下进行, 安全问题可以得到有效保障。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验所用的废水样来自某铅冶炼企业污酸废水, 水质指标见表 1。硫化实验所用的缓释硫化药剂为实验室自制; 中和实验所用药剂为碳酸钙和氧化钙。

1.2 实验方法及原理

实验工艺流程如图 1 所示。缓释硫化法工艺基于分子结构设计的原理, 以载体为基础进行硫源的嫁接和转化, 合成的缓释药剂与酸性溶液接触后, 载

[收稿日期] 2021-03-30 [修订日期] 2021-05-10

[录用日期] 2021-05-14 [出版日期] 2021-08-28

[作者简介] 何劲松(1973—), 男, 湖南株洲人, 现任长沙华时捷环保科技发展股份有限公司董事长, 长沙市高层次 C 类人才、长沙市科技创新领军人才、长沙市优秀创新创业企业家、长沙高新区优秀企业家。

[通信作者] 蒋晓云(1978—), 女, 湖南衡阳人, 高级工程师, 留德博士, 环境工程博士, 国家杰出环境保护科技技术人才, 主要从事污染防治管理和技术研发管理工作。

[引用格式] 何劲松, 蒋晓云, 班双, 等. 新型缓释硫化药剂处理铅锌冶炼酸性废水实验研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(4): 19-23.

表 1 铅污酸原水水质成分

mg/L

成分	As	Pb	Cd	Tl	Zn	Hg	F	Cl	H ₂ SO ₄
含量	1 235	12	215	4.5	150.62	1.6	1 850	946	60 707

体上的硫源与重金属离子之间分子亲和力更大,生成硫化物实现沉淀分离。缓释硫化法与常规的硫化法相比,缓释药剂在溶液中进行的硫化反应更加缓慢和温和。释放出的硫源与溶液中砷、铜等重金属离子实现靶向结合,有效提高 S^{2-} 的利用效率,大大降低因反应剧烈硫化氢逸散导致的安全风险^[4]。

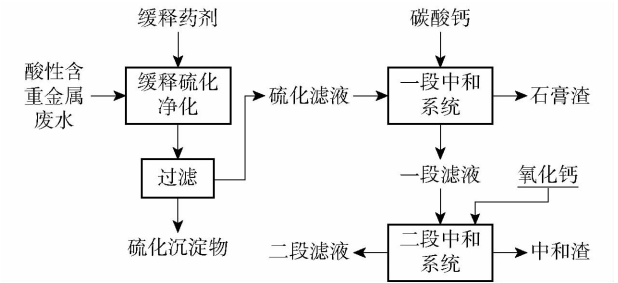


图 1 实验工艺流程

1.3 表征与分析

氟、氯离子采用离子色谱法进行测定;金属离子采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定;酸度采用酸碱滴定法测定。检测过程所用水均为超纯水。

2 结果与讨论

2.1 缓释硫化净化除重金属实验

2.1.1 酸度对缓释硫化药剂净化除重金属的影响

控制反应条件:常温,反应时间 40 min,缓释硫化药剂用量为理论需求量的 1.2 倍,常规机械搅拌速度 300 r/min。在上述条件下考察不同酸度对缓释硫化药剂净化除重金属的影响,实验结果见图 2。

由图 2 可以看出,酸度对重金属的去除率影响较大,随着酸度的增加,溶液中砷、镉、铊、汞的去除率逐渐增大。当溶液酸度为 80 g/L 时,溶液中 Hg、As、Tl、Cd 的去除率分别为 90.62%、89.40%、90.67%、69.13%。因此,溶液的酸度是缓释硫化工艺过程主要影响因素,对重金属的硫化去除率起到促进作用。考虑到铅污酸原液酸度已经达到 60 g/L 左右,在此酸度条件下,溶液中主要重金属离子已达到一定的脱除率,综合后期中中和药剂和渣量等因素,因此确定本硫化实验酸度为 60 g/L。

缓释硫化药剂本身是一种载体上带有硫离子

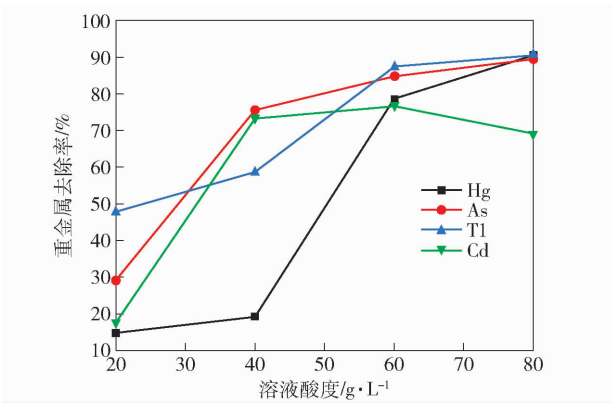


图 2 不同酸度条件下重金属的去除率

的无机化合物。在酸度更强条件下,溶液会释放出更多的氢根离子,缓释硫化药剂表面的 S^{2-} 被剥离进入溶液中,酸度越高,释放出的硫离子浓度更高。在相同条件下,硫源与溶液中重金属离子发生硫化反应会促使反应朝正方向变化,重金属离子硫化去除率随之升高。受生产工艺和原料的影响,实际生产过程产出的酸性废水酸度通常较低,可通过相应增大缓释硫化药剂用量,强化硫化反应过程等辅助手段来弥补所处理废水酸度偏低带来的影响。

2.1.2 温度对铅污酸缓释硫化净化的影响

控制反应条件:原液酸度 60 g/L,反应时间 40 min,缓释硫化药剂用量为理论需求量的 1.2 倍,常规机械搅拌速度 300 r/min。在上述条件下考察不同温度对缓释硫化药剂净化除重的影响,实验结果见图 3。

由图 3 可以看出,随着温度的升高,溶液中重金属去除率有升高的趋势,但并不显著。例如在常温 20 ℃和升温 60 ℃两种条件下,溶液中 As 的去除率从 29.19% 上升到 38.05%;Hg 的去除率从 15% 上升至 33%;Cd 的去除率从 10% 上升至 26%;Tl 的去除率由 48% 下降至 30% 再上升至 46% 左右。说明温度不是影响缓释硫化效果的主要因素。同时考虑到生产实践中污酸废水处理不可能通过加热来促进净化过程(加热成本费用过高),因此缓释硫化除杂过程选择在常温条件下进行。

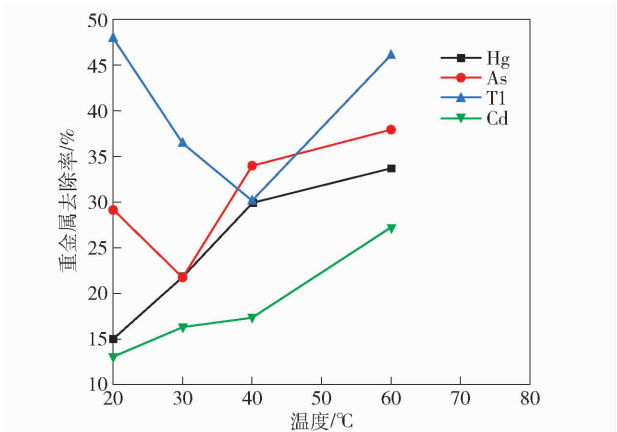


图3 不同反应温度条件下重金属的去除率

2.1.3 缓释硫化药剂投加量的考察实验

控制反应条件:原液酸度 60 g/L,常温,反应时间 40 min,常规机械搅拌速度 300 r/min。在上述条件下考察不同缓释硫化药剂投加量对硫化净化除重效果的影响,实验结果见图 4。

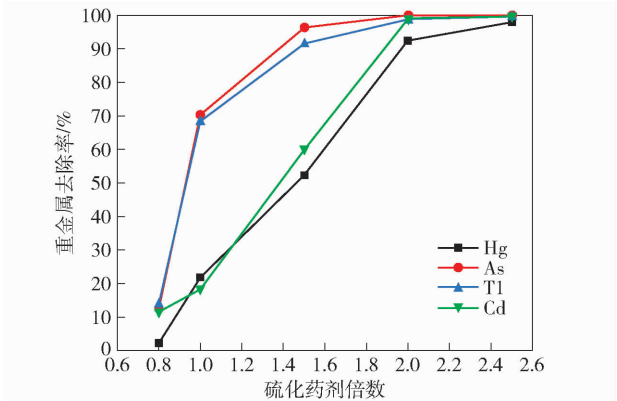


图4 不同缓释硫化药剂投加量条件下重金属的去除率

由图 4 可以看出,随着缓释药剂投加量的增大,溶液中 As、Cd、Tl、Hg 的去除率均明显升高。当缓释药剂投加量为理论有效硫需求量 2.5 倍时,缓释硫化除杂过程 As、Cd、Hg、Tl 的去除率分别达到 99.98%、99.60%、98.13%、99.98%。这说明缓释硫化药剂投加量属于缓释硫化除杂过程重要影响因素之一。当缓释硫化药剂投加量为理论需求量的 2 倍时,即可得到较好的硫化去除效果。

缓释硫化药剂用量高于理论需求量,一方面因为缓释硫化药剂不同于传统的硫化碱(硫化钠或硫化氢钠),其溶解度相对较低,硫化反应过程缓释药剂溶解不充分导致投加量增大;另一方面,一部分未

反应的缓释药剂会与硫化沉淀物一起随渣损失。在后期的深度研究及工业实践过程中,通过强化硫化反应过程,促进缓释药剂与酸性废水的充分硫化反应,缓释硫化药剂的投加量可降低 30% 左右。

2.1.4 缓释硫化时间的考察实验

控制反应条件:原液酸度 60 g/L,常温,缓释硫化药剂投加量为理论需求量的 2 倍,常规机械搅拌速度 300 r/min。在上述条件下考察不同缓释硫化时间对缓释硫化药剂净化除重的影响,实验结果见图 5。

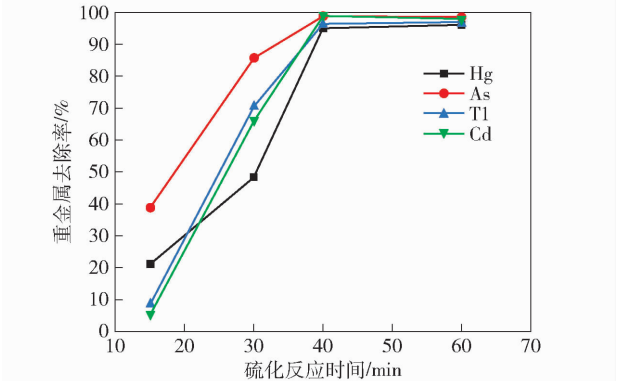


图5 不同缓释硫化时间条件下重金属的去除率

由图 5 可以看出,适当提高硫化时间有利于提升各重金属离子的去除率;当反应时间提高到 40 min 左右后,继续增加硫化反应时间,重金属去除率不再显著提升。综合实验情况,硫化反应时间应控制在 40 min。

2.1.5 缓释硫化药剂净化除重反应条件的确定

综上所述,针对铅污酸废水采用缓释硫化净化工艺进行净化除杂,缓释硫化药剂投加量、溶液酸度为重金属去除率的主要影响因素;其次是硫化反应时间、反应温度。综合废水实际特点和处理需求,缓释硫化净化工艺的优化实验参数为:缓释硫化药剂投加量为理论需求量的 2 倍,溶液酸度 60 g/L,硫化反应时间 40 min,反应温度为常温,机械搅拌速度 300 r/min。在上述优化条件下,采用缓释硫化剂处理铅污酸废水可以得到理想的处理效果,实验结果见表 2。

表2 较优反应条件下重金属的去除率

重金属类别	Hg	As	Tl	Cd
原液含量/mg·L ⁻¹	1.6	1 235	4.5	215
硫化后液含量/mg·L ⁻¹	0.13	0.54	0.001	0.36
去除率/%	91.88	99.96	99.98	99.83

2.2 硫化后液分段中和实验

对铅污酸废水缓释硫化之后的滤液进行两段中和实验,考察分段中和后液和滤渣的成分。一段中和采用碳酸钙作为中和药剂,进行硫化后液中游离酸的中和脱除,控制终点反应 pH 值 2.5 ~ 3.0^[5]。一段中和得到硫酸钙石膏渣和一段中和滤液。一段

中和滤液再加入氧化钙继续中和,控制终点反应 pH 值 11.0 ~ 12.0。反应结束后分别取各段中和渣和中和滤液样品进行分析检测。后液分析结果及国家排放标准见表 3;滤渣成分及与传统工艺对比结果见表 4。

表 3 试验工艺后液成分及国家排放标准

检测项	As/mg·L ⁻¹	Pb/mg·L ⁻¹	Cd/mg·L ⁻¹	Zn/mg·L ⁻¹	Tl/ug·L ⁻¹	Hg/ug·L ⁻¹	F/g·L ⁻¹	Cl/g·L ⁻¹
一段中和后液	0.16	0.74	0.26	4.13	15.64	123	0.08	0.89
二段中和后液	0.07	0.02	0.03	0.94	3.97	15	0.003	0.85
排放标准	0.5	0.5	0.05	1.5	10	30	0.008	/

表 4 试验工艺滤渣成分及与传统工艺对比结果

工艺方案	检测项	Zn	Cu	Pb	Cd	As	Ni
“缓释硫化+分段中和”工艺	石膏渣/g·kg ⁻¹	0.142	0.000 6	0.36	0.000 1	0.000 4	0.001
	石膏渣金属品位/%	0.014	0.000 1	0.04	0.0000 1	0.000 04	0.000 1
	中和渣/g·kg ⁻¹	20.11	0.000 6	0.22	0.000 1	0.95	0.014
	中和渣金属品位/%	2.01	0.000 1	0.02	0.000 01	0.1	0.001
传统工艺“直接分段中和”	石膏渣/g·kg ⁻¹	2.10	0.02	1.0	1.0	1.4	0.12
	石膏渣金属品位/%	0.21	0.002	0.10	0.10	0.14	0.012

由表 3 和表 4 数据可以看出,通过增加分段中和处理工序,硫化后液中杂质离子进一步得到去除。缓释硫化净化工艺实现了铅污酸废水中重金属离子的有效分离,通过控制一段中和条件,石膏渣中重金属杂质含量大大降低,二段中和出水水质指标含量达到《铅锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)污染物排放限值要求。一段中和产出的石膏渣重金属杂质含量达到有色金属协会所制定的团体标准(送审稿中)关于石膏产品标准要求,可以将石膏渣资源化,该工艺对于企业降低中和渣处理费用具有深远的影响和借鉴意义。

3 结论

针对目前石灰中和法和硫化法及其组合工艺处理含重金属污酸废水存在的问题,本文采用专利缓释硫化药剂进行了铅锌冶炼污酸废水的净化除重金属试验,得出以下结论。

1)针对铅锌冶炼污酸废水水质特点进行了缓释硫化药剂净化除重金属工艺条件的优化试验,较优工艺条件为:缓释硫化药剂投加量为理论需求量的 2 倍,溶液酸度 60 g/L,硫化反应时间 40 min,反

应温度为常温,机械搅拌速度 300 r/min。在该条件下,污酸废水中重金属离子 As、Tl、Cd 脱除率达到 99% 以上;Hg 的脱除率达到 90% 以上。

2)缓释硫化后液进行分段中和实验,中和后液出水达到《铅锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)中排放限值要求;产出的石膏渣品质得到大幅度提升,有利于石膏渣的资源化利用。

采取“缓释硫化+分段中和”处理工艺可以有效实现废水中重金属离子的富集分离,有利于改善石膏渣品质,在铅锌工业含重金属酸性废水处理中有良好的应用前景。该工艺技术下一步深入研究和完善优化的工作方向:通过优化缓释硫化反应过程技术参数,强化缓释硫化反应过程,来降低缓释硫化药投加量和解决铅锌冶炼酸性废水酸度偏低影响硫化效率的问题;对石膏渣的品质做进一步的优化提升,争取达到工业石膏副产品一级品等级。

[参考文献]

[1] 李迪汉. 铅锌冶炼烟气制酸废水处理工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2005, 21(3):30-32.
[2] 杨勇, 栾景丽, 何艳明, 等. 铅锌冶炼污酸废水处理方法研究进展[C]//中国环境科学学会. 2013 中国环境科学学会学术年

会论文集(第五卷),2013;7.

[3] 陈家镛.湿法冶金手册[M].北京:冶金工业出版社,2005;72.

[4] 张荣斐,刘岫森,曹学锋,等.天然磁黄铁矿机械活化强化除砷技术[J].中南大学学报(自然科学版),2019, 50(11):2623 – 2632.

[5] 马晓军.石灰中和法处理冶炼酸性生产废水的工艺优化[J].北方环境,2011, 23(4): 62 – 63.

[6] 邵立南,杨晓松.我国有色金属冶炼废水处理的研究现状和发展趋势[J].有色金属工程,2011(4):39 – 42.

Treatment of acidic effluent from lead-zinc smelting
with a new sustained-release sulfidizing agent

HE Jin-song, JIANG Xiao-yun, BAN Shuang, YI Ya-nan

Abstract: In view of the issues existing in the treatment of acidic heavy metal-bearing effluent produced in the process of lead-zinc smelting by lime neutralization, sulfidization process and their combined processes, the method combining sustained-release sulfidization process with staged neutralization is proposed in this paper, and a new sustained-release sulfidizing agent is used to carry out the purification and heavy metal removal test of acidic effluent from lead-zinc smelting, and the following conclusions are drawn: under the conditions that the dosage of sustained-release sulfidizing agent is twice the theoretical demand, the solution acidity is 60 g/L, the sulfidization reaction time is 40 min, and the stirring speed is 300 r/min, as well as under normal temperature and pressure, the removal rate of heavy metal ions As, Tl, Cd in the acidic effluent can reach more than 99% and Hg removal rate is above 90%. The solution resulting from neutralization meets the discharge limit requirements in the Emission Standard of Pollutants for Lead, Zinc Industry (GB 25466—2010), and the produced gypsum residue reaches the level of recycling.

Key words: sustained-release sulfidizing agent; acidic effluent with heavy metals; lime neutralization process; sulfidization process; heavy metal removal rate; gypsum residue

部分有色金属市场供需展望

铝市场供需展望。预计今年后期铝的供需平衡表仍旧保持良好状态,年底结转库存或将持平于去年的60万~65万t之间。综合来看,2万元/t的价格尚未充分反映未来铝的供需格局。供应端的收缩、消费板块的调整和海外补库需求的存在,特别是供应端的干扰,优化供需平衡表,中期来看,铝价向上的空间有望进一步打开。

锌市场供需展望。今年后期国内锌锭供需或将从紧平衡转向小幅过剩状态,但过剩量级较小。西南区域锌冶炼限产维持,且今年后期冶炼供应端干扰或常态化。同时,海外消费延续向好,国内开始缓慢向消费旺季过渡。而抛储可能阶段性将抬升锌的库存水平,但抬升幅度或有限。短期来看,锌价有望上行至2.3万~2.32万元/t。中期来看,锌价或难走出明显的趋势性行情,预计在2.1万~2.4万元/t的高位区间内运行为主。

锡市场供需展望。综合来看,锡供应端扰动不断,并且消费受益于半导体持续高景气,LME+SHFE锡库存已经降至记录低点,锡锭现货持续表现出非常紧张的局面。而东南亚锡主产国因疫情影响,产量恢复缓慢,国内持续受到电力等问题干扰,尤其国内锡锭主产地云南和广西。在此背景下,沪锡未来3个月有望冲击25万元/t。

(资料来源:中国有色金属报)