

选冶联合处理铜阳极泥高酸高氯废水资源化利用生产实践

李玉东, 董竞成, 袁 瑞, 徐刚芳

(云南铜业股份有限公司西南铜业分公司, 云南 昆明 650102)

[摘 要] 高酸高氯废水作为选冶联合处理铜阳极泥流程主要外排废水之一, 因其高酸度、高氯含量、多杂质等特点, 导致其资源化利用率低、处理成本高。通过对阳极泥湿法脱硒原理及生产实践进行分析, 探索高酸高氯废水返回湿法脱硒资源化利用的可行性。结果表明, 在脱硒料浆浓度 $1.70 \sim 1.80 \text{ kg/L}$ 、高酸高酸废水用量 763 L/槽 、工业盐用量 50 kg/槽 、硫酸用量 100 L/釜 条件下, 可实现脱硒渣含硒 2.82% 、尾矿含金 50 g/t 、尾矿含银 0.25% 、精矿银品位 54.04% 、高酸废水含铜 7.34 g/L 、选矿废水含铜 0.57 g/L 的技术指标, 生产指标相对稳定, 硒还原后液外排量及硫酸消耗量均得到了降低。

[关键词] 铜阳极泥; 硒; 高酸高氯废水; 资源化利用

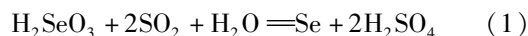
[中图分类号] TF811; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2020)03-0117-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.03.019

某铜冶炼企业在铜阳极泥处理中, 硒还原工序采用液体二氧化硫还原脱硒液中的硒, 产出品位 90% 以上的粗硒直接外售, 还原硒后的高酸高氯废水排至公司综合水处理厂进一步处理回用或外排。该高酸高氯废水因其量大且高酸度、高氯离子含量、多杂质元素等特点, 长期以来综合水处理厂采用硫化沉淀 + 中和铁盐法的工艺对其进行集中处置, 存在成本高、氯离子脱除效率低、水回用率低等问题^[1]。近年来, 随着日趋严格的环保和降本管控, 如何实现复杂废水资源化利用、降低废水处理成本、提升回水利用率等成为企业亟需解决的课题。基于此, 本文采用高酸高氯废水返回湿法脱硒工序, 以促进企业低碳、绿色发展。

1 高酸高氯废水来源

铜阳极泥经加压浸出和水溶氯化脱硒, 经固液分离后得到含硒溶液, 含硒溶液经液体二氧化硫还原、固液分离得到粗硒和硒还原后液, 其反应原理如方程式(1)所示^[2]。



反应(1)显示在硒还原过程中生成了 H_2SO_4 , 因此, 硒还原后液酸度高。因上一道工序水溶氯化法导致硒还原后液含较高的氯离子。表 1 为该后液的化学成分分析, 数据表明, 硒还原后液中 Ni、Bi 含量相对较低, As、 H_2SO_4 、Cu、Cl 含量较高, 属于高酸高氯废水。上述高酸高氯废水每年产生量约 $15\,000 \text{ m}^3$ 。

2 水溶氯化脱硒原理

水溶氯化脱硒是选冶联合流程处理阳极泥流程中比较重要的工序。水溶氯化脱硒工艺采用 $\text{NaClO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ 体系, 其主要反应原理见式(2)~(4)^[3-5]。



[收稿日期] 2021-10-12 [修订日期] 2021-11-23

[录用日期] 2021-11-28 [出版日期] 2022-06-28

[作者简介] 李玉东(1987—), 男, 河南永城人, 工程师, 主要从事稀贵、稀散金属技术研究及生产管理工作。

[通信作者] 董竞成(1991—), 男, 四川巴中人, 工程师, 主要从事稀贵金属技术研究及生产管理工作。

[引用格式] 李玉东, 董竞成, 袁瑞. 选冶联合处理铜阳极泥高酸高氯废水资源化利用生产实践[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(3):

表 1 高氯高酸废水主要化学成分

Tab. 1 Main elements in high chlorine and acid wastewater g/L

成分	Cu	H ₂ SO ₄	Cl	As	Ni	Bi
含量	12.3 ~ 15.5	190 ~ 280	25 ~ 40	1 ~ 3	0.1 ~ 1	0.5 ~ 2

因高氯高酸废水中 H₂SO₄ 来源于硒二氧化硫还原亚硒酸生产的 H₂SO₄, Cl 来源于氯化脱硒过程中生产的 HCl, 废水中 H₂SO₄ 可回用降低硫酸加入量, HCl 可代替提供氯化钠中的氯离子进行银的沉淀, 从而降低氯化钠的添加量。同时, 该废水还可用于阳极泥的调浆, 降低调浆新水使用量。

3 高酸高氯废水资源化利用实践

3.1 资源化利用流程设计

将脱铜泥料浆泵至脱硒配料槽中, 并向配料槽内加入工业盐, 然后将待回用的高酸高氯废水泵至配料槽进行调浆配料, 将配料完成的料浆依此泵至生产现场的 8 个脱硒反应釜, 每釜加入定量的硫酸后搅拌 5 ~ 10 min, 依次向脱硒反应釜中加入氯酸钠进行脱硒作业。设计拟采用的高酸高氯废水资源化利用工艺流程如图 1 所示。

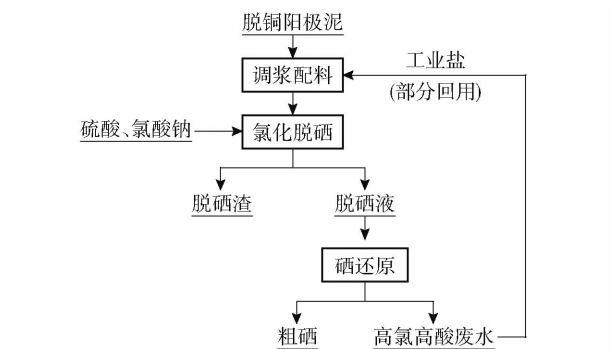


图 1 高酸高氯废水资源化利用工艺流程

Fig. 1 Process of resourceful utilization of high chloride and acide wastewater

3.2 高酸高氯废水回用至脱硒生产实践

3.2.1 配料优化

工业盐、硫酸的合理配比决定着脱硒工序的脱硒效率和环保效果。生产实际过程中, 工业盐、硫酸和氯酸钠的量较少会导致脱硒效率差, 硒回收率下降; 工业盐、硫酸和氯酸钠的量过大, 会造成生产过程中氯气从反应釜口外逸, 安全和环保风险大。故在实际生产中, 脱硒配料按脱铜泥料浆 1 500 ~ 2 500 L、生产水 700 ~ 1 500 L、脱硒料浆浓度为

1.2 ~ 2.0 kg/L、工业盐加入量 50 ~ 80 kg/釜和浓硫酸加入量 80 ~ 140 L/釜的条件进行控制。因高氯高酸废水含有较高的 H₂SO₄ 和 Cl, 在资源化利用过程中必须考虑高氯高酸废水中的 H⁺ 和 Cl⁻。按照脱硒配料每次回用高氯高酸废水量 763 L 计算, 试验过程中, H₂SO₄、工业盐加入量以及高氯高酸废水回用过程 H₂SO₄、工业盐补加量如表 2 所示。

表 2 高氯高酸废水试验中 H₂SO₄、工业盐量配比

Tab. 2 The proportion of H₂SO₄ and industrial sodium chloride in the experiment

含量及补加	每槽工业盐量/kg	每釜硫酸量/L
试验配比	50	120
高氯高酸废水中含量	24	25
补加量	26	95

3.2.2 脱硒过程控制

由于高氯高酸废水酸度和 Cl⁻ 含量存在波动性, 为保证料浆 Cl⁻ 浓度, 避免 H₂SO₄ 过量, 第一次试生产时中间槽加入工业盐 50 kg, 反应釜加入硫酸 80 L, 时间较长 (40 min) 不利于工业化生产组织。为缩短反应时间, 后续试生产硫酸加入量调整为 100 L, 调整后脱硒达到第一终点时间约为 30 min, 基本满足工业化连续生产的要求。

3.2.3 技术指标分析

高氯高酸废水回用脱硒过程脱硒渣硒含量、脱硒液金含量指标达标, 表明该废水可满足脱硒生产技术要求, 尾矿金含量、尾矿银含量、高酸废水铜含量及选矿废水铜含量指标达标, 表明该废水回用脱硒后满足后续浮选及硒还原工序生产技术要求^[6]。为考察高氯高酸废水回用脱硒对生产指标的影响, 在试验过程中对试验指标进行统计, 如表 3 所示。从表 3 可知, 高氯高酸废水回用脱硒试验期间脱硒液金含量、选矿废水铜含量、高酸废水铜含量、精矿银含量均优于考核值。3[#]和 4[#]试验尾矿银含量相对较高, 经对问题进一步分析得知, 该 2 组试验尾矿银含量指标相对较高, 均为选矿速度控制过快、非硒还

表 3 高氯高酸废水回用脱硒试验技术指标

Tab.3 The specifications of high chlorine and acid waste water reused selenium removal in the experiment

试验 顷编号	脱渣 含硒/%	脱液含金/ (g·L ⁻¹)	尾矿含金/ (g·t ⁻¹)	尾矿 含银/%	精矿 含银/%	高酸废水含铜/ (g·L ⁻¹)	选矿废水含铜/ (g·L ⁻¹)
考核条件	2.5	0.001	80	0.4	50	12	1
1 [#]	3.18	0.000 52	50.4	0.19	53.23	10.53	0.53
2 [#]	2.58	0.000 21	39.5	0.19	57.72	7.30	0.64
3 [#]	2.89	0.000 44	55.1	0.38	54.41	5.75	0.75
4 [#]	3.02	0.000 12	40.1	0.29	53.01	4.72	0.34
5 [#]	2.41	0.000 10	70.0	0.21	51.91	10.39	0.61

原后液回用所导致。

试验期间与试验前生产期间技术指标对比如表 4 所示。通过表 3 显示,1[#]~5[#]试验中脱硒渣硒含量平均值超出考核值 2.5%,经课题组进一步分析其主要原因可能是脱硒料浆浓度较高,导致试验过程中脱硒液中的硒达到饱和状态,使料浆中的硒化物不能够进一步氯化脱除,从而导致脱硒渣硒含量较高。在后续的试验和生产中应控制合理的料浆浓

度,以取得较优的指标。在试验过程中虽然脱硒渣硒含量超出考核指标,但试验过程中的其他技术指标大部分优于正常生产期间的技术指标,试验过程中选冶联合处理铜阳极泥流程中的关键控制指标尾矿金含量和尾矿银含量均呈现逐步降低的趋势,通过对上下游的技术指标分析表明硒高氯高酸废水回用脱硒试生产是可行的。

表 4 试验期间与试验前指标对比

Tab.4 Contrast test results on the specifications

阶段	脱渣 含硒/%	脱液含金/ (g·L ⁻¹)	尾矿含金/ (g·t ⁻¹)	尾矿 含银/%	精矿 含银/%	高酸废水含铜/ (g·L ⁻¹)	选矿废水含铜/ (g·L ⁻¹)
试验期间	2.82	0.000 28	51.00	0.25	54.04	7.34	0.57
试验前期	2.84	0.000 55	69.78	0.29	54.16	9.46	0.69

4 高酸高氯废水资源化利用效果

高氯高酸废水回用脱硒试验过程中无氯气外逸、物料冒槽和釜内反应剧烈等预期应急现象发生,试验期间主要技术指标优于原正常生产期间技术指标。

高氯高酸废水回用脱硒试验过程中工业盐、硫酸、生产水消耗降低以及成本节约如表 5 所示。

通过试验可知,若将高氯高酸废水资源化利用至水溶液氯化脱硒工序每天可减排高氯高酸废水 10~15 m³,每年可降低废水处理成本:15×330×315=155.59 万元;同时节约水溶液氯化脱硒工序工业盐、氯酸钠和硫酸的消耗,每年可节约生产成本:(17+1.8+7×4)×10×330=12.14 万元。

表 5 高氯高氯废水回用脱硒辅料降低及成本节约

Tab.5 Reduction of adjuvant and cost savings in the experiment

对比项	工业盐/kg	硫酸/L	生产水/L
试验前期	75	120	763
试验期间	50	100	0
降低量	25	20	763
成本节约/元	17	7	1.8

5 结论

1)高氯高酸废水在选冶联合处理阳极泥流程脱硒段的资源化利用工业试验表明,高氯高酸废水回用资源化利用在理论和实践上都是可行的,试验

期间脱硒渣含硒 2.82%,脱硒液含金 0.000 28 g/L,尾矿含金 51 g/t,尾矿含银 0.25%,精矿银品位 54.04%,高酸废水含铜 7.34 g/L,选矿废水含铜 0.57 g/L,技术指标优于原正常生产期间技术指标。

2)高氯高酸废水回用于选冶联合处理阳极泥流程水溶氯化脱硒可减少脱硒工业盐加入量 26 kg/槽,硫酸加入量 20 L/釜,生产水加入量 600 L/槽,每年可节约生产成本 15.44 万元。

3)在选冶联合处理阳极泥流程脱硒段中,资源化利用可减排高氯高酸废水 3 300 ~ 4 950 m³/a,可降低废水处理成本 155.59 万元/a。

4)高氯高酸废水资源化利用流程简单、操作方便,可快速与现有生产流程匹配,实现高氯高酸废水资源化利用,降低生产成本,也为阳极泥处理流程中废水资源化利用提供可借鉴的路径。

[参考文献]

- [1] 潘力. 铜冶炼含砷污酸处理工艺的生产实践[C]. 全国有色金属工业冶炼烟气治理专利技术推广及三废无害化处置研发技术研讨会, 2012.
- PAN Li. Production practice of arsenic containing waste acid treatment process in copper smelting [C]. National non-ferrous metal industry smelting flue gas treatment patent technology promotion

and research and development technology seminar on harmless disposal of three wastes, 2012.

- [2] 黄开勋,徐辉碧. 硒的化学、生物化学及其在生命科学中的应用(第二版)[M]. 武汉:华中科技大学出版社,2009.
- HUANG Kaixun, XU Bihui. Chemistry and biochemistry of selenium and its application in life sciences (2nd Edition) [M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 2009.
- [3] 孙戡. 金银冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2013.
- SUN Jian. Gold and silver metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013.
- [4] 刘跃进,熊双喜. 硫酸-氯酸钠-氯化钠法制二氧化氯工艺条件初探[J]. 无机盐工业,1996(4):1-3.
- LIU Yuejin, XIONG Shuangxi. Preliminary study on the process conditions for the preparation of chlorine dioxide by sulfuric acid sodium chlorate sodium chloride [J]. Inorganic Salt Industry, 1996 (4):1-3.
- [5] 汤家道,杨晓明. 云铜粗硒生产工艺沿革[J]. 云南冶金,2008, 37(4):31-33.
- TANG Jiadao, YANG Xiaoming. Evolution of Yunnan copper crude selenium production process [J]. Yunnan Metallurgy, 2008, 37(4):31-33.
- [6] 沙梅. 铜阳极泥浮选处理工艺及实践[J]. 有色冶炼,2003, 32(5):27-29.
- SHA Mei. Flotation process and practice of copper anode slime [J]. Nonferrous Smelting, 2003, 32(5):27-29.

Production practice of resourceful utilization of high-acid high-chlorine wastewater from joint mineral processing and metallurgical treatment of copper anode slime

LI Yu-dong, DONG Jing-cheng, YUAN Rui, XU Gang-fang
(YCC Southwest Copper Branch, Kunming 650102, China)

Abstract: The high-acid and high-chlorine wastewater is a major discharged wastewater from the joint mineral processing and metallurgical treatment of copper anode slime and the high acidity, high chlorine content, more impurities and other features result in the low resource recycling and high treatment cost. Through the analysis on the principle and the production practice of wet selenium removal from anode slime, the feasibility of returning the high-acid and high-chlorine wastewater to the wet selenium removal process for resource utilization is explored. The results show that when the concentration of the selenium removal slurry is 1.70 - 1.80 kg/L the high-chlorine and high-acid wastewater amount is 763 L per tank, the industrial salt consumption is 50 kg per tank and the sulfuric acid consumption is 100 L per kettle, the technical indicators can be achieved that the selenium removed residue contains 2.82% of selenium, the tailing ores contain 50 g/t of gold, the tailing ores contain 0.25% of silver, the concentrate grade is 54.04%, the high acid wastewater contains 7.34 g/L of copper, and the wastewater from mineral processing contains 0.57 g/L of copper. The production indicators are relatively stable and both the discharge of the liquid after selenium reduction and the sulfuric acid consumption are lowered.

Key words: copper anode slime; selenium; high-acid and high chlorine wastewater; resource utilization