硫化沉砷-石膏中和工艺处理铜冶炼废酸污水的生产实践

冯芝勇，邱远鹏，曹汝俊，石玉桥
（阳谷祥光铜业有限公司，山东 阳谷　252327）

［摘　要］ 阳谷祥光铜业有限公司采用硫化沉砷-石膏中和工艺处理烟气制酸产出的废酸污水，处理过程中会有硫化氢、二氧化碳等气体产生，需要处理系统进行吸收，保证无组织气体（硫化氢、二氧化碳）零排放。硫化沉砷工序一段除害塔的硫化氢不能被完全吸收，通过将一段除害塔出口管道接入二段除害塔风机进口可以将其吸收完全，吸收液可作为硫化氢反应液循环使用；石膏中和工序产生的无组织气体包括硫化氢和二氧化碳，经过两次碱液喷淋洗涤系统改造使得石膏生产中无组织气体得到有效控制，通过提高反应槽抽气及负压效果、改进反应槽进液管位置、在反应槽底部增设自循环隔膜泵等措施，减缓了反应淤槽和堵料情况，使得石膏风机抽气管路畅通，保证了抽气效果。

［关键词］ 烟气制酸；废酸污水；硫化沉砷；石膏中和；无组织气体；两段除害塔；两次碱液喷淋；脱钙除硬剂

［中图分类号］ TF811；X758　［文献标志码］ B　［文章编号］ 1672-6103(2021)03-0075-04
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.03.013

阳谷祥光铜业有限公司（以下简称“祥光铜业”）采用“双闪”（闪速熔炼+闪速吹炼）铜冶炼技术，年产 40 万 t 高纯阴极铜[1]。与铜冶炼相配套的烟气制酸系统年产能 170 万 t，与烟气制酸相配套的废酸污水处理系统，采用硫化沉砷-石膏中和工艺流程[2-6]，废酸处理能力为 1 100 m^3/d。

冶炼烟气中的 Cu、As、F 等杂质通过净化高效洗涤器洗涤除去，然后进入净化循环液，通过圆锥沉降和二氧化硫脱吸，再进入废酸污水处理系统进行处理。在废酸污水处理过程中会有硫化氢、二氧化碳等气体产生，需要处理系统进行吸收，保证无组织气体（硫化氢、二氧化碳）零排放的环保目标[7-8]。

1　硫化沉砷工艺无组织气体治理

1.1　硫化沉砷工序

把经过脱吸的废酸原液用原液泵输送到硫化反应槽，与此同时硫化钠溶液经硫化钠添加泵从硫化反应槽的底部送入，通过控制反应槽出口溶液的 ORP 值，使废酸原液中的大部分 Cu、As 等杂质和 Na_2S 反应生成 CuS 和 As_2S_3 等金属沉淀物，发生的主要化学反应见式（1）~（4）。

$$As_2O_3 + H_2O = 2HAsO_2 \quad (1)$$

$$Na_2S + H_2SO_4 = H_2S\uparrow + Na_2SO_4 \quad (2)$$

$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4 \quad (3)$$

$$2HAsO_2 + 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 4H_2O \quad (4)$$

1.2　两段除害塔系统除 H_2S

1.2.1　一段除害塔除害原理及结构

由于投矿量及精矿成分的变化，废酸的硫酸浓度及砷含量会有波动，在硫化反应过程中，为保证废酸中的砷完全沉淀，硫化钠需过量添加，即在硫化反应槽中会有一定量的硫化氢气体产生，工艺控制过程中，需要保证过量的硫化氢气体被充分吸收。一段除害塔采用硫化钠作为吸收液，将硫化反应槽和浓密机等处溢散出来的硫化氢气体收集并通过除害塔风机导入到除害塔，用硫化钠溶液循环吸收生成 NaHS，此处使用的硫化钠与硫化沉砷反应使用的硫化钠都来自硫化钠储槽，一段除害塔的除害原理见

［收稿日期］2020-11-24　［修订日期］2021-01-01
［录用日期］2021-01-04　［出版日期］2021-06-28
［作者简介］冯芝勇（1987—），山东聊城人，硕士，从事铜冶炼制酸工艺方面的技术及管理工作。
［引用格式］冯芝勇，邱远鹏，曹汝俊，等. 硫化沉砷-石膏中和工艺处理铜冶炼废酸污水的生产实践[J]. 中国有色冶金，2021，50(3)：75-78.

式(5)[9]。

$$H_2S + Na_2S = 2NaHS \quad (5)$$

除害塔下部填装海尔环填料,上部安装丝网除雾器,采用硫化氢气体自下而上、硫化钠吸收液自上而下的方式在填料层完成气体吸收。在硫化钠循环泵出口设置滤网,为防止硫化钠吸收液堵塞偏流情况发生,定期对滤网及喷头进行检查清理。同时,结合生产负荷及除害塔的吸收效果,定期对填料和丝网除雾器进行清理置换。

硫化沉砷工艺中的硫化氢反应槽、浓密机和硫化滤液槽等有硫化氢气体溢出的槽体及溜槽盖板必须保证密闭性良好,并在各槽体增加抽气管与除害塔风机进口相连。同时,为确保抽气效果,在主要产生硫化氢的反应槽增加抽气筒,并将溜槽改为密闭玻璃钢管道。

1.2.2 二段除害塔除害原理及结构

生产实践中,进入一段除害塔的硫化氢不能被硫化钠完全吸收,烟气中还有部分未被吸收的硫化氢会造成环境污染,会给操作人员的身体健康带来极大危害。为彻底解决硫化氢吸收不完全问题,通过将两套一段除害塔出口管道接入二段除害塔风机进口,对吸收不完全或由于工艺控制不当产生的硫化氢气体进行二次吸收,二段除害塔循环液采用液碱对其进行吸收,吸收后循环液 pH 值在 7 ~ 9 时,循环吸收液排放至硫化钠配制槽,补充新配制液碱进行吸收,二段除害塔的除害原理见式(6)[9]。

$$H_2S + 2NaOH = Na_2S + 2H_2O \quad (6)$$

二段除害塔上部使用丝网除雾器,同理,采用气体自下而上、液碱吸收液自上而下的方式完成气体吸收,为防止堵塞,喷头要定期进行检查清理。二段除害塔进一步保证了硫化氢气体的吸收,完成气体达标排放。

2 石膏工序无组织气体治理

2.1 石膏工序无组织气体治理原理及优点

经过硫化沉砷反应后的硫化滤液进入石膏工序进行处理,硫化滤液中含有较多的 H_2SO_4 及少量的 AS、F、Zn、Fe、Cd 等杂质。首先让滤液中的大部分硫酸和石灰石浆液反应生成石膏,控制 pH 值 3 ~ 5,同时滤液中的 F 大部分以 CaF_2 的形式固定下来。生成的石膏在石膏浓密机及离心机中进行沉降浓缩以及固液分离,分离后的石膏滤液送到中和工序进行处理。石膏工序主要的化学反应见式(7) ~ (8)。

$$CaCO_3 + H_2SO_4 + H_2O = CaSO_4 + 2H_2O + CO_2\uparrow \quad (7)$$

$$CaCO_3 + 2HF = CaF_2\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow \quad (8)$$

硫化滤液中会溶解一部分硫化氢,另外,石膏生成过程中会产生二氧化碳气体,硫化氢和二氧化碳飘散在空气中易造成环境污染,故需要对其进行吸收处理[10-12]。一段石膏处理系统产生的二氧化碳采用液碱进行吸收,主要生成碳酸钠,另吸收少量溶解的硫化氢生成硫化钠,当吸收液的 pH 值达到 7 ~ 9 时,将其排放至中和脱硬反应槽。吸收循环液的主要成分为碳酸钠,在脱硬反应槽内与中和处理后的水反应生成碳酸钙以降低处理水的硬度,石灰石浆液通过底排泵输送至石膏反应槽作为药剂加入,达到循环使用的目的。

使用石膏工序无组织气体吸收后循环液作为脱硬反应液进行脱钙处理具有以下优点:系统没有额外增加药剂及废水处理量;脱钙反应浓密机底排浆液可以作为石膏工序的反应液,节约石灰石用量;通过戈尔膜过滤器可以将脱钙反应器未沉降完全的石灰石过滤,保证外排水硬度和浊度达标;通过脱钙反应使得外排水可以直接作为净化加水、石灰石和电石渣配制浆液的加水使用,大大节约了成本。

一段石膏工序无组织气体吸收原理见式(9);利用吸收循环液进行脱硬反应的原理见式(10)。

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O \quad (9)$$

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3\downarrow \quad (10)$$

2.2 石膏工序设备的改进

1)提高反应槽抽气及负压效果。原设备存在的问题:石膏反应槽酸碱反应热量大,尤其是酸浓高时(负荷远超设计)反应更剧烈,由于风机抽气装置与反应液面距离过小,反应硬料逐渐积聚使得抽气空间更小,现场无组织气体明显;反应槽内由于反应液位与溢流液位没有高度差,硬料在顶部格栅和橡胶垫处积聚,每隔一段时间就要将槽体放空对硬料进行清理。改进措施:在反应槽上部增设玻璃钢板及废旧钢材组合成密闭的封盖式套筒,考虑到搅拌和减速机腐蚀,将套筒下部用玻璃钢及橡胶垫进行密封,套筒与反应槽顶部接触处采用预留螺栓孔密封连接;整体将一次反应槽加高 35 cm,反应液面与抽气筒留有一定的距离;通过增加封闭式套筒使得顶部集气装置得到明显改善,抽气效果及负压情况

明显提高。

2)改进反应槽进液管位置。存在问题:石膏反应槽的石灰石浆液进管及硫化滤液进管原来在同一侧,且两条管线出口位置位于反应槽液面处,使得在反应槽液面处的石灰石浆液与硫化滤液接触,直接发生反应,在反应不充分的情况下随即溢流至二次反应槽,且反应主要发生在反应槽顶部,易造成淤槽,导致气体无法正常吸收。改进措施:通过将石灰石浆液管道和硫化滤液管道分别设置在反应槽两侧,且插入反应槽液面下方 30 cm 位置,使得反应主要在液面下进行,更加充分均匀,有效保证了气体的充分吸收。

3)在反应槽底部增设自循环隔膜泵。存在问题:在酸浓很高的情况下,石膏反应槽内反应不充分,易造成石灰石浆液在反应槽底部集聚。改进措施:在反应槽底排料处增加循环隔膜泵,不断向反应槽顶部打液。该措施可以消除底部积料的产生,保证抽气效果。

通过以上改进措施,减缓了反应淤槽和堵料情况,使得石膏风机抽气管路畅通,保证了抽气效果。

一段石膏无组织气体处理系统上部使用丝网除雾器,采用气体自下而上、液碱吸收液自上而下的方式完成气体吸收,在液碱吸收液进入石膏处理循环槽部位安装喷头,保证吸收液呈射流状喷射,更好地与气体接触进行吸收,喷头需要定期进行检查清理。

在酸浓高、负荷大时,一段石膏无组织气体处理系统不能有效保证气体的吸收完全,这样一方面造成二氧化碳气体不能充分利用进行中和水的脱硬处理;另一方面使得部分有害气体飘散至空气中污染环境或给操作人员带来一定危害。现将两套一段石膏风机出口管道并接连入二段石膏风机进口,对吸收不完全的气体进行二次吸收,二段石膏循环液通过液碱进行吸收,吸收后循环液通过检测,pH 值在 7 ~9 时进行液体排放,排放至中和脱硬反应槽。二段石膏风机系统的原理与一段相同,吸收系统结构与一段相同。通过两段石膏处理系统使得无组织气体吸收更完全,有效避免了有害气体对环境的污染,而且将吸收液作为脱硬反应液,使得中和水硬度达标可循环回用。

3　结语

祥光铜业采用硫化沉砷-石膏中和工艺流程处理烟气制酸系统产生的废酸污水,保证了处理过程中无组织气体(硫化氢、二氧化碳)零排放的环保目标。

1)硫化沉砷工艺通过两段除害塔实现了硫化氢完全吸收,即一段硫化钠 + 二段液碱吸收工艺,且吸收液可作为硫化氢反应液循环使用。

2)石膏反应气体两次碱液喷淋洗涤系统改造使得石膏生产中无组织气体得到有效控制,吸收液作为后续脱钙除硬剂加入,使得外排水可循环回用。

[参考文献]

[1] 周松林. 祥光"双闪"铜冶炼工艺及生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2009(2): 11 -15.

[2] 张亚雷, 陈卓. 含酸废水资源化处理技术与应用实践[J]. 工业水处理, 2003,23(2): 59 -61.

[3] 郑丹,张云龙,李兴杰. 铜冶炼污酸污水处理工程案例分析[J]. 有色冶金节能,2020,36(5):60 -66.

[4] 尹敬群, 田君. 石膏化-硫化法处理铜冶炼含酸废水试验研究[J]. 湿法冶金,2009,28(3): 176 -179.

[5] 田君,尹敬群,谌开红. 硫化-石膏沉淀法处理铜冶炼废水试验研究[J]. 湿法冶金,2011, 30(1): 74 -77.

[6] 王湖坤. 铜冶炼厂污水治理技术及建议[J]. 工业安全与环保,2003, 29(11): 13 -15.

[7] 张化刚,曹汝俊,韩耀强. 循环经济和清洁生产在铜冶炼行业的实践[J]. 硫酸工业,2012(6): 17 -21.

[8] 张化刚, 曹汝俊, 邱远鹏. 祥光铜业废酸污水处理系统运行实践[J]. 硫酸工业,2014(2): 59 -62.

[9] 张化刚, 曹汝俊, 韩耀强, 等. 一种消除烟气中硫化氢的方法及系统:CN103432874A[P]. 2013 -12 -11.

[10] 吴永胜, 陈鹏,杨俊杰,等. 液体二氧化碳在黄金冶炼废水循环利用工艺中的应用[J]. 河南科技,2015(7): 110 -113.

[11] 应宝华. 二氧化碳处理法在钢铁工业废水处理回用中的应用[J]. 现代冶金,2012, 40(2):37 -39.

[12] 魏伟,孙予罕,闻霞,等. 二氧化碳资源化利用的机遇与挑战[J]. 化工进展,2011,30(1): 216 -223.

Production practice of vulcanization precipitating arsenic and gypsum neutralization process for treatment of acid sewage waterfrom copper smelting

FENG Zhi-yong, QIU Yuan-peng, CAO Ru-jun, SHI Yu-qiao

Abstract: Yanggu Xiangguang Copper Industry Co., Ltd. uses vulcanization precipitating arsenic-gypsum neutralization process to treat acid sewage water from flue gas sulphuric acid production. During the treatment process, ga-

ses such as hydrogen sulfide and carbon dioxide are generated, which need to be absorbed by the treatment system to ensure zero emission of fugitive gases. The hydrogen sulfide in the first stage of the detoxification tower in the vulcanization precipitating arsenic process cannot be completely absorbed. It can be completely absorbed by connecting the outlet pipe of the first stage of the detoxification tower to the fan inlet of the second stage of the detoxification tower, and the absorption liquid can be recycled as the hydrogen sulfide reaction liquid. The unorganized gas generated in the gypsum neutralization process includes hydrogen sulfide and carbon dioxide. After two lye spray washing system transformations, the unorganized gas in the gypsum production can be effectively controlled. The reaction tank is improved by improving the gas extraction and negative pressure effects of the reaction tank. Measures such as the location of the liquid inlet pipe and the addition of a self-circulating diaphragm pump at the bottom of the reaction tank slowed down the reaction siltation tank and blockage, so that the gypsum fan's air extraction pipeline was unblocked and the air extraction effect was ensured.

Key words: sulfuric acid production from flue gas; acid sewage water; vulcanization precipitating arsenic; gypsum neutralization; unorganized gases; two stages of decontamination tower; twice alkali liquor sprays; decalcification and hardness agent

工信部发布 1 ~5 月铜、铝行业运行情况

6 月 7 日,工信部原材料工业司发布 2021 年 1 ~5 月铜、铝行业运行情况。

一是产量平稳增长。据上海钢联数据,截至 5 月底,铜、铝冶炼运行产能分别为 1 212 万吨、3 945 万吨,同比增长 21% 、9% ;1 ~5 月,44 家铜冶炼企业产量合计 431 万吨,同比增长 15% ,88 家电解铝企业产量合计 1 612 万吨,同比增长 6% 。

二是价格冲高回落。据中国有色金属工业协会统计,5 月铜、铝现货均价 73 924 元/吨、19 208 元/吨,环比上涨 8. 3% 、7% ;5 月底,铜、铝现货价格 73 670 元/吨、18 770 元/吨,较 5 月 10 日最高点分别下降 4. 4% 、6. 2% 。

三是主要产品进口增长。据海关总署数据,1 ~4 月,我国进口铜精矿(实物量)788. 3 万吨,同比增长 4. 4% ,未锻轧铜及铜材进口 192. 1 万吨,同比增长 9. 9% ,未锻轧铝及铝材进口 94. 3 万吨,同比增长 131% 。

四是库存处于正常水平。据上海钢联数据,5 月底,铜、铝社会库存 32. 9 万吨、97. 1 万吨,同比增长 55. 2% 、10. 2% ,较年内高点下降 5. 9% 、22. 6% ,在正常水平范围内波动。

(资料来源:中国有色金属学报)

国储局将于近期分批投放铜、铝、锌等国家储备

6 月 16 日,国家粮食和物资储备局(简称“国储局”)发布公告,按照国务院常务会议关于做好大宗商品保供稳价工作部署,国储局将于近期分批投放铜、铝、锌等国家储备。投放面向有色金属加工制造企业,实行公开竞价,相关工作由国家物资储备调节中心具体负责(详细事宜另行公布)。

至此,之前市场传闻的抛储“靴子”终于落地。国储局收储或者抛储,主要目的是调控市场。从历史情况看,国家仅在 2010 年为了防止有色品种价格过快上涨进行过抛储。当时的背景是,国内节能减排力度加大,耗能大户电解铝厂广受影响而陆续进行减产,同时国内现货市场铝库存维持前期的下降态势。而此次直接抛储到下游终端企业,一定程度上或将促进终端企业的消费。

(资料来源:中国有色金属学报)