

降低冶炼废水 COD 的生产实践

冯芝勇, 曹汝俊, 邱远鹏, 张伟国, 石玉桥

(阳谷祥光铜业有限公司, 山东 阳谷 252327)

[摘要] 针对冶炼废水中 COD 值高的问题, 祥光铜业从废水来源、控制流程和管控措施三个方面进行排查治理废酸污水的 COD 指标, 采取以下措施来降低废水 COD 值: 净化加酸, 提高硫酸浓度在 4% 以上; 通过技术改造和定期检查清理, 保证脱吸塔的脱吸效果和中和氧化曝气效果; 脱吸循环液和硫化滤液添加脱硫双氧水循环液, 初步降低废水 COD 指标; 电石渣中和工序添加脱硫双氧水循环液, 进一步降低废水 COD 值。经过改造后, 最终外排水 COD 值可以控制在 30~40 mg/L, 稳定达标排放。

[关键词] 冶炼废水; COD 指标; COD 脱除率; 脱吸效果; 硫酸浓度; 曝气效果; 脱硫双氧水循环液

[中图分类号] X758

[文献标志码] B

[文章编号] 1672-6103(2021)04-0108-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.04.021

阳谷祥光铜业有限公司(以下简称“祥光铜业”)将铜冶炼与烟气制酸过程中产生的废水经过两套废酸污水系统处理后^[1-4], 外排水的各项指标满足《海河流域水污染物综合排放标准》(DP37/3146.4—2018)的要求, 实现达标排放。

近年来, 随着祥光铜业稀贵金属回收工艺技术的拓展应用和熔炼烟灰综合处理项目的投入运行, 进入废酸污水系统的废水成分更加复杂, 给废酸污水处理带来一定的困难; 另外, 随着祥光铜业对净化硫酸浓度的技术攻关和水回用等能源经济运行战略的实施, 进入废酸污水系统的废水量大幅减少, 相应的废水中的 COD 等值因废水量减少而升高^[5-9]。公司针对废水 COD 值高的问题, 从废水来源、控制流程和管控措施三个方面进行排查治理, 最终降低了废水 COD 值, 实现外排水中的 COD 值稳定达标。

1 废酸污水来源及成分

废酸污水处理系统的废酸污水来源: 稀贵金属废水日排放量为 60~100 m³; 熔炼烟灰处理系统污水日排放量为 20~50 m³。排放废水的成分见表 1。

除上述两种废水外, 还有砷渣存储和中和渣存储区域的冲洗水。由于两处存储仓库的地面冲洗水量很小, 对系统污水处理影响可以忽略。

稀贵金属生产的废水主要是在沉银硒等过程中产生的, COD 值高且波动较大。烟灰处理系统的废水量较小, COD 值不高。故将稀贵金属生产的废水作为重点, 对其 COD 值进行跟踪。

2 废酸污水处理流程

废酸污水处理工艺流程共分三个工序, 分别是硫化沉铜工序、石膏工序和中和工序。净化循环液与硫化钠在硫化沉铜工序反应使铜、砷等以硫化铜和硫化砷形式生成金属沉淀物; 经过硫化反应后的滤液进入石膏工序, 与石灰石乳液反应生成石膏; 石膏滤液进入中和工序通过添加消石灰(电石渣+熟石灰粉)调整 pH 值并经过氧化槽曝气作用使得铅、镉等重金属进一步沉淀形成中和渣, 具体流程见图 1。

3 降低废水中的 COD 措施

3.1 脱吸塔工序降 COD 措施

净化循环上清液进入废酸污水处理前先经过脱吸塔脱除溶解的二氧化硫气体, 脱吸效果的好坏直接影响进入废酸污水的 COD 值。为保证脱吸效果: 在净化循环槽、圆锥沉降槽、斜板沉降槽、上清液槽及渣浆槽等处增加抽气管接入电除雾器进口, 尽量

[收稿日期] 2020-12-29

[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, 曹汝俊, 邱远鹏, 等. 降低冶炼废水 COD 的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(4): 108-111.

表1 废水主要成分

废水来源	$\sigma(\text{Cu})$	$\sigma(\text{As})$	$\sigma(\text{Cd})$	$\sigma(\text{Pb})$	$\sigma(\text{NH}_3\text{-N})$	$\sigma(\text{COD})$
稀贵废水	0.1~0.4	4.8~15.6	0.2~5.2	0.3~9.2	16~80	160~1400
烟灰废水	1.3~3.6	2.2~8.5	0.02~0.15	0.1~2.6	1.4~4.6	40~160
净化废酸	0.2~1.6	3.6~12.4	0.1~4.7	0.2~8.5	12~65	110~1200

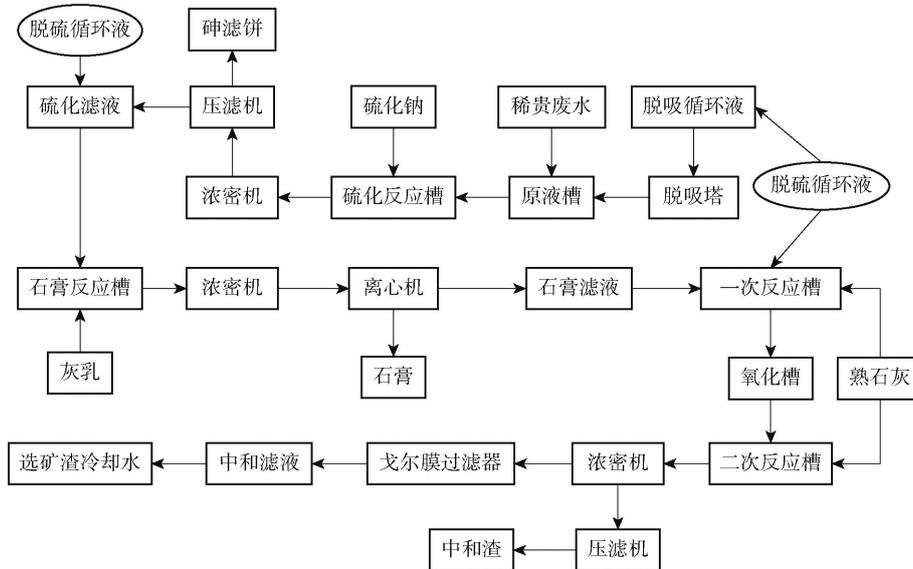


图1 废酸污水处理工艺流程

降低进脱吸塔的废酸中 SO_2 的含量;定期检查清理脱吸塔的进口管道、填料及分酸器,保证液体流道顺畅。

3.2 控制净化值环液中 COD

净化循环液中溶解的二氧化硫为还原性气体,使得脱吸循环液中的 COD 值较高,废酸处理过程中使用的硫化剂为还原性药剂,提高了废水 COD 值,在净化废硫酸浓度攻关技术实施后废水 COD 值一直偏高。

通过试验研究不同硫酸浓度对硫化剂添加量的影响,具体实验方案:取硫酸浓度 8% 的净化上清液 1 600 mL (含砷 1.2 g/L) 平均分成 8 份,每份 200 mL,依次调整硫酸浓度至 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7% 和 8% 进行硫化沉砷的滴定实验,硫化剂采用浓度为 13.6% 的硫化钠溶液,滴定完成后过滤上清液进行化验计算砷含量和砷脱除率。试验结果见表 2。

由表 2 可知不同硫酸浓度下对砷的脱除率影响不大;对硫化钠使用量影响较大,也相应的影响废水 COD 值;即硫酸浓度越低,滴定使用的硫化钠越多,废水 COD 值越高。由表 2 不同硫酸浓度对应的滤

表2 不同硫酸浓度滴定实验

硫酸浓度/%	硫化钠用量/g	砷含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	砷脱除率/%	COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
1	1.02	1.01	99.58	275
2	0.94	1.06	99.56	246
3	0.88	1.03	99.57	218
4	0.75	0.98	99.59	175
5	0.72	0.97	99.60	165
6	0.71	0.95	99.60	167
7	0.73	0.94	99.61	153
8	0.71	0.96	99.60	160

液 COD 值可以明显看出,硫酸浓度 4% 以上时 COD 值变化不大,硫酸浓度 4% 以下时 COD 值明显增加,故净化硫酸浓度需要保证在 4% 以上。两期净化废酸在进行硫化沉铜砷前需要做好充分混掺,以此来提高一期净化循环液硫酸浓度至 4% 以上,如两期净化循环液混掺还不能保证硫酸浓度达到 4% 以上,需要通过加浓酸或阳极炉稀硫酸的方式来提高废酸的硫酸浓度。

3.3 保证中和工序氧化槽曝气效果

电石渣中和工序氧化槽曝气效果的好坏除了影响砷的脱除效果外,对废水 COD 值影响较大,通过

以下措施保证氧化槽曝气效果:将每个系列的三个氧化槽进液方式通过增加挡板等方式改造为“上进下出”式使得反应更充分;调整搅拌叶轮间隙并在进气筒间隔增加曝气小孔使得搅拌更充分、空气吸入溶解更弥散细小;在每个系列的三个氧化槽底部增加压缩空气管进行鼓气进一步提高溶液溶解氧浓度;定期对抽气管进行检查清理,提高曝气效果可有效降低 COD 值。

4 降低 COD 优化措施

外来废水 COD 值波动大,净化硫酸浓度经常出现低于 4% 的情况,再加上净化脱吸效果和中和氧化曝气效果有时达到不到要求势必会造成外排水 COD 值偏高。在脱吸循环液、硫化滤液和一次中和反应槽处添加氧化性药剂可进一步降低 COD 值,但这些氧化性药剂如高锰酸钾、次氯酸钠、漂粉精(主要成分次氯酸钙)会使废酸污水系统引入杂质或进一步提高系统钠盐和钙盐含量等因素,因此不予考虑。在尾气脱硫系统使用双氧水喷淋吸收制酸尾气的二氧化硫气体,可降低系统 COD。双氧水循环液中的双氧水浓度为 0.1% ~ 0.3%,加入双氧水循环液不会使系统引入其他杂质。不采用浓度为 27.5% 的双氧水原因主要是:系统 COD 值检测采用的是重铬酸钾法,重铬酸钾是一种强氧化剂,系统中加入浓度高的双氧水若分解反应不完全易被重铬酸钾氧化而表现出还原性,反而会使系统的 COD 值提高;另外脱硫双氧水循环液不用经过稀释,存储和使用更加安全便捷,故最终选择脱硫双氧水循环液进行添加(或者可以使用稀释后的双氧水)。

4.1 试验工艺流程

试验的工艺流程见图 1,分别在脱吸循环液、硫化滤液和一次中和反应液三处进行添加脱硫双氧水循环液进行 COD 脱除试验。

4.2 脱硫双氧水循环液用量对脱吸循环液 COD 脱除率的影响

脱吸循环液硫酸浓度为 5% ~ 6%,探究脱吸循环液与脱硫双氧水循环液的加入量关系:取脱吸循环液 6 份,每份 500 mL,测得脱吸循环液 COD 为 662.7 mg/L,硫酸浓度为 5.6%,分别加入 0.2% 的脱硫双氧水 1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL 和 6 mL,充分搅拌 30 min 后测得的 COD 值见图 2。由图 2 可知,脱吸循环液与脱硫双氧水加入量关系为 125:1 ~ 160:1

(试验中双氧水加入量 3 ~ 4 mL) 时,脱吸循环液 COD 最小,此时的脱除率为 67.10% ~ 69.22%。

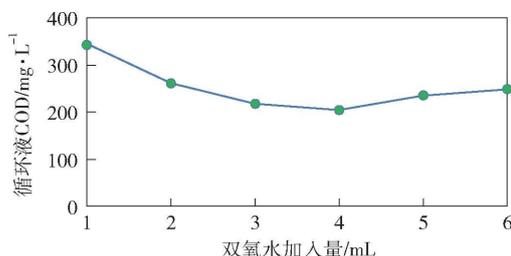


图 2 脱硫双氧水加入量与脱吸循环液 COD 关系

4.3 脱硫双氧水循环液用量对硫化滤液 COD 脱除率的影响

硫化滤液中的硫酸浓度为 2% ~ 3%,探究硫化滤液与脱硫双氧水循环液的加入量关系,取硫化滤液 6 份,每份 500 mL,测得滤液 COD 为 212.6 mg/L,硫酸浓度为 2.4%,分别加入 0.2% 的脱硫双氧水 3 mL、4 mL、5 mL、6 mL、7 mL 和 8 mL,充分搅拌 30 min 后测得的 COD 值见图 3。由图 3 可知硫化滤液与脱硫双氧水加入量关系为 80:1 ~ 100:1(试验中双氧水加入量为 5 ~ 6 mL) 时硫化滤液 COD 最小,此时的脱除率为 49.20% ~ 52.02%。

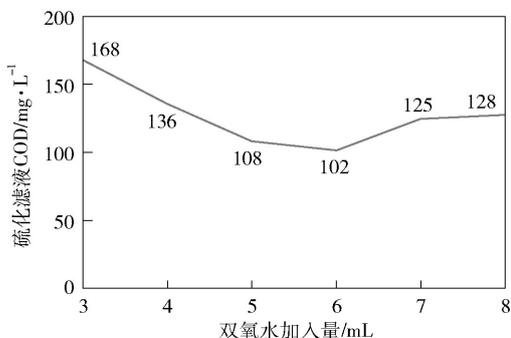


图 3 脱硫双氧水加入量与硫化滤液 COD 关系

4.4 脱硫双氧水循环液用量对一次中和反应液 COD 脱除率的影响

一次中和反应槽的 PH 值控制在 6 ~ 7,探究一次中和反应液与脱硫双氧水循环液的加入量关系:取一次中和反应液 6 份,每份 500 mL,测得滤液 COD 为 106.3 mg/L,pH 为 6.6,分别加入 0.2% 的脱硫双氧水 5 mL、10 mL、20 mL、30 mL、50 mL 和 100 mL,充分搅拌 30 min 后测得的 COD 值见图 4。

由图 4 可知一次中和反应液与脱硫双氧水加入量关系为 10:1 ~ 16.7:1(试验中双氧水加入量为

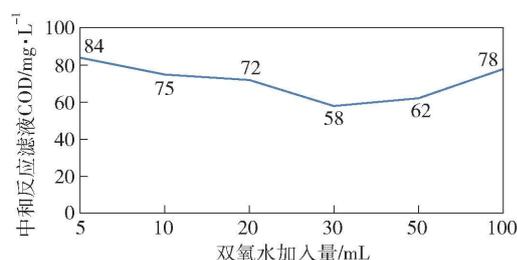


图4 脱硫双氧水加入量与一次中和反应滤液 COD 关系

30 ~ 50 mL) 时,一次中和反应液 COD 最小,此时的脱除率为 41.67% ~ 45.44%。

由于脱吸循环液、硫化滤液和一次中和反应液中的硫酸浓度逐步下降使得脱硫双氧水的加入比例由 125:1 ~ 160:1、80:1 ~ 100:1 上升到 10:1 ~ 16.7:1,呈现逐步加大的趋势,主要是由于双氧水在酸性条件下不易发生分解,随着硫酸浓度的下降分解速率增加;而 COD 脱除率由 67.10% ~ 69.22%、49.20% ~ 52.02% 下降到 41.67% ~ 45.44%,呈现逐步下降趋势。上述数据说明液体的 COD 值越高加入脱硫双氧水越有效果。一次中和反应液在经过氧化槽的曝气效果后使得最终外排水 COD 值可以控制在 30 ~ 40 mg/L,可稳定达标排放。

5 结论

针对废水 COD 值高的问题,祥光铜业从废水来源、控制流程和管控措施三个方面进行排查治理,最终降低了废水 COD 值,实现外排水中的 COD 值稳定达标。

Production practice of reducing COD in smelting wastewater

FENG Zhi-yong, CAO Ru-jun, QIU Yuan-peng, ZHANG Wei-guo, BAI Yu-qiao

Abstract: On account of the high COD level in smelting wastewater, Xiangguang Copper has made a check from three aspects, i. e. , source of wastewater, production process control procedure and production management measures, for control of the COD index in acidic wastewater. The following measures have been taken to reduce COD in wastewater: sulfuric acid concentration is increased to above 4% for purification; technical upgrade and regular inspection and cleaning are carried out to ensure the desorption effect of desorption tower and neutralization-oxidation-aeration effect; hydrogen peroxide circulating solution is added into the desorption circulating solution and sulfide filtrate to preliminarily reduce the COD level in wastewater; hydrogen peroxide circulating solution is added in the carbide slag neutralization process to further reduce the COD level in wastewater. As a result, the COD in the wastewater is controlled within 30 ~ 40 mg/L, meeting the discharge standard.

Key words: smelting wastewater; COD index; COD removal rate; desorption effect; sulfuric acid concentration; aeration effect; hydrogen peroxide circulating solution for desulfurization

1)通过技术改造和定期检查清理保证脱吸塔的脱吸效果和中和氧化曝气效果,可以降低废水 COD 值。

2)通过两期净化循环上清液混掺、净化加浓酸或添加阳极炉稀酸来提高硫酸浓度,净化硫酸浓度需要保证在 4% 以上,有利于废水 COD 脱除。

3)在脱吸循环液、硫化滤液和一次中和反应液中分别加入脱硫双氧水,且加入比例分别为 125:1 ~ 160:1、80:1 ~ 100:1 和 10:1 ~ 16.7:1, COD 脱除率分别为 67.10% ~ 69.22%、49.20% ~ 52.02% 和 41.67% ~ 45.44%,达到降低废水 COD 目的。

[参考文献]

- [1] 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.
- [2] 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):19-22.
- [3] 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.
- [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] 刘祖鹏,张变革,李桂珍.化学法去除冶炼废水 COD 的研究与应用[J].硫酸工业,2017(9):14-17.
- [6] 蒋卫辉.活性炭吸附法去除冶炼废水 COD 的研究[J].湖南有色金属,2010,26(1):36-39.
- [7] 高宝钗等.难降解 COD 冶炼废水“近零排放”处理工艺研究[J].有色设备,2019(1):6-11.
- [8] 大连理工大学.一种催化臭氧氧化同时去除废水中 COD 和总氮的方法;CN106565036A[P].2017-04-19.
- [9] 崔玉祥.一种高效去除废水 COD 的处理方法;CN110606597A[P].2019-09-11.