

加药方式对铜萃余液中和处理的影响

陈征贤

(厦门紫金矿冶技术有限公司, 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200)

摘要: 本文验证一段石灰中和工艺, 通过调整加药方式、药剂混配、用水类型、加药次数等方式对铜萃余液的 pH 值的影响, 初步对各种中和工艺下的中和渣产量及药剂成本进行分析。结果表明, 湿法加药方式比干法的加药方法对铜萃余液的中和效果更好。与现有中和工艺比较, 采用石灰乳分两段中和工艺具有药剂成本低和时间短特点, 而石灰石-石灰两段中和工艺属于石灰石药剂耗量易控制, 理论渣量较小, 综合药剂成本较低。

关键词: 酸性矿山废水; 铜萃余液; 石灰中和; 加药方式; 重金属废水

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.029

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 06-0174-05

我国金属矿山都含有较多的黄铁矿 (FeS_2), 因经济价值低而被抛弃、进入尾矿库或废石堆中, 并表现不稳定, 易和空气中 O_2 、水分和微生物作用下及次生酸性污水的化学作用, 形成了大量的 pH 值低、含铁、酸及多种重金属的酸性矿山污水^[1]。马涌等^[2]提出萃取法处理铜酸性废水, P204 萃取除铁, 6N 盐酸反萃收铁。庄明龙^[3]则利用 Na_2S 快速沉铜, 除铜出水再用石灰中和处理。张玉明等^[4]考查选择性还原法即为铁粉先还原 Cu 和 Ag, 含铁料液制备 FeSO_4 产品; 而中和还原法则先调节铜萃余液 pH 值为 3.0 除铁, 再用铁粉还原回收 Cu 和 Ag, 并提出中和还原法更经济。薛光^[5]采用氨水中和沉淀+固液分离+出水硫化钠沉淀工艺处理萃余液。郭金溢等^[6]采用石预中和-硫化钠沉淀法、石灰预中和-铁屑置换法和低压反渗透膜分离法, 评估了三种工艺回收有价金属的可行性。沈青峰等^[7]针对酸性矿山废水中和处理过程研究了絮凝剂类型、絮凝剂用量、渣浆浓度等对中和渣浆沉降性能的影响。杨群^[8]也从物理法、化学法和生物化学法方面分析各处理技术的特点、问题和应用前景, 概述了国内外矿山废水治理的研究现状, 指出了石灰中和及其改进

方法是最为常用的处理方法。

石灰中和工艺具有药剂成本低、操作简单、出水水质好等特点, 但某矿山铜萃余液中和处理系统中石灰利用率较低而导致药剂成本较高、中和渣量大等问题, 本文验证现场流程的一段石灰乳中和工艺作为参考, 开展调整加药方式、药剂混配、用水类型、加药次数等方式对铜萃余液的 pH 值的影响, 初步预测了各种中和工艺下中和渣的产量及药剂成本分析, 寻求一种提高石灰利用率和降低药剂成本的方案, 为工业化应用提供一些参考数据。

1 实验部分

1.1 药剂和仪器

实验所用石灰和石灰石均属于工业级, 取自现场物料仓库。电动搅拌器, pH 计, 1000 mL 烧杯、量筒 (500、1000 mL), 秒表。

1.2 实验过程

石灰和石灰石固体粉末各装入混料机料仓内, 混料时间 20 min, 待各个混样结束后, 分别装入塑料广口瓶内备用。混配药剂按质量比 1:1 和 2:1, 也加入到混料机内, 机械震荡 20 min, 制

收稿日期: 2020-05-16

基金项目: 福建省自然科学基金项目 (2018J07006); 云南冶金集团共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室开放基金项目 (yy20160011)

作者简介: 陈征贤 (1985-), 男, 工程师, 从事水污染控制技术、环境修复技术等方面研究。

成混配药剂，封装在塑料广口瓶内备用。中和实验过程简述为量取 500 mL 铜萃余液，加入到 1000 mL 烧杯内，机械搅拌器下，在烧杯边沿固定 pH 计探头，缓慢地调节搅拌速率到 350 r/min，然后开始添加药剂，并要秒表计时，在既定的时刻点，记录相应的 pH 值。干粉添加药剂方式用小烧杯称取适量的药剂，用药勺添加，而湿法添加药剂方式则用小烧杯称量好药剂，加入适量的用水，放置在磁力搅拌器上搅匀，搅匀时间 5 min，再用玻璃棒引流，最后用洗瓶冲洗残留药剂，完成加药过程。

2 结果与讨论

2.1 一次性石灰乳中和工艺分析

由图 1 可知，模拟生产现场石灰石处理工艺，处理时间为 120 min，出水 pH 值仅为 5.65。该 pH 值低于 6.50，造成需补加石灰假象，而实际上该用量下，出水 pH 值随着反应时间的延长存在继续上升的趋势。例如，当处理时间为 195 min 时，出水 pH 值还处于上升趋势，此时 pH 值为 6.51。该结果也验证了现有处理工艺存在着处理时间不够或中和反应过程存在石灰包裹现象。为

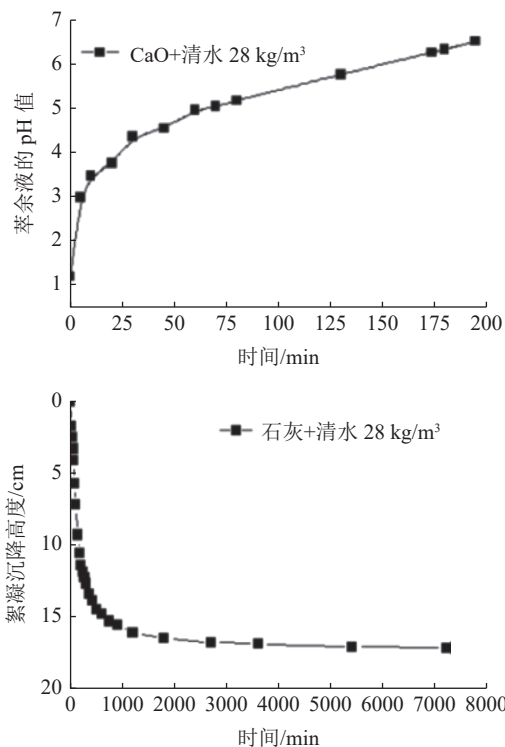
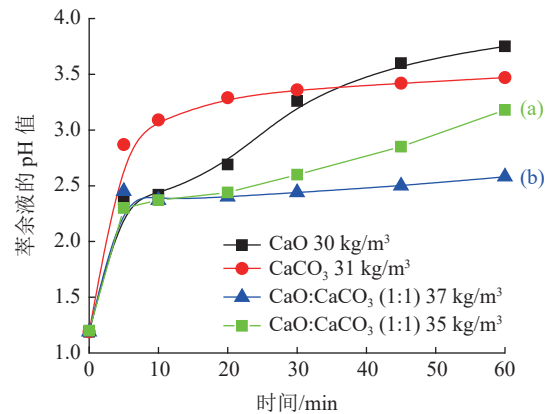


图 1 石灰乳中和工艺的 pH 值变化、絮凝沉降曲线
Fig.1 Curves of flocculation and pH value change in the neutralization process using lime slurry

此，采用絮凝剂爱森-12 N，初始浓度为 2‰，体积为 2 mL，即絮凝剂用量为 7.55 g/m³，由中和浆料的絮凝沉降效果可知，棕红色絮凝膏体的中下层出现了较多的细小白色颗粒，证实了石灰包裹现象。因此，如何减少石灰包裹而提高石灰利用率便成为降低石灰中和工艺中药剂成本的可行途径之一。

2.2 一次性干法投加的影响

由图 2 可知，CaCO₃ 对萃余液的 pH 值的反应较快，处理时间为 30 min 时，出水 pH 值达到平衡，药剂用量为 31 kg/m³。含有石灰的药剂如 CaO 粉、混配药剂，CaO 粉与萃余液中 H⁺ 发生剧烈的中和反应，造成 CaO 颗粒表面快速地形成微溶的 CaSO₄ 包裹层，或两者混合物，一定程度上阻碍了 CaO 与萃余液的 H⁺ 的接触几率，从而减缓了中和反应速率。此外，采用一次性干粉添加方式也证实了含有 CaO 药剂容易发生包裹现象，或粘附于反应器的构件上而造成药剂用量不足的假象。



(a: 验证曲线; b: 部分药剂粘覆在搅拌浆上的曲线)

图 2 一次性干粉投加方式对中和过程的 pH 值的影响
Fig.2 Effect of one-time addition method of dry powder on the pH value in neutralization process

2.3 湿法加药方式的影响

2.3.1 中和出水的回用影响

由图 3 可知，中和浆液的 pH 值变化速率依次为中和出水配制的石灰乳、中和出水配制的混配乳和中和出水配制的石灰石乳，当处理时间为 60 min 时，pH 值分别为 6.37、5.33 和 3.44。当 CaO 用量为 30 kg/m³ 和质量比为 1:1 的 CaCO₃+CaO 药剂的用量为 37 kg/m³ 时，萃余液的 pH 值快速升高，反应时间为 5 min 时，萃余液的 pH 值分别为 3.58、3.39。待反应时间为 60 min，中和液 pH 值趋近平衡，萃余液的 pH 值分别为 6.37、5.33。当 CaCO₃+中和液的浆料，中和液的 pH 值迅速升

高,当反应时间为 20 min 时,中和液的 pH 值已达到平衡, pH 值为 3.20, 药剂耗量 31 kg/m³。因此,后续实验降低两者的药剂用量,并且调浆液暂时选择清水进行配制新鲜中和浆料。

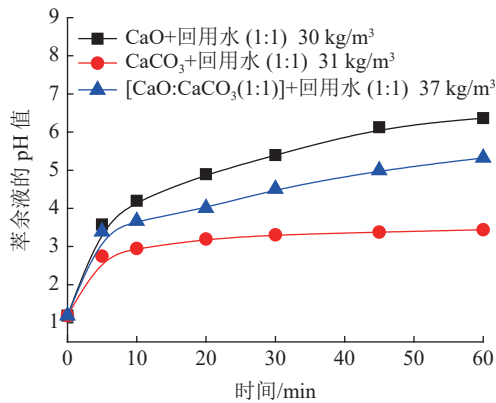


图 3 中和液回用制浆对中和 pH 值的影响
Fig.3 Effect of reused water for slurry on the pH value in neutralization process

2.3.2 石灰石的加药方式的影响

由图 4 可知,在相同的石灰石用量下,采用中和出水进行石灰石制浆对中和出水的 pH 值反应初期有一定的影响,主要因随着处理溶液 pH 值的升高,其含有较高的 SO₄²⁻与反应过程中 Ca²⁺,形成微溶的 CaSO₄影响了药剂的效率。随着反应进行,当反应时间为 30 min 时,出水 pH 值基本稳定在 3.4 左右,因此出水回用作为调浆用水是可行的。

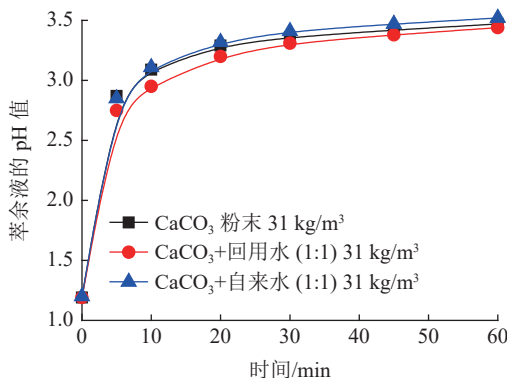


图 4 石灰石的投加方式对中和液 pH 值的影响
Fig.4 Effect of addition method on the pH value in neutralization process using limestone

2.3.3 清水配制石灰乳的用量影响

由图 5 可知,采用湿法添加药剂方式,石灰用量对萃余液 pH 值的影响显著。当用量为 23 kg/m³ 时,反应时间为 30 min 时, pH 值为 3.35。当用量为 26 kg/m³ 时,在反应时间为 60 min 时,萃余液的 pH 值还在升高,此时 pH 值为 4.85。因此,石

灰乳中石灰用量是中和工艺的重要影响因素,极大地影响着中和出水的 pH 值和中和成本。

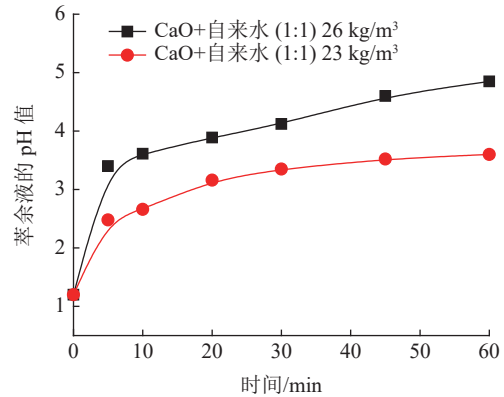


图 5 石灰乳用量对萃余液 pH 的影响
Fig.5 Effect of the dosage of CaO on the pH value in neutralization process using lime slurry

2.3.4 混配药剂的用量的影响

由图 6 可知,随着 CaO:CaCO₃ (1:1) 的用量越大,中和液的 pH 值上升越快。当混配药剂的用量为 28 kg/m³ 时,反应时间为 30 min,萃余液的 pH 值达到 3.35。延长反应时间为 60 min 时,萃余液的 pH 值基本稳定为 3.50。当混配药剂为 30 kg/m³ 时,反应时间为 60 min,萃余液的 pH 值为 3.89,而当用量增加到 35 kg/m³ 时,萃余液的 pH 值为 5.42。

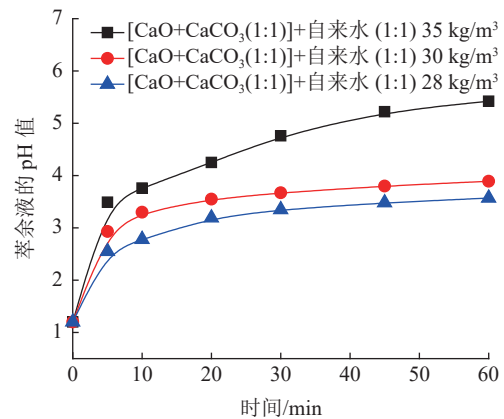


图 6 互配浆液的用量对萃余液 pH 的影响
Fig.6 Effect of the dosage of mixed slurry on the pH value in neutralization process

2.3.5 分段中和渣的絮凝沉降实验

由图 7 可知, CaO 用量为 23 kg/m³ 的中和矿浆的沉降效果较佳,因石灰用量不足,中和浆液的 pH 值约为 3.50,底流中胶体含量较少,而当石灰用量为 26 kg/m³,萃余液的 pH 值超过 4.85,絮凝效果属于次好,可能形成部分胶体导致底流体积较大。混配药剂中和浆料絮凝沉降效果均理

想, pH 值为 3.35~3.89, 可能形成较多的胶体物质, 需要筛选其他类型絮凝剂。

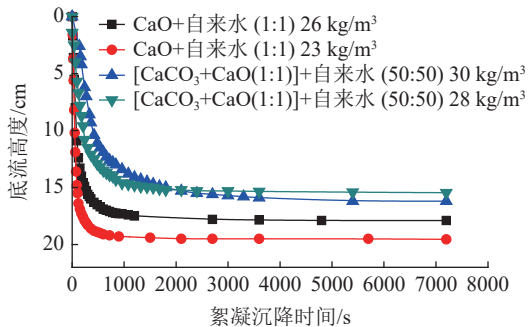


图7 四种矿浆的絮凝沉淀曲线

Fig.7 Flocculation sedimentation curve of the four kinds of neutralizing slurry

2.3.6 四种中和工艺的比较分析

由图8可知, 两段中和工艺均能在反应时间为120 min时, 萃余液的pH值(6.16、6.36和6.26)超过一段中和工艺处理萃余液的pH值(5.55), 而且四种中和工艺处理萃余液在反应时间120 min后,

萃余液的pH值持续升高, 表明中和过程还在发生。因此, 三种两段中和工艺均优于一段中和工艺。

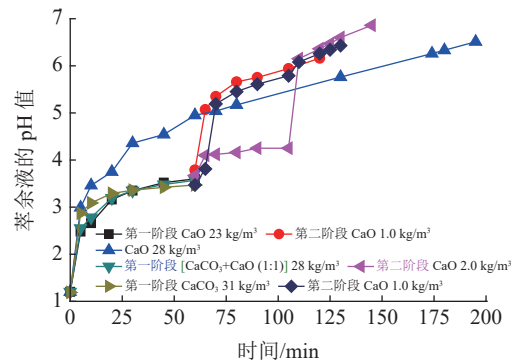


图8 四种中和工艺对萃余液pH值的影响

Fig.8 Effect of four kinds of the neutralization process for the pH value of raffinate

2.4 中和渣的理论计算及药剂成本分析

本次实验用铜萃余液取自某湿法厂车间, 取样时间为2016年5月, 经过化学分析, 主要组分见表1。

表1 萃余液中主要元素含量/(mg·L⁻¹)
Table 1 Content of main elements in raffinate

Fe ³⁺ *	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	SO ₄ ²⁻ *
7.42	170	95.5	955	29.4	26.08	35.74

*单位为g/t。

由表1可知, 萃余液主要组分为Fe³⁺、Al³⁺、SO₄²⁻为主, 因此石灰中和铜萃余液主要渣形态以CaSO₄·H₂O和Fe(OH)₃固体渣形态为主, 理论计算见表2。

由表2可知, 两段中和工艺比现有一段中和工艺的理论渣量明显降低。按含水率50%计, 理论渣量依次为石灰乳一段中和工艺>石灰乳-石灰乳两段中和工艺>配混药剂-石灰两段中和工艺>石灰石-石灰乳两段中和工艺。因此, 考虑渣量, 较优处理工艺为石灰石-石灰乳两段中和工艺, 可实现渣量最大减量化。

为了更好地评估四种中和工艺的经济性, 本次实验所用石灰石粉单价为139.23元/t(含17%增值税)、熟石灰粉单价为374.40元/t(含17%增值税), 初步药剂成本分析见表3。

由表3可知, 药剂成本依次为石灰乳一段中和工艺、石灰两段中和工艺、配混药剂-石灰两段中和工艺、石灰石-石灰乳两段中和工艺。与现有一段石灰中和工艺中综合药剂成本最高, 直接药剂成本为10.4832元/m³, 而三种两段中和工艺综合药剂费用分别为8.9856元/m³、7.9396元/m³和

4.6905元/m³, 药剂费用降幅依次为14.286%、24.2636%和55.257%。

结合表2和表3可知, 从药剂费用和中和渣产量考虑, 推荐“石灰石-石灰乳两段中和工艺”, 本工艺的中和渣理论产量约为126~135 kg/m³, 中和药剂成本仅约为4.69元/m³。

3 结论

(1) 现有石灰一段中和工艺反应时间控制在120 min, 中和反应未完成, 易导致石灰药量过大, 造成药剂成本偏高和石灰药剂利用率低。

(2) 湿法添加药剂, 特别是石灰, 显著优于干法添加药剂方式。

(3) 中和回水可用作湿法添加药剂的溶液, 但需要考虑含有SO₄²⁻对石灰反应生成微溶CaSO₄和石灰乳设备结构问题。

(4) 按照含水率为50%计, 从理论渣量和直接中和药剂成本分析, 推荐应用“石灰石-石灰”两段中和工艺。

(5) 石灰石具有价格低, 自身化学稳定而易保存, 可灵活选择干法或湿法药剂添加方式, 中

表 2 四种药剂对萃余液中中和沉淀渣量的理论值
Table 2 Theoretical value of four agents for the amount of raffinate and sedimentation residue

列项	两段中和工艺			一段中和工艺
	CaO-CaO	CaCO ₃ -CaO	CaO+CaCO ₃ -CaO	CaO
第一段药剂用量/(kg·m ⁻³)	23	31	28	28
第二段药剂用量/(kg·m ⁻³)	1	1	2	0
最小理论干渣量/(kg·m ⁻³)	67.204	63.374	63.343	76.541
最大理论干渣量/(kg·m ⁻³)	74.086	67.490	73.162	84.315
干渣量中间值/(kg·m ⁻³)	70.645	65.432	68.252	80.428
干渣重差值/(kg·m ⁻³)	9.783	14.996	12.176	-
干渣量减少率/%	12.164	18.645	15.139	-
		含水率按50%计		
最小理论湿渣量/(kg·m ⁻³)	134.408	126.748	126.686	153.082
最大理论湿渣量/(kg·m ⁻³)	148.172	134.980	146.324	168.630
湿渣量中间值/(kg·m ⁻³)	141.290	130.864	136.504	160.856
中间值的湿渣重差值/(kg·m ⁻³)	19.566	29.992	24.352	-
湿渣量减少率/%	12.164	18.645	15.139	-

表 3 不同处理工艺的直接药剂费用对比
Table 3 Comparison of direct chemical costs of different treatment processes

项目	流程1	流程2	流程3	流程4	pH值
第一阶段用量/(kg·m ⁻³)	CaO 23	CaCO ₃ 31	CaO+CaCO ₃ (1:1,wt:wt) 28	CaO 28	pH ₁ ≈3.5
小结成本/(元·m ⁻³)	8.6112	4.31613	7.19082	10.4832	
第二阶段用量/(kg·m ⁻³)	CaO 1.0	CaO 1.0	CaO 2.0	-	pH ₂ =8~9
小结成本/(元·m ⁻³)	0.3744	0.3744	0.7488	-	
总用量/(kg·m ⁻³)	24	32	29	10.4832	
药剂成本/(元·m ⁻³)	8.9856	4.6905	7.9396	10.4832	
节约费用/(元·吨 ⁻¹)	1.4976	5.7927	2.5436	-	
成本降低率/%	14.286	55.257	24.2636	-	

和反应过程较快，基本不存 CaSO₄ 包裹现象，但石灰石中和铜萃余液反应剧烈而出现冒槽问题。

参考文献:

[1] 林斌. 某湿法提铜萃余液回收铜锌工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2020(2):172-176.
LIN B. Study on recovery of copper and zinc from the raffinate of copper hydrometallurgy[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):172-176.
[2] 马涌, 路殿坤, 金哲男, 等. P204 萃取含铜酸性废水中铁的研究[J]. 有色金属, 2010(2):24-27.
MA Y, LU D K, JIN Z N, et al. Study on the extraction of iron from copper-containing acid wastewater with P204[J]. Nonferrous Metals, 2010(2):24-27.
[3] 庄明龙. 硫化沉淀—石灰中和工艺处理矿山酸性废水[J]. 化工环保, 2011, 31(1):53-55.
ZHUANG M L. Sulfide precipitation-lime neutralization process for treatment of mine acid wastewater[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2011, 31(1):53-55.
[4] 张玉明, 张福元, 王社古, 等. 湿法炼铜萃余液有价金属综合回收试验研究[J]. 中国有色冶金, 2014(6):71-74.
ZHANG Y M, ZHANG F Y, WANG S G, et al. Experimental

study on comprehensive recovery of valuable metals from copper hydrometallurgy raffinate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014(6):71-74.
[5] 薛光, 姐小凤. 萃余液预处理方法的试验研究[J]. 黄金科学技术, 2014, 22(1):92-91.
XUE G, ZU X F. Experimental study on the pretreatment method of raffinate[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 22(1):92-91.
[6] 郭金溢, 陈启斌, 季常青. 紫金山含铜酸性废水处理及综合回收有价金属试验研究[J]. 矿产综合利用, 2013(5):63-66+71.
GUO J Y, CHEN Q B, JI C Q. Experimental study on treatment of copper-bearing acid wastewater and comprehensive recovery of valuable metals in Zijin Mountain[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2013(5):63-66+71.
[7] 沈青峰, 林国钦, 庄荣传, 等. 中和渣浆絮凝剂选型优化[J]. 矿产综合利用, 2019(3):108-112.
SHEN Q F, LIN G Q, ZHUANG R Z, et al. Optimization of flocculant selection for neutralization slurry[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(3):108-112.
[8] 杨群, 宁平, 陈芳媛, 等. 矿山酸性废水治理技术现状及进展[J]. 金属矿山, 2009, 391(1):131-134.
YANG Q, NING P, CHEN F Y, et al. Status and progress of mine acid wastewater treatment technology[J]. Metal Mine, 2009, 391(1):131-134.