

文章编号:1674-2869(2018)01-0028-07

含砷氟污酸资源化利用组合工艺的研究

李 兰,张 莉*,田凌霄,蔡世恒

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:以湖北某有色金属公司铜冶炼烟气制酸净化工段产生的含砷氟污酸(其中氟离子质量浓度为 1 149 mg/L,总砷质量浓度为 2 532 mg/L)为研究对象,采用“砷利用工序—氟利用工序—尾酸处理工序”的资源化利用组合工艺,在治理污酸达标排放的同时,回收砷、氟资源制得三氧化二砷、冰晶石产品。结果表明:控制适宜的药剂投加量及 pH 值、温度等,砷、氟的总去除率可达 90%以上;制得的三氧化二砷与冰晶石产品分别符合 YS/T 99—1997 和 GB/T 4291—2007 的质量标准;再经过尾酸处理,出水砷、氟质量浓度分别为 0.27 mg/L、5.4 mg/L,达到了《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)水质要求。

关键词:含砷氟污酸;资源化利用;组合工艺

中图分类号:X703.1 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.01.005

Resource Recycling of Waste Acid Containing Arsenic and Fluoride by Combined Process

LI Lan, ZHANG Li*, TIAN Lingxiao, CAI Shiheng

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: The waste smelting acid containing 1 149 mg/L of fluoride and 2 532 mg/L of total arsenic from the section of acid-making with smelting gas in a Nonferrous Metal Company in Hubei Province was investigated. The combined process of resource recycling which involves arsenic recycling and the fluorine recycling and acid treatment was adopted to recycle arsenic and fluorine resources, obtaining arsenic trioxide and cryolite products. The results indicated that the total removal rate of arsenic and fluoride reached more than 90% by controlling the chemical dosage, pH value, temperature, etc., and the arsenic trioxide and cryolite products could meet quality standards of YS/T 99—1997 and GB/T 4291—2007, respectively. The final effluent after acid treatment process contained arsenic (0.27 mg/L) and fluorine (5.4 mg/L), which was qualified by GB 25467—2010.

Keywords: waste acid containing arsenic and fluoride; resource recycling; combined process

含砷氟污酸(硫酸)主要产生于铝型材加工、氟化盐生产、半导体、硫铁矿制硫酸以及冶炼等行业。目前,国内含砷氟污酸产生量约为3 000万吨^[1-2],其危害主要表现在:强腐蚀性、高毒性。国内采用的处理技术有:单一方法(化学沉淀法、混凝沉淀法、吸附法等);组合工艺(化学沉淀+混凝沉淀工

艺、化学沉淀+混凝沉淀+吸附、石灰+铁盐法沉淀工艺、硫化法+石灰沉淀工艺、膜分离法、石灰→氧化→铁盐法等方法)^[3-6]。这些处理工艺存在的问题:没有对污酸中高浓度氟、砷、 SO_4^{2-} 进行资源化利用、污酸处理产生的钙砷渣量大、处理成本高、未处理重金属铜、铅、锌等、处理后排水水质不能

收稿日期:2017-11-28

基金项目:湖北省科技支撑计划资助项目(2015BCA249)

作者简介:李 兰,硕士研究生。E-mail:317846369@qq.com

*通讯作者:张 莉,硕士,教授。E-mail:dygzhangli@163.com

引文格式:李兰,张莉,田凌霄,等.含砷氟污酸资源化利用组合工艺的研究[J].武汉工程大学学报,2018,40(1):

达标^[7-8]。由此可见,开发一种高效、高附加值、高技术含量、低成本的一体化资源综合利用工艺势在必行。

本研究以冶炼行业烟气制酸净化工段产生的含砷氟污酸(硫酸)(其中,总砷质量浓度为2 531 mg/L,氟离子质量浓度为11 490 mg/L、SO₄²⁻质量浓度为150 000 mg/L等)为研究对象,提出了三阶段“砷利用工序-氟利用工序-尾酸处理工序”一体化组合新工艺:“沉淀—合成—结晶—中合—絮凝”;研制出新型流态化结晶反应器,设计安装了一套300 L/h的含砷含氟废酸中试处理装置。实现了除砷总效率99.99%,除氟总效率99.95%,除SO₄²⁻总效率99.95%,重金属脱除效率97.1%以上;得到产品冰晶石和三氧化二砷;最终废水出水水质:氟离子质量浓度5.42 mg/L,砷离子质量浓度0.27 mg/L,镉离子质量浓度0.042 mg/L,能够稳定达到GB 25467—2010《铜、钴、镍工业污染物排放标准》中氟、砷、镉的控制要求,另外,SO₄²⁻离子质量浓度531 mg/L,能够稳定达到GB/T 31962—2015《污水排入城镇下水道水质标准》中SO₄²⁻控制要求。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用水样取自湖北某有色金属公司铜冶炼烟气制酸装置中烟气净化工段产生的含砷氟污酸,其主要成分如表1所示。

表1 含砷氟污酸主要成分

Tab. 1 Components of waste acid containing arsenic and fluorine (pH 1.0)

主要成分	质量浓度 / (mg/L)
F	11 490
As	25 321
SO ₄ ²⁻	15 000
Zn	396
Cd	76
Pb	2.6
Cu	7.9
SS	400

1.2 仪器及试剂

实验仪器:精密pH计、电子天平、722E型分光光度计、氟电极、真空干燥箱、3 L自制沉淀反应器、3 L自制流态化结晶反应器、X射线衍射仪、电子能谱仪、粒度分析仪等。

实验试剂:实验中用到的NaOH、H₂SO₄、CuSO₄、Al₂(SO₄)₃、FeSO₄等试剂均为分析纯。

上述自制的沉淀反应器及流态化结晶反应器,结构如图1所示。

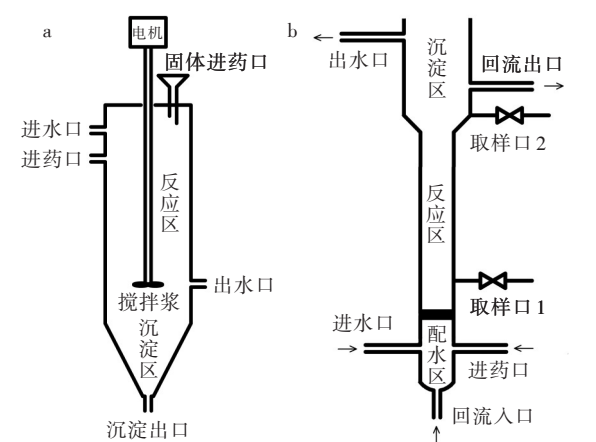


图1 反应装置图:(a)沉淀反应器;(b)流态化结晶反应器
Fig. 1 Diagrams of reaction device:
(a)Precipitating reactor;(b)Fluidized crystallization reactor

1.3 实验方法

本实验采用的资源化利用组合工艺包含砷利用工序、氟利用工序和尾酸处理工序三个部分,具体工艺流程如图2所示。

砷利用工序:将预处理后滤液通入自制沉淀反应器,按照一定量于锥形进药口加入固体CuSO₄药剂,通入NaOH药剂调节溶液pH值,开启装置一段时间后,滤液由出水口流出,亚砷酸铜沉淀由沉淀出口排出收集;将亚砷酸铜用H₂SO₄浸出,还原浸出液后进行蒸发结晶,得到As₂O₃。

氟利用工序:将上述砷利用工序后滤液通入自制流态化结晶器中,按照一定比例配制铝盐药剂,于装置筛板处放置适量一定粒径的冰晶石晶种,开启装置一段时间后,取样,得到砂状冰晶石(Na₃AlF₆)和尾酸。

尾酸处理工序:对上述氟利用工序后的尾酸采用“两段中和沉淀+絮凝沉淀”的净化工艺,即一段是向含砷氟尾酸中投加石灰乳和铁盐^[9-12],调节pH,沉淀反应;二段为向一段中和后的含砷氟尾酸中继续投加石灰乳、铁盐及絮凝剂PAC,絮凝沉淀反应。

2 结果与讨论

2.1 砷利用工序

2.1.1 各因素对砷沉淀率的影响 取适量预处理后污酸进行水浴控温,按不同Cu/As物质的量之比投加CuSO₄药剂,持续通入质量分数25%NaOH溶液来调节反应体系pH值,开启反应装置,待沉淀反应一段时间后收集亚砷酸铜沉淀,滤液由溢流

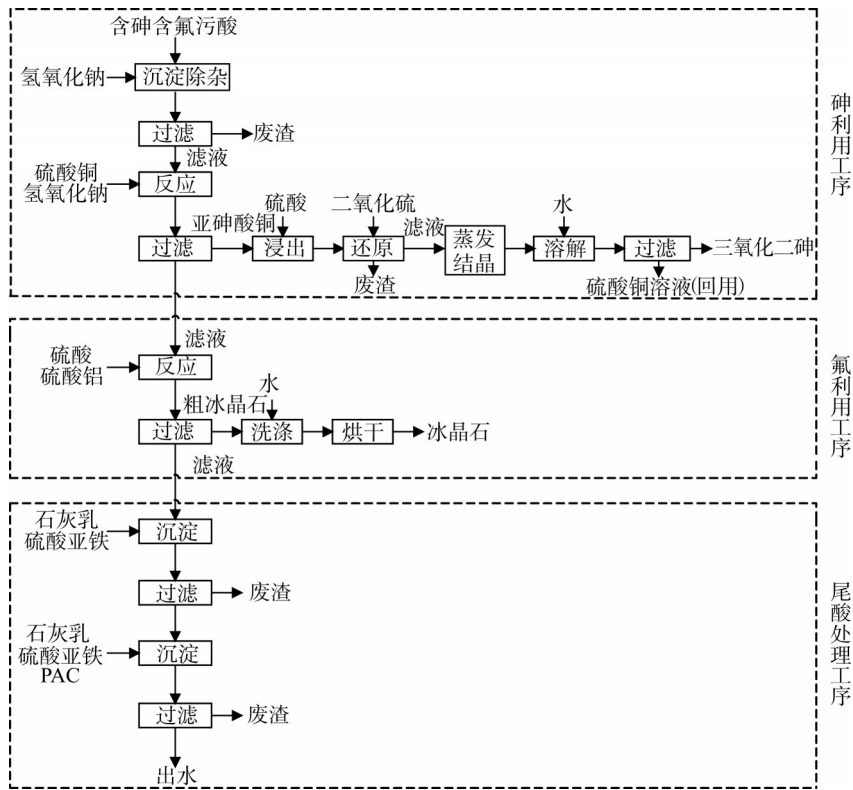


图2 含砷氟污酸的资源化利用组合工艺流程图
Fig. 2 Combinatoin process flowchart of recycling of waste acid containing arsenic and fluorine

口进入氟利用工序。当装置运行稳定后,从溢流口取样测定总砷浓度,计算砷沉淀率。探究反应pH值、 $n(\text{Cu})/n(\text{As})$ 物质的量之比、反应温度各单因素对砷沉淀率的影响,实验结果如图3所示。

如图3(a)所示,反应溶液pH增大的同时,砷的沉淀率也在增大;在pH值为8时,砷的沉淀率为98.1%;此后,再增大pH值,砷沉淀率无明显变

化。由图3(b)可知,砷沉淀率伴随 $n(\text{Cu})/n(\text{As})$ 物质的量之比的增加而增大,当 $n(\text{Cu})/n(\text{As})$ 为1.5时,As的沉淀率达98.3%,此后若再继续增大铜盐投加量,As的沉淀率也基本不再提升。由图3(c)可知,当反应温度为20℃时,砷的沉淀率最高,达98.4%。

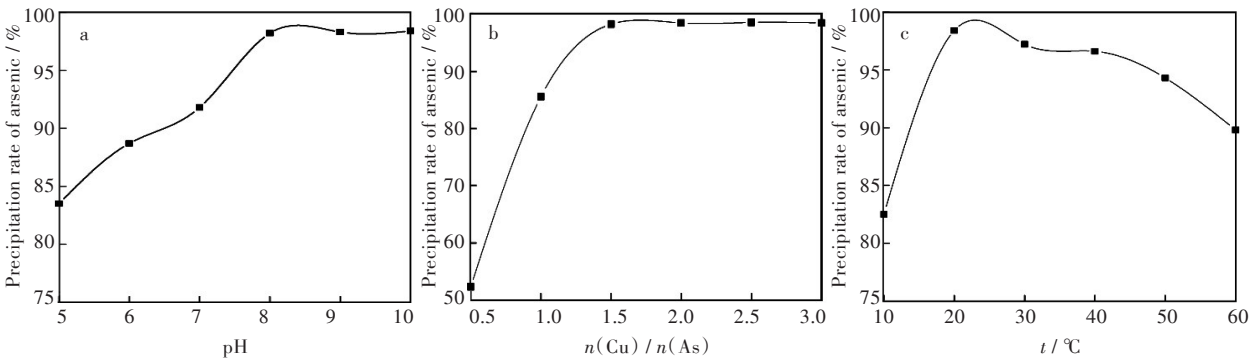


图3 各单因素对砷沉淀率的影响: (a)反应pH;(b) $n(\text{Cu})/n(\text{As})$;(c)反应温度
Fig. 3 Effects of each factor on precipitation rate of arsenic: (a) pH;(b) $n(\text{Cu})/n(\text{As})$; (c) Temperature

通过实验研究,确定出合成亚砷酸铜过程中的最佳工艺条件如下:控制 $n(\text{Cu})/n(\text{As})$ 物质的量之比为1.5:1,反应的pH值为8,反应的温度为20℃。

取上述亚砷酸铜绿色沉淀物,用质量分数为

15%的硫酸,控制液固比为4:1,对其酸性浸出0.5h;之后向浸出液中通入还原性气体 SO_2 ,至所有 $\text{As}(\text{V})$ 全部转化为 $\text{As}(\text{III})$,过滤;将滤液进行蒸发结晶后得到的混合晶体,少量多次加水洗涤,得到 As_2O_3 产品。

2.1.2 三氧化二砷产品品质分析 对所得白色沉淀物进行XRD(X-ray diffraction, X射线衍射)分析,结果如图4所示。

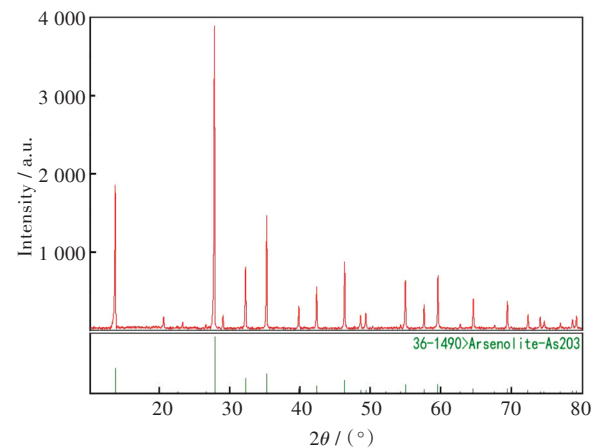


图4 As₂O₃的XRD图
Fig. 4 XRD pattern of arsenic trioxide

所制备的三氧化二砷组分分析如表2所示。

表2 As ₂ O ₃ 产品主要成分	
Tab. 2 Main chemical components of As ₂ O ₃ product	
元素	质量分数 / %
O	24.32
As	74.17
Cu	0.76
Zn	0.12
S	0.17
Si	0.35
Fe	0.11

由图4及表2可知,所得白色沉淀物为三氧化二砷,其中O、As的质量分数分别占到24.32%、74.17%,能够达到YS/T 99—1997中的As₂O₃-2要求^[13]。

2.2 氟利用工序

2.2.1 各单因素对氟去除率的影响 取适量砷利用工序后污酸,加硫酸调节pH,按不同 $n(\text{Al})/n(\text{F})$ 摩尔比配制药剂,开启反应装置,控制3 L/h的废水流量,0.3 L/h的药剂流量,15 L/h的回流流量,投加粒径为50 μm的冰晶石晶种150 g;当装置运行稳定后,从出水口取样测定F⁻质量浓度,计算氟去除率。分别控制 $n(\text{Al})/n(\text{F})$ 摩尔比、反应pH和反应温度,探究各单因素对氟去除率的影响,实验结果如图5所示。

由图5(a)可知,增大 $n(\text{Al})/n(\text{F})$ 摩尔比,氟的去除率呈现出先上升后下降的趋势,在 $n(\text{Al})/n(\text{F})$ 物质的量比=1:6时,氟去除率最大;当 $n(\text{Al})/n(\text{F})$

物质的量比>1.75:6时,几乎得不到冰晶石沉淀。由图5(b)可知,当溶液反应的pH值在增加时,氟的去除率呈现出了先上升后下降的趋势,在pH为3时,氟的去除率达到96.2%。由图5(c)可知,随着反应温度的升高,氟去除率呈先上升然后下降的趋势,当反应温度达到50 ℃时,氟的去除率达最高。

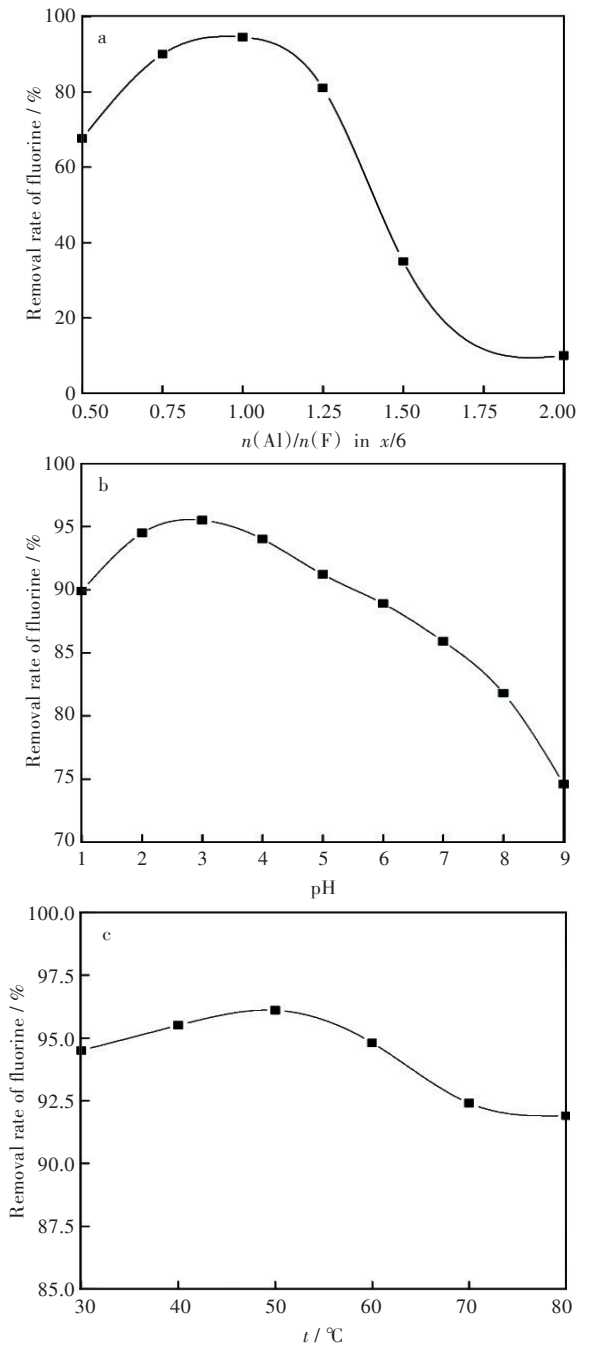


图5 各单因素对氟去除率的影响
(a) $n(\text{Al})/n(\text{F})$; (b) 反应pH; (c) 反应温度
Fig. 5 Effect of each factor on removal rate of fluorine:
(a) $n(\text{Al})/n(\text{F})$; (b) pH; (c) Temperature

通过上述实验研究,确定出合成冰晶石过程中的最佳工艺条件如下:控制 $n(\text{Al})/n(\text{F})$ 物质的量比为1:6,反应的pH值为3,反应的温度为50 ℃。

综上所述,当装置运行稳定后,从自制流态化结晶反应器取样口 1 处取出白色砂状沉淀洗涤烘干后,即可得冰晶石产品。

2.2.2 冰晶石产品品质分析 将流态化结晶反应器装置在最佳条件下制备的产品,进行 XRD 分析,结果如图 6 所示。

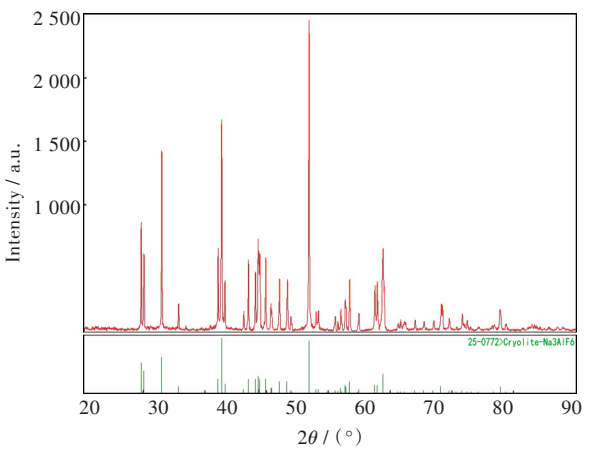


图 6 冰晶石 XRD 图
Fig. 6 XRD pattern of cryolite

对其进行组分分析,结果如表 3 所示。

表 3 冰晶石产品主要成分	
Tab. 3 Main chemical components of cryolite product	
元素	质量分数 / %
O	4.19
F	53.56
Na	29.49
Al	12.27
Si	0.16
S	0.33

对装置稳定运行 10 h 后得到的冰晶石产品作粒径分布分析,结果如图 7 所示。

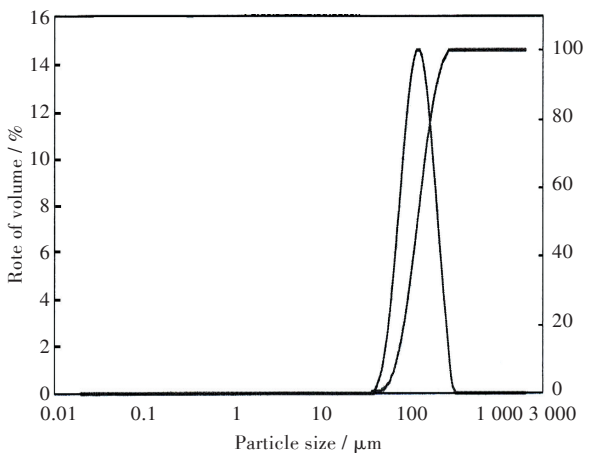


图 7 产品粒径分析结果
Fig.7 Result of particle size analysis

由图 6、表 3 和图 7 可知,所得产品为冰晶石。其中 F、Na、Al 的质量分数分别为 53.56%、29.49%、12.27%,满足 GB/T 4291—2007 中的 CH-1 要求^[14];其平均粒径为 120 μm,能达到砂状冰晶石(粒径为 61 μm~180 μm)的要求。

2.3 尾酸处理工序

2.3.1 一段尾酸处理各影响因素 取适量氟利用工序后尾酸,按一定的投加量加入硫酸亚铁,采用质量分数为 15% 的石灰乳,调节 pH,充分搅拌反应 60 min,沉淀 30 min,过滤后测定上清液中 F 和 As 的浓度,并计算氟、砷的去除率。分别控制硫酸亚铁的投加量及反应 pH,探究各单因素对氟、砷去除率的影响,实验结果如图 8 所示。

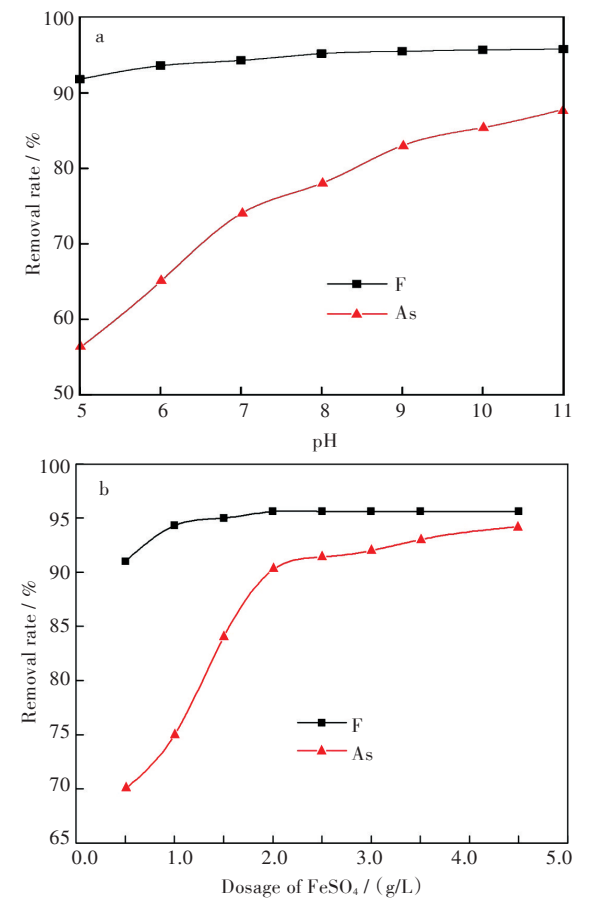


图 8 各单因素对氟、砷去除率的影响
(a)反应 pH;(b)FeSO₄投加量
Fig. 8 Effects of each factor on removal rate of fluorine and arsenic:(a) pH;(b) FeSO₄ dosage

由图 8 可知,控制一段处理时硫酸亚铁投加量为 2.0 g/L,石灰乳调节 pH 至 10.0,此时氟、砷去除效果最佳。

2.3.2 二段尾酸处理各影响因素 取适量一段处理后的尾酸,按一定投加量加入硫酸亚铁,采用质量分数为 15% 的石灰乳或硫酸,调节废酸 pH,充分

搅拌反应 60 min,然后按一定投加量加入质量分数为 1%的 PAC 溶液,搅拌反应时间 10 min,沉淀 30 min,过滤后测定上清液中 F 和 As 的浓度,并计算氟、砷的去除率。分别控制硫酸亚铁的投加量、反应 pH 及 PAC 投加量,探究各单因素对氟、砷去除率的影响,实验结果如图 9 所示。

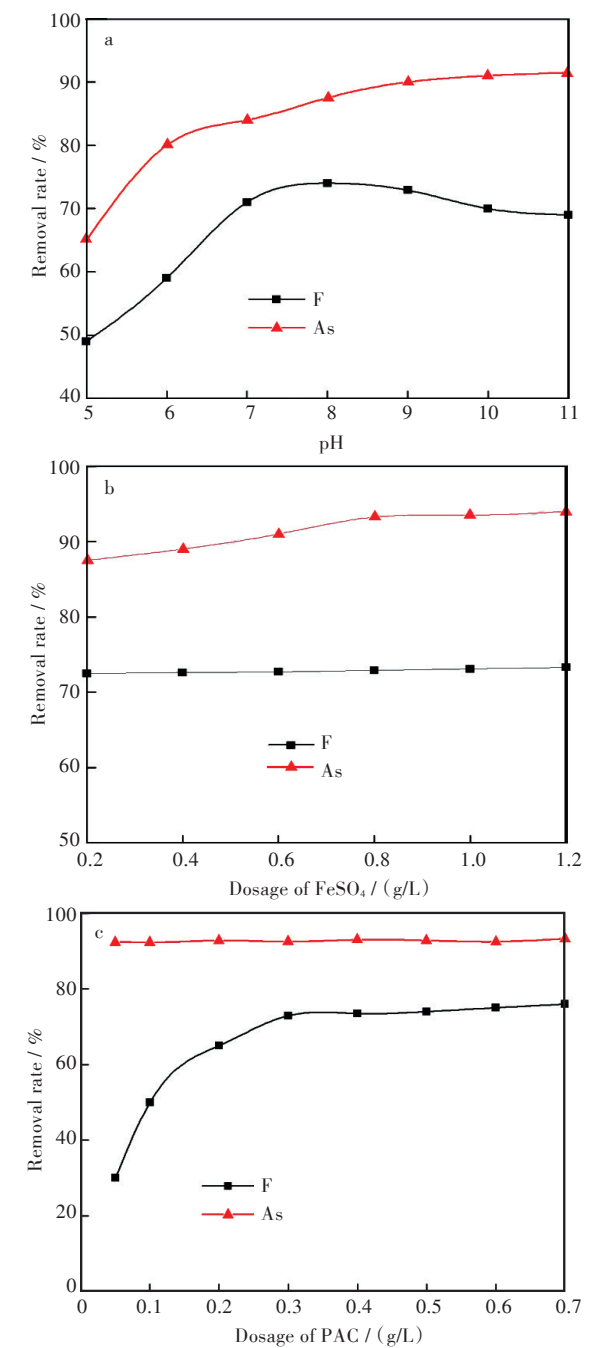


图9 各单因素对氟、砷去除率的影响(a)反应pH;(b)FeSO₄投加量;(c)PAC投加量

Fig. 9 Effects of each factor on removal rate of fluorine and arsenic: (a) pH;(b) FeSO₄ dosage c;(c) PAC dosage

由图9可知,二段处理去除氟、砷的最佳工艺条件为:硫酸亚铁投加量按 0.8 g/L 加入,石灰乳调

节 pH 至 9.0 并按 0.3 g/L 的投加量加入质量分数为 1%的 PAC 溶液。

经过上述尾酸处理工序,水质分析如表 4 所示。

表 4 水质情况分析			
Tab. 4 Analysis of water quality			
物质 及其 环境 pH	原水水质 / (mg/L)	尾酸处理后水质 / (mg/L)	排放标准 / (mg/L)
pH	1.0	9.0	6~9
F	11 490	5.42	15
As	2 532	0.27	0.5
SO ₄ ²⁻	15 160	531.6	—
Zn	396	0.76	4.0
Cd	76	0.042	0.1
Pb	2.6	0.077	0.5
Cu	7.9	0.16	1.0

由表 4 可见,该含砷氟污酸经过砷利用工序、氟利用工序及尾酸处理工序,出水的氟质量浓度降至到 5.4 mg/L、砷质量浓度降至到 0.27 mg/L,能满足《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)的要求^[15]。

4 结 语

本研究提出三阶段“砷利用工序—氟利用工序—尾酸处理工序”一体化组合新工艺:“沉淀—合成—结晶—中和—凝絮”,实现了高效、高附加值、高技术含量、低成本的一体化资源综合利用。关键技术体现在 3 个方面,一是创新性提出“一体化组合新工艺”;二是脱砷氟核心技术——流态化结晶反应器;三是脱重金属核心技术——二段中和絮凝沉淀。实现的技术、质量目标如下:

1)开发脱氟、除砷一体化组合新工艺——“沉淀—合成—结晶—中和—凝絮”开发一种新型的复合脱砷氟核心技术,实现脱砷除氟效率 90% 以上;开发一种新型脱重金属核心技术,实现重金属经处理达排放标准。

2)在最佳工艺条件下:pH 值为 8, $n(\text{Cu})/n(\text{As})$ 物质的量比为 1.5:1,反应温度为 20 ℃,制备出三氧化二砷产品,满足有色金属行业标准 YS/T 99—1997 的要求。

3)最佳工艺条件下:反应 pH 为 3, $n(\text{Al})/n(\text{F})$ 物质的量比为 1:6,反应温度为 50 ℃,制备出高分子比冰晶石,冰晶石平均粒径为 120 μm,满足国家标准 GB/T 4291—2007(CH-1)的要求。

4)最终出水氟离子质量浓度 5.42 mg/L,砷离

子质量浓度 0.27 mg/L, 镉离子质量浓度 0.042 mg/L, 能够稳定达到 GB 25467—2010《铜、钴、镍工业污染物排放标准》中氟、砷、镉的控制要求, 另外, SO_4^{2-} 离子质量浓度 531 mg/L, 能够稳定达到 GB/T 31962—2015《污水排入城镇下水道水质标准》中 SO_4^{2-} 控制要求。

开发出的“三同时”、“二高一低”的资源化处理与利用综合技术。所谓“三同时”——在氟、砷同时回收利用下, 实现最终废水出水水质稳定达标; 在氟、砷同时回收利用下, 实现硫酸的回收; 在氟、砷同时回收利用下, 实现重金属高效吸附。所谓“二高一低”——制备高质量冰晶石、 As_2O_3 ; 高效率去除重金属, 实现最终废水出水水质稳定达标; 低成本实现一体化组合新工艺。通过教育部科技查新工作站提供的查新报告(编号: 201736000Z03A067), 报道: 未见与委托查新项目的查新点完全相同的文献报道。该研究成果为冶炼行业含氟、砷废酸(硫酸)的处理起到了示范作用, 建议进一步推进含氟、砷废酸处理和资源化利用工程放大设计。

参考文献:

[1] 应国民, 李庆超, 阴树标, 等. 铜冶炼污酸处理技术现状及发展趋势[J]. 矿冶, 2016, 25(4): 68-72.

[2] 纪罗军, 金苏闽. 我国有色冶炼及烟气制酸环保技术进展与展望[J]. 硫酸工业, 2016(4): 1-8.

[3] 董冕, 刘祖鹏, 曹龙文. 砷的高效硫化回收技术在污酸处理中应用实践[J]. 硫酸工业, 2014(2): 52-55.

[4] 陈华盛, 夏光华, 刘晓来. 冶炼污酸蒸发浓缩处理的实

验研究[J]. 浙江化工, 2015, 46(8): 44-48.

[5] 王新文. 我国大型冶炼厂酸性废水处理工程概况[J]. 矿冶, 2000, 9(2): 84-89.

[6] 关大明, 朱清江, 徐孝义, 等. 铜冶炼污酸处理技术现状及发展趋势[J]. 四川有色金属, 2015(1): 52-55.

[7] 李正权, 王博. 大冶有色冶炼厂污酸处理工艺改造实践[J]. 硫酸工业, 2014, 33(2): 47-49.

[8] 刘剑叶. 有色金属冶炼废水净化处理工艺的研究[J]. 山西冶金, 2015, 38(1): 4-5.

[9] SHAFHEY E, COX M, PICTURING A, et al. Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002, 77(4): 429-436.

[10] CHEN G H. Electrochemical technologies in wastewater treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 38(1): 11-41.

[11] 徐金兰, 王宝泉, 王志盈, 等. 石灰沉淀-混凝沉淀处理含氟废水的试验[J]. 水处理技术, 2003, 29(5): 282-285.

[12] 彭映林, 肖斌. 两级中和-铁盐沉淀法处理高砷废水[J]. 工业水处理, 2016, 36(6): 64-68.

[13] 中国有色金属工业总公司. 三氧化二砷: YS/T 99—1997[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.

[14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 冰晶石: GB/T 4291—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[15] 中华人民共和国环境保护部. 铜、镍、钴工业污染物排放标准: GB 25467—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

本文编辑: 张 瑞