

分质回收铜冶炼废酸中酸、砷、铜/锌的电渗析新工艺^①

曾娟, 张玉凤, 余侃萍, 刘孟, 张立刚

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

摘要: 为了有效分离冶炼废酸中酸、砷、铜/锌, 采用电渗析和双极膜处理模拟废酸, 考察了运行时间、酸度、砷初始浓度、铜/锌初始浓度等对酸、砷、铜/锌分离效果的影响, 并采用该工艺对铜冶炼废酸进行效果验证, 同时对长期使用后的电渗析阴膜、阳膜和双极膜膜面进行分析和表征。结果表明, 在运行时间大于 80 min、砷浓度小于 9 g/L、酸度小于 5%、铜/锌浓度小于 5 g/L 条件下, 分质得到含砷、含有价金属盐和含酸的 3 种溶液, 其中砷分离率大于 93%、铜/锌回收率大于 96%、酸回收率大于 97%, 且废酸中 90% 以上的其他金属离子 (如 Na、K、Mg、Ca 等) 截留在双极膜盐室, 有效实现开路回收酸中无机盐离子; 使用近两年后, 电渗析膜和双极膜表面观形貌无明显变化, 无明显沉淀附着。

关键词: 废酸; 电渗析; 双极膜; 分质回收; 砷; 铜; 锌

中图分类号: X758

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.05.027

文章编号: 0253-6099(2023)05-0116-06

New Electrodialysis Process for Recovering Acid, Arsenic and Copper/Zinc from Waste Acid of Copper Smelting

ZENG Juan, ZHANG Yufeng, YU Kanping, LIU Meng, ZHANG Ligang

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: In order to effectively separate acid, arsenic and copper/zinc from smelting waste acid, a kind of simulated waste acid was taken to be treated by using electrodialysis with bipolar membrane. The effects of running time, acidity, initial concentration of arsenic and copper/zinc on the separation rate of acid, copper/zinc, and arsenic were investigated, and the process was also applied in the treatment of waste acid from copper smelting for verification. Besides, the surfaces of anion exchange membrane, cation exchange membrane and bipolar membrane in electrodialysis after long-term usage were analyzed and characterized. The results show that with the running time more than 80 min, arsenic concentration less than 9 g/L, acidity less than 5% and copper/zinc concentration less than 5 g/L, three kinds of solution respectively containing arsenic, valence metallic salt and acid were obtained. It is shown that the arsenic separation rate is more than 93%, the recovery rate of copper/zinc is more than 96%, and the recovery rate of acid is more than 97%. More than 90% of other metallic ions (such as Na, K, Mg, Ca) in waste acid are trapped in the bipolar membrane salt chamber, thus making inorganic salt ions effectively recovered from waste acid by an open circuit. After nearly two years of application, electrodialysis membrane and bipolar membrane are observed to have no obvious change in the apparent morphology, and no obvious precipitant attached on them.

Key words: waste acid; electrodialysis; bipolar membrane; separated recovery; arsenic; copper; zinc

铜冶炼烟气制酸生产过程中产生大量废酸, 废酸中含有大量金属, 如铜、铅、锌、砷等^[1-2]。目前, 常用中和沉淀法处理废酸, 不仅消耗大量药剂, 而且产生大量危废石膏渣^[2-4]。有学者提出采用硫化法回收废酸中的铜^[5-7], 但此法不能回收锌。电渗析在电能的作用下

能有效实现废水中离子的定向迁移, 不需引入无机盐离子^[8-10], 可以满足废酸分质处理需求。本文采用电渗析预分离砷-双极膜分质的电渗析串联工艺, 分质处理铜冶炼废酸, 可为铜冶炼废酸分质梯级资源化利用提供技术支持。

① 收稿日期: 2023-05-05

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1900304)

作者简介: 曾娟(1984—), 女, 湖南益阳人, 硕士, 高级工程师, 主要从事废水处理、土壤修复的研究工作。

1 实 验

1.1 实验原料及设备

废酸取自山东某冶炼企业,其酸度为 1.7%,主要化学成分见表 1。

表 1 废酸主要化学组成 mg/L

Cl ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻	As	Na	K	Zn	Cu	Mg
1 020	87.90	17 150	6 620	104.4	61.40	233.44	423.5	7.42
Fe	Mn	Cd	Pb	Bi	Sb	Al	Ca	
32.4	0.49	15.50	4.7	2.9	39.30	3.77	6.71	

主要实验试剂包括硫酸、亚砷酸钠、硫酸铜、硫酸锌,均为分析纯;试验用水为自制去离子水。主要设备为 EX3BT 型电渗析实验成套设备。

1.2 实验原理

双极膜电渗析设备主要由三部分组成:①由阴膜、阳膜、双极膜和隔板依次叠加分别组成电渗析膜堆和两隔室双极膜膜堆;②阴极和阳极,电极板均为镍电极;③其他附属设施,如泵、电导率仪等。双极膜电渗析原理如图 1 所示。

1.3 实验方法

1.3.1 电渗析-双极膜组合工艺分离酸、砷、铜/锌

根据实际废酸成分,采用化学试剂配制模拟废酸。将模拟废酸泵入电渗析淡室,去离子水泵入电渗析浓室,接通电源,考察恒定电流(电流密度 4.0 mA/cm²)条件下运行时间、砷浓度、酸度等对砷分离率的影响。电渗析浓室出水(分离砷后)通入双极膜电渗析盐(S)室,去离子水通入酸(B)室,接通电源,考察恒定电流(1.5 mA/cm²)条件下运行时间、砷浓度、酸度、铜/锌离子浓度等对酸、铜/锌分离率的影响。

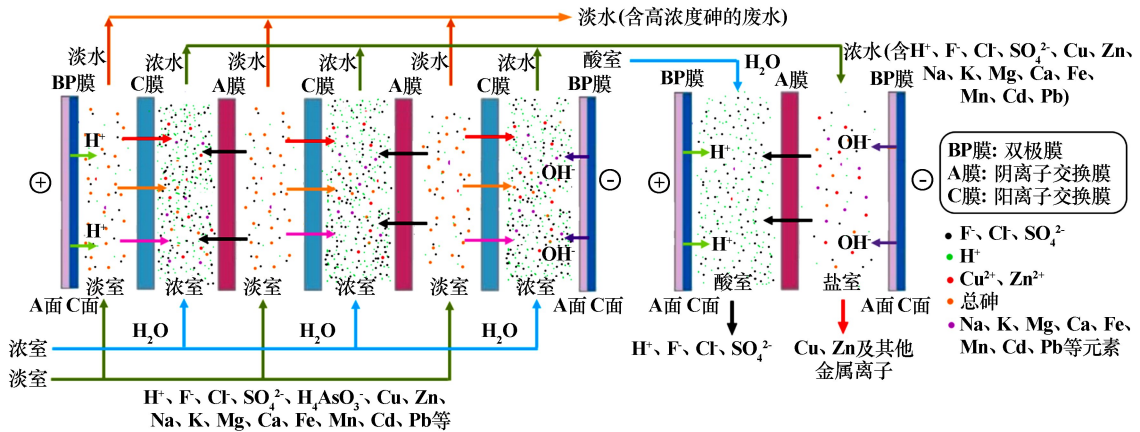


图 1 双极膜电渗析原理

1.3.2 电渗析-双极膜分质串联工艺处理实际废酸

取山东某冶炼厂经骤冷收砷后的烟气洗涤水(其成分如表 1 所示),采用电渗析分离砷-双极膜电渗析分离铜/锌和酸的串联工艺,分离酸、砷、铜/锌,考察该组合工艺对实际废酸中酸、砷、铜/锌等有价值金属的分离情况。

1.4 分析方法与数据处理

采用滴定法测定 H⁺浓度;通过原子吸收分光光度法测定淡水、浓水和原液中的铜、锌离子浓度;采用选择性电极法测定氟、氯离子含量;采用硫代氧基甲酸银盐分光光度法测定砷含量。计算砷分离率、酸分离率、铜/锌分离率:

$$W_{As} = \frac{C_{As,1} \times V_1}{C_{As,0} \times V_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$W_H = \frac{C_{H,2} \times V_2}{C_{H,0} \times V_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$W_i = \frac{C_{i,3} \times V_3}{C_{i,0} \times V_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中 W_{As} 为砷分离率,是砷截留在电渗析淡室/双极膜盐室的质量占比,%; $C_{As,1}$ 为电渗析浓室/双极膜盐室中砷的浓度,mg/L; $C_{As,0}$ 为废酸中砷的初始浓度,mg/L; V_0 为电渗析淡室/双极膜盐室进水废酸体积,L; V_1 为处理后电渗析淡室/双极膜盐室体积,L; W_H 为酸分离率,是电渗析浓室/双极膜酸室回收酸的质量占比,%; $C_{H,2}$ 为电渗析浓室/双极膜酸室中酸的浓度,mg/L; $C_{H,0}$ 为废酸中酸的初始浓度,mg/L; V_2 为处理后电渗析浓室/双极膜酸室体积,L; W_i 为有价值金属离子分离率, i 代表铜/锌离子,是铜/锌在电渗析浓室/双极膜盐室的质量占比,%; $C_{i,3}$ 为电渗析浓室/双极膜盐室中 i 的浓度,mg/L; $C_{i,0}$ 为废酸中 i 的初始浓度,mg/L; V_3 为处理后电渗析浓室/双极膜盐室体积,L。

2 结果与讨论

2.1 运行时间对分质效果的影响

废酸酸度 2%、As 浓度 6.62 g/L、Cu²⁺ 浓度 500 mg/L、Zn²⁺ 浓度 500 mg/L, 采用电渗析膜堆分离砷-双极膜堆分离有价金属和酸, 结果见图 2。由图 2 可知, 随着电渗析的运行, 电渗析淡室(废酸)中 Cu²⁺/Zn²⁺、H⁺、SO₄²⁻ 等阴阳离子穿过阴膜和阳膜进入电渗析浓室中,

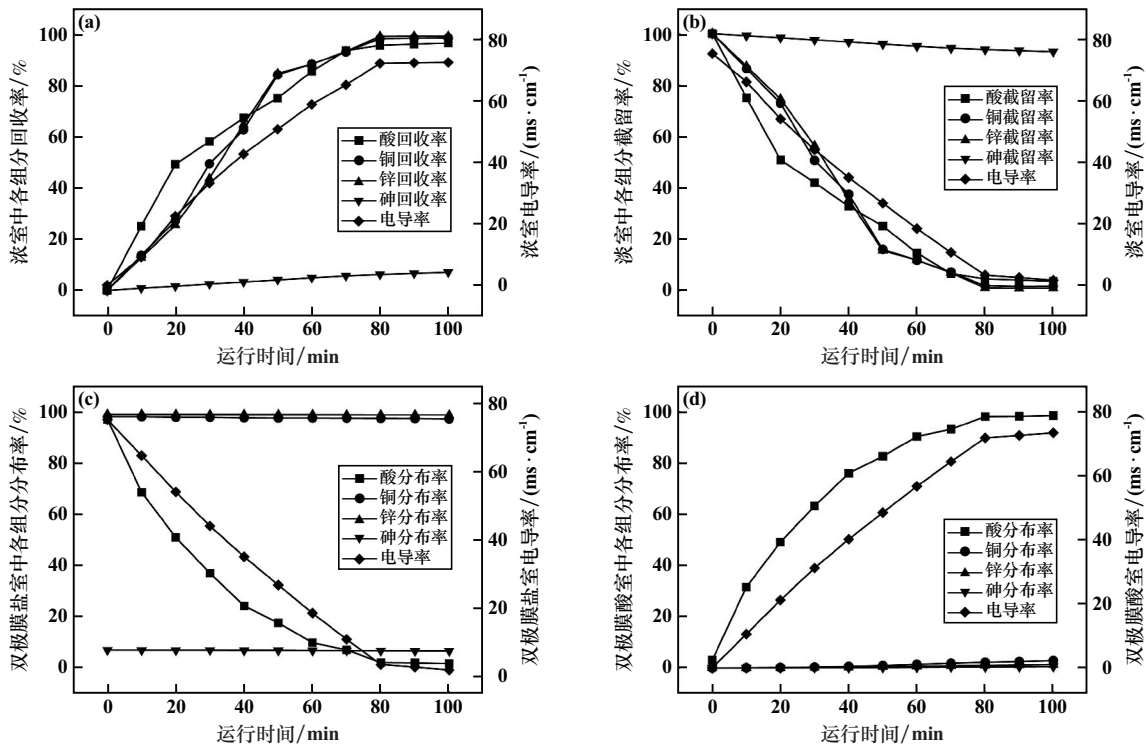


图 2 运行时间对分质效果的影响

随运行时间增加, 电渗析淡室中阴阳离子迁移至浓室, 淡室溶液电导率由初始的 75 ms/cm 降至 1 ms/cm ; 93% 以上的 As 被截留在淡室中, As 迁移性差可能与废酸中 As 主要以分子态形式存在有关。文献[11]研究表明, 在 As-Fe-H₂SO₄-H₂O 体系中, As(V) 在 pH<2 时主要以中性 H₃AsO₄ 分子态形式存在, As(III) 在 pH<7.5 时主要以中性 H₃AsO₃ 分子态形式存在。

随着双极膜电渗析的运行, 双极膜电渗析盐室(废酸)中 Cu²⁺、Zn²⁺ 等阳离子被截留, H⁺ 与双极膜 A 面产生的 OH⁻ 中和生成水, 而 SO₄²⁻ 等阴离子穿过阴膜进入酸室中与双极膜 C 面产生的 H⁺ 结合形成酸, Cu²⁺、Zn²⁺ 等阳离子截留率随运行时间增加变化较小, SO₄²⁻ 等阴离子截留率随运行时间增加逐渐减小, 运行 80 min 后, 双极膜电渗析盐室和酸室中各离子在电势作用下达到动态平衡, 盐室对 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 的截留率均大于 99%, 对 As 的截留率大于 95%, 对 SO₄²⁻ 等阴离

子浓度稳步升高, H⁺ 和 SO₄²⁻ 在 20 min 内迁移速度较快, 随运行时间增加, 迁移速度逐渐降低, Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 迁移速度相近, 运行时间大于 50 min 后, 迁移速度变慢; As 从电渗析淡室向浓室迁移的速度不变, 基本被截留在淡室中。电渗析淡室和浓室中各离子在电势作用下达到动态平衡后, 浓室中砷回收率小于 7%, 电渗析浓室对铜、锌和酸的分离率达到最大, 分别为 98.33%、99.00% 和 96.30%。

子的截留率小于 2%。随运行时间增加, 双极膜电渗析盐室中 SO₄²⁻ 等阴离子迁移至酸室, 酸室溶液电导率上升至 75 ms/cm , 电渗析酸室对酸的回收率大于 95%。

2.2 砷浓度对分质效果的影响

砷作为铜冶炼废酸中除酸外含量最高的物质, 其初始浓度在较大程度上影响电渗析-双极膜的分质效率。废酸酸度 2%、Cu²⁺ 浓度 500 mg/L、Zn²⁺ 浓度 500 mg/L, 砷浓度对铜、锌、酸和砷分离效果的影响见图 3。由图 3 可知, 废酸中 As 浓度小于 9 g/L 时, 电渗析工艺对铜、锌、酸和砷的分离率较稳定; 砷浓度大于 9 g/L 后, 铜、锌、酸和砷分离率大幅下降, 砷浓度 12 g/L 时, 铜、锌、酸和砷分离率分别降至 85%、85%、82% 和 81%。废酸中砷浓度小于 9 g/L 时, 电渗析-双极膜组合工艺铜、锌、酸和砷的分离率较稳定; 砷浓度大于 9 g/L 时, 电渗析-双极膜组合工艺对铜、锌、酸和砷总分离率大幅下降, 砷浓度 12 g/L 时, 电渗析-双极膜组合工艺对

铜、锌、酸和砷总分离率分别降至 84%、84%、76% 和 15%, 可能与砷浓度过高损坏膜孔有关。因此, 应控制

砷浓度小于 9 g/L, 电渗析-双极膜组合工艺才能有效分离废酸中的铜、锌、酸和砷。

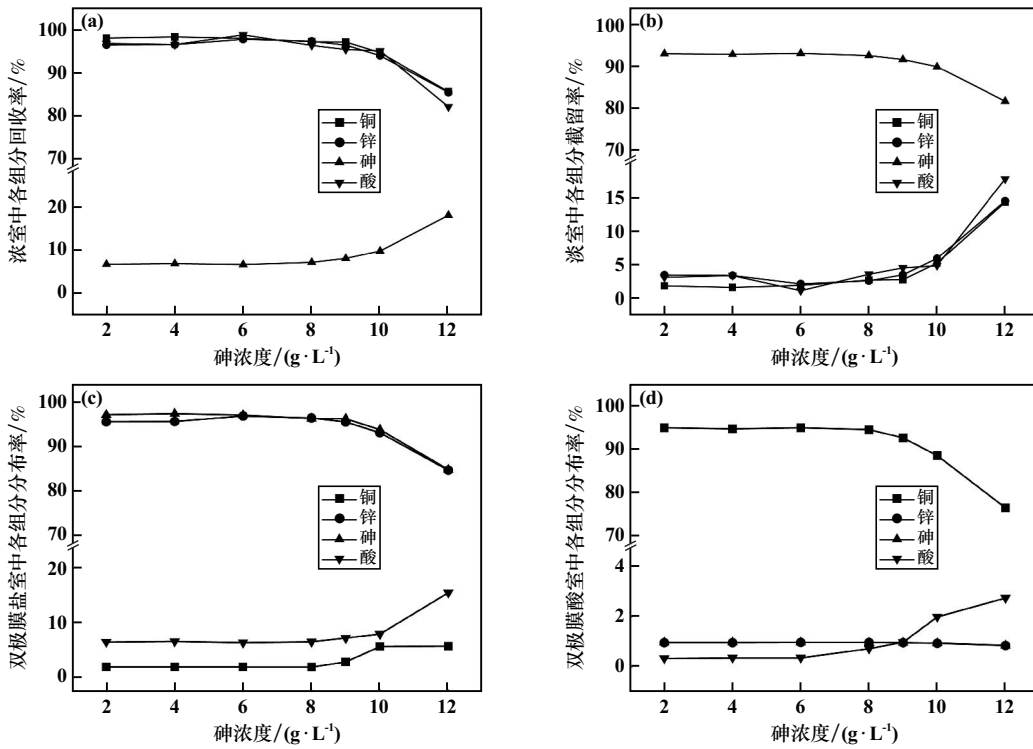


图3 砷浓度对分质效果的影响

2.3 酸度对分质效果的影响

废酸砷浓度 6 g/L、Cu²⁺ 浓度 500 mg/L、Zn²⁺ 浓度

500 mg/L 时, 酸度对电渗析-双极膜组合工艺分质效果的影响见图 4。由图 4 可知, 废酸酸度 1%~5%, 电

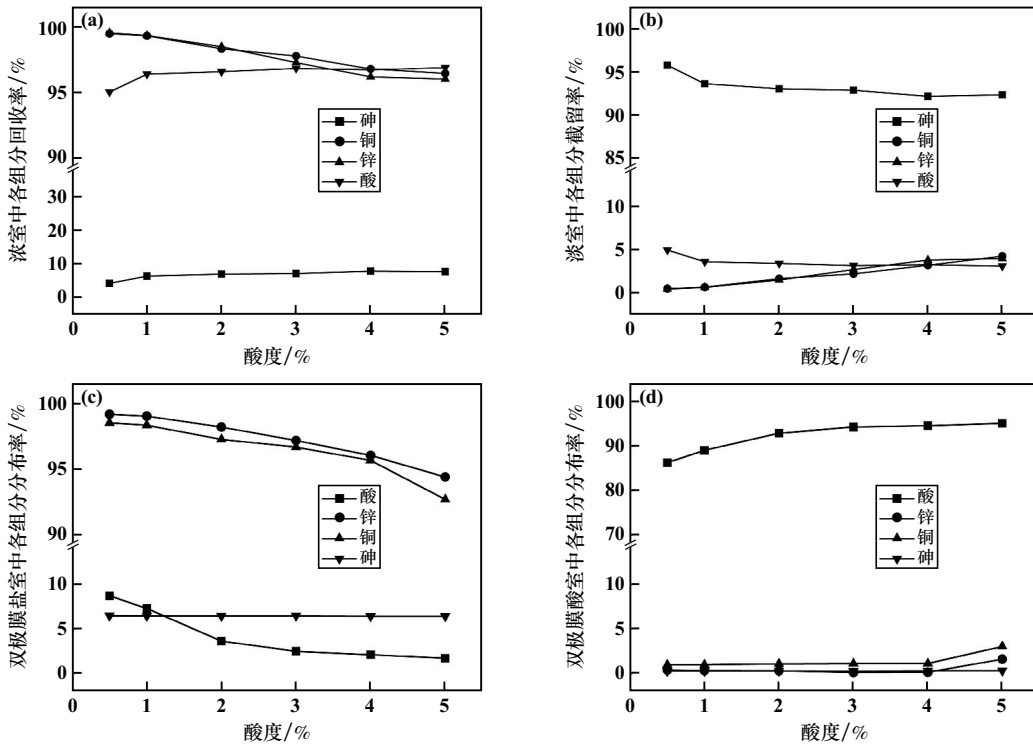


图4 酸度对分质效果的影响

渗析-双极膜组合工艺对废酸中铜、锌、酸和砷的分离率分别大于96%、96%、95%和92%，废酸酸度小于1%时，电渗析工艺对废酸中酸的分离率略有下降，与酸总量降低导致分离率降低有关。废酸酸度对电渗析-双极膜组合工艺砷分离率的影响较小，但铜、锌总分离率随酸度增加而降低，酸总分离率随酸度增加而提高，其中废酸酸度小于1%对酸分离率影响较大。废酸酸度1%~5%时，电渗析-双极膜组合工艺对铜、锌、酸和砷的分离率分别大于95%、95%、90%和93%。因此，应控制酸度在1%~5%之间，电渗析-双极膜组合工艺对

铜、锌、酸和砷均有较好的分离效果。

2.4 铜、锌离子浓度对分质效果的影响

废酸酸度2%、砷浓度6 g/L， Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度同步改变对分质效果的影响见图5。由图5可知，废酸中铜、锌含量0.5~5 g/L时，对电渗析分离铜、锌、酸和砷的影响较小，电渗析-双极膜组合工艺分离铜、锌、酸和砷总分离率较稳定，分别大于95%、95%、95%和93%。铜、锌金属离子浓度在0.5~5 g/L之间时，双极膜电渗析组合工艺能有效分离废酸中的铜、锌、酸和砷。

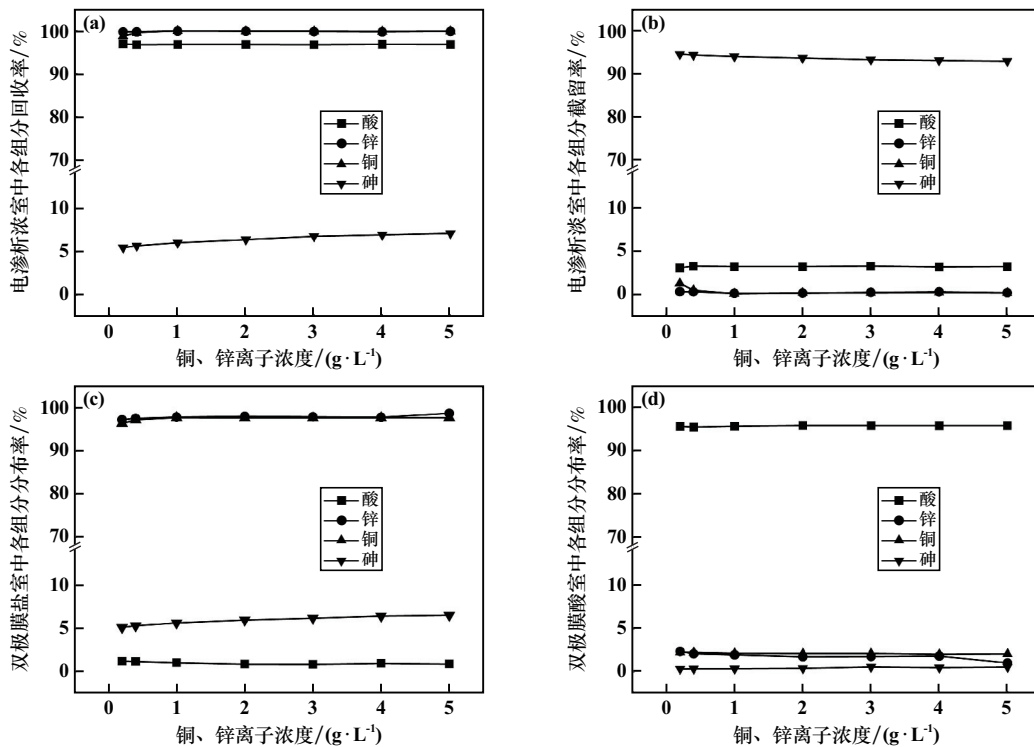


图5 铜、锌离子浓度对分质效果的影响

2.5 电渗析-双极膜组合工艺分质回收铜冶炼废酸中砷、有价金属和酸

以恒邦铜冶炼烟气制酸系统产生的废酸作为处理对象，采用电渗析-双极膜串联组合工艺，考察有价金属(盐室)、酸(酸室)与砷(淡室)的分离情况，结果见图6。由图6可知，采用电渗析-双极膜组合工艺可将铜冶炼废酸分质为含砷(电渗析淡室)、含有价金属盐(双极膜盐室)和酸(双极膜酸室)三股溶液，其中93%以上的砷，低于1%的铜、锌和酸分布在电渗析淡室中，96%以上的铜、锌，低于6%的砷和1%的酸分布在双极膜盐室中，97%以上的酸，低于1%的铜、锌和低于0.3%的砷分布于双极膜酸室中，较好地实现了废酸中铜、锌、酸和砷的分离；且废酸中90%以上的其他金属离子如Na、K、Mg、Ca、Fe、Mn、Cd、Pb等均截留在双极

膜盐室，是回收酸中无机盐离子的有效途径。

2.6 膜面性能分析与表征

2.6.1 电渗析膜表面形貌和能谱分析

对使用了2年(实际使用时长1000~1200 h)的电渗析膜表面进行电镜扫描和能谱分析，结果见图7。由图7可知，电渗析阴膜表面形貌无明显变化，无明显沉淀，阴膜表面附着少量铜、锌和砷元素；电渗析阳膜表面形貌无明显变化，无明显沉淀，阳膜表面附着有少量铜、钙和铝元素。结合废酸成分，铜、锌、砷作为废酸中的主要离子对膜的影响较小，钙和铝等杂质离子含量小于10 mg/L，但仍有少量沉积。故需控制所处理废酸中钙和铝的含量，有利于延长电渗析膜的使用寿命。

2.6.2 双极膜表面形貌和能谱分析

对使用了2年(实际使用时长1000~1200 h)的

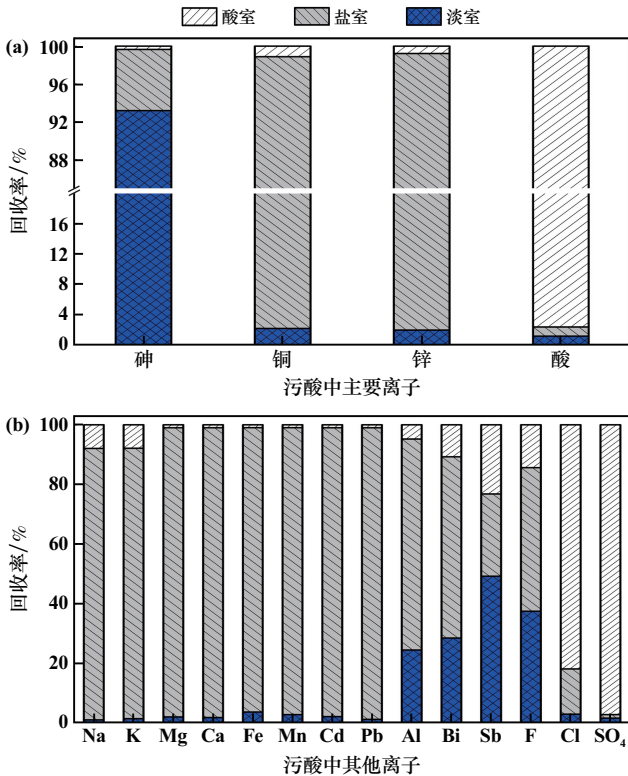


图 6 电渗析组合工艺分质各隔室离子分布情况

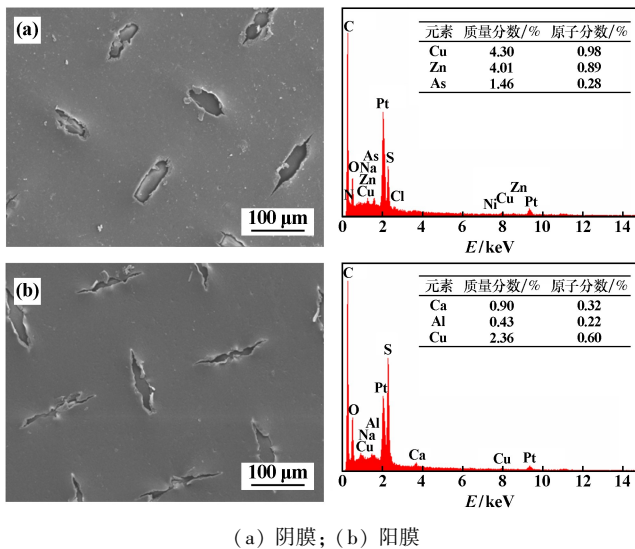


图 7 电渗析膜表面 SEM 及 EDS 分析结果

双极膜表面进行电镜扫描和能谱分析,结果见图 8。由图 8 可知,双极膜 C 面表面形貌无明显变化,无明显沉淀,膜表面附着少量铜、砷和铁元素;双极膜 A 面表面形貌无明显变化,无明显沉淀,膜表面附着少量砷元素。从所处理的废酸成分来看,铜和锌作为废酸中的主要离子较少在双极膜上沉积,砷和铁杂质离子仍有少量沉积在双极膜 A 面。故需控制所处理废酸中砷和铁含量,有利于延长双极膜的使用寿命。

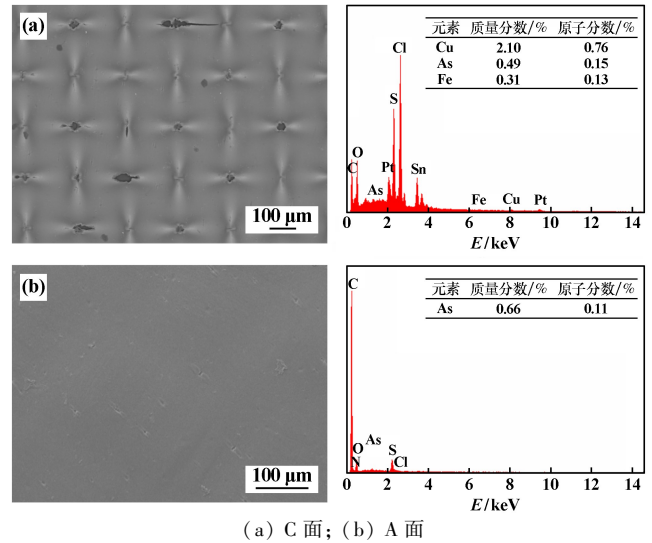


图 8 双极膜表面 SEM 及 EDS 分析结果

3 结 论

1) 双极膜电渗析组合工艺分离铜、锌、酸和砷的适宜工艺条件为:运行时间大于 80 min、砷浓度小于 9 g/L、酸度小于 5%、铜(锌)浓度小于 5 g/L,该条件下铜、锌、酸和砷总分离率分别大于 95%、95%、95%和 93%。

2) 以铜冶炼废酸为原料,通过电渗析-双极膜组合新工艺分质废酸中砷、有价金属和酸,得到含砷、含有价金属盐和含酸的 3 种溶液,其中砷分离率大于 93%,铜、锌等金属回收率大于 96%,酸回收率大于 97%,且废酸中 90% 以上的其他金属离子如 Na、K、Mg、Ca、Fe、Mn、Cd、Pb 等均截留在双极膜盐室,是回收酸中无机盐离子的有效途径。

3) 使用 2 年后,电渗析膜和双极膜表面形貌均无明显变化,无明显沉淀附着,膜适应性较好。

参考文献:

[1] 邵立南,杨晓松. 铜冶炼行业水污染源解析研究[J]. 中国矿业, 2020,29(S1):551-553.
 [2] 李庆超,应国民,詹中华,等. 铜冶炼污酸除砷工艺比较研究[J]. 化学工程, 2017,45(4):10-14.
 [3] 刘 丰. 铜冶炼污酸处理技术现状及发展趋势[J]. 世界有色金属, 2018(1):27.
 [4] 高一强. 三氧化二铁处理铜冶炼污酸研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2020.
 [5] 肖祈春. 铜冶炼污酸二级硫化分步除铜、砷工艺研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(6):68-70.
 [6] 崔 鹏,王海波,王少鹏,等. 铜冶炼污酸分步硫化工艺回收铜的试验研究[J]. 世界有色金属, 2016(5):89-91.

(下转第 126 页)

3 结 论

1) 随着炉渣碱度提高,炉渣软化温度、半球温度、流动温度逐渐升高。碱度 0.9~1.2 时,炉渣熔化温度增长速率较快;碱度 1.2~1.4 时,炉渣熔化温度增长速率变慢,此时炉渣稳定性较好。

2) 随着碱度从 0.9 上升到 1.4,炉渣中辉石和长石衍射峰强度先增大后减少,渣中高熔点物质钙钛矿和钙铝尖晶石相对含量呈先下降后逐渐上升的趋势。随着碱度增大,炉渣黏度先下降后上升,碱度 1.2 时,炉渣黏度较小,流动性较好。

3) 碱度 1.2 时,渣铁分离效果较好,炉渣呈玻璃渣状,炉渣软化温度 1 248 °C,半球温度 1 253 °C,流动温度 1 256 °C,黏度 0.130 Pa·s,炉渣流动性良好,整体冶金性能较好。

参考文献:

- [1] 洪陆阔,武兵强,李鸣铎,等. 钒钛磁铁矿含碳球团直接还原工艺分析[J]. 矿冶工程, 2017,37(3):86-89.
- [2] 马黎明,张建良,吴胜利,等. 基于熔剂性生球的复合造块工艺处理钒钛磁铁矿[J]. 钢铁研究学报, 2020,32(6):462-469.
- [3] 王 琨,朱丽云,李 鹏,等. 含钛高炉渣制备 CaTiO₃-多孔地质聚合物光降解吸附材料[J]. 中国冶金, 2022,32(4):113-120.
- [4] CHEN J W, JIAO Y, WANG X D. Thermodynamic studies on gas-based reduction of vanadium titano-magnetite pellets[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2019,26(7):822-830.

(上接第 121 页)

- [7] JIANG Guomin, PENG Bing, CHAI Liyuan. Cascade sulfidation and separation of copper and arsenic from acidic wastewater via gas-liquid reaction[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017,27(4):925-931.
- [8] Nagsubramaian K, Chlanda F P, Liu K J. Use of bipolar membrane for generation of acid and base-An engineering and economic analysis[J]. J Membr Sci, 1977(2):109-124.
- [9] 胡 明,张力萍,陶柏润,等. 电渗析处理污酸进行酸浓缩与水回用的研究[C]//第五届全国膜分离技术在冶金工业中应用研讨会论文集. 2016:107-112.

- [5] 邓 勇,甄常亮,李俊国,等. 含钛高炉渣钛富集工艺及钛资源利用[J]. 中国冶金, 2022,32(8):25-31.
- [6] 侯 飘,余文轴,白晨光,等. 钒钛磁铁矿冶炼铁水的黏流性能及其影响因素[J]. 钢铁, 2022,57(1):57-65.
- [7] 刘 超,刘 勇,刘牡丹,等. 选冶联合回收风化型钒钛铁矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(3):51-54.
- [8] 王建平. ZCLA 选矿机在攀枝花钒钛磁铁矿预选抛尾中的应用[J]. 矿冶工程, 2016,36(3):47-50.
- [9] 朱晓波,李 望,管学茂. 钒钛磁铁矿弱磁富集-酸浸提钒研究[J]. 矿冶工程, 2016,36(3):70-73.
- [10] LIU S S, GUO Y F, QIU G Z, et al. Mechanism of vanadic titanomagnetite solid-state reduction[J]. Rare Metals, 2020, 39(11):1348-1352.
- [11] 杨双平,杨 鑫,曹栓伟,等. 响应曲面法优化钒钛磁铁矿提钒试验[J]. 钢铁, 2021,56(1):21-27.
- [12] QIU G, SHAN C, ZHANG X, et al. Physical modelling of slag-foaming phenomenon resulted from inside-origin gas formation reaction[J]. Iron-making & Steelmaking, 2017,44(4):246-254.
- [13] 庞正德,吕学伟,严志明,等. 超高 TiO₂ 高炉渣黏度及熔化性温度[J]. 钢铁, 2020,55(8):181-186.
- [14] 许仁泽,张建良,常治宇,等. 二元碱度与 Al₂O₃ 对酒钢炉渣流动性的影响[J]. 冶金能源, 2018,37(5):26-29.
- [15] Hyuk Kim, Hiroyuki Matsuura, Fumitaka Tsukihashi, et al. Effect of Al₂O₃ and CaO/SiO₂ on the viscosity of calcium-silicate-based slags containing 10 mass pct MgO[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2013,44B(1):5-12.

引用本文: 杨双平,杨尚琦,何少红,等. 钒钛磁铁矿熔分碱度对炉渣冶金性能的影响研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):122-126.

- [10] 孟 云,张力萍,颜鲜林,等. 双极膜电渗析技术在污酸废水处理中的应用研究[C]//第五届全国膜分离技术在冶金工业中应用研讨会论文集. 2016:20-26.
- [11] YANG J Q, CHAI L Y, LI Q Z, et al. Redox behavior and chemical species of arsenic in acidic aqueous system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017,27(9):2063-2072.

引用本文: 曾 娟,张玉凤,余侃萍,等. 分质回收铜冶炼废酸中酸、砷、铜/锌的电渗析新工艺[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):116-121.