

锌冶炼污酸废水循环利用技术研究

刘冰冰¹, 季常青²

(1. 新疆紫金有色金属有限公司, 新疆克州 845450; 2. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建厦门 361101)

[摘要] 采用萃取+膜耦合工艺对有色锌冶炼过程产生的污酸废水进行处理。采用4级逆流连续萃取, 当有机相组分为25%(体积分数)N235、75%(体积分数)异辛醇, 相比为1:1时, 污酸中氯的去除率>98.3%, 氟去除率>84.5%。萃取处理后, 料液可返回至污酸净化系统循环使用, 降低对补充水的需求量。萃取有机负载相经氢氧化钠反萃解吸后循环使用。在反萃液中加入氯化钙, 以氯化钙的形式除氟并资源化回收利用; 在滤液中先后加入碳酸钠和离子交换树脂, 实现钙、镁和重金属离子的深度去除; 料液达到双极膜电渗析进料要求后, 由双极膜电解技术将精制反萃解吸液转化成混酸和液碱, 产生的碱液可用作有机负载相的解吸剂, 混酸(盐酸和硫酸混合物)通过纳滤膜实现盐酸和硫酸的分离。回收的稀盐酸可用于软化树脂解吸, 硫酸液加入石灰制备石膏产品。与传统的直接中和和工艺相比, 该工艺的药剂成本低、废液资源化利用水平高, 可减少外购药剂。

[关键词] 污酸; 萃取; 冶炼废水; 循环利用

[中图分类号] TQ028.8; X703.1 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2022)12-0179-04

Study on recycling technology of acid wastewater from zinc smelting

LIU Bingbing¹, JI Changqing²

(1. Xinjiang Zijin Nonferrous Metals Co., Ltd., Kizilsu Kirghiz Autonomous Prefecture 845480, China;

2. Xiamen Zijin Mining & Metallurgy Technology Co., Ltd., Xiamen 361101, China)

Abstract: A coupled process of extraction and membrane was used for the removal of acid wastewater from a non-ferrous zinc smelting. With four-stage counter-current continuous extraction, when the organic phase components were 25% N235 and 75% isooctanol, phase ratio 1:1, the removal rate of chlorine was more than 98.3%, and the removal rate of fluorine was more than 84.5%. After the extraction treatment, the wastewater could be returned to purification system for recycling, reducing the demand for make-up water. The loaded organic phase was desorbed by alkali and then recycled. Calcium chloride was added to the stripping solution to remove fluoride in the form of calcium fluoride and recycle it resourcefully. Sodium carbonate and ion exchange resin were added to the filtrate successively to achieve deep removal of calcium, magnesium and heavy metal ions. After the feed solution reached the requirements of bipolar membrane electrodialysis, refined stripping solution was converted into mixed acid and liquid alkali by bipolar membrane electrolysis technology, and the resulting alkali could be used as desorbent for the loaded organic phase. The mixed acid (mixture of hydrochloric acid and sulfuric acid) was separated to hydrochloric acid and sulfuric acid through the nanofiltration membrane. The recovered dilute hydrochloric acid could be used to soften the resin for desorption, and the sulfuric acid was added to lime to prepare gypsum products. Compared with the traditional neutralization process, this process has low chemical cost, high level of waste liquid resource utilization, and reduces cost.

Key words: acid wastewater; extraction; metallurgical wastewater; recycling utilization

有色金属冶炼过程会产生大量污酸废水。污酸的主要组分为硫酸、盐酸、氢氟酸、砷及重金属等, 其中废酸主要采用中和处理工艺处理, 氟、氯通过浓缩、沉淀法和离子交换法等方式被去除^[1-5]。与传统

的沉淀法(铜盐法、铋盐法)、树脂法等仅可除氯无法协同除氟的特点相比, 萃取法成本低, 二次污染性小, 并能实现氟、氯的协同去除。笔者在前人研究的基础上, 对某锌冶炼厂污酸开展了除氟、氯的技术研

究,以期找到一种高效、低成本的污酸除氟氯的方法,提高污酸废水的循环利用率和资源化水平。

1 工艺方案与原理

某锌冶炼厂产生的污酸主要组成为 Cl^- 3 500 mg/L、 F^- 230.7 mg/L、 As^{3+} 0.5 mg/L、 Zn^{2+} 12.4 mg/L、 Pb^{2+} 0.8 mg/L, pH 0.6。该污酸中砷、铅有害元素含量较低,主要污染物为氟、氯及酸度,因此提出一种萃取法与膜法组合处理污酸废水中氟、氯的技术方案。

萃取法^[6]除氟氯所用萃取剂为 N235(三辛烷基叔胺, 又称 7301)。N235 主要用作稀贵金属萃取或络合萃取法处理工业废水中的萃取剂, 在酸性条件下使用。萃取除酸的本质是与酸反应生成铵盐而被萃入有机相, 见式(1)~式(3)。



萃取酸的能力由大到小依次为叔胺>仲胺>伯胺,若给水酸浓度过高,生成的铵盐会与过量的酸继续反应。同时,生成的铵盐在有机相中会发生聚合反应或生成胶束,影响分层效果,进而影响萃取效果。

同时,铵盐中的酸根离子可与其他酸根离子发生交换反应,见式(4)。



对于一价阴离子,阴离子半径越大,电荷越小,即水化程度越低,越有利于被萃取,一般顺序为 $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HSO}_4^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。

有机相中的酸与碱发生中和反应后,负载萃取剂恢复到游离胺状态,可以循环使用:



双极膜(BPED)是由一张阳膜和一张阴膜复合制成的复合膜^[7]。在直流电场的作用下,阴、阳膜复合层间的H₂O解离成H⁺和OH⁻并分别通过阴膜和阳膜,作为H⁺和OH⁻离子源(见图1)。

纳滤膜是一种功能性半透膜^[8],允许溶剂分子或某些低分子质量的溶质或低价离子透过,对高价阴离子的截留率远高于—价阴离子,可实现盐酸和硫酸的高效分离。

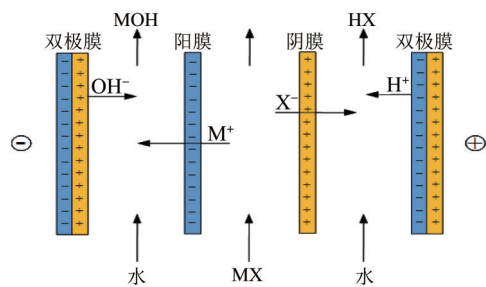


图1 双极膜技术工作原理

Fig. 1 Operating principle of BPED

2 试验材料与工艺流程

试验所用石灰为化学纯,N235、异辛醇、磺化煤油为分析纯;盐酸、片碱为工业级。精密过滤采用聚偏氟乙烯(PVDF)浸没式过滤膜,膜孔径 0.5 μm 、面积 0.2 m^2 。纳滤膜(NF)采用型号为 2540 的耐酸纳滤膜。BP-1 双极膜,日本 ASTOM 生产。

采用 AA-7000 原子吸收分光光度计(日本岛津公司)分析化学成分, pH S-3C 型 pH 计监测溶液 pH。

污酸综合处理工艺如图2所示。

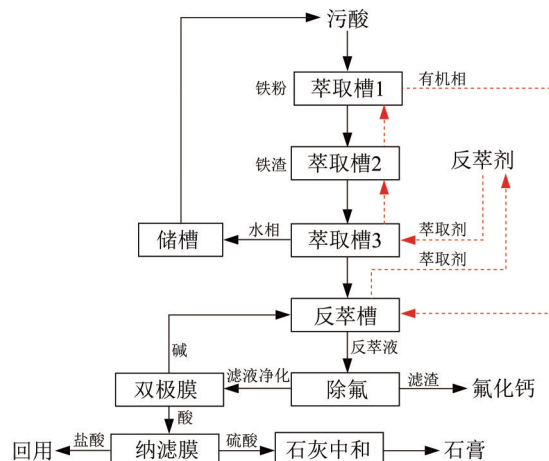


图2 污酸废水处理工艺流程

Fig. 2 Process flow of acid wastewater treatment

由图2可见,污酸由萃取法去除其中的氟、氯和酸后,直接返回污酸净化系统循环使用;负载有机相用碱液反萃解吸,空载有机相返回萃取工段循环使用,反萃液加入氯化钙除氟后,经深度净化处理后进行双极膜电解,电解产生的碱液返回作反萃剂使用,产生的混酸用纳滤膜分离,得到的稀盐酸作为树脂解吸剂使用,稀硫酸利用价值低,用石灰直接中和后得到石膏渣作为建材使用。

3 结果与分析

3.1 萃取除氟、除氯的效果

有机相组成为 25%(体积分数)N235、75%(体积分数)异辛醇,相比 1:1,考察混合时间对氟、氯去除率的影响,确定两相分层和解吸效果,结果见图 3。

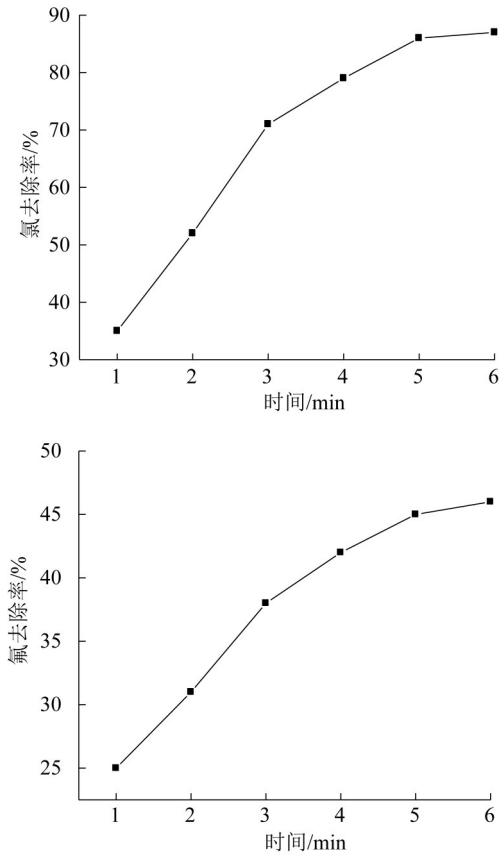


图 3 混合时间对氯、氟去除率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on removal rate of chlorine and fluorine

从反应现象可知,萃取过程静置分离 4.5 min 后两相分离较好,没有三相产生;碱液反萃解吸过程静置 4.0 min 后两相分离较好,没有三相产生。

由图 3 可见,萃取剂对氯的选择性优于氟,一级萃取混合 5.0 min 后,氯的去除率可达 85%,氟的去除率仅为 45%。控制一级混合时间为 5.0 min 较为合适。考察了多级逆流萃取对氟、氯去除率的影响,结果见表 1。

由表 1 可知,一级萃取过程对氟、氯的去除率最高,随着料液中氟、氯浓度的降低,去除率也逐渐降低。经过四级逆流萃取后,氯离子质量浓度可控制在 60 mg/L,去除率可达 98.3%,氟离子质量浓度在

表 1 多级萃取对氟、氯的去除效果

Table 1 Effect of multi-stage extraction on fluorine and chlorine removal

萃取级数	氯/(mg·L ⁻¹)	氯去除率/%	氟/(mg·L ⁻¹)	氟去除率/%
0	3 500.0	0.0	230.7	0.0
1	490.2	85.1	126.4	45.2
2	205.1	57.7	72.5	42.3
3	119.7	46.5	45.9	36.7
4	60.3	41.6	35.8	21.9
5	24.8	41.2	30.2	15.6

35.8 mg/L,去除率可达 84.5%,建议采用四级逆流萃取工艺除氟、氯。

对负载氟、氯的有机相用 6%~10% 液碱解吸,氟、氯解吸率均可达 98.6% 以上。

不同 pH 对萃取污酸中氟、氯效果的影响见表 2。

表 2 不同 pH 下污酸萃取效果

Table 2 Extraction effect of acid wastewater at different pH

pH	氯去除率/%	氟去除率/%
0.5	89.1	48.4
1.0	86.7	43.8
1.5	67.7	22.1
2.0	36.5	12.7
2.5	17.1	10.9

由于萃取法除氟、氯的实质是萃取吸附的 HCl、HF,因此溶液自由酸的浓度对氟、氯的去除率影响很大。根据表 2 结果,优选溶液 pH<1。

3.2 反萃解吸液的双极膜电解

解吸液的主要组分为氟化钠、氯化钠、硫酸钠及少部分的碱液,需处理后才能进入双极膜系统:加入氯化钙除氟,氟去除率可达 99.2%,然后加入碳酸钠除钙,经过软化树脂深度除硬和精密过滤后,达到双极膜设备进料要求。反萃解吸液精制后组分为:Cl⁻ 48 000 mg/L、SO₄²⁻ 31 000 mg/L、F⁻ 0.1 mg/L、Ca²⁺ 0.01 mg/L,pH 7.5。

把上述料液泵入双极膜系统,控制电流密度为 450~550 A/m²,电解时间为 50~60 min,制得体积分数为 6%~9% 的液碱,体积分数为 6%~8% 的混酸(硫酸和盐酸混合酸)。采用双极膜电解制备的吨碱(折纯氢氧化钠)能耗约 2 100 kW·h。

3.3 混酸的分离

碱液作为萃取剂的解吸剂返回使用,混酸采用纳滤膜进行分离,膜设备工作压强为 1.5~2.0 MPa,分离效果见表 3。

表3 纳滤膜对混酸的分离效果

Table 3 Separation effect of nanofiltration membrane on mixed acid

项目	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
混酸	48 000	31 000
分离后盐酸	41 500	1 550
分离后硫酸	6 500	29 450

由表3可见,纳滤膜可以实现混酸的高效分离,盐酸回收率可达86.5%以上,用于双极膜料液精制过程树脂的活化;硫酸用石灰中和后得到石膏,可作为建材和水泥辅料使用。该法处理1 m³污酸废水的成本约6~8元,每天可节约新鲜水约100 m³;采用传统工艺(中和—除杂—膜浓缩方案)时,吨水处理成本约25~30元。

3.4 经济性分析

污酸废水除氟、氯是行业共性问题。该工艺提高了污酸废水的循环利用率,对外购药剂依赖低,特别适合矿区、药剂运输不便及电力成本较低的地区使用。

4 结论

(1)采用萃取法+膜法组合工艺处理锌冶炼污酸是可行的。

(2)经过四级逆流萃取后,氯离子质量浓度可控制在60 mg/L,去除率达98.3%,氟离子质量浓度在35.8 mg/L,去除率可达84.5%。负载氟、氯的有机相用6%~10%液碱解吸,氟、氯解吸率均可达98.6%以上。多级逆流萃取除氟氯后的污酸返回到净化系统继续循环使用,负载氟氯的有机相经过碱解吸后,用石灰法得到萤石产品出售,混合盐(氯化钠、硫酸钠)经双极膜技术电解后,产生的碱返回作为反萃剂使用或烟气脱硫使用,混酸经纳滤膜分离后得到的盐酸回用到现场树脂解吸或其他工序中,稀硫酸由石灰中和法回收得到石膏产品。

参考文献

- [1] 李桂珍,张变革,刘祖鹏.污酸处理新增精制石灰乳系统的改造实践[J].硫磷设计与粉体工程,2021(2):8-10.
LI Guizhen, ZHANG Biange, LIU Zupeng. Revamp practice of adding

- purified lime system for contaminated acid treatment[J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2021(2):8-10.
- [2] 庞秀英.有色金属冶炼污酸处理技术现状及发展趋势[J].世界有色金属,2019(18):13,15.
PANG Xiuying. Current situation and development trend of acid treatment technology for non-ferrous metal smelting wastewater[J]. World Nonferrous Metals, 2019(18):13,15.
- [3] 邹晓勇,宋志红,陈民仁,等.离子交换法从硫酸锌溶液中吸附氯的研究[J].广州化工,2009,37(8):145-147.
ZOU Xiaoyong, SONG Zhihong, CHEN Minren, et al. Study on recovering chlorine from zinc sulfate solution with ion exchange[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2009, 37(8):145-147.
- [4] 聂宗柱,隋贤栋,黄肖容. Cu-Zn合金滤料去除水中的氯和重金属[J].工业水处理,2006,26(2):84-86.
NIE Zongzhu, SUI Xiandong, HUANG Xiaorong. Removal of chlorine and heavy metal ions from water by using Cu-Zn alloy process medium[J]. Industrial Water Treatment, 2006, 26(2):84-86.
- [5] 郭亚丹,喻文超,陈锦全,等.改性壳聚糖对硫酸废水中氯离子的吸附性能研究[J].工业水处理,2018,38(5):79-83.
GUO Yadan, YU Wenchao, CHEN Jinqian, et al. Researches on the adsorption capability of modified chitosan for chloride ions in sulfuric acid wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(5):79-83.
- [6] 楚立军,苏秋琼,罗远辉,等. N235萃取脱除锌溶液中氟氯[J].有色金属(冶炼部分),2020(4):8-11.
CHU Lijun, SU Qiuqiong, LUO Yuanhui, et al. Removal of fluorine and chlorine from zinc leaching solution by N235 extraction[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(4):8-11.
- [7] 方勤翔,卫新来,陈俊,等.双极膜电渗析在化工和环保领域的应用进展[J].唐山师范学院学报,2019,41(6):28-32.
FANG Qinxiang, WEI Xinlai, CHEN Jun, et al. Applications of bipolar membrane electrodialysis in the chemical industry and environmental protection[J]. Journal of Tangshan Normal University, 2019, 41(6):28-32.
- [8] 钟常明,方夕辉,许振良,等.纳滤膜过滤多组分离子电解质溶液的模型与计算: I 理论模型[J].过滤与分离,2007,17(4):1-4.
ZHONG Changming, FANG Xihui, XU Zhenliang, et al. Modeling and calculation of nanofiltration in filtrating the multi-component ions electrolyte solution—Theoretical model[J]. Journal of Filtration & Separation, 2007, 17(4):1-4.

[作者简介] 刘冰冰(1986—),硕士,工程师,E-mail: 345005783@qq.com。

[收稿日期] 2022-10-09(修改稿)