

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.04.003

基于顶吹熔池熔炼工艺协同处理含铜污泥

陈士朝, 丁银贵, 张欣, 管子豪, 刘杰, 朱彩飞

(中节能工程技术研究院有限公司, 北京 100082)

摘要:含铜污泥兼具环境危害和资源回收的双重属性,顶吹熔池熔炼工艺作为一种先进的火法冶炼工艺具有清洁高效等特点,在处理含铜污泥方面具有巨大的潜力。分析了含铜污泥的无害化和资源化技术现状,阐述了一种基于顶吹熔池熔炼技术的含铜危险废物资源化利用工艺,该工艺生产效率较高,床能力达到 $30 \text{ t}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,铜回收率大于 98% ,贵金属回收率大于 95% 。经过高温熔炼后铜等有色金属以粗铜的形式回收,熔渣水淬得到玻璃态炉渣,烟气经过“二次燃烧+回收余热+SNCR脱硝+急冷塔+石灰-活性炭喷射+布袋除尘+湿法脱硫+电除雾”工艺后达标排放,完全消除了含铜危险废物中重金属、持久有机污染物、 SO_2 、 NO_x 、卤化物等污染物。

关键词:含铜污泥;顶吹熔池熔炼;资源化;无害化

中图分类号:TF803.11

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)04-0014-06

Collaborative Treatment of Copper-containing Sludge Based on Top Blowing Bath Smelting Process

CHEN Shi-chao, DING Yin-gui, ZHANG Xin, GUAN Zi-hao, LIU Jie, ZHU Cai-fei

(CECEP Engineering and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100082, China)

Abstract: Copper-containing sludge has the dual attributes of environmental hazards and resource recovery. As an advanced pyrometallurgical process, the top-blown bath smelting process has the characteristics of clean and high efficient, and has great potential in the treatment of copper-containing sludge. The technical status of harmless and resource-based technology of copper-containing sludge was analyzed. The resource utilization technology of copper containing hazardous waste based on top blowing bath smelting was described. The production efficiency of this process is high, and the bed capacity is up to $30 \text{ t}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. The recovery rate of copper is 98% , and the precious metal recovery is 95% . After high temperature smelting, copper and other valuable metals were recovered in blister copper. The molten slag is quenched to obtain glassy slag. After the process of “secondary combustion + waste heat recovery + SNCR denitrification + quench tower + lime-activated carbon injection + cloth bag dust removal + wet desulphurization + electric demisting”, the flue gas is discharged to reach the standard. The heavy metals, persistent organic pollutants, SO_2 , NO_x , halide and other pollutants in copper containing hazardous wastes are completely eliminated.

Key words: copper-containing sludge; top-blown bath smelting; resource utilization; harmless disposal

收稿日期:2022-11-28

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1903103)

作者简介:陈士朝(1987-),男,硕士,工程师

重金属污泥是重金属废水处理后的最终产物,主要来源于冶炼、酸洗、电镀、蚀刻等有色金属的生产加工过程,重金属废水经过中和、沉淀、压滤等工艺最终得到重金属污泥^[1-6]。依据中华人民共和国生态环境部公布的《国家危险废物名录》(2021年版),重金属污泥属于危险废物,废物类别主要为HW17、HW22、HW46、HW48等。含铜污泥为重金属污泥中的典型代表,由于其兼顾资源性和环境危害性的双重属性,含铜污泥的处置利用技术一直是研究的热点,吴迪等分别针对含铜工业污泥阐述了火法处理处置工艺和湿法处理工艺^[7-11],刘超等^[12]研究了低品位铜镍电镀污泥矿化-浮选工艺,取得了铜镍混合精矿Cu品位5.47%、Ni品位8.03%,Cu、Ni作业回收率分别91.37%和95.10%的选别指标。任国兴等^[13]采用富氧侧吹熔池熔炼处理电子废料可以高效回收其中铜、金、银等有色金属,周立杰等^[14]介绍了富氧顶吹熔池熔炼技术处理废线路板,郭键柄等^[15]研究了顶吹炉处理废旧电路板的渣型。本文主要结合当前工业化应用的含铜污泥的无害化和资源化技术现状进行分析,并基于顶吹熔池熔炼提出协同处理含铜污泥的资源化工艺路线。

1 含铜污泥的特征

含铜污泥(HW17、HW22)主要来源于含铜废液的处理过程,如表面处理工艺中的电镀废水、PCB生产过程的蚀刻废水、以及铜冶炼或电解工艺产生的废液等,含铜废液经过中和、絮凝、沉淀、压滤等工艺最终生成含铜污泥。含铜污泥通常具有化学成分复杂、含水率高、污染因素难以被自然降解等特点,而被列入危险废物;如果处理处置方式不当,重金属元素极易释放到自然环境中,污染土壤、水体,并通过生物链的富集作用对人体健康造成危害。但同时含铜污泥中含有铜、镍、钴等有色金属资源,具有较高的经济价值。某含铜污泥的化学成分(%):Cu 20.84、Al₂O₃ 8.69、Fe₂O₃ 15.27、SiO₂ 15.80、CaO 10.38、MgO 0.82、K₂O 2.67、Na₂O 1.73、Pb 0.66、Zn 3.29、SnO₂ 2.84、S 1.36、Cl 0.36。因此针对含铜污泥的资源化利用和无害化处置是解决重金属污染和资源短缺的关键,也是有色金属生产加工利用行业绿色可持续发展发展的必然趋势。

2 含铜污泥资源提取技术

针对有色金属品位较高如干基污泥铜品位大于

1%或镍品位大于0.5%的金属污泥,优先考虑资源化回收。目前,针对金属污泥资源化技术应用较多,总体上可以分为湿法和火法两大类。

2.1 湿法回收工艺

湿法冶金技术是重要的有色金属提取工艺,在提取铜、镍、锌、钴等金属上占有重要地位,以湿法提铜为例,目前世界上20%左右的铜是采用湿法冶金提取的。湿法提铜指利用溶剂浸出铜矿石中的铜,浸出液经过净化后通过萃取、反萃等工艺分离杂质元素,获得纯净的含铜溶液,含铜溶液经电解沉积得到电积铜。

含铜污泥的湿法回收工艺按溶剂可分为酸性浸出、碱性浸出、盐类浸出和生物浸出等,其中酸性浸出是使用最早、应用最广泛的浸出工艺,采用的溶剂通常为无机酸(如H₂SO₄、HCl或HNO₃)。在酸浸条件下,溶液的pH可达到1.0~3.0,在此条件下污泥中存在的重金属溶解并进入溶液,选择性较差,后续溶液净化提纯流程较为复杂。某年处理5万吨含铜污泥的项目,原料污泥类型主要包括HW17(表面处理废物)、HW22(含铜废物)、HW49(有色金属冶炼废物)中含有铜、镍、锌、铁等重金属污泥,产品为铜板、镍板等,采用废硫酸作浸出剂,生产工艺为浆化、酸溶、除铁、P204萃取、P507萃取、电解六个生产工段,铜、镍的总回收率达到了85%。

2.2 火法回收工艺

火法回收工艺是在高温条件下,重金属污泥完成各种氧化还原反应,使得其中的有色金属氧化物转化成金属,杂质成分转化为炉渣,从而完成有色金属元素的富集与分离。针对品位相对较高的含铜污泥等适宜采用火法回收工艺。传统的火法工艺主要有鼓风炉法、反射炉法等,由于作业环境差、劳动强度大等缺点逐步被先进的富氧熔池熔炼技术(如富氧顶吹炉和富氧侧吹炉)替代。含铜污泥由于品位较低无法单独入炉处理,需要搭配含铜较高的固体废弃物如废杂铜、废旧电路板等。某项目利用富氧侧吹炉处理含铜污泥、废旧电路板、废杂铜等含铜物料。脱水后的含铜污泥添加粒煤、造渣剂等混匀、造粒后于立式窑内焙烧得到污泥烧结块。污泥烧结块与废杂铜、废电路板、粒煤、石英砂等原料加入炉内,富氧空气从炉身两侧一次风口鼓入熔体中使炉料和熔体剧烈搅动,形成气-液-固三相高度混合的状态,物料迅速干燥、分解、熔化,完成造渣、造锬等反应,炉渣和粗铜沉积于炉缸,定期排出分离粗铜合金和炉渣。富氧熔池熔炼工艺相比传统火法工艺处理效

率高,炉床能力达到 $20\text{ t}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 以上;熔炼温度较高超过 $1\,300\text{ }^{\circ}\text{C}$,能够使有机污染物完全焚毁;金属回收率高,铜回收率达到95%以上;因此以富氧顶吹和侧吹技术为代表的熔池熔炼工艺成为含铜污泥回收的发展趋势之一。

3 无害化处置技术

含铜、镍资源品位较低的金属污泥需采用无害化的方法进行处理,常用的无害化方法为烧结固化、熔融玻璃化、水泥窑协同等方式。利用重金属污泥生产建筑砖、陶粒、铸石板等建筑材料,不仅可以充分利用重金属污泥中的 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 等成分,同时重金属元素也可以固定于建筑材料的晶格内。

3.1 烧结固化-填埋工艺

重金属污泥通过高温烧结固化,能够达到对重金属污泥的减容、减重和固化重金属的目的。重金属污泥烧结固化工艺应用核心设备为回转窑,当前烧结固化主要采取两种形式,一是在危险废物处置中心,未经烘干的重金属污泥同其他危险废物配料后一同进入回转窑内焚烧,金属污泥经过高温焚烧,污泥中的有机污染物、硫酸盐等盐类以及水分等在高温下发生分解,重金属等污染物进入灰渣,焚烧灰渣进入安全填埋场进行填埋;二是单独的重金属污泥烧结固化,工艺流程为重金属污泥经过烘干,干化后的金属污泥添加氧化钙等添加剂于滚筒制粒机中制成球团,金属污泥球团进入回转窑内烧结固化,烧结后的球团进入危险废物填埋场进行填埋。

3.2 熔融玻璃化工艺

熔融玻璃化是指重金属污泥熔体在急速冷却条件下化合物无法结晶析出,以无定型态的形式凝固,重金属离子被玻璃态物质包裹无法溶解析出,从而达到固化重金属的目的。高温熔融设备可以采用玻璃窑、矿热炉或等离子炉等熔融炉。以玻璃窑为例,预烘干的重金属污泥(含水量 $<30\%$)配合石英砂、长石、方解石、白云石、纯碱等添加剂于玻璃窑内熔化,熔化的玻璃液由流液洞逸出后水淬得到玻璃渣。满足国家标准《固体废物玻璃化处理产物技术要求》的重金属污泥熔融玻璃化产物被定义为一般工业固废,可以用于生产各类建筑材料,为重金属污泥的二次利用提供了出路。

3.3 水泥窑协同处理工艺

水泥窑协同工艺利用水泥窑的高温分解作用以

及水泥的固化作用来处理危险废物,重金属污泥主要成分为 CaO 、 SiO_2 等无机氧化物为主,可以作为水泥的组成成分。重金属污泥经过干燥、混匀等预处理后按添加比例经喂料机构喂入水泥窑内,经过窑内高温焚烧有机污染物完全分解,重金属物质进入水泥熟料中,水泥产品硬化后重金属被固化到晶格当中。水泥窑协同处理危险废物窑尾废气采用“SNCR脱硝+急冷+脱酸、脱重金属+布袋除尘”处理设施,颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、氨处理达到《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915—2013)大气污染物特别排放限值,氯化氢、氟化氢、重金属、二噁英和TOC处理达到《水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》(GB 30485—2013)。

4 顶吹熔池熔炼技术原理与工艺特点

传统的针对含铜固废的火法回收工艺以鼓风炉和反射炉为主,存在自动化程度低、劳动强度大、作业环境恶劣,同时能耗高、易对环境造成二次污染等问题。熔池熔炼是一种指炉料直接落入因鼓风而剧烈翻腾的熔池内,从而迅速发生燃烧、氧化还原、熔化、造渣、沉降等物理化学反应的强化冶金工艺,具有反应迅速、温度高、床能力高等特点。

熔炼过程使原料中的有机污染物完全焚毁,铜等金属氧化物发生还原,炉渣和铜液于炉缸内沉降分离,炉渣水淬形成玻璃化渣,铜液定期或连续排出后进行精炼。原料中的铅、镉、铬等重金属元素主要富集于玻璃渣中,被玻璃体晶格包裹,从而被固化,目前危险废物经过高温熔融并玻璃化的炉渣可按一般工业固废进行管理。针对废线路板中金银钯等贵金属,铜同时也是贵金属优良的捕捉剂,使贵金属富集于粗铜中,后续于阳极泥中提取。熔池熔炼工艺密闭性良好,熔炼过程中炉内为微负压,防止有毒烟气逸散至环境中。因此基于熔池熔炼工艺处理各类含铜危险废物兼具了经济与环保的双重效益。

5 顶吹熔池熔炼协同处理含铜污泥的工艺流程

顶吹熔池熔炼协同处理含铜污泥的成套工艺主要包括原料预处理系统、进料系统、顶吹熔池熔炼系统、烟气处理系统、污水处理系统和公辅系统等,工艺流程如图1所示。

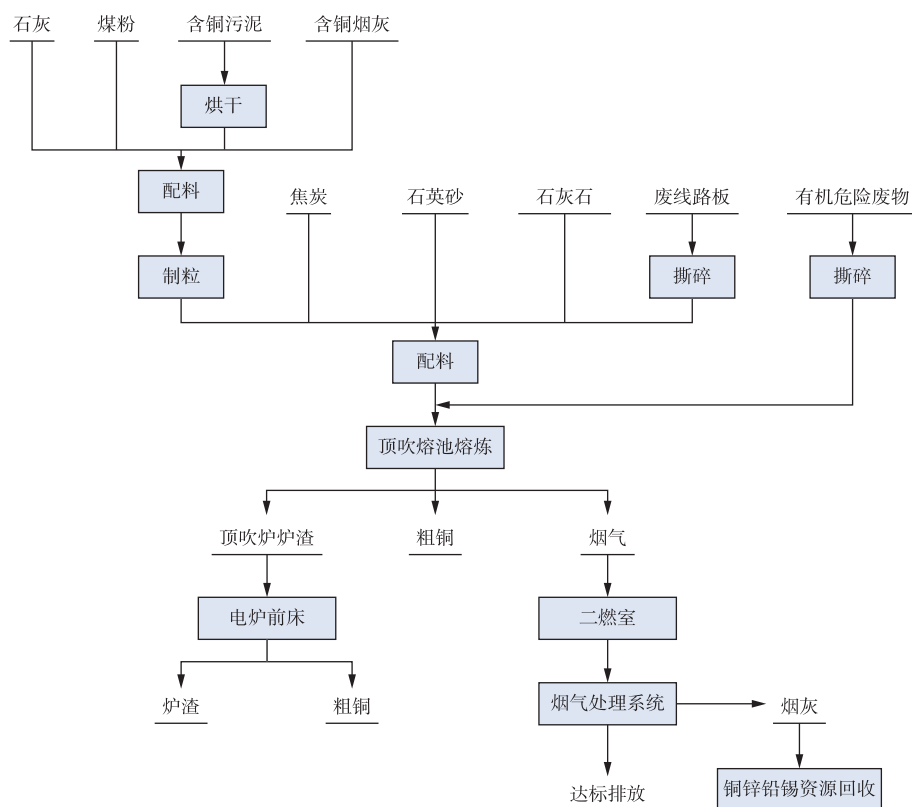


图1 顶吹炉协同处理含铜污泥工艺流程图

Fig. 1 Process of copper-containing sludge co-treatment by top blowing furnace

5.1 原料预处理

协同处理的原料主要包括含铜污泥、废线路板、烟灰、废杂铜、其他类型的危险废物,以及造渣剂和燃料(包括石英砂、石灰石、煤粉、焦炭)等,入炉原料成分(%): Cu 15~20、SiO₂ 15~20、CaO 5~10、Fe+FeO 5~10、Al₂O₃ <10、C、H、O 等可燃成分 30%~40%、水分 <5%、热值 >10 MJ/kg。废线路板经装载机上料至撕碎机撕碎,撕碎至粒度小于 50 mm,撕碎后废线路板经上料皮带,输送至顶吹炉进料口。含铜污泥经螺旋进料器输送至干燥机中,将污泥干燥至水分小于 30%;密闭输送至混料机中,混料过程加入添加剂如烟灰、石灰粉、煤粉等;混合物料经对辊压球机压制成球团,由上料皮带输送至球团料仓。石英砂、石灰石、焦炭等原料装入各自料仓。原料经料仓放料闸口进入上料皮带,输送至顶吹炉进料口。

5.2 上料及熔炼工序

含铜污泥球团、废线路板、废杂铜、石英砂、焦炭、废树脂粉等较规则的原料经上料皮带加入顶吹炉中,其他有机类的危险废物经仓库内的抓斗抓至危险废物螺旋给料机进料口,由螺杆推入顶吹炉内。

原料落入熔池中,喷枪鼓入富氧空气,对熔池进行强烈搅拌;炉内发生剧烈的燃烧、氧化还原及造渣反应,危险废物燃尽分解,金属熔化沉淀于炉缸与炉渣分离;烟气由罗茨风机抽出炉外保证炉内压力为微负压,防止有害气体外泄。

5.3 烟气处理工序和出铜出渣工序

烟气处理和出铜出渣工艺与现有工艺相同。烟气进入二燃室二次燃烧,按照“3T+E”的工艺制度,保证二噁英完全分解,二燃室烟气采用“余热锅炉降温+SNCR 脱硝+急冷塔+活性炭喷射+布袋除尘+石灰-石膏法脱硫+电除雾+高空排放”工艺进行处理。布袋灰中锌、铅、锡等低沸点金属氧化物含量较高,具有深度回收的经济价值。

顶吹炉中的粗铜和炉渣定期排放,炉渣排入电炉前床内,炉渣中铜颗粒继续长大并沉降于炉底,粗铜沉降完成后炉渣排入水渣池内水淬成玻璃渣,顶吹炉粗铜和电炉前床粗铜铸锭后进一步精炼处理,回收铜、镍、金、银、钯等金属资源。

5.4 工艺的主要技术参数及指标

顶吹熔池熔炼协同处理含铜污泥工艺的主要技术参数及指标:床能力 30 t/(m²·d)、熔池温度

1 250~1 300 ℃、富氧率 25%、渣率≤55%、烟尘率≤5%、粗铜品位≥90%、铜回收率≥98%、渣铜含量≤0.5%、贵金属回收率≥95%。

6 协同处理过程典型污染物的迁移转化规律

6.1 重金属

含铜污泥中的重金属污染主要存在于生产废水、颗粒物和固体废弃物中。在颗粒物中的迁移方式为金属污泥烘干和熔炼过程中重金属颗粒物随尾气逸出经过除尘等废气处理工序,仍然会有少量颗粒物释放至环境中。重金属元素绝大部分分配于炉渣、烟灰等固废中,炉渣用于水泥生产,其中的重金属元素迁移至水泥产品中;烟灰返回熔炼或湿法冶金流程,进而迁移至炉渣或污水污泥当中。

6.2 二噁英等持久性有机污染物

在协同处理的危险废物中含有的苯环类和卤代化合物等在焚烧不完全的情况下,烟气中的苯环类有机物和卤素元素在合适的温度下(230~550 ℃)会结合生成卤代苯类的持久性有机物,如二噁英、呋喃等。有机危险废物焚烧是最主要的二噁英类污染物的排放来源,烟气中的持久性有机污染物主要赋存于除尘灰中,同时也可分布于烟气脱硫石膏、脱硫废水和尾气中,当处置过程不当时,存在释放到环境中的风险。

6.3 SO₂、NO_x 等酸性气体

协同处理原料中的硫元素在焚烧过程中与氧结合产生 SO₂,进入烟气处理系统,烟气处理系统包含两级脱硫工序即干法脱硫和湿法脱硫,干法脱硫位于布袋除尘器前,喷射入烟气中的生石灰与 SO₂ 等酸性气体成分反应生成硫酸钙等于布袋除尘器中捕捉,未反应的 SO₂ 进入湿法脱硫工序,以脱硫石膏的形式被固定,未被捕捉的 SO₂ 以尾气的形式逸散至环境中。

原料中含氮的化合物焚烧会产生 NO_x,SNCR 工序喷入尿素或氨水, NH₂⁻ 或 NH₃ 与 NO_x 发生还原反应,生成 N₂ 和 H₂O,未反应的 NO_x 以尾气的形式逸散至环境中。

6.4 HCl、HF、HBr 类卤化氢气体

协同处理原料中的溴化阻燃剂、聚氯乙烯等含卤素化合物在焚烧过程中生成 HCl、HF、HBr 等卤化氢,而含有钾钠等元素的化合物焚烧时钾钠以 K₂CO₃、Na₂CO₃ 等形式进入烟气中,在烟气中 HCl

气体与 K₂CO₃ 或 Na₂CO₃ 结合生成 KCl 或 NaCl 等盐类,富集于除尘灰中,过剩的 HCl 气体在湿法脱硫过程生成 CaCl₂ 进入脱硫废水中,脱硫废水经处理达标后排放,因此 HCl、HF、HBr 类卤化氢气体主要迁移至除尘灰、脱硫废水中。

7 结论

1)含铜污泥种类多、来源广、产量大,主要来源于冶炼、电镀、电路板生产等行业,成为危害自然环境的重大风险源,但同时含铜污泥又是一种“富矿”,具有很高的资源回收价值。

2)低品位的含铜污泥更倾向于固化稳定化,而品位相对较高的含铜污泥优先进行资源化回收。富氧顶吹熔池熔炼工艺能够将含铜污泥中重金属、持久性有机污染物等完全固化或分解,同时能够高效的其中的有价金属,代表着含铜污泥资源化回收的发展方向。

参考文献

- [1] 方雷,王洋洋. 重金属污泥以废治废资源化的处理技术[J]. 能源与环境,2019(4):91-92.
FANG L, WANG Y Y. Resource treatment technology of heavy metal sludge by using another wastes[J]. Energy and Environment, 2019(4):91-92.
- [2] 黄凯华,杜建伟. 电镀污泥的处理处置技术与研究现状[J]. 电镀与涂饰,2020,39(24):1728-1733.
HUANG K H, DU J W. Technologies and research progress for treatment and disposal of electroplating sludge[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(24): 1728-1733.
- [3] 李红艺,刘伟京,陈勇. 电镀污泥中铜和镍的回收和资源化技术[J]. 中国资源综合利用,2005,23(12):7-10.
LI H Y, LIU J W, CHEN Y. Study on the technology of reclaiming copper & nickel from electroplating sludge[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2005, 23(12):7-10.
- [4] 俞绍贺. 电镀污泥中重金属的回收及固化处置[J]. 资源再生,2019(6):44-49.
YU S H. Recovery and solidification of heavy metals in electroplating sludge[J]. Resource Recycling, 2019(6): 44-49.
- [5] 张焕然,王俊娥. 电镀污泥资源化利用及处置技术进展[J]. 矿产保护与利用,2016(3):73-78.
ZHANG H R, WANG J E. Status of resource utilization and disposal technology of electroplating sludge[J]. Conservation and Utilization of Mineral

- Resources, 2016(3):73-78.
- [6] 熊甘霖,朱新伟.电镀污泥资源化利用及展望[J].江西化工,2021(1):106-109.
XIONG G L, ZHU X W. Resource utilization and prospect of electroplating sludge[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2021(1):106-109.
- [7] 吴迪,刘玉坤.含铜工业污泥危废高温熔池处置技术工艺路线[J].中国资源综合利用,2020,38(8):180-182.
WU D, LIU Y K. Disposal technology route of hazardous waste high temperature molten pool of copper sludge[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020,38(8):180-182.
- [8] 周瑞生,刘红芳.含铜工业污泥无害化资源化处理技术探讨[J].有色冶金设计与研究,2021,42(3):42-44.
ZHOU R S, LIU H F. Discussion on harmless treatment and utilization of industrial sludge containing copper[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2021,42(3):42-44.
- [9] 黄中良,于龙宇.重金属污泥火法冶金生产实践[J].云南化工,2021,48(6):138-140.
HUANG Z L, YU L Y. Pyrometallurgy of sludge containing heavy metals[J]. Yunnan Chemical Technology, 2021,48(6):138-140.
- [10] 蔺公敏,刘喆.中联富氧侧吹熔池熔炼技术处理电镀污泥危险固废[J].世界有色金属,2019(9):14-16.
LIN G M, LIU Z. Treatment of hazardous solid waste from electroplating sludge by side-blown oxygen-enriched melting pool[J]. World Nonferrous Metals, 2019(9):14-16.
- [11] 姜中孝,王艳明.含铜含镍污泥硫酸浸出工艺参数研究[J].中国资源综合利用,2022,40(5):46-49,52.
JIANG Z X, WANG Y M. Study on process parameters of sulfuric acid leaching of copper-containing and nickel-containing sludge[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2022,40(5):46-49,52.
- [12] 刘超,陈志强.某低品位铜镍电镀污泥矿化-浮选工艺研究[J].有色金属(选矿部分),2021(3):21-27.
LIU C, CHEN Z Q. Study on mineralization - flotation process of a low-grade copper-nickel electroplating sludge[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(3):21-27.
- [13] 任国兴,张晓林,潘炳,等.富氧侧吹熔炼处理电子废料回收有价金属中试研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(9):39-44.
REN G X, ZHANG X L, PAN B, et al. Pilot-scale test for recovering valuable metals from WEEEs by oxygen-enriched side-blown smelting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(9):39-44.
- [14] 周立杰,刘风华,邹结富,等.废线路板富氧顶吹熔池熔炼技术与实践[J].有色金属(冶炼部分),2020(9):35-38.
ZHOU L J, LIU F H, ZOU J F, et al. Practice of WPCBs oxygen-enriched top-blowing bath smelting technology[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(9):35-38.
- [15] 郭键柄,陈正,黄文,等.顶吹炉处理废旧电路板的渣型理论研究[J].有色金属(冶炼部分),2021(11):15-20.
GUO J B, CHEN Z, HUANG W, et al. Theoretical research on slag type of top blowing furnace treating waste circuit boards[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(11):15-20.