

基于超结构模型的铅阳极泥制备锑白工艺水网络优化

祝铃钰¹, 杨巧玉¹, 陈进中², 陈 平¹, 郑国渠¹

(1. 浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州 310014;

2. 广西华锡集团有限责任公司 科技部, 柳州 545006)

摘 要: 为降低铅阳极泥回收工艺过程中废水排放对环境的影响, 以高锑低银类铅阳极泥湿法制备锑白为研究对象, 构造针对过程盐酸减排的水网络超结构, 提出带反应单元的杂质物料平衡模型, 建立水网络求解非线性规划问题, 并通过实验数据调和整定用水与处理单元特征参数, 求解非线性规划问题并根据最优解进行了工业装置路线设计。将该方法应用于铅阳极泥制备锑白工艺设计时, 可将废水中酸和有毒金属的排放浓度控制到给定值以下, 优化后水的重复利用率可达到 87.4%; 采用基于超结构的非线性规划对此工艺过程进行优化, 可以获得合理的水网络结构, 达到减排效果。

关键词: 铅阳极泥; 水网络优化; 超结构

中图分类号: TF123

文献标志码: A

Water network optimization of Sb recovery from lead anode slime based on superstructure

ZHU Ling-yu¹, YANG Qiao-yu¹, CHEN Jin-zhong², CHEN Ping¹, ZHENG Guo-qu¹

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology,
Hangzhou 310014, China;

2. Department of Science and Technology, Guangxi China Tin Group Co. Ltd., Liuzhou 545006, China)

Abstract: The water network synthesis of Sb recovery from lead anode slime with high antimony and low silver content using chloridization-leaching was analyzed. A superstructure was firstly proposed for the water network synthesis, based on which, an non-linear program (NLP) model considering both the waste minimization and Sb recovery profit was developed. Besides the traditional mass balance, the chemical reactions were also included. The model parameters were determined based on experimental data of real process. The optimal results are obtained with an improvement of 87.4% reusable water. Discussions on the flowsheet with optimal structure were also presented.

Key words: lead anode slime; water network optimization; superstructure

湿法处理铅阳极泥是近年来发展起来的一种新技术^[1-3], 可消除火法工艺对环境的污染, 处理周期短, 并综合回收伴生有价金属, 金银直收率高。对高锑低银类铅阳极泥的湿法处理研究较少, 聂晓军等^[4]采用湿法处理高锑低银类铅阳极泥, 提出低温空气预氧化、氯化浸出、浸出液制取立方锑白工艺, 综合回收有价

金属。郑国渠等^[5]、陈进中等^[6]和 CAO 等^[7]采用氯化浸出-减压蒸馏法处理高锑低银类铅阳极泥制备高纯三氯化锑和高纯五氯化锑。以氯化浸出为核心的湿法处理提高了贵金属的直收率, 但有大量废水需要处理。要将这些工艺路线工程化, 设计环保高效的铅阳极泥处理工艺, 还需综合考虑湿法提炼所产生的废液, 以

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y400319); 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAB02B04-4-1)

收稿日期: 2011-06-10; 修订日期: 2011-10-10

通信作者: 郑国渠, 教授, 博士; 电话: 0571-88320429; E-mail: zhengguq@zjut.edu.cn

形成合理的溶剂循环路线, 避免形成新的浪费和污染。

铅阳极泥湿法处理工艺中所采用的溶剂主要是盐酸, 大量使用新鲜水并产生废水, 如果能够直接回用或再生回用废水, 使盐酸(水)形成循环网络, 就可以减少排放。因此, 求解费用最低、产品合格、排放最少的水网络优化命题将是本研究的重点。目前, 常用水网络优化技术主要有水夹点^[8-10]和数学规划法^[11-13]两大类。水夹点技术的原理是构建整个装置的用水和废水处理需求, 通过浓度组合曲线或浓度间隔图表匹配二者, 求解装置的最小新鲜水用量后再行设计。受限于图表计算手段, 这种方法只能处理单杂质问题。数学规划法则通过建立优化命题来求解水网络问题, 建立包括所有潜在的可行方案的超结构水网络, 确定匹配的目标函数和约束条件, 将结构优化问题转化成数学模型, 也就是非线性规划(Nonlinear program, NLP)或混合整数规划(Mix integer nonlinear program, MINLP)命题, 搜索水网络的最佳结构。BAGAJEWICZ^[12]对废水最小化的发展过程做了详细的综述, 由于涉及的变量多且过程模型非线性强, 很长一段时期内水网络 NLP 问题的研究都集中在模型降维和算法上, 实际工业问题较少涉及。本文作者采用基于超结构模型的水网络优化方法, 求解同时考虑装置减排和金属回收目标的铅阳极泥锑回收水网络最佳结构, 建立铅阳极泥锑回收的工业装置流程。

1 铅阳极泥锑回收过程的水网络综合分析

郑国渠等^[5]以湿法处理高锑铅阳极泥, 处理过程包括低电位氯化浸出、控电位氯化浸出、浓缩和负压连续蒸馏、水解和干燥等多个步骤, 工艺流程设计以获得产品为目标。相比之下, 水网络综合不仅要考虑产品收益最大化, 还要同时考虑减少排放、废水回收/再生回收^[14], 需要将工艺路线进行过程重排, 搜索最佳工艺路线。本文作者将整理原有工艺流程中的用水/废水处理单元, 并根据环保废水排放要求建立包括所有潜在可行方案的超结构水网络。

1.1 用水及废水处理单元设置

本研究中的用水单元(Processing unit, PU)定义为水流中杂质负荷增加的过程, 废水处理单元(Treatment unit, TU)则定义为水流中杂质负荷减少的过程^[12]。去掉流程中不存在水的单元后, 可将湿法回收铅阳极泥流程整理成图 1 所示, 图中单线箭头表示水相, 双线箭头表示固相。

由图 1 可见, 低(控)电位氯化浸出和水解单元是消耗水和盐酸同时产生废水的单元, 确定为 PU, 而浓缩与蒸馏工段则将金属化合物从盐酸溶液中分离, 确定为 TU。经过浸出与蒸馏以后, 铅阳极泥中的各种

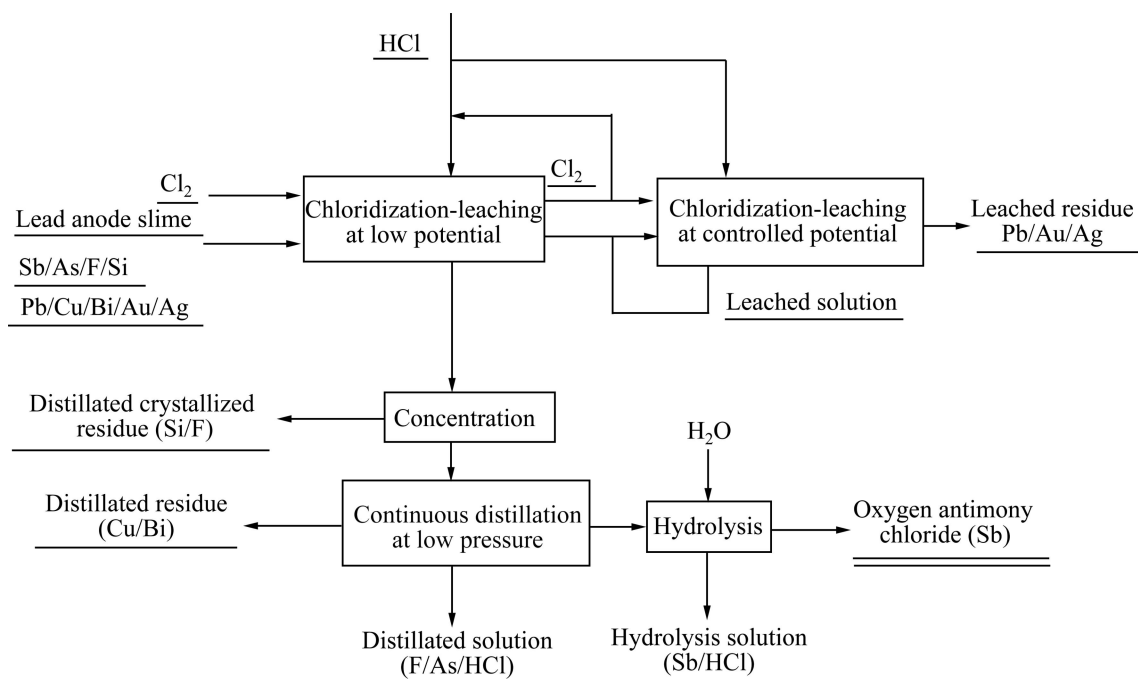


图 1 铅阳极泥锑回收流程图

Fig. 1 Flowsheet of Sb recovery from lead anode slime

金属化合物大部分以固相形式回收,水相尚含有不能回收的 As 和盐酸,考虑有毒物质不能直接排放而直接回用会导致水网络中上述离子积累,如果要使水网络的废水排放达到环保要求,流程中需要增设盐酸增浓单元和 As 回收单元。本研究中的水网络至少包括 3 个 PU 元和 4 个 TU: PU1 为低电位氯化浸出, PU2 为控电位氯化浸出, PU3 为三氯化铋水解; TU1 为浓缩, TU2 为负压连续蒸馏, TU3 为 As 回收, TU4 为盐酸增浓。

1.2 PU 和 TU 的水网络超结构

含 3 个 PU 与 4 个 TU 的水网络超结构如图 2 所示,水网络还包括分离单元 SU 和混合单元 MU,图中箭头只表示水相流动,不显示固相。由图 2 可见,新鲜水进入水网络后经过 SU1 分成 3 股进各个 PU,流量不为零就表示 PU 需要新鲜水,反之则不需要。从每个 PU 出来的溶液经过 SU 分离可以直接进入其他 PU 回收,也可以进入 TU 处理。进入每个 TU 的流股在废水再生后经过 SU 分离可以直接排放,可以再生回用至 PU,也可以送入其他 TU 继续再生。考虑本过程特征,所有 PU 均不直接排放,所有 TU 均不接受新鲜水,每个单元各有 6 个不同去向的出口流股。

2 铅阳极泥铋回水网络优化的 NLP 模型

2.1 目标函数

目标函数设定方式会影响过程单元设置和设备物

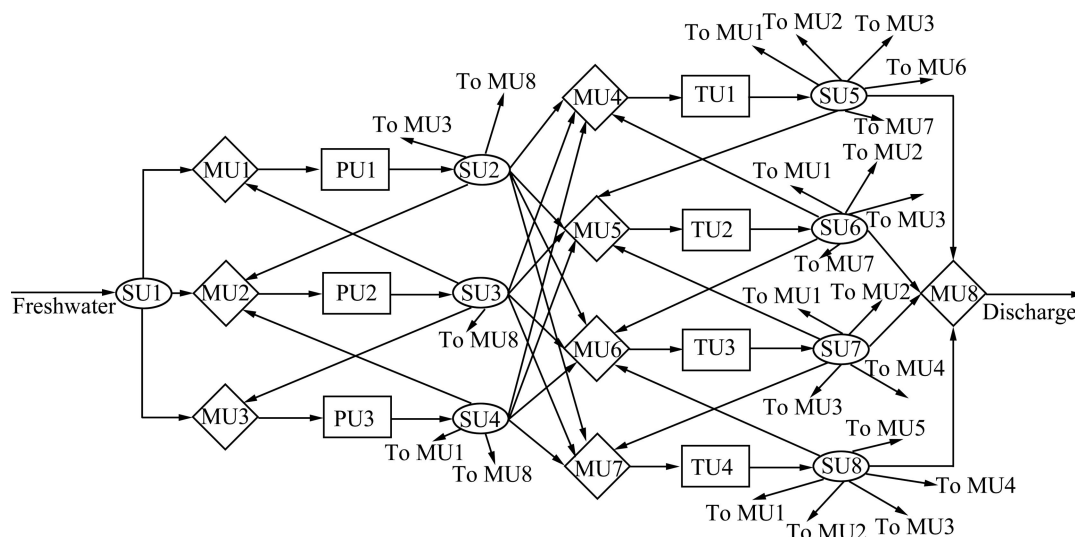
料走向,传统的目标函数由新鲜水费用、处理单元操作费用和投资费用 3 部分构成,优化水网络的主要目标是减少新鲜/废水量,并不考虑系统中的固相产品利润。针对铅阳极泥金属回收,本研究在目标函数中增加了金属回收效益项,要求优化后的水网络结构不仅水重复利用率高,同时保证金属回收这一经济利益。全年总费用最小的目标函数为

$$\phi = HC_f \sum_{i \in PU} f_i + AR \sum_{i \in TU} IC^i F^i + H \sum_{i \in TU} OC^i F^i - H \sum_{i \in TU} C_{rec} F^i (C_{i, Sb}^{out} - C_{i, Sb}^{in}) \quad (1)$$

式中: H 表示年操作时间, h ; f_i 表示进单元 i 的新鲜水量, kg ; C_f 表示新鲜水单价, 元/ kg ; AR 表示折旧率; $IC^i F^i$ 表示第 i 个 TU 的设备投资费用, $OC^i F^i$ 表示其操作费用, 元/ h ; $C_{i, Sb}^{in}$ 和 $C_{i, Sb}^{out}$ 分别表示 i 单元杂质 Sb 的进出口浓度; C_{rec} 表示铋产品的单价, 元/ kg ; F^i 表示进出第 i 个 TU 的水流量, kg/h 。式(1)中 3 项分别为新鲜水费用、TU 年投资费用和年铋回收收益。

2.2 等式及不等式约束

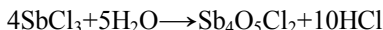
常规的 PU 或是 TU 都只有杂质相间转移,假设水量不发生变化,物料衡算就以 H_2O 作为基准,因此,杂质从金属形态反应生成为离子形态时仍然可以独立进行物料衡算,并不影响水相物料衡算。本文作者讨论的铅阳极泥氯化浸出和三氯化铋水解反应中,都有水参与反应并转变形态的情况,水量不守恒,杂质的物料衡算也必须重建。以三氯化铋水解为例:



PU1: Chloridization-leaching at low potential; PU2: Chloridization-leaching at controlled potential; PU3: Hydrolysis; TU1: Evaporation; TU2: Continuous distillation at low pressure; TU3: As recovery; TU4: HCl regeneration

图 2 含 3 个 PU 和 4 个 TU 水网络超结构

Fig. 2 Superstructure of water network with 3 PUs and 4 TUs



三氯化锑以固相形式与水反应生成固相氯氧锑和液相盐酸,锑离子在固-固相间转移,氯离子同时在固-固和固-液相间转移,水则分解成 H 和 O 进入液相和固相,水量不再简单地定义为进出单元平衡。本研究以 $\pm R_i$ 表示*i*单元中反应生成/消耗的水量,则任意单元*i*的总水量平衡可以写成:

$$f_i + \sum_{j \neq i} X_{i,j} - \sum_{j \neq i} X_{j,i} - W_i = -R_i, \quad i, j \in \{\text{PU}, \text{TU}\} \quad (2)$$

式中: $X_{i,j}$ 表示从单元*j*到单元*i*的循环水量; W_i 表示出单元*i*的废水排放量,这些是求解最佳水网络结构的优化变量。

同样以 $\pm R_{i,k}$ 表示*i*单元中反应生成/消耗的杂质*k*,各 PU 杂质*k*物料平衡如下:

$$\sum_{j \neq i} [(C_{i,k}^{\text{out}} - C_{j,k}^{\text{out}})X_{i,j}] + (f_i + R_i)C_{i,k}^{\text{out}} = \Delta m_{i,k} + R_{i,k}, \quad i \in \{\text{PU}\}, j \in \{\text{PU}, \text{TU}\}, k \in C \quad (3)$$

式中: $C_{i,k}^{\text{out}}$ 为*i*单元杂质*k*的出口质量浓度,通过式(2)和(3)求解, $\Delta m_{i,k}$ 表示*i*单元杂质*k*的固相质量负荷,采用实验数据回归。

式(2)和(3)中的反应项 R_i 和 $R_{i,k}$ 则按照各单元的反应机理分别定义为*i*单元杂质 Sb 固相质量负荷 $\Delta m_{i,\text{Sb}}$ 的函数: $R_i = r_i \Delta m_{i,\text{Sb}}$ 和 $R_{i,k} = r_{i,k} \Delta m_{i,\text{Sb}}$ 。 r_i 和 $r_{i,k}$ 为系数,通过实验确定。

TU 单元没有水参与的反应,杂质*k*物料平衡可以写成:

$$\beta_{i,k} \sum_{j \neq i} C_{j,k}^{\text{out}} X_{i,j} - (W_i + \sum_{j \neq i} X_{i,j})C_{i,k}^{\text{out}} = 0, \quad i \in \{\text{TU}\}, j \in \{\text{PU}, \text{TU}\}, k \in C \quad (4)$$

$\beta_{i,k}$ 表示经过单元*i*中后杂质*k*的残余率,TU1/TU2的 $\beta_{i,k}$ 通过实验数据回归,TU3/TU4的 $\beta_{i,k}$ 根据废水排放要求设定。

除去物料平衡之外,*i*单元杂质*k*的进口浓度上限 $C_{i,k}^{\text{in,max}}$ 和下限 $C_{i,k}^{\text{in,min}}$ 由工艺条件确定。

$$\sum_{j \neq i} C_{i,k}^{\text{in,max}} (X_{i,j} + f_i) - \sum_{j \neq i} C_{j,k}^{\text{out}} X_{i,j} \geq 0 \quad (5)$$

$$\sum_{j \neq i} C_{i,k}^{\text{in,min}} (X_{i,j} + f_i) - \sum_{j \neq i} C_{j,k}^{\text{out}} X_{i,j} \leq 0 \quad (6)$$

*k*杂质离开系统的最大出口浓度受环保要求或后处理要求限制:

$$\sum C_{i,k}^{\text{out}} W_i - (\sum W_i) C_{i,k}^{\text{out,max}} \leq 0, \quad i \in \{\text{TU}\}, k \in C \quad (7)$$

综上所述,基于超结构模型的水网络优化 NLP 命题可以写成:

$$\min \phi$$

$$\text{s.t.: Eqs.(1)~(7)}.$$

3 结果与讨论

3.1 调和实验数据获得模型参数

实验数据的测量与分析存在误差,本研究需要对每个单元的进出杂质进行调和,才能归纳过程特征参数 $\Delta m_{i,k}$ 和 $\beta_{i,k}$ 。铅阳极泥中包含 Sb、F、Si、As、Bi、Cu,加上 H 和 Cl 共 8 种杂质,基本方程个数较多,本研究从杂质在过程中的走向出发,将始终处于同一走向的 Bi、Cu 杂质合并处理。采用最小二乘原理^[15],对每个单元建立如下数据调和命题,目标是调整水流量和杂质浓度,使得所有流股的杂质进出流量偏差平方和最小:

$$\begin{aligned} \min_{x_{i,k}^r} \sum_{i=1}^M (\bar{\omega}_{i,k} x_{i,k}^{\text{off}})^2 \\ \text{s.t.: } x_{i,k}^{\text{off}} = |x_{i,k}^m - x_{i,k}^r|, \quad i, j \in \{\text{PU}, \text{TU}\} \\ x_{i,k}^m = \sum_{j \in \text{PU}, \text{TU}} C_{i,k}^{\text{out,m}} X_{i,j}^m \end{aligned} \quad (8)$$

式中: $x_{i,k}^m$ 为单元*i*中杂质*k*流量的测量值; $x_{i,k}^r$ 为单元*i*中杂质*k*流量的调和值; $x_{i,k}^{\text{off}}$ 为单元*i*中杂质*k*流量的测量值与调和值的偏差; $\bar{\omega}_{i,k}$ 为单元*i*中杂质*k*流量的测量值置信度的权重,[0,1]。

采用调和后的实验数据可以获得 20 h 处理 500 kg 级铅阳极泥条件下各 PU 的固相质量负荷($\Delta m_{i,k}$),见表 1。

同样条件下各 TU 中杂质*k*的残余率见表 2。

3.2 铅阳极泥回收的最优水网络结构

在通用代数建模系统(General algebraic modeling system, GAMS)中编程求解上述 NLP 问题,包括 3 个 PU 和 4 个 TU 的水网络最优结构如图 3 所示。新鲜水不进入 PU1,PU1 接受来自 PU2 的废水直接回用和 TU1/TU2/TU3 的废水再生回用,3 个 TU 的废水再生回用量分别为 52.98%、35.53%和 49.90%。PU2 使用部分新鲜水和部分 PU3 的直接废水。PU3 所需的 226 kg/h 水量中只有 29 kg/h 使用新鲜水,大部分采用 TU4 的再生回用废水。经过水网络优化后系统的新鲜水用

表 1 用水单元固相质量负荷($\Delta m_{i,k}$)

Table 1 Solid mass load of PU ($\Delta m_{i,k}$)

Unit	Flowrate/(kg·h ⁻¹)	Discharge load, $\Delta m_{i,k}$ /(kg·h ⁻¹)						
		H	Cl	Sb	As	F	Bi+Cu	Si
PU1	30	0.276	17.84	15.11	1.01	0.58	4.36	2.89
PU2	5	0.01	4.61	0.8	0	0	0	0
PU3	226	0.31	10.98	0	0	0	0	0

表 2 处理单元杂质 k 的残余率($\beta_{i,k}$)

Table 2 Contaminant residue fraction of TU ($\beta_{i,k}$)

Unit	Residual fraction, $\beta_{i,k}$ /%						
	H	Cl	Sb	As	F	Bi+Cu	Si
TU1	93.33	98.44	99.86	96.88	38.44	100	0
TU2	100	24.95	0.08	100	0	0	100
TU3	99.95	99.95	100	0.05	100	100	100
TU4	0.05	0.05	100	100	100	100	100

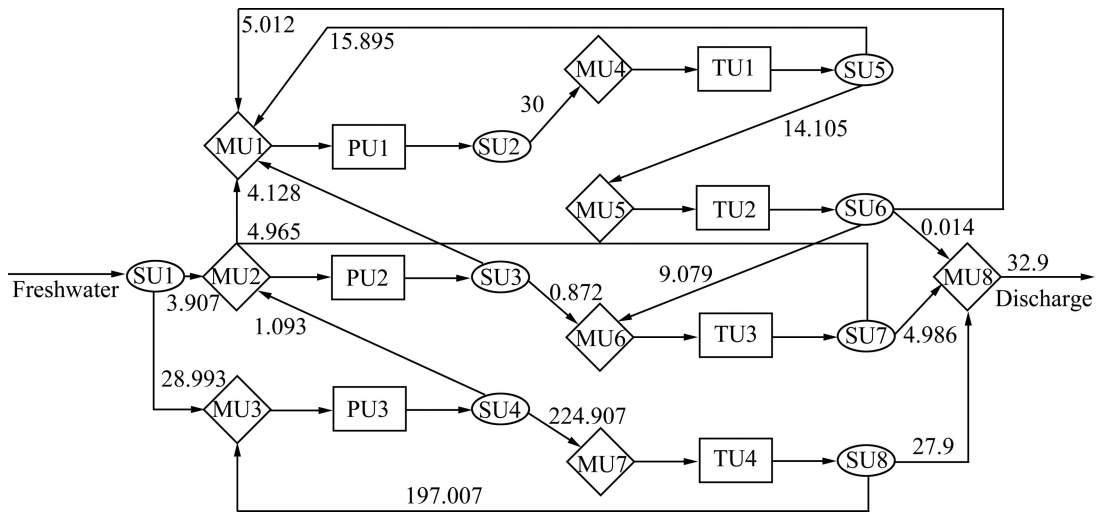


图 3 铅阳极泥锑回收水网络的最优结构

Fig. 3 Optimization structure of water network of Sb recovery from lead anode slime (kg/h)

量/废水排放量从 260 kg/h 减少为 32.9 kg/h，水的重复利用率达到 87.4%。本研究选用 HCl 和 As 回收率为 99.95% 的 TU4 和 TU3，铅阳极泥回收过程中对环境影响最大的离子 H^+ 和 As^{3+} 的排放浓度分别可以降低到 0.2% 和 50 mg/L 以下，如果选用多级回收方法，体系有毒物质的排放浓度还可以更低。

3.3 水网络优化的工艺流程

通过水网络最优结构可以得到图 4 所示的工艺流程。铅阳极泥进入含有盐酸溶液的低电位氯化浸出单

元，通氯气，同时接收来自其他单元的回用/再生回用废水，浸出液进入浓缩单元进行浓缩，滤渣则送控电位氯化浸出。控电位氯化浸出液相返回低电位氯化浸出单元使用，渣排放。浓缩单元的部分浓缩液返回低电位氯化浸出单元，部分浓缩液进入负压连续蒸馏单元。负压连续蒸馏的部分蒸馏液返回低电位氯化浸出单元，部分进入 As 回收单元，部分溶液返回低电位氯化浸出单元，部分溶液直接排放。向负压连续蒸馏单元产生的无水三氯化锑中加入水进行水解得到产品氯氧锑，水网络最优结构中水解母液有少量进入控电

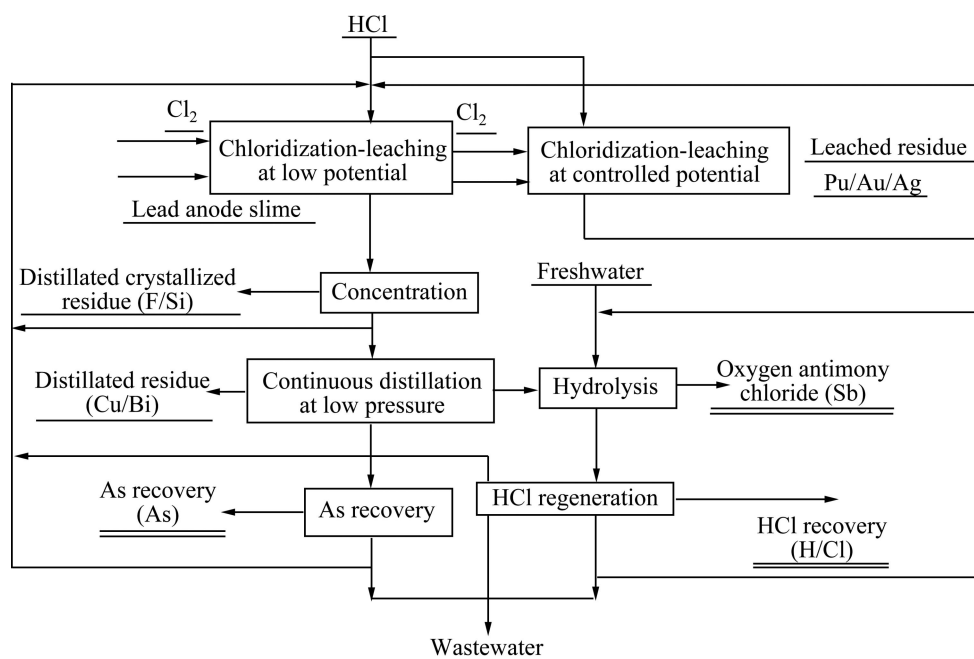


图4 优化后的铅阳极泥锑回收工艺流程图

Fig. 4 Optimized flowsheet of Sb recovery from lead anode slime

位氯化浸出, 为简化流程, 直接将所有水解母液进行增浓回用。

4 结论

1) 针对减排要求完善了铅阳极泥锑回收水网络的超结构模型, 对带反应的单元建立了水和杂质物料平衡, 求解金属回收中的水网络优化问题, 为金属冶炼行业的此类问题提供有效方法。

2) 对实际问题进行实验数据调和和单元特征参数整定等工作, 为工业装置水网络优化的模型化与求解提供了合理的技术路线。

3) 求解铅阳极泥锑回收装置水网络优化的非线性规划问题, 并将最优解进行工业装置流程设计, 水的重复利用率可达到 87.4%。

REFERENCES

- [1] AMER A M. Processing of copper anodic-slimes for extraction of valuable metals[J]. Waste Management, 2003, 23(8): 763-770.
- [2] FERNÁNDEZ M A, SEGARRA M, ESPIELL F. Selective leaching of arsenic and antimony contained in the anode slimes from copper refining[J]. Hydrometallurgy, 1996, 41(3): 255-267.
- [3] DÖNMEZ B, EKINCI Z, ÇELİK C, ÇOLAK S. Optimization of the chlorination of gold in decopperized anode slime in aqueous medium[J]. Hydrometallurgy, 1999, 52(1): 81-90.
- [4] 聂晓军, 陈庆邦, 刘如意. 高锑低银铅阳极泥湿法提银及综合回收的研究[J]. 广东工学院学报, 1996, 13(4): 51-57.
NIE Xiao-jun, CHEN Qing-bang, LIU Ru-yi. Studies on hydrometallurgical recovery of silver and other metals from high-antimony and low-silver lead anode slimes[J]. Journal of Guangdong Institute of Technology, 1996, 13(4): 51-57.
- [5] 郑国渠, 陈进中, 廖春图, 曹华珍, 王学洪, 邓崇进, 叶有明. 一种高锑铅阳极泥湿法处理的方法: 中国, 201010134248.9[P]. 2011-08-10.
ZHENG Guo-qu, CHEN Jin-zhong, LIAO Chun-tu, CAO Hua-zhen, WANG Xue-hong, DENG Chong-jin, YE You-ming. A method of hydrometallurgical recovery from lead anode slime with high antimony: China, 201010134248.9[P]. 2011-08-10.
- [6] 陈进中, 曹华珍, 郑国渠, 支波, 杨天足. 高锑低银类铅阳极泥制备五氯化锑新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(11): 2094-2099.
CHEN Jin-zhong, CAO Hua-zhen, ZHENG Guo-qu, ZHI Bo, YANG Tian-zu. Novel technology for preparation of $SbCl_5$ from lead anode slime with high antimony and low silver content[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(11): 2094-2099.
- [7] CAO Hua-zhen, CHEN Jin-zhong, YUAN Hai-jun, ZHENG Guo-qu. Preparation of pure $SbCl_3$ from lead anode slime bearing high antimony and low silver[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2010, 20(12): 2397-2403.

- [8] WANG Y P, SMITH R. Wastewater minimization[J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49(7): 981–1006.
- [9] WANG Y P, SMITH R. Wastewater minimization with flow rate constraints[J]. Transactions of the Institution of Chemical Engineers: Part A, 1995, 73: 889–904.
- [10] MANN J G. 工业用水节约与废水减量[M]. 刘裔安, 译. 北京: 中国石化出版社, 2005: 9–20.
- MANN J G. Industrial water reuse and wastewater minimization[M]. LIU Yi-an, transl. Beijing: China Petrochemical Press, 2005: 9–20.
- [11] BAGAJEWICZ M, RIVAS M, SVELSKI M. A robust method to obtain optimal and sub-optimal design and retrofit solutions of water utilization systems with multiple contaminants in process plants[J]. Computers and Chemical Engineering, 2000, 24: 1461–1466.
- [12] BAGAJEWICZ M. A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants[J]. Computers and Chemical Engineering, 2000, 24: 2093–2113.
- [13] KARUPPIAH R, GROSSMANN I E. Global optimization of multiscenario mixed integer nonlinear programming models arising in the synthesis of integrated water networks under uncertainty[J]. Computers and Chemical Engineering, 2008, 32: 145–160.
- [14] 陆晓艳, 祝铃钰, 许 轶, 姚克俭. 多杂质水网络超结构模型及其同步设计法研究[J]. 化工环保, 2009, 29(3): 242–247.
- LU Xiao-yan, ZHU Ling-yu, XU Yi, YAO Ke-jian. Superstructure model and synchronous design of multi-contaminant integrated water network[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2009, 29(3): 242–247.
- [15] PETER E, NICOLAS K. Applied parameter estimation for chemical engineers[M]. New York: CRC Press, 2000: 7–48.
- (编辑 李艳红)