

富氧侧吹熔炼烟气干法收砷工艺技术难点研究

张俊峰^{1,2} 于明飞¹

(1. 山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264109; 2. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

[摘要] 以含砷金铜精矿富氧侧吹熔炼烟气干法收砷为研究对象,分析了烟气中三氧化硫含量、骤冷塔喷枪布局、骤冷塔有效高度、布袋收砷器入口温度等因素对干法收砷效果的影响,并就相关技术控制难点作了研究。通过控制氧气含量可控制烟气中的三氧化硫含量;取消骤冷塔顶部喷枪,在塔体再增加2支喷枪,可使烟气有效降温;通过增加骤冷塔的高度可延长吸收剂在骤冷塔中的停留时间,使其完全汽化;通过控制骤冷塔喷枪吸收剂的喷洒量,可控制布袋收砷器入口温度维持在150~170℃。上述措施成功应用于生产实践。目前系统投矿量1900 t/d,投矿砷品位1.5%,收砷量23 t/d,制酸工段净化稀酸含砷量由18000 mg/L下降至4000 mg/L;净化工序一级高效洗涤器阻力下降2000 Pa左右,稀酸压滤渣产量大幅下降;系统运行稳定。

[关键词] 富氧侧吹;含砷金铜精矿;干法收砷;玻璃砷;三氧化硫

[中图分类号] TF805.3

[文献标志码] B

[文章编号] 1008-5122(2022)01-0010-04

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.01.003

0 前言

2018年,山东恒邦冶炼股份有限公司(以下简称“恒邦”)侧吹炉系统投入生产,经过两年多的生产摸索以及扩能改造后,系统运行稳定。富氧侧吹熔炼烟气干法收砷技术取得突破,不仅减轻后续烟气制酸净化工序的工作压力,改善员工的工作环境,更大幅度地提升了系统的经济效益。本文针对恒邦富氧侧吹熔炼烟气干法收砷技术研究做了相关介绍。

1 侧吹熔炼干法收砷效果影响因素分析及解决方案

冶炼烟气干法收砷的原理是利用气态 As_2O_3 快速冷却凝华得到固态 As_2O_3 。干法收砷过程中存在两类问题:一是 As_2O_3 生成玻璃砷,堵塞管道,难以清理;二是烟气露点高,对设备造成露点腐蚀,酸雾与烟尘结合粘结收尘布袋^[1]。 As_2O_3 在高温烟气中以气态形式存在,在温度175~250℃内易产生玻璃

砷,因此为了防止玻璃砷的生成,高温烟气应在降温过程中迅速降温至175℃以下。烟气露点的高低受烟气中三氧化硫浓度的影响较大,三氧化硫浓度与烟气中氧气浓度有关,因此应严格控制烟气中氧气的含量^[2-3]。

1.1 控制烟气中三氧化硫含量

与富氧底吹熔炼烟气干法收砷^[4]相似,烟气中三氧化硫含量是影响侧吹熔炼烟气干法收砷的重要因素之一,决定了骤冷吸收剂的选择及浓度。郭学益等^[5]对二氧化硫与氧气生成三氧化硫的反应进行了研究,发现在温度400℃左右时,该反应的吉布斯自由能小于0,说明在较低温度条件下二氧化硫与氧气能自发反应生成三氧化硫。陈涛等^[1]对富氧底吹熔炼烟气干法收砷工艺进行研究,发现如果冶炼烟气中三氧化硫含量过高,烟气露点温度会高于干法收砷的温度(<175℃),若在此条件下进行干法收砷,骤冷塔底部容易出现大量酸性泥浆,导致布袋收砷器粘结,系统阻力升高,需停车检修。因此,如何降低烟气中三氧化硫的含量,进而降低烟气露点温度是实现富氧侧吹熔炼冶炼烟气干法收砷的关键环节之一。

富氧侧吹炉电收尘器出口烟气成分见表1。

表1 富氧侧吹炉电收尘器出口烟气成分分析

烟气成分	SO ₂	SO ₃	O ₂	CO ₂	N ₂	H ₂ O
含量/%	34.57	0.19	4.76	1.83	39.82	18.83

[收稿日期] 2021-10-29

[作者简介] 张俊峰(1973—),男,山东烟台人,博士研究生,高级工程师,主要从事有色金属冶炼、化工新技术和新产品研究与开发工作。

[引用格式] 张俊峰,于明飞.富氧侧吹熔炼烟气干法收砷工艺技术难点研究[J].有色冶金节能,2022,38(1):10-13.

由于二氧化硫与氧气在 400 ℃ 以下时可自发反应生成三氧化硫,而侧吹炉原料主要是含砷的复杂金铜精矿,含硫量较高,导致熔炼烟气中二氧化硫含量较高,因此只能通过降低烟气中氧气的含量来抑制三氧化硫的产生。而侧吹炉开车时,为了使物料充分反应,需要在炉顶补加二次风,导致烟气中氧含量较高。

为了保证富氧侧吹熔炼烟气干法收砷系统正常开车,降低烟气中三氧化硫的含量,经过理论计算并结合同行业相关生产实践,采取了停用二次风机,更换为小负荷通风机,在环保烟气管路中引出少量环保烟气作为二次风使用的措施。二次风量与三氧化硫含量的关系如图 1 所示。

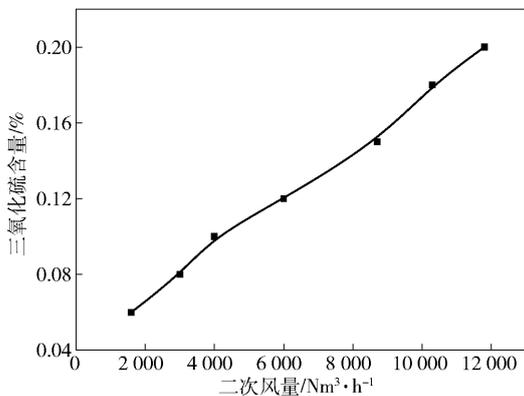


图 1 二次风量与三氧化硫含量的关系

该措施不仅节省了电能,而且使烟气中三氧化硫的含量得到了有效地控制。烟气三氧化硫含量降低后,可以使用清水作为吸收剂,但因为烟气中残氧量的控制并不稳定,为了保证系统运行的稳定性,最终选择氢氧化钙溶液作为吸收剂。

1.2 增加骤冷塔的有效高度

骤冷塔是冶炼烟气降温的关键设备,其有效高度过低或过高都不利于干法收砷。骤冷塔高度过低,烟气得不到有效降温,收砷器入口烟气温度高,As₂O₃易产生玻璃砷,粘结布袋,收砷效率低;骤冷塔高度过高,则增加设备成本和生产风险。富氧侧吹熔炼烟气收砷系统骤冷塔设计尺寸为 φ5 028 mm × 16 000 mm。在 2019 年初调试时发现,要保证布袋收砷器入口烟气温度正常,无论是使用清水还是氢氧化钙作为吸收剂,骤冷塔底部均有污酸产生,导致系统无法正常作业。主要原因就是骤冷塔有效高度不足,吸收剂在塔内停留时间短,部分发生雾化,达不到汽化效果,导致骤冷塔底部产生大量污酸。

烟气在骤冷塔内的停留时间为 18 s,但在调试

时发现 18 s 不足以使吸收剂在骤冷塔内雾化并达到汽化。因此,为了保证吸收剂雾化并汽化,且尽可能减少成本投入,在不改变骤冷塔直径的情况下,塔体有效高度增加 6 m,达到 21 m,最终烟气停留时间延长至 25 s,吸收剂能够完全汽化。

1.3 更改骤冷塔喷枪布局

为减少烟气制酸净化工段的污酸产量,原设计在骤冷塔顶部管道设置一支喷枪,在塔体上部设置两支喷枪,为对向分布(图 2)。经过调试发现,仅开启管道喷枪或者仅开启塔体 2 支喷枪无法将布袋收砷器入口烟气温度降至 150 ~ 170 ℃,系统无法正常开车;若 3 支喷枪同时开启,则喷枪雾化区域存在重叠现象,骤冷塔底部有污酸产生,导致作业现场环境差,污染严重,增加员工劳动强度。

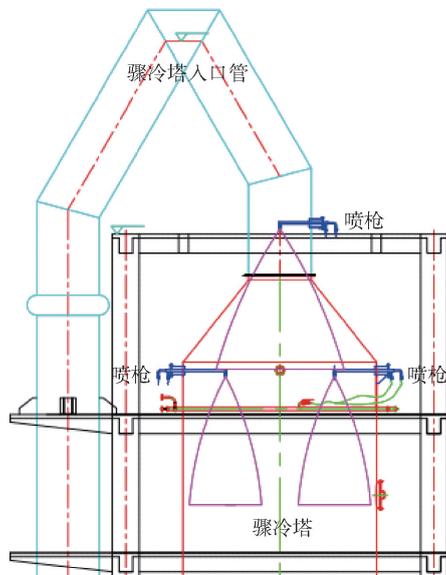


图 2 原有喷枪布置图

为保证对经过骤冷塔的烟气有效降温,且雾化区域无重叠,取消了骤冷塔顶部管道喷枪,在塔体增加 2 支喷枪,与原喷枪在同一平面,喷枪总量达到 4 支,呈 90°矩阵分布(图 3)。

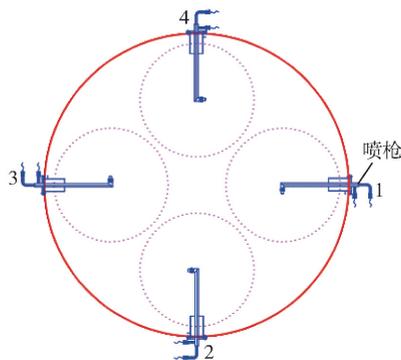


图 3 现有喷枪布置图

1.4 严格控制布袋收砷器入口温度

要保证布袋收砷器收集到品质较高的砷灰并保持较高的收砷效率,需控制好布袋收砷器入口的烟气温度。温度过高(175~200℃)时,会产生玻璃砷,玻璃砷会附着在布袋收砷器的侧壁和滤袋上,不易清理,且玻璃砷后续难处理,品质较差,不能作为产品售卖;当温度超过200℃以上时,布袋收砷器的滤袋无法承受此温度,会被烧焦损坏;烟气经过布袋收砷器时,温度会越来越低,若控制布袋收砷器温度过低,烟气中的水蒸气凝结成水滴,水滴与三氧化硫气体反应,产生大量稀酸,吸收烟气中大量烟尘,附着在滤袋上,导致布袋收砷器阻力降过大,二氧化硫风机带不动整个系统负压,导致系统无法正常开车,只能停车清理。

通过控制骤冷塔喷枪吸收剂的喷洒量,使布袋收砷器入口温度维持在150~170℃,并在喷枪高压泵出口增加流量计,并增加接地环。受系统阻力及侧吹炉余热锅炉结焦影响,侧吹炉每次检修完成后,正常运行周期只有1个月左右,检修完成后的前10天是侧吹炉运行情况最好的时间。此时,锅炉降温效果好,系统阻力小,电收尘器出口温度约330℃,喷枪高压泵出口流量约为2.5 m³/h。随着侧吹熔炼系统的运行,余热锅炉炉膛内结焦增多,导致锅炉降温效果变差,并且管路内积灰,导致系统阻力增大,收砷系统负压也会不足。受这两方面影响,只能增大吸收剂的喷洒量,同时降低吸收剂浓度,避免吸收剂过量降低砷灰的品质;同时需提升二氧化硫风机负荷,保证系统负压稳定。

2 生产运行状况

2.1 工艺流程设计

恒邦原有的二段焙烧、富氧底吹熔炼干法收砷工艺的压缩空气流程均为螺杆空压机→冷干机→储气罐→泵站(过滤器)→喷枪;吸收剂流程均为吸收剂高位槽→缓冲槽→泵站→喷枪。通过数十年的生产摸索发现,泵站设备较多,自动连锁复杂,故障频发,严重影响了系统的开车率。经过大胆尝试,侧吹熔炼干法收砷系统取消了泵站和螺杆空压机,直接采用4台高压泵(一开三备)将吸收剂泵至骤冷塔喷枪,压缩空气使用厂区杂用压缩空气,在吸收剂管路和压缩空气管路安装压力变送器以及自动调节阀,在DCS上位机直接控制喷枪压力,可以达到同样的效果。

2.2 系统运行情况

经过上述生产工艺调整和设备改造后,目前侧吹熔炼干法收砷系统运行稳定,每日投矿量1900 t(干基),投矿砷品位1.5%,每日收集砷灰约23 t,制酸工段净化稀酸含砷量由18000 mg/L下降至4000 mg/L;净化工序一级高效洗涤器阻力下降2000 Pa左右,稀酸压滤渣产量大幅下降,减轻了员工的劳动强度,改善了生产环境,降低了砷元素回收的生产成本。

2.3 系统运行存在的问题和对策

2.3.1 存在问题

目前系统在运行中主要存在以下问题:

1)系统长时间运行后,布袋收砷器入口的热电偶被砷灰覆盖,造成温度测量结果偏低,误导操作人员降低骤冷塔吸收剂用量,最终导致布袋收砷器入口温度过高,产生玻璃砷或致使滤袋被烧毁。

2)通过控制二次风量来降低电收尘器出口残氧量的效果不理想。虽然该方案可以大幅度降低烟气中三氧化硫的含量,但是受侧吹炉放渣和放铜硫影响,电收尘器出口残氧量忽高忽低,烟气中三氧化硫含量存在波动,对吸收剂用量及浓度有较大影响。

3)系统自动化程度较低。目前吸收剂配制只能通过人工计算配比,由于操作工人文化程度较低,经常出现计算错误的情况,管理人员需时刻监督生产情况,防止对生产造成影响,人员劳动强度大。

2.3.2 对策

1)针对布袋收砷器入口热电偶温度测量结果偏低的问题,计划下次停车检修时在热电偶旁边增加压缩风吹扫装置,风管斜插进热电偶所在管路,压缩风管路设置自动开关阀,通过编程设置每2 h进行一次吹扫,吹扫时间1 min。

2)针对烟气中三氧化硫含量不稳定以及系统自动化程度低的问题,计划对电收尘器出口残氧量与吸收剂浓度进行连锁控制,并且在DCS上位机设置吸收剂配制模拟系统,由系统自动计算吸收剂和水的用量。当电收尘器出口残氧量发生变化,吸收剂浓度自动调整,配制模拟系统根据调整结果自动进行吸收剂的配制。

3)根据陈习堂等^[6]对铜富氧顶吹熔池熔炼过程烟气中SO₃含量控制的研究,在保证产品质量和工艺操作不受影响的情况下,计划适当增加入炉物料中铅、锌等挥发性较强的元素比例,因为铅、锌等

挥发性较强的金属在出炉烟气烟尘中大多以金属氧化物和金属硫化物形式存在,其中的金属氧化物可以与烟气中的硫酸雾和三氧化硫反应生成硫酸盐,从而消耗烟气中的酸雾和三氧化硫。

3 结束语

通过控制侧吹炉二次风量、增加骤冷塔有效高度、更改骤冷塔喷枪布局、严格控制布袋收砷器入口温度,突破了侧吹炉处理高砷金铜矿的瓶颈,缩短了侧吹熔炼中砷的回收流程,降低后续砷的深加工生产成本,产生巨大的环保效益。在优质矿日益减少的今天,该技术的应用为侧吹熔炼处理含砷复杂矿提供了理论支撑和生产经验。

在生产过程中出现的问题仍需技术和生产人员进一步摸索,继续优化工艺,进一步提升粗砷品位,以创造更大的效益。

[参考文献]

- [1] 陈涛,董准勤,刘永道. 富氧底吹炼铜熔炼烟气干法收砷工艺试验研究[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(2):41-44.
- [2] 李新军. 影响干法骤冷收砷效果的因素[J]. 硫酸工业, 2015(2):45-48.
- [3] 姜志方. 黄金冶炼骤冷塔喷雾降温控制系统的开发[D]. 济南:山东建筑大学,2012.
- [4] 曲胜利,董准勤,陈涛. 富氧底吹炼铜烟气干法收砷存在的问题及解决方法[J]. 中国有色冶金, 2016, 45(5):52-54.
- [5] 郭学益,闫书阳,王亲猛,等. 富氧熔炼烟气中三氧化硫的形成与抑制[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(10):2077-2085.
- [6] 陈习堂,杞学峰. 铜富氧顶吹熔池熔炼过程烟气中SO₃含量控制实践[J]. 中国金属通报, 2021(2):23-25.

Study on Technical Difficulties of Dry Arsenic Collection Process for Off-gas from Oxygen-enriched Side-blowing Smelting

ZHANG Jun-feng, YU Ming-fei

Abstract: Taking the dry arsenic collection technology of oxygen-enriched side-blown smelting flue gas of As-bearing gold-copper concentrate as the research object, the effects of sulfur trioxide content in flue gas, spray gun layout of quench tower, effective height of quench tower and inlet temperature of bag collector on dry arsenic recovery were analyzed, and the related technical control difficulties were studied. Sulfur trioxide content in flue gas can be controlled by controlling oxygen content; cancelling the top spray gun of the quench tower, and increasing two spray guns in the tower body can effectively cool the flue gas; by increasing the height of the quench tower, the residence time of the absorbent in the quench tower can be prolonged to make it completely vaporized. By controlling the spraying amount of the absorbent of the spray gun in the quench tower, the inlet temperature of the bag filter can be maintained at 150-170 °C. The above measures have been successfully applied to production practice. At present, this system under stable operation treats 1 900 t/d ore feed with As grade of 1.5% and collects 23 t/d As. The As content in purified dilute acid from acid-making section drops from 18 000 mg/L to 4 000 mg/L. Resistance of primary high-efficiency scrubber used in purification procedure decreases by around 2 000 Pa and the filter press residue of dilute acid dramatically declines.

Key words: oxygen-rich side blowing; arsenic-containing gold and copper concentrate; dry arsenic collection; glass arsenic; SO₃