

铜冶炼烟气制酸净化设备、管道结晶分析及对策

李兆钧 刘建萍 李兆宏 张均杰

(烟台国润铜业有限公司, 山东烟台 264002)

[摘要] 介绍了烟台国润铜业有限公司制酸净化系统出现的设备、管道结晶问题,对结晶物成分及产生原因逐一分析,最终确定为铜精矿和煤中的氯元素进入冶炼烟气,在净化工序中被洗涤进入废酸中,与氢氧化钙反应,形成氯化钙,导致返回净化工序的回用水钙含量高,钙元素形成硫酸钙导致净化工序设备、管道结晶。进行了超高石灰铝法去除氯离子的小试,结果无法达到理论中的除氯效果,最终经过原、辅材料的控制,减少烟气带入净化工序的氯元素,降低废酸和回用水中氯离子的含量,达到降低回用水中钙含量的目的,净化设备、管道结晶现象缓解,制酸系统维持正常、稳定运行。

[关键词] 富氧侧吹炉熔炼;热态三连炉;烟气净化;结晶;氯元素;硫酸钙;制酸系统

[中图分类号] TF811, X703 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1008-5122(2022)01-0066-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.01.016

0 前言

烟台国润铜业有限公司是一家生产阴极铜、硫酸、黄金和白银的铜冶炼生产企业。其铜冶炼系统始建于1970年,于2017年7月进行技术改造,采用富氧侧吹炉熔炼-多枪顶吹炉连续吹炼-反射炉精炼工艺,实现了热态三连炉连续炼铜生产工艺。制酸系统也进行了相应改造,采用稀酸洗涤净化、两转两吸工艺,净化工序为单系列,干吸转化为双系列,硫酸系统设计能力370 kt/a。2021年年初,制酸净化工序设备出现多处结晶堵塞以及压降增大的现象,停车后检查发现大量结晶物,严重影响正常生产。本文对结晶物出现的原因进行了深入分析,在确定结晶物为硫酸钙的基础上,探讨了钙元素的来源,着重探讨了系统内氯元素对结晶形成的作用。

1 净化工艺流程

来自收尘工序的冶炼混合烟气依次进入空塔、填料塔进行降温除尘,被洗涤下来的烟尘、Pb、Hg、

氟硅酸钠等不溶于稀酸的成分在沉淀槽中进入底流,底流通过压滤机进行压滤,产出铅滤饼返回至冶炼系统;滤液和沉淀槽部分上清液通过脱吸塔后进入废酸槽,最后送入污水处理站进行处理。洗涤后的烟气进入一级间冷器,降温后进入一级电除雾器;大部分酸雾被除去后,烟气进入二级间冷器降温,增大的酸雾颗粒进入二级电除雾器被除去,净化后的烟气分两股,一股送至一系统干吸、转化工序;另一股进入二系统干吸、转化工序处理。净化工艺流程如图1所示。

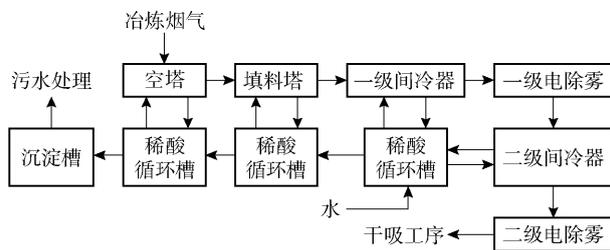


图1 净化工艺流程简图

净化工序外排的废酸和少量的贵金属废液在污水处理站先进行硫化,然后使用液体硫化碱与废酸中的砷、铜等重金属离子反应,生成难溶的三硫化二砷、硫化铜沉淀,采用浓密机、压滤机进行固液分离。滤液经石灰中和工艺进一步中和处理,再经五级沉降池处理后进入蓄水池,然后分别回用至净化、污水配料、选矿等系统,实现污水零排放。从2009年污水零排放运行至2020年,系统设备运行正常。

[收稿日期] 2021-09-27

[作者简介] 李兆钧(1989—),男,山东烟台人,硕士,工程师,主要从事硫酸技术工作。

[引用格式] 李兆钧,刘建萍,李兆宏,等.铜冶炼烟气制酸净化设备、管道结晶分析及对策[J].有色冶金节能,2022,38(1):66-70.

2 净化设备、管道结晶现象

2021年1月,废酸泵进出口管道、废酸管道、脱吸塔、净化压滤机接水盘、除害塔管道等多处出现结晶堵塞问题。2月,间冷器、空塔喷头、填料塔出现压降增大的现象,停车后检查发现结晶物为透明白色晶体(图2)。



图2 结晶物堵塞管道

取空塔循环槽废酸静置,底部产生透明絮状晶体。

3 结晶原因分析

3.1 结晶物成分的化验

取净化工序结晶物进行化验,结果见表1。

表1 结晶物的成分 %

分析项目	Pb	Zn	As	Ca	Mg	Cu	Na
分析结果	1.240	0.010	0.059	17.460	0.025	0.120	0.580

从表1的化验结果可以看出,结晶物主要由含钙的化合物组成。

3.2 结晶物成分的推断

通过分析制酸净化工序烟气、工艺水等物料情况,推断大部分钙元素应该是由作为工艺水加入系统的回用水带入,结晶物主要成分可能是如下物质:

1) 砷酸钙。砷酸钙化合物的种类复杂^[1],包括 $\text{Ca}(\text{HAsO}_4)$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4$ 、 $\text{Ca}_3(\text{HAsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ 、 $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,其固相 SEM 能谱分析图显示晶粒、絮状晶体,目视与净化工序的结晶物相似。烟气中的砷元素在净化工序大部分被洗涤进入循环酸中,具备与钙元素结合形成砷酸钙的条件。

2) 碳酸钙。砷酸钙与空气中的二氧化碳接触后,可以分解生成碳酸钙和砷酸,因此结晶物中也可能含有碳酸钙^[2]。

3) 硫酸钙。钙元素也有可能直接与硫酸结合生成硫酸钙结晶物。

为了确定结晶物的主要成分,进行了以下实验:

1) 将空塔循环槽中的循环液取出,刚开始未发现结晶物,静置后出现大量结晶物。

2) 用盐酸浸泡结晶物,结晶物未溶解,证明结晶物不是碳酸钙。

3) 将结晶物加入蒸馏水,并用电炉加热,结晶物无任何反应,证明结晶物经升温处理无法溶解。

4) 系统停车后,取净化循环酸,加入石灰,静置,产生的晶体目视与净化结晶物相似。

5) 系统停车后,取回用水加入配制的稀硫酸,静置,产生的晶体目视与净化结晶物相似。

综上所述,推断净化稀酸管道、设备的结晶物成分是硫酸钙。

3.3 结晶物的成因

3.3.1 钙元素的来源

1) 精炼环集脱硫采用钠钙双碱法,脱硫液排污至净化沉淀槽,沉淀后送污水处理系统。脱硫过程中如果加入石灰过量,可能会导致钙离子进入沉淀槽及其他净化工序设备。

2) 废酸处理的中和工序如果石灰投加过量,处理后的出水作为回用水进入净化工序时,会带入大量钙离子。

3) 制酸干吸工序循环水排污至净化工序,带入钙离子^[3]。

4) 废酸废水中部分离子含量高,造成钙离子在回用水中的溶解度增加,导致大量钙离子进入净化工序。

3.3.2 钙元素来源的验证

1) 停止将精炼环集排污液送入制酸净化系统,结晶现象没有明显好转。

2) 严格把控中和工序的石灰用量,加强 pH 值的监测,结晶现象没有明显好转。

3) 停止干吸循环水排污,结晶现象没有明显好转。

4) 停止回用水送入,净化工序补水采用新水,结晶现象明显好转;恢复回用水补水,结晶现象加剧。

综上所述,推断钙元素的来源与回用水有关,与中和工序的石灰加入量关系不大,可能是回用水中某种离子含量高,造成钙离子在回用水中的溶解度增加,大量钙离子进入净化工序。

3.3.3 钙化合物的溶解度

不同钙化合物在水中的溶解度见表2。

表2 常见钙化合物在水中的溶解度 g/gH₂O

项目	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	100℃
氢氧化钙	0.185	0.176	0.165	0.153	0.141	0.116	0.077
硫酸钙	0.233	0.244	0.255	0.264	0.265	—	—
氯化钙	59.5	64.7	74.5	100	128	137	159
硝酸钙	102	115	129	149	189	359	363

从表2可以看出,常见钙化合物中,氯化钙和硝酸钙的溶解度较高,远高于硫酸钙的溶解度。如果回用水中有一定量的氯离子或者硝酸离子,水中的钙离子含量也将显著升高。因此,对废酸和回用水中的氯离子和硝酸根离子进行分析。

3.3.4 氯离子和硝酸根离子分析

对废酸和回用水进行成分分析,结果见表3。

表3 废酸和回用水成分分析 mg/L

项目	氯离子	氟离子	硫酸根	钙	钠	硝酸盐
废酸	2.01×10^4	1.48×10^3	2.13×10^4	433	4.36×10^3	2.70
回用水	1.92×10^4	18.70	241	676	6.87×10^3	6.74

从表3可以看出,废酸和回用水中的氯元素含量较高,硝酸根含量比较低,因此推断是氯元素的波动导致了回用水钙离子含量的升高。

3.4 氯元素的来源

污水站除处理一定量制酸系统的废酸外,还处理贵金属车间的废酸,其主要成分是硫酸、少量盐酸和氯化盐,废酸量为 $10 \text{ m}^3/\text{d}$,相比制酸净化工序外排的 $12 \text{ m}^3/\text{h}$ 稀酸量,贵金属车间的废酸对回用水的影响不大,且经化验分析发现氯元素也无明显的波动,因此氯元素的来源可排除贵金属车间的废酸影响。

通过定期对净化工序废酸和回用水中氯元素含量进行化验,发现废酸中的氯离子总量明显高于回用水带入的氯离子总量,由此推断烟气中氯元素在净化工序被洗涤进入循环酸,造成净化废酸氯元素含量不断升高。烟气中氯元素的来源包括:

1) 铜精矿中带入的氯元素。氯元素是大多数矿层的伴生物,在选矿流程中很难被脱除。在火法铜冶炼生产中,氯随铜精矿进入熔炼炉,大部分以气态或粉尘的形式进入冶炼烟气,并被带入制酸净化工序;在烟气净化过程中,绝大部分氯元素被洗涤、捕集进入废酸。

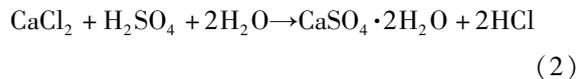
2) 煤中带入的氯元素。冶炼系统常加入少量的煤作为燃料或者还原剂,氯是煤中常见的有害微

量元素,中国煤炭中氯元素的质量分数为 $0.01\% \sim 0.2\%$,以氯离子形态与金属阳离子形成碱金属氯化物,在火法冶炼过程中氯元素进入烟气中,并在净化工序被捕集进入废酸。

3.5 铜冶炼氯元素的走向

一般认为,氯化物在熔炼炉中会与水分子反应生成 HCl,大部分 HCl 以气态形式存在于烟气中,少量 HCl 与铁、铜等金属氧化物反应生成氯化物,随烟尘进入制酸净化工序。

净化工序废酸中的盐酸进入废水处理站后,在中和工序反应生成氯化钙,回用至净化工序,氯化钙与硫酸反应生成硫酸钙结晶物和盐酸,重新进入循环酸中。



通过检查净化工序间冷器,发现喷头等处有大量结晶物产生,同时间冷器的内六翅铅管出现一定腐蚀,且原有堵塞严重的问题不再出现。间冷器水垢中,钙型垢较为常见,多为碳酸钙和碳酸镁,清洗液为 8% 的盐酸(与垢发生反应) + 0.5% 的乌洛托品(缓蚀剂,防止腐蚀) + 91.5% 的水^[3]。间冷器结垢情况的明显减轻,也为上述推断提供了依据。

3.6 氯元素的影响

3.6.1 对熔炼耐火材料和设备、管道的影响

冶炼过程中产生的 HCl 会与耐火材料中的有效成分反应,破坏其原有结构,温度变化时,可能会导致耐火材料产生龟裂,削弱耐火材料内部结合的牢固性,从而导致高炉耐火材料的使用寿命缩短^[4]。

HCl 气体的化学性质非常活泼,可与 Na、Mg、Fe、K 等元素发生反应,生成低熔点的金属氯化物,在一些温度变化大的管道、设备等位置出现凝固结渣。

3.6.2 对制酸设备的影响

酸性体系中的氯离子能破坏合金、不锈钢、碳钢的钝化膜,使其腐蚀反应速度提高,进而导致金属的局部腐蚀加剧,如催化缝隙内或蚀孔内的金属溶解、加速奥氏体不锈钢应力的腐蚀破裂,因此对金属的破坏性非常大。另外,氯离子随烟气或循环酸在高速流动下不断冲击设备内表面,尤其在流向改变的部位,这种冲刷腐蚀更为严重,因此制酸设备喷头、管道弯头处的腐蚀相当严重^[5]。

在实际生产过程中,随着废酸中氯离子含量的升高,净化工序烟气的除氯效果变差,硫酸系统空

塔、填料塔、干燥塔、分酸器等设备的腐蚀均较严重,造成喷淋酸分布极不均匀,影响了净化、干燥的效果,同时腐蚀 SO_2 风机等设备。

3.7 氯元素的处理尝试

目前废水中去除氯离子的方法有膜法、蒸发浓缩法、化学沉淀法(银量法、氧化铋法、氧化铅法、超高石灰铝法)、离子交换法(水滑石法、离子交换树脂法)、电解法、电吸附法等。整体来看,工业废水中氯离子的去除方法在不断改进与更新,种类较多^[6]。但目前大多停留在试验阶段,部分方法可以有限地应用于小水量的废水处理企业。

3.7.1 超高石灰铝法

程志磊等^[7]认为超高石灰铝法可以有效去除氯离子,在温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$,搅拌时间为 40 min , $n(\text{Ca}):n(\text{Al}):n(\text{Cl})$ 为 $5:3:1$ 时,氯离子去除率达到 80.05% ;杨涛^[8]等认为在 $n(\text{Ca}):n(\text{Al}):n(\text{Cl})$ 为 $15:4.5:1$ 的最佳条件下,氯离子去除率可达 86.35% ;何文杰等^[9]认为在温度 $35\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 4 h , $n(\text{Ca}):n(\text{Al}):n(\text{Cl})$ 为 $6:3.5:1$ 时,氯离子去除率达 79% ;彭婧婧等^[10]对于 pH 值的控制范围进行了研究;陆荃等^[11]认为反应需在碱性条件下进行。

根据上述文献论证结果,进行超高石灰铝法除氯的工艺试验。其反应原理为:向溶液中添加偏铝酸钠和氧化钙,偏铝酸钠溶于水生成氢氧化铝,氧化钙溶于水生成氢氧化钙,然后两者反应形成 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$,其中 $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ 为主体层, OH^- 为层间离子,层间离子与主体层靠离子氢键维持,因此层间离子具有交换性。当溶液中存在氯离子时,氯离子可进入夹层,与 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$ 夹层中的 OH^- 交换,形成 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}$,即钙铝氯弗氏盐沉淀^[11]。

当偏铝酸钠量超过完全形成 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$ 的添加量时,多余的偏铝酸钠和 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}$ 反应,将氯离子置换出来,使氯离子重新进入到溶液中,降低氯离子去除率。小试的结果确实表明,当偏铝酸钠加入量较少时,溶液中氯离子含量有所降低;当加入量稍大时,氯离子含量回升。

在形成层状化合物时,常见无机阴离子的交换能力大小为: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$ 。 SO_4^{2-} 和 OH^- 可将生成的 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}$ 沉淀中的 Cl^- 置换出来,破坏钙铝弗氏盐沉淀的生

成^[8]。废酸中含大量的 SO_4^{2-} ,对氯离子的脱除影响较大,部分 SO_4^{2-} 与钙和铝生成 $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}$ 沉淀,导致脱氯原料浪费。

因此,生产工艺试验表明,在现有系统中直接加入偏铝酸钠,无法达到理论中的脱氯效果,如要在目前污水处理的生产实践中采用该方法,需要额外增加工艺设备,投入费用较高。

3.7.2 源头控制

由于公司计划搬迁,蒸发脱盐等方法因设备投入较高、工艺复杂不适合目前公司现状,因此,为氯寻找开路的方法无法实行,解决氯元素的问题就要从源头着手。

加强对原、辅料中氯元素的控制(化验矿粉、石英砂等),关注原、辅料的配比,避免投矿瞬时氯含量过高。同时定期对废酸、回用水进行氯含量的化验,跟踪监控氯元素,若出现氯含量的异常波动,及时与熔炼沟通调整原料;制酸净化工序加强巡检,增加设备压力监控次数。

4 结束语

制酸净化设备、管道大面积结晶严重制约制酸系统生产,其结晶物主要为硫酸钙,化学清洗作用不大,只能人工清理或者更换管道、设备等,劳动强度和硫酸加工费大大增加。分析其结晶原因,主要是水系统内氯元素的累积导致回用至净化工序的水中含钙量高。从源头控制氯元素可一定程度上缓解净化工序结晶问题,但仍需寻找适宜方法使氯元素自水系统开路,才能从根本上解决该问题。制酸系统氯元素的反应机理及危害防范仍待进一步摸索、总结。

[参考文献]

- [1] 朱义年,张华,梁延鹏,等. 硫酸钙化合物的溶解性及其稳定性随 pH 值的变化[J]. 环境科学学报, 2005(12): 1653-1660.
- [2] 刘辉利,朱义年. CO_2 对硫酸钙稳定性影响的热力学分析[J]. 环境保护科学, 2006(3): 7-9.
- [3] 王军,王彦淳. 浅析制酸装置净化稀酸管道结晶原因[J]. 硫酸工业, 2019(5): 49-51.
- [4] 葛晓鸣,张均杰,李兆宏. 铅间冷器的操作实践[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(2): 34-36.
- [5] 兰臣巨,张淑会,武兵强,等. 氯元素对高炉冶炼的影响分析及展望[J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(10): 1-5.
- [6] 郝志全. 硫酸废液中氟氯的去除[D]. 长沙:中南大

- 学,2012.
- [7] 程志磊,杨保俊,汤华伟,等. 超高石灰铝法去除水中氯离子实验研究[J]. 工业水处理, 2015,35(5): 38-41.
- [8] 杨涛,刘发强. 超高石灰铝法脱除废水中氯离子的影响因素分析[J]. 石化技术与应用,2017(1): 37-39.
- [9] 何文杰,秦柳,朱江龙,等. 超高石灰铝法去除水中氯离子的实验研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2019,41(2): 159-162.
- [10] 彭婧婧,李亮,姜杰文,等. 共沉淀法去除废水中高浓度氯离子的研究[J]. 净水技术,2019,38(3):95-101.
- [11] 陆荃,程连元,龙逸江. 超高石灰铝法去除废水中氯离子的应用研究[J]. 冶金动力,2020(6):53-55,61.

Analysis and Countermeasures of Copper Smelting Off-gas Acid-making Cleaning Equipment and Pipeline Crystallization

LI Zhao-jun, LIU Jian-ping, LI Zhao-hong, ZHANG Jun-jie

Abstract: This paper introduced the crystallization of equipment and pipeline in the acid-making cleaning system of Yantai Guorun Copper Co., Ltd., analyzed the composition and causes of the crystallization one by one, and finally had the conclusion that the chlorine element in copper concentrate and coals enter the smelting flue gas, and then enter the waste acid in the purification process, and react with calcium hydroxide to form calcium chloride, which leading to the high content of calcium in the reclaimed water returned to the cleaning process, and the formation of calcium sulfate causes the crystallization of equipment and pipeline in the cleaning process. The bench-scale test of removing chloride ion by ultra-high lime aluminum method was carried out, and the results could not achieve the effect in theory. Finally, through the control of raw and auxiliary materials, the chlorine element brought into the cleaning process by off-gas and the content of chloride ion in waste acid and reclaimed water was decreased, which generated less calcium content in reclaimed water and reduced the crystallization of cleaning equipment and pipeline, thus the acid making system can be operated normally and stably.

Key words: oxygen-enriched side blowing smelting; hot tri-continuous furnaces; off-gas cleaning; crystallization; chlorine; calcium sulfate; acid making system

(上接第 65 页)

and the comparison of their system equipment settings, the system process reliability and operation cost, it is found that Scheme 1 and Scheme 2 all can meet the ultra-low emission requirements of off-gas pollutants. Although Scheme 1 has a high investment in initial stage, the catalyst consumption is less, and there is no need to set a catalyst regeneration device, so the system is more stable and reliable; In addition, according to the 30-year operation life of the waste incineration plant, Scheme 1 can save about 18 million yuan of operation cost. From the perspective of long-term stable operation and cost, it is recommended to adopt Scheme 1 in engineering practice, that is, the SCR denitration system is set after the wet deacidification.

Key words: waste incineration; off-gas treatment; ultra-low emission; wet deacidification; SCR denitration