

有色冶炼含砷烟气分级骤冷处理新工艺

苏江峰¹ 方项林¹ 高慧妹² 佟鑫² 申健¹ 陈儒稼¹

(1. 国投金城冶金有限责任公司, 河南灵宝 472500; 2. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 有色冶炼行业处理含砷精矿时会产生高温含砷烟气。常规含砷烟气回收工艺为一步骤冷法, 存在粗砷中三氧化二砷产品品位低、电除尘器收尘效率及使用寿命降低等问题。为此, 本文提出含砷烟气分级骤冷处理新工艺, 即对烟气进行分级吸收降温, 在电除尘器进口设置一级骤冷塔, 将烟气内的三氧化硫、氟化氢、氯化氢等杂质喷淋吸收, 在电除尘器出口设置二级骤冷塔, 利用喷淋液态水对烟气进行急冷降温, 有效提高二级骤冷塔后收砷系统粗砷中的三氧化二砷品位。进行工艺优化后, 产出三氧化二砷的品位达95%以上, 远高于一步骤冷方法产出三氧化二砷70%~80%的品位, 且提高了烟尘中金、银、铜等有色金属的回收率。在投矿品位相同时, 分级处理工艺可大幅降低收砷系统粗砷产量及相应的处置费用, 更利于粗砷的资源化利用, 可为企业带来明显的经济效益。

[关键词] 含砷烟气处理; 粗砷; 三氧化二砷; 骤冷收砷

[中图分类号] X701 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 2097-2423(2024)04-0062-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.04.011

0 前言

砷是地壳中广泛存在的元素, 但几乎对所有的矿产资源来说, 砷都是一种有害的元素。通常把砷含量在0.1%以上的金矿石称为含砷金矿石, 这种矿石是典型的难处理金矿, 也是我国金矿资源的重要组成部分。砷的有害性主要表现在砷硫化物对金的包裹, 这会阻碍金和氰化物的反应, 导致浸出效率降低, 经济效益变差。

随着黄金冶炼和铜冶炼的快速发展, 原料市场竞争加剧, 复杂、难处理的原料越来越多, 尤其以含砷的金精矿和铜精矿居多。经济、环保处理含砷的金精矿和铜精矿是行业发展的方向。目前行业处理含砷精矿的方法主要有氧化焙烧-氰化提金工艺、加压氧化-氰化提金工艺、细菌氧化-氰化提金工艺、富氧底吹造钼捕金工艺, 其中火法工艺都不可避

免会产生高温含砷烟气^[1]。只有部分工程对烟气中的砷进行了回收, 常规回收工艺是将降温、除尘后的烟气送入骤冷塔, 再利用喷淋碱液对烟气进一步降温、除杂, 将烟气温度降低至150℃以下, 使烟气中的气态三氧化二砷凝华析出, 再经布袋除尘器过滤收集, 获得粗砷^[2]。

某铜冶炼公司采用富氧底吹造钼捕金自热熔炼技术, 熔炼炉所产生的高温含砷烟气经熔炼余热锅炉、静电除尘器、干法收砷装置处理后, 送入制酸系统生产浓度98%或93%硫酸, 制酸尾气经双氧水法脱硫处理达标后排放。含砷烟气最初采用一步骤冷工艺, 即对收尘后的烟气使用碱性溶液进行骤冷, 三氧化二砷析出后经布袋除尘器过滤收集, 产出粗砷。一步骤冷工艺存在较多缺点: ①铜冶炼烟气含有二氧化硫及三氧化硫, 烟气骤冷降温至150℃以下时, 须及时补入碱性物质吸收烟气中的三氧化硫, 否则会导致大量酸性气体结露析出, 造成烟尘潮湿板结, 堵塞设备, 影响收砷系统正常运行, 但若补入碱性物质, 虽可与三氧化硫等酸性气体进行反应, 降低烟气露点, 有效解决板结问题, 但会产生部分杂质, 引入收砷系统, 导致产出的粗砷品位较低, 其中的三氧化二砷纯度通常为70%~80%, 若补入碱性物质的浓度过高, 三氧化二砷纯度会进一步下降; ②由于砷的熔点较低, 熔炼余热锅炉内易结焦, 长时间运行后锅炉的换热效果变差, 出口烟气温度逐渐升高, 制约系统产能, 同时易对后续电除尘器等设备造成损坏; ③

[收稿日期] 2024-02-28

[作者简介] 苏江峰(1990—), 男, 河南灵宝人, 工程师, 本科, 主要从事有色冶炼生产管理和技术研发工作。

[引用格式] 苏江峰, 方项林, 高慧妹, 等. 有色冶炼含砷烟气分级骤冷处理新工艺[J]. 绿色矿冶, 2024, 40(4): 62-66.

SU Jiangfeng, FANG Xianglin, GAO Huimei, et al. New process of arsenic-containing flue gas grading quench treatment in non-ferrous smelting[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(4): 62-66.

物料中的氟、氯组分在熔炼时生成大量氟化物和氯化物气体进入烟气,导致粗砷含氟量和含氯量较高,后续粗砷提纯系统钢带炉腐蚀严重,影响设备正常运行;另外,氟化物和氯化物进入制酸系统,会对设备及烟道造成腐蚀,在烟气净化工序会消耗一定量的水玻璃,同时增大冶炼废酸产生量,氟、氯最终进入液相,脱除成本较高。

鉴于以上情况,该公司结合生产实际,对烟气收砷工艺进行优化,开发一种分级骤冷制取高纯度三氧化二砷的新工艺。本文介绍了新工艺的原理、特点并与一步骤冷工艺进行对比分析,总结其优缺点。

1 分级处理工艺开发

1.1 工艺流程

含砷烟气处理新工艺的开发,主要是针对现有

工艺存在的问题对原工艺进行改造和优化:①如何提高收砷系统产出的粗砷品位;②如何高效吸收烟气中的三氧化硫、氟化氢、氯化氢等酸性气体,减少腐蚀,提高设备使用寿命;③如何解决粗砷中金、银含量高的问题;④如何解决余热锅炉结焦、电除尘器运行不稳定的问题。

针对上述问题,将含砷烟气一步骤冷处理工艺优化为分级处理新工艺:对烟气进行分级吸收降温,在电除尘器进口设置一级骤冷塔,将烟气内的三氧化硫、氟化氢、氯化氢等杂质喷淋吸收,同时保证电除尘器的进口温度和收尘效率;在电除尘器出口设置二级骤冷塔,此时烟气中的三氧化硫等杂质含量已经很低,可采用喷淋液态水对烟气进行急冷降温,有效提高二级骤冷塔后收砷系统粗砷中的三氧化二砷品位。改造前后的工艺流程如图1所示。

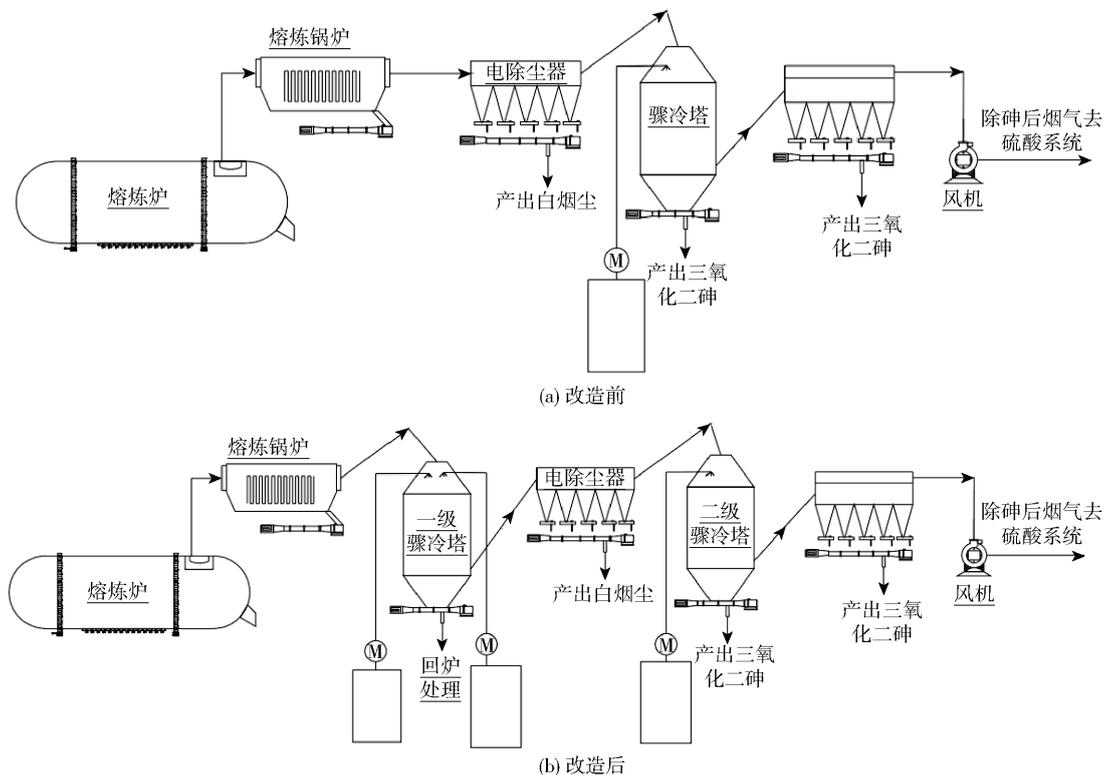


图1 改造前、后烟气收砷工艺流程

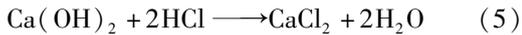
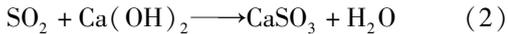
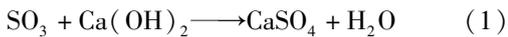
工艺改造后,熔炼炉产生的高温含砷烟气经熔炼余热锅炉降温至约 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,送入一级骤冷塔,喷淋泵站将配制好的药剂打入一级骤冷塔喷枪,对烟气进行除杂降温,调节泵站流量大小按照一级骤冷塔出口温度在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右来控制。经除尘后,烟气温度约为 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$,进入二级骤冷塔,通过泵站喷入液态水,调整喷淋流量使二级骤冷塔出口温度降低至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,烟气中的三氧化二砷由气态转化为固态析

出,部分固态三氧化二砷在重力作用下落入二级骤冷塔底部灰斗,其余三氧化二砷随烟气进入布袋收尘器内被收集,两部分粗砷输送至包装区域进行包装^[3]。

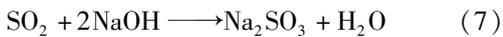
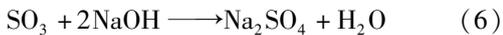
1.2 除杂工艺原理

一级骤冷塔可使用的药剂有A、B两种,A药剂为氢氧化钙与硅酸钠的混合物,B药剂为氢氧化钠与硅酸钠的混合物。其除杂反应见式(1)~(10)。

1.2.1 A 药剂



1.2.2 B 药剂



1.3 工艺特点

相较于现有一步骤冷工艺仅在电除尘器后设置骤冷塔喷淋降温,分级处理工艺具有以下优势:

首先,电除尘器前的一级骤冷除杂,可吸收烟气中 90% 以上的三氧化硫、60% 以上的氯化氢、30% 以上的氟化氢,有效降低烟气露点,减少酸性气体对电除尘器、后续设备及烟气管道的腐蚀损害,提高设备的使用寿命,稳定生产;同时,一级骤冷可有效调控电除尘器的进口烟气温度,避免锅炉结焦,解决由此造成的锅炉出口温度过高、电除尘器极板极线变形损害、收尘效率降低、收砷工段三氧化二砷品质差等一系列问题。

其次,骤冷塔内喷淋入碱性物质进行烟气降温,会生成硫酸钠、氯化钠、氟化钙及硫酸钙等副产物。改造前工艺中骤冷塔仅有一级,设在袋式收砷器之前,部分副产物会与固态三氧化二砷一起被袋式收砷器收下,粗砷杂质多、三氧化二砷品位低;而新工艺一级骤冷塔中产生的副产物大部分在一级骤冷塔内重力收集,小部分在电除尘器内收集,消除了副产物进入后续二级骤冷塔及布袋收砷器的情况,提高了三氧化二砷的纯度,降低了袋式收砷器收下的粗砷产生量。

分级处理工艺得到的粗砷中三氧化二砷品位达到 95%,远高于改造前工艺,更利于粗砷的资源化回收利用;若对粗砷进行处置,因其杂质含量少,可按照产品进行外售,减少后续提纯费用和处置成本,降低企业成本。

2 工业化试验

2.1 原有系统存在问题

以某铜冶炼生产企业生产调整为例,其熔炼

炉所产生的烟气温度的在 900 ~ 1 100 °C,成分主要有二氧化硫、三氧化硫、氟化氢、氯化氢、氮气、水蒸气、三氧化二砷气体及其他杂质气体,三氧化二砷在此温度烟气中主要以气态形式存在。由于该公司处理的原料成分较为复杂,含有铅、锌、砷等熔点较低的物质,这些物质易在余热锅炉的上升烟道及锅炉内管束区形成结焦,导致余热锅炉的换热效果变差,锅炉出口温度由设计的 350 °C 逐渐升高至 380 °C 以上,长时间维持在 400 °C 左右,远超电除尘器的设计温度(330 ~ 350 °C),导致电除尘器内阳极板弯曲变形,造成电场内部分同极间距由 380 ~ 400 mm 缩短为 250 ~ 300 mm,二次电压由 70 kV 降低至 30 kV,电除尘器收尘效率由 99% 降至 95%,频繁出现二次短路断电的情况。电除尘器收尘效率降低后,含金、银、铜等有价元素的烟尘后移^[3],在收砷器内产出,造成产出三氧化二砷品位下降,其中有价贵金属流失约 2 t/d,且滤袋的使用寿命受到影响。

2.2 系统优化

分级处理工艺的一级骤冷塔使用的药剂成分对整体工艺影响较大。经过试验摸索确定药剂配制方法如下:当烟气中三氧化硫含量在 0.3% 以下时,选用 A 药剂,即氢氧化钙:硅酸钠按照 5:1 配制,混合浓度 5% ~ 10%;当烟气中三氧化硫含量在 0.3% ~ 1% 时选用 B 药剂,即氢氧化钠:硅酸钠按照 10:1 配制,混合浓度 10% ~ 20%。

A 药剂与 B 药剂中均添加有硅酸钠成分,其主要作用为除去烟气中的氟化物。因 A 药剂主要成分为氢氧化钙,在水中溶解度较低,当其浓度超出 10% 时,容易堵塞喷雾设备和管道,因此控制 A 药剂浓度不超过 10%;而 B 药剂主要成分为氢氧化钠,在水溶液中溶解度较高,因此其浓度可提高至 10% 以上,从而保证三氧化硫脱除率。

2.3 新工艺运行情况

采用分级骤冷处理工艺,一级骤冷塔控制喷淋流量 50 L/min,将烟气温度由 380 °C 降至 300 °C,根据烟气中三氧化硫含量,喷入 A 药剂或者 B 药剂,其中氢氧化钙添加采用双螺旋称重,硅酸钠及氢氧化钠添加采用离心泵配套电磁流量计精准计量。一级骤冷塔主要产出含硫酸钙或硫酸钠的烟尘,烟尘返回原料系统处理。

经一级骤冷塔降温后的烟气进入电除尘器,将其中含金、银、铜、铅等金属的烟尘收集。阳极板间

距控制在 380 ~ 400 mm、进口烟气温度控制在 300 ℃时,电场送电情况及收尘效率明显改善^[2],二次电压由改造前的 30 kV 升高至 70 kV,收尘效率由 95% 升高至 99%。在相同的工况条件下,白烟尘产量增加 4%,约 2.0 t/d;二级骤冷塔产出的粗砷中金含量减少了 95.35%,银含量减少了 85.76%,铜含量下降了 74.76%。

经电除尘器处理后的烟气进入二级骤冷塔,通过控制泵站系统喷淋液态水,调整喷淋流量将烟气温度由 270 ℃降至 150 ℃,使烟气中的三氧化二砷由气态转化为固态析出。降温后,含大量固态三氧化二砷的烟气进入布袋收砷器进行过滤收集。粗砷样品经检测后,其三氧化二砷纯度由工艺改进前的

75% 提高至 95% 以上。

2.4 生产效果

在原料投矿含砷量 2.5% 条件下,两级骤冷塔药剂使用情况按 2.2、2.3 所述进行控制,熔炼烟气经锅炉余热回收后,进行分级骤冷处理。进入各段的烟气成分见表 1。

由表 1 可知,在一级骤冷塔进口前,因直排烟道和锅炉漏风,烟气中三氧化硫含量较高,经过一级骤冷塔处理后,烟气中三氧化硫与药剂发生中和反应,浓度降低,从而降低一级骤冷塔出口烟气露点。

改造前后收砷系统富集的三氧化二砷烟尘中金、银和铜及三氧化二砷含量对比见表 2。

表 1 各段烟气成分

成分	CO ₂	SO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂	SO ₃	HCl	HF	As ₂ O ₃
一级骤冷塔前	2.24	23.38	23.4	1.86	47.55	0.24	0.10	0.02	1.21
一级骤冷塔后	2.08	21.81	26.81	2.13	45.87	0.13	0.03	0.01	1.13
二级骤冷塔前	1.98	20.77	25.65	3.00	47.36	0.12	0.03	0.01	1.08
二级骤冷塔后	1.82	19.05	30.11	3.14	44.85	—	0.03	0.01	0.99
布袋收砷器后	1.78	18.68	29.6	3.64	46.25	—	0.03	0.01	0.01

表 2 改造前后收砷系统产出粗砷内金、银和铜含量对比

工况	改造前					改造后					指标优化幅度		
	金/ (g·t ⁻¹)	银/ (g·t ⁻¹)	铜/ %	As ₂ O ₃ / %	其他/ %	金/ (g·t ⁻¹)	银/ (g·t ⁻¹)	铜/ %	As ₂ O ₃ / %	其他/ %	金/%	银/%	铜/%
工况 1	0.62	21.74	0.63	76.46	22.91	0.03	4.82	0.18	98.25	1.57	95.16	77.83	71.43
工况 2	0.75	22.35	0.75	75.58	23.67	0.03	1.63	0.17	98.65	1.18	96.00	92.71	77.33
工况 3	0.78	30.37	0.68	72.96	26.36	0.04	4.15	0.17	98.13	1.70	94.87	86.34	75.00
平均	0.72	24.82	0.69	75.00	24.31	0.03	3.53	0.17	98.34	1.48	95.35	85.76	74.76

3 效益分析

以改造前年产 10 000 t 的 75% 纯度粗砷规模的系统进行效益核算:

改造后因粗砷纯度由 75% 提升至 98.34%,每年产生的粗砷量为 7 626.6 t,减少 2 373.4 t,按照目前市场处置费用每吨粗砷 3 000 元核算,每年可减少粗砷处置费用 712.02 万元。

改造前粗砷中金含量为 7 200 g,改造后为 228.8 g,金含量减少 6 971.2 g,按照目前金价 400 元/g 核算,可以减少损失 278.848 万元。

改造前粗砷中银金属含量 248 200 g,改造后为 26 922 g,银金属含量减少 221 278 g,按照目前银价

5.0 元/g 核算,可以减少损失 110.639 万元。

不考虑其他效益,仅此三项共计每年即可创造效益 1 101.507 万元。

4 结论

有色冶炼含砷烟气分级骤冷处理新工艺,可有效解决目前铜冶炼行业处理含砷烟气干法收砷粗砷品位较低、有价金属含量高的问题,同时也可解决余热锅炉结焦、电除尘器效率低和设备腐蚀等问题,提高了设备的使用寿命,使后续制酸及污水处理工段的稳定运行,大幅降低收砷系统粗砷产量及相应的处置费用,更利于砷的资源化回收利用,在危废资源化减量方面有较好的推广意义,同时有效提高企

业的经济效益。

[参考文献]

- [1] 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.
- [2] 张文岐,武岳彪,田静.采用钛盐吸附剂从白烟尘中分离回收砷的试验研究[J].有色冶金节能,2022,38

(2):1-5.

- [3] 苏江峰,南君芳,方项林,等.一种有色冶炼急冷提取高纯三氧化二砷的装置:202220001723.3[P].2022-01-02
- [4] 苏江峰,申健,陈儒稼.大型铜冶炼厂电除尘器自动保护装置的研究与应用[J].有色设备,2021,35(4):48-50,73.

New Process of Arsenic-containing Flue Gas Grading Quench Treatment in Non-ferrous Smelting

SU Jiangfeng¹, FANG Xianglin¹, GAO Huimei², TONG Xin², SHEN Jian¹, CHEN Rujia¹

(1. SDIC Jincheng Metallurgy Co., Ltd., Lingbao 472500, China;

2. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: High temperature arsenic-containing flue gas will be produced when arsenic-containing concentrate is treated in non-ferrous smelting industry. The conventional arsenic flue gas recovery process is a one-step quenching method, which has problems such as low grade of arsenic trioxide products in crude arsenic, low dust collection efficiency and service life of electrostatic precipitators. Therefore, this paper proposed a new process of arsenic-containing flue gas grading and quenching treatment, that is, to cool the flue gas by grading absorption, to set up a first-stage quenching tower at the inlet of the electrostatic precipitator, to spray and absorb the impurities such as sulfur trioxide, hydrogen fluoride and hydrogen chloride in the flue gas, and to set up a second-stage quenching tower at the outlet of the electrostatic precipitator. The flue gas is rapidly cooled by spraying liquid water, which effectively improves the arsenic trioxide grade in the crude arsenic in the arsenic recovery system after the second-stage quenching tower. After the process optimization, the grade of arsenic trioxide produced is more than 95%, which is much higher than the grade of 70% - 80% of arsenic trioxide produced by one-step quenching method, and the recovery rate of valuable metals such as gold, silver and copper in flue gas is improved. When the ore grade is the same, the grading treatment process can greatly reduce the crude arsenic production and the corresponding disposal cost of the arsenic collection system, which is more conducive to the resource utilization of crude arsenic and can bring obvious economic benefits to the enterprise.

Key words: arsenic-containing flue gas treatment; raw arsenic; arsenic trioxide; quench to collect arsenic