

# 连续炼铜环集烟气处理系统升级改造生产实践

葛晓鸣, 孙子虎, 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] 烟台国润铜业有限公司采用富氧侧吹熔炼+多枪顶吹连续吹炼+火法阳极精炼连续炼铜生产工艺,为应对新的环保标准,对原有环集烟气处理系统也进行了工艺升级改造。根据公司现有设备基准排气量较低的现状,采取了在阳极炉工艺采用稀氧燃烧技术、将阳极炉氧化期烟气分流到制酸净化入口、将顶吹炉渣口烟气送到侧吹炉烟道、改造烟道系统、调整负压分配、配置新设备等措施。改造后的烟气处理系统具备处理连续炼铜产生烟气的的能力,排放的尾气含尘量小于 $10\text{ mg/m}^3$ , $\text{SO}_2$ 浓度小于 $30\text{ mg/m}^3$ , $\text{NO}_x$ 浓度小于 $50\text{ mg/m}^3$ ,达到了山东省第四时段重点控制区排放标准,而且年节省脱硫材料费98.2万元。本文对此次环集烟气处理系统升级改造进行了详细介绍,并对工艺细节的优化和改造进行了说明。

[关键词] 连续炼铜; 冶炼烟气; 烟气处理系统; 升级改造

[中图分类号] TF811; TF803.5 [文献标志码] B [文章编号] 1672-6103(2021)01-0057-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.01.013

烟台国润铜业有限公司(以下简称“公司”)是一家铜冶炼企业,主要原料为铜精矿,2017年公司与恩菲工程技术有限公司联合开发了富氧侧吹熔炼+多枪顶吹连续吹炼+火法阳极精炼热态三连炉连续炼铜生产工艺,并于当年下半年投入工业化生产。在冶炼技改的同时,为应对新的环保标准,对原有环集烟气处理系统也进行了工艺升级改造。本文针对此次环集烟气处理系统的升级改造进行详细介绍。

## 1 改造前烟气处理工艺及存在的问题

### 1.1 改造前烟气处理工艺

在冶炼生产过程中,环集烟气产生于熔炼炉,吹炼炉,阳极炉铜口、渣口、加料口,还有溜槽、渣包等部位,阳极炉烟气产生于加料、氧化、还原期。这些烟气含二氧化硫、三氧化硫、烟尘等,会对操作人员及环境造成危害。改造前,熔炼炉、吹炼炉、阳极炉环集烟气、阳极炉工艺烟气共用一套脱硫系统,采用表面冷却器、布袋收尘器降温除尘,用钠碱法脱硫工艺除去烟气中的烟尘和二氧化硫后达标排放,产生的污水送到制酸污水站处理。改造前烟气处理工艺

流程见图1。

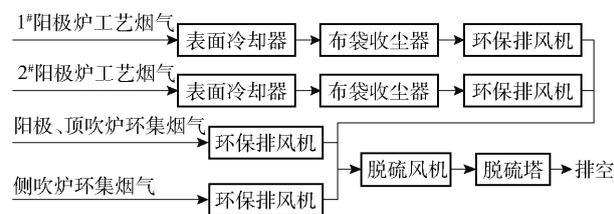


图1 改造前烟气处理工艺流程示意图

### 1.2 旧环集系统存在的问题

#### 1.2.1 系统设计处理能力不足

冶炼工艺改造前,吹炼炉是周期性操作,阳极炉采用空气熔炼,环集烟气量大,二氧化硫浓度低且波动大,不适合直接用于制酸<sup>[1]</sup>。原有脱硫塔处理的烟气参数和烟气成分见表1。

改造前,阳极炉和顶吹炉共用一台环集风机,两台冶炼炉的负压不好控制,各环集吸风点的负压不平衡,时大时小,难以做到无逸散烟气。熔炼改造后,侧吹及吹炼的工艺烟气量基本不变,二氧化硫浓度大幅度增加,环集烟气的处理难度增加。

#### 1.2.2 脱硫塔喷头堵塞问题

脱硫塔设置2层25.4 mm聚丙烯螺旋喷头,每层36件。在运行过程中,间断出现循环泵电流降低、上液量不足问题,检查原因是部分喷头被酸泥及白色编织丝堵塞。

[作者简介] 葛晓鸣(1969—),男,山东蓬莱人,硕士,高级工程师,从事生产技术管理工作。

[收稿日期] 2020-06-26

表1 原有脱硫塔处理的烟气参数和成分

参数项	烟气成分(体积百分比)/%					烟气体积/ Nm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	烟气温度/ ℃	烟气含尘/ g·Nm <sup>-3</sup>
	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>			
参数值	1.09	0.043	3.15	19.73	75.987	82 328	97.3	<0.1

### 1.2.3 外排废水对制酸中水回用造成影响

脱硫塔碱洗产生的废水排污到制酸污水站处理,制酸处理后的中水回用到选矿缓冷,由于制酸污水站不能处理钠离子,选矿缓冷的中水产生的钠盐结晶随着渣进入到磨浮系统,导致陶瓷过滤机微孔堵塞,陶瓷滤板备件费用居高不下。

### 1.2.4 达不到新标准的要求

改造前的工艺采用一级脱硫塔,流程简单,排放的污染物执行《山东省区域性大气污染物综合排放标准》(DB37/2376—2013)第三时段(2017年1月1日起至2019年12月31日止)其他工业炉窑排放浓度限值:颗粒物含量 $\leq 30 \text{ mg/m}^3$ , SO<sub>2</sub>浓度 $\leq 300 \text{ mg/m}^3$ , NO<sub>x</sub>浓度 $\leq 300 \text{ mg/m}^3$ 。自2020年1月1日起,污染物的排放需执行第四时段重点控制区的要求,公司决定按第四时段重点控制区的标准要求进行改造。

### 1.2.5 外排放烟气出现冒大烟或黑烟现象

一级脱硫塔上部设置了一层PP材质S波机械式除雾器,除雾效率低,出现了尾气冒白烟和拖尾现象,虽然达标排放,但产生视觉污染,造成了不良的社会反应。由于采用钠碱法脱硫,在采样过程中,除硫酸雾和颗粒物外,脱硫反应过程中产生的硫酸钠、亚硫酸钠及其他硫酸盐等气溶胶会被一并捕集下来,该气溶胶计入硫酸根离子及颗粒物,导致尾气硫酸雾、颗粒物含量出现正偏差<sup>[2]</sup>。

## 2 改造方案

国润铜业工艺路线为侧吹炉熔炼+多枪顶吹吹炼+阳极炉精炼的生产工艺,设计生产吨铜的单位产品基准排气量为(环集82 328 m<sup>3</sup>+制酸84 484 m<sup>3</sup>)/(100 000/330/24)=13 211 m<sup>3</sup>,实际生产中,其他工艺路线的铜冶炼吨铜环集烟气基准排气量范围为14 544.5~31 267.8 m<sup>3</sup><sup>[3]</sup>。

三连炉连续炼铜工艺烟气排放优势:与双闪炼铜工艺相比,少了铜铈粒化烟气;与闪速炉+转炉工艺比较,无转炉炉口转动时逸散的大量烟气。虽然现有设备基准排气量已经较低,但公司有信心做到

超低排放。改造的思路:立足原有设备,适当增加设备,增强环集烟气系统处理能力;将氧化期烟气分流到制酸处理,优化阳极炉供风,减少环集烟气体积。

### 2.1 环集烟气系统改造

1)阳极炉空气助燃改为稀氧助燃。近几年,稀氧燃烧技术在铜火法精炼中得到了成功的应用,大大减少了产生的烟气体积。公司采用2套XRQ纯氧燃烧装置,用含氧85%的富氧空气代替空气进行生产,单台阳极炉工艺烟气体积由空气熔炼的19 000~20 000 m<sup>3</sup>/h降为富氧熔炼5 000~7 000 m<sup>3</sup>/h,降低了69%<sup>[4]</sup>。

2)将阳极炉氧化期烟气分流到制酸净化入口。2台阳极炉同时作业,由于采用了稀氧燃烧技术,氧化期产生的二氧化硫浓度可以达到2%~3%,将其与高浓度烟气混合后生产硫酸。改造方法:在收尘风机出口增加一条DN800mm的烟气管线到制酸净化入口,送入制酸系统烟气体积约为5 500 Nm<sup>3</sup>/h。

3)将顶吹炉渣口烟气送到侧吹炉烟道。侧吹炉出口烟道需要补二次风,控制烟气中残氧含量为3%~5%,以防烟气中产生单体硫,而顶吹渣口放渣是正压操作,二氧化硫浓度在各个渣口中是最高的。因此,新增加一台顶吹炉渣口风机,将顶吹渣口高浓度的烟气送入侧吹炉出口烟道中,做为二次风使用。

4)改造烟道系统。对炉口各个烟罩进行密闭性改造,特别对阳极炉加料口烟罩进行了密封改造;减少水平烟道清灰口,增加烟道拐角或爬坡烟道低点处清灰口;烟道直径加粗到1.2 m,内部打填料,外部保温。

5)调整负压分配。阳极炉环集烟气系统单独增加一台风机,使得3台炉子各配1台风机;所有烟道增加阀门,可根据生产周期进行调整控制。

6)基于旧设备配置新设备。因环集风机压头和风量均有富裕量,新上一台6 m脱硫塔及电除雾,按100 000 Nm<sup>3</sup>/h的烟气体积选型,烟气处理量约增加20%。

### 2.2 脱硫塔喷头改造

因为改造之前脱硫塔喷头存在堵塞问题,针对

此情况进行了一下改造。

1)一级塔2台泵入口加装自制四氟过滤网,网孔直径10 mm,循环泵出口加装压力表,当压力升高时及时进行清理;各个环集烟罩吸风口处增加网孔为20 mm×20 mm的过滤网。

2)喷淋改造。一级塔喷头的数量由72件减少为36件,重新设计喷头位置,喷淋覆盖率达到200%。

### 2.3 新建环集污水处理系统

钠碱法脱硫优点是工艺简单、投资低、脱硫剂成本低,但产生的废水、废渣需要处理。为不对制酸中水钠离子浓度造成影响,环集污水处理由送到制酸处理改为在环集场地新建污水处理系统,采用钠碱双碱法处理,脱硫剂采用碳酸钠与生石灰,废液用石灰粉中和,处理完的水回用到二级脱硫塔,形成闭路循环。产生的渣经氧化后变成石膏渣,用压滤机脱水后用于做生产水泥的原料。

### 2.4 达到 DB37/2376-2013 第四时段重点控制区标准的改造

1)增加一台沉降槽。一级洗涤塔增加一台斜

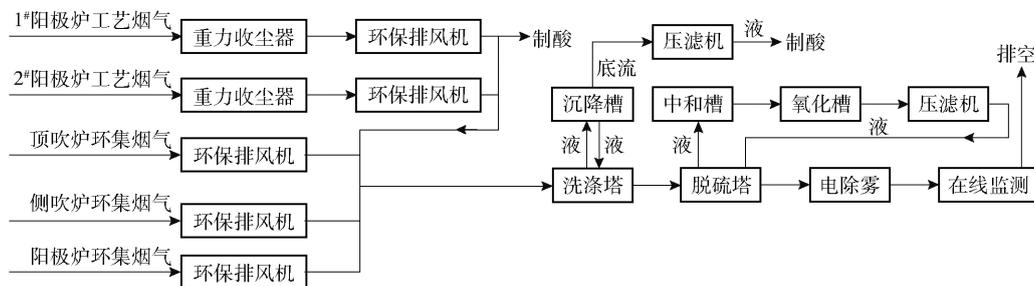


图2 改造后的工艺流程图

## 3 主要设备规格与型号

设备选型遵循经济实用的原则,全部选用国产设备。环集及精炼烟气处理选用的主要设备及型号见表2。

## 4 运行中的优化及改进

改造项目得到了当地环保部门的大力支持,分步实施完成。改造后排放的尾气含尘 $\leq 10 \text{ mg/m}^3$ ,  $\text{SO}_2$ 浓度 $\leq 30 \text{ mg/m}^3$ ,  $\text{NO}_x$ 浓度 $\leq 50 \text{ mg/m}^3$ ,提前达到了DB37/2376—2013第四时段重点控制区标准的排放要求。山东省于2019年11月1日起实施《区域性大气污染物综合排放标准》(DB37/2376—

管沉降槽及配套的压滤机,斜管沉降槽尺寸(长度×宽度)为4 000 mm×4 000 mm,截面积为 $16 \text{ m}^2$ ,上部壳体高度为2.5 m,下部锥体高度为2.6 m。此沉降槽处理量为 $72 \text{ m}^3/\text{h}$ ,处理的洗涤液温度约 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,最高温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,pH值约为4,含固量约 $2 \text{ g/L}$ ,一部分循环液被抽出进行固液分离,抽取量为循环量的15%左右,压滤机清液定期排污到制酸沉降槽,再到制酸污水站处理,渣返回侧吹炉进行配料。

2)增加脱硫塔。新上一台 $\phi 6\ 000 \text{ mm} \times 15\ 500 \text{ mm}$ 脱硫塔,与原来的塔串联使用,一级塔改为稀酸洗涤净化塔,二塔为碱洗脱硫塔。

3)新上一台湿式电除雾器。增加一台湿式电除雾器,型号为WESP300-276,管束内切圆 $\phi 300 \text{ mm}$ , $L=6\ 000 \text{ mm}$ 。该设备阴极丝采用龙骨铅锑合金,导电玻璃钢管束长度为6 m,深度处理脱硫后烟气中的颗粒物、酸雾、重金属等杂质,净化效率可达90%以上,是实现超低排放必备的关键设备,在电除雾出口增设在线监测装置。

### 2.5 改造后的工艺流程

改造后的工艺流程简图见图2。

2019),公司执行重点控制区标准,排放标准要求为:含尘 $\leq 10 \text{ mg/m}^3$ , $\text{SO}_2$ 浓度 $\leq 50 \text{ mg/m}^3$ , $\text{NO}_x$ 浓度 $\leq 100 \text{ mg/m}^3$ ,与旧标准第四时段重点控制区标准相同。

#### 4.1 布袋收尘器问题

稀氧燃烧投入使用后,精炼收尘风机产生了较多的冷凝酸,分析原因是采用稀氧燃烧后,燃烧反应产生了较多的三氧化硫,造成烟气露点温度升高。烟气露点温度与三氧化硫分压的关系见弗霍夫公式(式(1))<sup>[5]</sup>。

$$1\ 000/T = 2.276 - 0.029\ 4\ln(P_{\text{H}_2\text{O}}) - 0.085\ 8\ln(PSO_3) + 0.006\ 2\ln(P_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{SO}_3}) \quad (1)$$

表2 环集及精炼烟气主要设备及型号表

设备名称	规格及型号	数量/台	备注
稀氧燃烧装置	XRQ-2	2	组合
表面冷却器	200 m <sup>2</sup>	2	进口温度 600 ℃, 出口温度 250 ℃
长袋低压脉冲布袋除尘器	550 m <sup>2</sup>	2	P84 + PTFE
精炼收尘风机	$Q = 17\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$ , $H = 4\ 900\ \text{Pa}$	2	不锈钢
脱硫增压风机	$Q = 82\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$ , $H = 3\ 000\ \text{Pa}$	1	不锈钢
一级洗涤塔	Φ5 000 mm × 15 500 mm	1	玻璃钢
二级洗涤塔	Φ6 000 mm × 15 500 mm	1	玻璃钢
沉降槽	4 000 mm × 4 000 mm	1	钢衬 PO
压滤机	XMYF 30/800-UK	1	聚丙烯
顶吹渣口风机	$Q = 10\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$ , $H = 10\ 000\ \text{Pa}$	1	不锈钢
湿式电除雾器	276 管	1	导电玻璃钢
石灰仓	3 000 mm × 5 300 mm	1	Q235
中和渣压滤机	XMZ 120/1250-UB	1	聚丙烯
中和反应槽	Φ3 000 mm × 3 500 mm	1	Q235
氧化槽	Φ3 000 mm × 3 500 mm	1	Q235

式中:  $T$  表示露点温度, K;  $P$  表示气体分压, mmHg。

阳极炉周期性作业,产生的稀酸易造成烟道及表面冷却器腐蚀漏气,漏出的烟气温度更低,产生更多的酸,致使布袋除尘器的布袋腐蚀漏气或布袋被烟尘堵塞。后又更换了 2 台布袋除尘器,布袋材质改为耐酸的 P84 + PTFE 材质,也出现同样的问题。经考察同行业厂家,在 2018 年阳极炉修炉期间,取消 2 台布袋除尘器及表面冷却器,用重力收尘器替代了布袋除尘器。

#### 4.2 特定环境下尾气仍存在“白雾”

在冬季,湿式电除雾运行正常,在线监测达标的状态下,烟囱外排气体仍明显看出有“白雾”产生。分析原因是烟囱排出烟气中的饱和湿空气与外侧冷空气掺混后为过饱和状态,有水蒸汽析出,形成“羽雾”,与水冷却塔产生的“白雾”原理相似。这个问题通过湿式电除雾本身无法得到解决,需要缩小外排废气与周围大气之间的温差或降低外排烟气的含水量,使排出的烟气与外侧的空气两股烟气混合后处于不饱和状态来解决。

#### 4.3 经济分析

改造前脱硫的原料为工业纯碱,废碱液到制酸污水处理后排放,改造后为双碱法脱硫工艺,洗涤碱液再生后回用,降低了纯碱的消耗;改造后环集烟气系统处理的二氧化硫总量降低,一是阳极炉工艺烟

气到制酸处理,二是顶吹渣口烟气到侧吹炉工艺烟气系统,这也降低了消耗。纯碱价格按 1 500 元/t、石灰粉价格按 550 元/t 计算,改造前后的效益对比如下所述。

改造前:日用纯碱量为 6 t,费用为 1 500 元/t × 6 t/d × 330 d = 2 970 000 元。

改造后:日用纯碱量为 1.45 t,石灰粉为 7 t,费用为 1 500 元/t × 1.45 t/d × 330 d + 7 t/d × 550 元/t × 330 d = 1 988 250 元。

从以上数据可以看出,改造后脱硫原料费用约降低了 33%,年可节省 98.2 万元。

## 5 结语

“富氧侧吹炉 + 多枪顶吹炉 + 固定式阳极炉”连续炼铜工艺的炉子密封性较好,生产吨铜的基准环集排放烟气量为  $100\ 000 / (100\ 000 / 330 / 24) = 7\ 920\ \text{m}^3$ ,达到行业先进水平。“干法重力除尘 + 稀酸洗涤除尘 + 钠碱法脱硫 + 湿式电除雾器 + 双碱法污水处理”的环集和阳极炉烟气处理工艺,适合于烟气中三氧化硫含量较高的气体,洗涤塔前的设备可以稳定运行,投资少,运行费用低,技术上可行,经济上合理。

[参考文献]

[1] 曹汝俊,董木森,布乃祥,等. 铜冶炼烟气超低排放设计与生产

- 实践[J]. 硫酸工业, 2017(11): 5-7.
- [2] 李俊, 凌飞, 张冠华. 湿式电除尘器在环境集烟尾气脱硫装置中的应用[J]. 硫酸工业, 2019(6): 40-43.
- [3] 杜龙, 唐斌. 典型铜冶炼行业基准排气量的比较与分析[J]. 有色冶金设计与研究, 2017(2): 17-20.
- [4] 宋成. 回转式阳极炉稀氧燃烧技术改造与生产实践[J]. 山西冶金, 2015, 38(5): 64-65.
- [5] 南京化学工业公司设计院. 硫酸工艺设计手册 物化数据篇[M]. 南京: 化工部硫酸工业科技情报中心站, 1990: 88.

## Production practice of upgrading on the flue gas treatment system of continuous copper smelting

GE Xiao-ming, SUN Zi-hu, LIU Jian-ping, LI Zhao-hong, ZHANG Jun-jie

**Abstract:** Yantai Guorun Copper Industry Co., Ltd. adopts the production process of oxygen-enriched side blowing smelting process and multi-gun top blowing continuous blowing process and fire anode refining continuous copper smelting production process. In response to the new environmental protection standards, the original flue gas treatment system is also need to be upgraded and transformed. According to the current situation that the exhaust treatment volume of the existing equipment is low, the anode furnace process adopts the lean oxygen combustion technology, the anode furnace oxidation period flue gas is split to the acid purification inlet, and the top blowing slag outlet flue gas is sent to the side-blowing furnace flue, and adopts other measures such as transformation of flue system, adjustment of negative pressure distribution, configuration of new equipment, and so on. The modified flue gas treatment system has the ability to process flue gas from continuous copper smelting. The exhaust dust content is less than  $10 \text{ mg/m}^3$ , the  $\text{SO}_2$  concentration is less than  $30 \text{ mg/m}^3$ , and the  $\text{NO}_x$  concentration is less than  $50 \text{ mg/m}^3$ , reaching the fourth period emission standards in Shandong Province, and saving 982 000 yuan per year for desulfurization materials. This article gives a detailed introduction to the upgrade and transformation of the flue gas treatment system, and explains some optimization and transformation details.

**Key words:** continuous copper smelting; flue gas; Flue gas treatment system; upgrade

(上接第40页)

flaky crystals generated by the Oxygen at anode reacting with sodium tellurite, most of which settle to the bottom of the tank, and a small amount adhere to the cathode plate surface. The high valence tellurium salt will contain low valence tellurium salt in the process of crystal growth, sedimentation and adhesion, which will increase the loss of tellurium. The tellurium content in the anode slime can be controlled below 3%, the optimal index can reach 1.5%, by changing the anode structure, setting polyester bags on the anode, adding an appropriate amount of reducing agent in the electrolyte, increasing the oxygen removal facilities and stirring and washing the anode slime with hot alkaline solution. The main treatment methods of tellurium anode slime include acid leaching self-reduction method, mixed acid solution replacement method and sulfide reduction method, which method has its' advantages and disadvantages, and can be selected according to the actual process.

**Key words:** tellurium anode slime; direct yield of tellurium; control methods; treatment methods; high sodium tellurite