

# 有色冶炼烟气骤冷收砷技术的研究与应用

姚亮, 李旭朋

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 对烟气骤冷收砷技术的原理、特点进行分析, 结合现场试验, 提出适用于有色冶炼烟气收砷的优化工艺, 对喷雾冷却器等核心设备进行升级, 较好地解决了结露、腐蚀、对烟气波动适应性差等问题。通过对砷烟尘的有效回收, 减少了二次污染对环境和人体的危害。

[关键词] 有色冶炼烟气; 高砷矿; 收砷; 三氧化二砷; 烟气骤冷; 露点

[中图分类号] TF805.3 [文献标志码] B [文章编号] 1672-6103(2014)03-0041-04

## 0 前言

目前国内外高品位精矿供应量减少, 精矿资源匮乏价格上涨。为了降低生产成本, 国内外各大冶炼企业对价格较低的低品位高砷精矿的需求量增大。一般情况下, 精矿含 As > 0.5% 即为高砷矿, 国外铜精矿含 As > 0.2% 就是高砷矿, 高砷矿冶炼时必须采用合理的方法处理含 As 烟气并回收含 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烟尘。

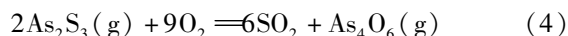
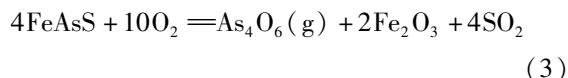
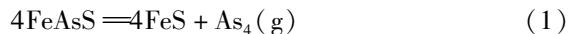
目前烟气中砷的去除(回收)代表技术分为干法和湿法, 干法技术是通过冷却的方式将砷从烟气中分离并收集, 其中骤冷收砷技术采用急冷方式使烟气温度迅速通过玻璃砷温度区间, 解决了采用传统冷却烟道缓冷造成的玻璃砷粘结问题。湿法技术, 如电热回转窑蒸馏法、新住友法, 用于处理含砷烟灰或含砷污酸污水, 可提取高纯度的 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 但投资远大于骤冷收砷技术。

骤冷收砷技术早期用于黄金冶炼项目含砷烟气的处理, 现已应用于铜、铅冶炼含砷烟气的处理, 烟气中的 As 以 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烟尘形态回收, 降低了污酸处理系统的负荷, 实现危废渣减量化。

## 1 工艺及应用

### 1.1 工艺流程

含砷精矿在炉窑内的砷化学反应如下:



烟气经余热回收及收尘系统净化后, 所含 99% 以上的固态烟尘被收集, 并采用蒸发冷却器内骤冷的方式, 将烟气温度在 2~4 s 内由 350 °C 降至 ~120 °C, 烟气中气态 As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 冷凝为固态烟尘饱和析出(As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 为 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的二聚体)。As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的饱和浓度见表 1<sup>[1]</sup>。

表 1 不同温度下气体中 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的饱和浓度

							g/m <sup>3</sup>
500 °C	380 °C	280 °C	180 °C	150 °C	120 °C	100 °C	
8 840	3 210	490	2.09	0.35	0.023	0.005 8	

理论上, 烟气温度降至 120 °C 以下后, 其中 95% 以上的 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 饱和析出, 由后续的布袋收砷器收集, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 综合捕集效率可达 99% 以上。

固态 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成温度通常和烟气露点相近, 甚至低于烟气露点, 过程中无法达到烟气温度高于露点温度 30 °C 的要求, 导致设备腐蚀。图 1 为工艺流程图, 为了避免各核心设备调试时对系统产生影响, 设置烟气旁路, 管路上设置压力温度测点用于监测和控制调节。

### 1.2 实际应用

骤冷收砷技术已应用于二段焙烧脱硫除砷的黄金冶炼项目中, 焙烧炉工况稳定, 有利于收砷系统稳

[作者简介] 姚亮(1980—), 新疆石河子人, 硕士, 高级工程师, 从事有色冶炼烟气处理技术及管理工作的。

[收稿日期] 2013-12-24

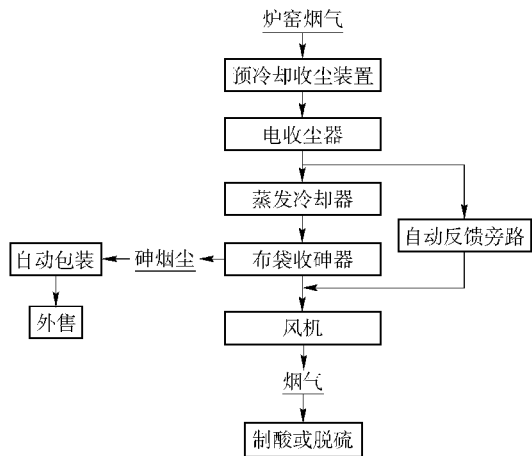


图1 骤冷收砷工艺流程图

定运行。在铜、铅等有色金属冶炼中,其工艺过程决定了烟气的量、温度等会有一定的波动,在这种条件下,收砷系统运行会出现一些问题。

表2为已完成的采用骤冷收砷工艺工程项目的概况。初期项目运行情况不稳定,出现结露、腐蚀、砷尘黏结现象,对设备造成损害,也影响了冶炼生产。通过技术升级完善,后续铜冶炼项目中取得了良好效果。

表2 采用骤冷收砷工艺工程概况

单位	山东某一期 铜冶炼项目	山东某二期 铜冶炼项目	云南某铜 冶炼项目
投产时间	2009年	2011年	2012年
使用效果	较差	一般	较好
烟气含砷 kg/h	~600	~700	~300
电收尘器 m <sup>2</sup>	60	60	80
布袋收砷器 m <sup>2</sup>	$F=2\ 800$	$F=4\ 000$	$F=4\ 000$
蒸发冷却器 m <sup>3</sup>	$V=150$	$V=233$	$V=315$
喷水量 m <sup>3</sup> /h	4.6	5	7.7
压缩气控制	恒压	恒压	恒流
水流量控制	比例调节阀	变频调速	阀站调节

## 2 试验研究

中国恩菲以某铜冶炼项目为依托,开展研发工作,以突破技术瓶颈,提升骤冷收砷技术的可靠性。

### 2.1 试验工艺流程

在铜熔炼过程中,精矿中的固态砷多数以气态As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形式进入烟气,剩余的砷进入冰铜和渣。

从顶吹熔炼炉出来的工艺烟气温度在~1 100℃,经余热锅炉降温至360℃后进入高温电收尘器进行收尘。

来自电收尘器出口的烟气经蒸发冷却器骤冷降温,温度在很短时间降至120℃,气态砷冷凝为固态砷烟尘,随后进入布袋收砷器被捕集,收尘效率可达99%。蒸发冷却器入口设置烟气旁路,在调试和非正常状况时使用,并参照温度、压力等参数设定值连锁动作。

### 2.2 主要设备规格及性能

本项目收砷系统的主要设备及规格见表3。

表3 主要设备一览表

序号	设备名称	数量	规格性能
1	高温电收尘器	1台	80 m <sup>2</sup> 单室四电场
2	布袋收砷器	1台	$F=4\ 100\ m^2$
3	蒸发冷却器	1台	有效 $V=315\ m^3$
4	高温防腐风机	2台	$Q=220\ 000\ m^3/h$ , $P=5\ 000\sim 6\ 500\ Pa$
5	螺旋包装机	1台	25~50 kg/袋
6	自动反馈旁路	2台	DN2000

高温电收尘器用于捕捉含Cu、Pb、Zn等有色金属烟尘,提高收尘效率可提高所收集As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>烟尘的纯度。电收尘器性能参数见表4。

表4 电收尘器性能参数

序号	项目	参数
1	型号	单室80 m <sup>2</sup> 四电场卧式,C480阳极板
2	外形尺寸	电场有效长度11.5 m
3	烟气流速	0.6 m/s,停留时间17.2 s
4	振打形式	底、侧部机械振打
5	供电	硅整流变压器,72 kV/800 mA

蒸发冷却器的作用是将烟气在短时间内降至120~170℃,避开玻璃态砷的生成温度区间(175~250℃)<sup>[2]</sup>。烟气在蒸发冷却器内停留时间应保证液滴完全蒸发;喷枪布置合理,喷淋覆盖面积均匀不能喷淋至塔内壁。蒸发用冷却水与压缩空气在喷嘴处混合雾化后,产生的液滴平均直径50~150 μm。喷嘴采用双流体雾化喷嘴,内管进水,外环通入雾化压缩空气,在出口混合后带压喷出。双流体雾化喷嘴外形见图2。

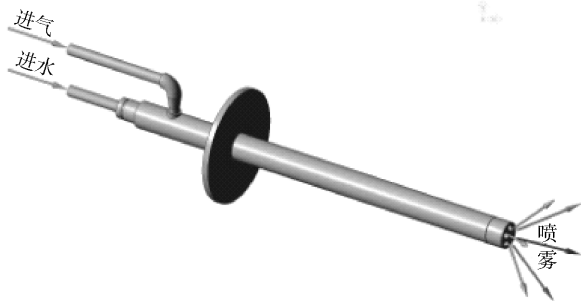


图2 双流体雾化喷枪

蒸发冷却器内喷入水的雾化效果至关重要,在传热过程中,雾化的液滴一般是愈细愈有利,效果愈好。理论上,喷雾的液滴平均粒径可参照式(5)确定<sup>[3]</sup>:

$$D_c = \frac{585 \sqrt{\sigma}}{u_g \sqrt{\rho_1}} + 597 \left( \frac{\mu_1}{\sqrt{\sigma \rho_1}} \right)^{0.45} \cdot L^{1.5} \quad (5)$$

式中: $D_c$ 为液滴平均直径, $\mu\text{m}$ ;  $\sigma$ 为液滴表面张力, $\text{Pa}$ ;  $U_g$ 为液体间相对速度, $\text{m/s}$ ;  $\rho_1$ 为液体密度, $\text{g/cm}^3$ ;  $\mu_1$ 为液体粘度, $\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$ ;  $L$ 为液气比, $\text{L}_{\text{液}}/\text{m}^3_{\text{气体}}$ 。

喷入冷却塔的液滴要在出塔前完全被蒸发,这与蒸发时间有关,也就是烟气在塔内的最小停留时间。理论上,蒸发时间可参考式(6)确定<sup>[4]</sup>:

$$t = \frac{\rho_1 \lambda D_0^2}{9 K_d \Delta T} \left[ 1 - \frac{2\beta}{D_0^2} \int_{D_{100}}^{D_0} \frac{D^{2.07} dD}{1 + \beta D^{1.07}} \right] \quad (6)$$

式中: $D_0$ 为雾滴最初直径, $\mu\text{m}$ ;  $\rho_1$ 为液体密度, $\text{g/cm}^3$ ;  $\Delta T$ 为烟气与水温度差; $\lambda$ 为水蒸发潜热, $\text{kJ/kg}$ ;  $K_d$ 为气膜传热系数 $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。

理论上,粒径 $100 \sim 150 \mu\text{m}$ 的水滴蒸发时间为 $1.5 \sim 3.3 \text{ s}$ 。但考虑到塔内的蒸发过程复杂,为了保证烟气在塔内有足够的反应时间,实际取值应有富裕。

布袋收砷器用于收集冷凝为固态的 $\text{As}_2\text{O}_3$ 烟尘。由于雾化水形成蒸汽,烟气中含水量增加,露点提高。布袋收砷器应考虑防腐,滤料应考虑抗酸、抗结露等。

### 3 调试过程及关键参数

试验过程中,系统有正常生产状态和事故状态两种状况。正常生产时熔炼炉持续投料,烟气中 $\text{SO}_2 > 5\%$ ,收尘尾气送制酸。事故状态指加料量 $< 6 \text{ t/h}$ 工作状态,烟气中 $\text{SO}_2 < 3\%$ ,收尘尾气送脱硫处

理。

#### 3.1 实测参数

系统运行时的物料成分及实测参数见表6。由监测数据可见,精矿含砷较低,但处于收砷范围内。在精矿含 $\text{As} 0.17\% \sim 0.8\%$ 的范围内,脱砷率已达到上述值。

表5 物料成分 %

	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Zn}$	$\text{As}$	$\text{Pb}$	$\text{S}$	$\text{Cu}$
精矿	8.65	0.24	0.4	0.53	0.065	28.9	24.56
炉渣	0.752	6.3	0.58	0.048	0.045	0.655	0.75
冰铜	0.032	0.003	0.45	0.001	0.045	17.2	58.2
酸滤饼	$\text{H}_2\text{O}: 46.8$		3.15	0.046	4.46	0.37	

表6 实测工况参数

	单位	正常工况	事故工况
投精矿量	$\text{t/h}$	60~70	0~5
烟气量	$\text{m}^3/\text{h}$	65 000	20 000
烟气温度	$^{\circ}\text{C}$	355	280

#### 3.2 主要设备

(1) 高效电收尘器。高效电收尘器运行正常,表7是电收尘器各个电场烟灰成分。

表7 电收尘器烟灰成分 %

	$\text{Cu}$	$\text{S}$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Zn}$	$\text{Pb}$	$\text{As}$
余热锅炉	13.37	4.63	5.87	1.1	5.75	3.27	1.53
I 电场	10.84	6.07	14.93	0.95	11.29	3.54	1.15
II 电场	5.68	5.22	23.29	1.58	11.85	3.71	1.50
III 电场	4.57	7.67	14.85	0.96	12.19	4.02	2.03
IV 电场	3.40	8.60	12.03	0.772	12.17	3.53	2.48

余热锅炉烟灰含 $\text{Cu}$ 最高,绝对量大,电收尘器烟灰中 $\text{Cu}$ 、 $\text{As}$ 元素的分布符合规律。

(2) 蒸发冷却系统。本试验蒸发冷却系统采用恒流操作,即保持雾化用压缩空气的流量不变,根据设定温度进行水量调节,调节参数关系曲线见图3。

随着喷入水量的增大,喷嘴出口的压力增大,但液滴直径基本不变。恒流操作的优点是适用于工况波动较大的条件,并且在水量要求较大时,压缩空气量较为节省。

控制系统采用阀站调节,给水调节阀与蒸发冷却器出口温度连锁动作。正常工况下的蒸发冷却效

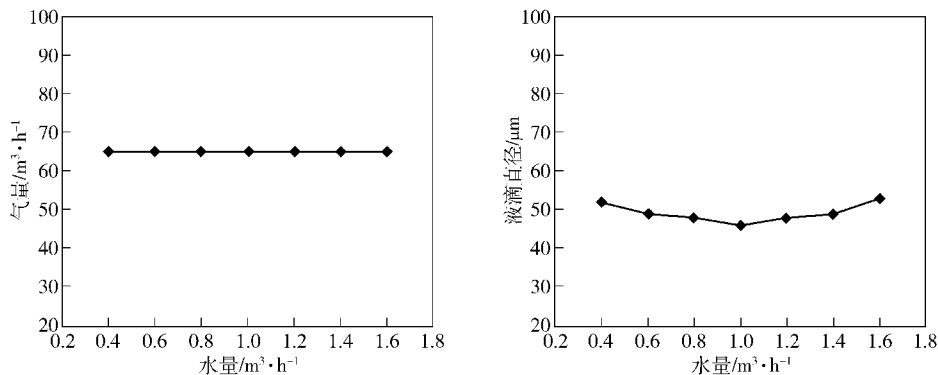


图3 调节参数曲线

果较为理想,可控制出口烟气温度在设定值 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内,设备内干燥;在事故情况下,虽冷却塔入口温度较高,仍会出现滴水现象。造成该现象的主要原因之一是工况过渡时过量喷水,瞬时喷水量可达正常值1.5倍以上;另一原因是由于保温烟气量小导致塔内气速降低,传热推动力减小,烟气和蒸发水接触后传热不充分,未蒸发的雾滴与塔壁接触后汇聚排出。经过局部修改和调试后,正常生产时可保持接触面干燥,满足设计要求。

(3)其他。为了避免主要收砷设备在非正常生产时受到损坏,设置烟气反馈旁路,可有效处理调试和事故期的污染物。

## 4 结论及建议

骤冷收砷技术市场前景广阔,可用于有色冶炼项目、硫铁矿制酸项目、废杂金属回收项目、垃圾焚烧处理项目、含砷燃煤锅炉尾气处理等领域。

(1) As 的去除最基本的要求是 As 可以从原料中挥发至入烟气,虽然 As 在部分冶炼过程中的分布有据可依,但需完善不同冶炼工况下的砷平衡。

(2) 骤冷收砷系统可在工艺烟气波动条件下自动运行,但当波动幅度超过60%时,如停止投料等,需连锁切换至烟气旁路,以避免其对设备的影响。

(3) 经收砷系统净化后烟气含砷可降至 $50\text{ mg/m}^3$ 以下,但受烟气露点的制约,设定温度略高,使得净化后烟气中 As 含量提高。不断提高综合收砷率,对 As 回收及减少后续工段危险废物总量具有重要的意义。

(4) 实施骤冷收砷技术是一个综合的系统工程,严格掌握设计、设备、安装、调试等各个环节和细节,才能使其发挥作用。

### [参考文献]

- [1] 徐洁书. 高砷硫铁矿焙烧烟气中砷的回收[J]. 硫酸工业, 2009, (4): 28-29.
- [2] 肖若珀. 砷的提取、环保和应用方向[A]. 广西金属学会, 1992: 50-51.
- [3] 刘少武. 硫酸工作手册[M]. 南京: 东南大学出版社, 2001: 436-437.
- [4] K. 马斯托思. 喷雾干燥手册[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983: 260-263.

## Research & application of quench arsenic collection technology for nonferrous metallurgy off-gas treatment

YAO Liang, LI Xu-peng

**Abstract:** The principle and characteristics of technology of recovering arsenic by quenching flue gas were analyzed. Combined with the insite trials, the optimized technology that is suit to arsenic collection from non-ferrous metallurgy off-gas was proposed. The core equipments like evaporative cooler was upgraded, and the problems of moisture condensation, corrosion and poor adaptability to off-gas fluctuation were solved. The arsenic dust was recycled effectively in order to reduce the damage to environment and operator.

**Key words:** non-ferrous metallurgy off-gas; high-arsenic concentrate; arsenic collection; arsenic trioxide; off-gas quench; dew-point