



УДК 574,504.75,501.75

А.М. КАСИМОВ, д.т.н., профессор, заведующий лабораторией

Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем (УкрНИИЭП), г. Харьков

В.Н. ИРХА, помощник председателя правления

«ММК им. Ильича», г. Мариуполь

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ОБОРОТНЫХ ВОД ГАЗООЧИСТОК МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА

В статье рассмотрены проблемы извлечения из оборотных вод газоочисток металлургического производства растворенных соединений цинка с использованием дешевых и недефицитных реагентов-осадителей, в частности силиката натрия и его технических разновидностей. Разработана аппаратурно-технологическая схема новой технологии для условий Мариупольского металлургического комбината им. Ильича. Определены расходные коэффициенты разработанной технологии.

металлургические комбинаты, газоочистные устройства, очистка оборотных вод газоочисток, растворимые соединения цинка, реагенты-осадители, тонкослойные отстойники

Проблема снижения содержания соединений цинка в оборотной воде систем газоочисток доменного производства ОАО «ММК им. Ильича» возникла в связи с необходимостью его извлечения, т.к. возрастание концентрации его соединений вызывает серьез-

ные нарушения работы газоотводящих трактов и всей системы газоочистки. Соединения цинка, выходящие с пылегазовой смесью из доменных печей, частично оседают в газоходах, вызывая образование «настылей» и зарастание газоходов.

Для поддержания работоспособности систем газоочисток требуется проведение регулярных работ по очистке газопроводов от отложений цинковых соединений, что требует остановки газоочистного оборудования.

Извлечение соединений цинка из оборотной воды систем газоочисток рассматривается как возможный метод снижения отложений в системах газоочистки и как перспективный способ получения ценного вторичного цинк-содержащего сырья.

Оборотная вода газоочисток, циркулирующая в системе, способна накапливать относительно высокие концентрации соединений Zn из-за явления некоторой растворимости даже самых труднорастворимых его соединений [1–4]. Это связано как с тем, что оксид цинка и другие его соединения, содержащиеся в отходящих газах, частично растворимы в воде [3, 5, 6], так и с наличием в оборотной системе ряда растворенных газов кислотного характера – прежде всего, CO_2 и SO_2 , способствующих повышению растворимости соединений цинка за счет образования смешанных комплексов.

В качестве возможных путей выделения соединений цинка из оборотной воды были рассмотрены следующие варианты:

- осаждение нерастворимых соединений цинка,
- упаривание воды и повышение концентрации соединений цинка в обрабатываемом растворе,
- ионный обмен,
- флотация малорастворимых соединений (вместо осаждения),
- экстракция комплексных соединений растворителями.

Упаривание воды или электрохимическое выделение Zn при столь низких концентрациях, какие имеются в обо-

ротной воде газоочисток (ниже 1 г/дм^3), слишком энергоемко. Для ионного обмена требуются дорогостоящее оборудование и создание системы элюации цинка с вторичной обработкой элюата, выделением соединений цинка и регенерацией ионита. Реализация флотационной и экстракционной технологий требует достаточно редких и дорогих реагентов, стоимость которых может быть оправдана лишь в случае выделения редких и драгоценных металлов, что в условиях черной металлургии нерентабельно или технологически малоперспективно. Реальны только осадительные методы (их обследование проведено), которые в настоящее время достаточно малозатратны и могут быть использованы для выделения цинка из оборотной воды систем газоочистки. Исследования этих методов проведено в условиях основного производства Мариупольского металлургического комбината им. Ильича.

Для связывания и выделения ионов цинка в виде осадка из оборотной воды можно использовать ряд осадителей, способных к образованию малорастворимых соединений Zn. Их выбор определяется низкой растворимостью продуктов реакции и, желательным, отсутствием комплексообразования с имеющимися акваионами цинка или цинкат-ионами.

В табл. 1 приведены сведения о растворимости некоторых малорастворимых соединений цинка, потенциально пригодных для его количественного выделения из водных растворов.

Некоторые противоречия в табличных значениях вызваны сложностью экспериментальных работ, в которых даже при использовании особо чистых реагентов условия осаждения, конкурирующие ионы и др. обстоятельства оказывают существенное влияние на оценку растворимости

Таблица 1 – Растворимость некоторых соединений цинка

Соединение	Показатель произведения растворимости	Растворимость, г/100 г воды (20 °С)	Примечания
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	15,4 [1]*		
$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$	27,0 [1]; 27,89 [2]		
ZnC_2O_4	8,9 [1]		Образует комплексы
ZnCO_3	10,0 [1] 10,84 [2] $6 \cdot 10^{-11}$ (25 °С) [5]	0,001 (15°С) [5]	
$\text{Zn}(\text{CN})_2$	12,59 [2]	$5 \cdot 10^{-4} \%$ (18°С) [6]	Образует прочные комплексы
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,4 [1]	0,86 [2]; 0,877 [5]	
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	32,0 [1]		Образует комплексы
ZnS	23,8 [1]	$6,8 \cdot 10^{-5} \%$ (18°С) [6]; $3,4 \cdot 10^{-11}$ (18°С) [5]; $1,6 \cdot 10^{-4}$ (20°С) [7]	ZnS- α $6,9 \cdot 10^{-26}$ (20°С) [5] ZnS- β $1,1 \cdot 10^{-24}$ (25°С) [5]
ZnO		$1,6 \cdot 10^{-4}$ (20°С) [7]	
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$4 \cdot 10^{-16}$ (20°С) [5]	$1,9 \cdot 10^{-4} \%$ (29°С) [6]	Образует гидроксокомплексы (pH>8,2)

*В квадратных скобках указаны литературные источники



сти соединений. В реальных условиях осаждения отклонения растворимости от идеальных (табличных) значений еще выше. Тем не менее, указанные в табл. 1 данные позволяют оценить эффективность различных ионов в качестве потенциальных реагентов-осадителей Zn.

Произведение растворимости используется вместо произведения активности для малорастворимых соединений вследствие невозможности точного установления видов ионов в реальных растворах, содержащих несколько ионов и обладающих определенной ионной силой. Произведение растворимости для каждого малорастворимого вещества является величиной постоянной, и в случае, когда активность веществ в разбавленном растворе стремится к 1, величина произведения растворимости стремится к значению произведения активности.

В реальных условиях ионы участвуют в конкурирующих взаимодействиях, и в силу образования смешанных комплексов точные значения растворимости для малорастворимых соединений теоретически рассчитать невозможно [4]. Большая часть реагентов не может быть использована на практике в условиях обработки оборотных вод систем газоочисток по экологическим (цианиды, арсенаты, сульфиды) или экономическим (иодаты, ферроцианиды) причинам.

В соответствии с данными табл. 1, в качестве перспективных реагентов-осадителей могут быть рассмотрены гидроксиды и карбонаты; кроме того, в случае их неэффективности в производственных условиях, могут быть использованы более дефицитные – фосфаты и оксалаты.

Существует перспективный реагент-осадитель для двухвалентных ионов – силикат-ион. Поскольку точных данных о растворимости силикатов Zn нет, они оцениваются в справочной литературе как «нерастворимые» [5]. В данном случае можно использовать широкий спектр доступных технических продуктов – силикат натрия (натрий кремнекислый, силикат-глыба), в т.ч. силикат натрия растворимый – по ГОСТ 50418-2003, силикат-глыба по ТУ 5921-002-00287645-97, по ОСТ11-027.802-81, силикат натрия растворимый по ГОСТ 13079-93, стекло натриево-жидкое по ГОСТ 13078-81 и др.

Несмотря на то, что фосфаты и пирофосфаты Zn рассматриваются как очень мало растворимые вещества [1, 5], использование фосфатов и оксалатов менее желательно, так как из-за локального образования сложных смешанных комплексов в неравновесных условиях реального смешивания в растворе с присутствием гидрокси-, аква-, гидрокарбонат- или гидросульфит-, хлорид- и др. ионов, в оборотной воде возможно формирование нежелательных, более растворимых комплексов цинка (табл. 2).

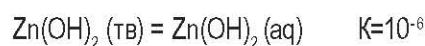
Произведение растворимости чистого гидроксида цинка в воде составляет приблизительно 10^{-11} , но на са-

Таблица 2 – Константы комплексообразования некоторых соединений цинка при комнатной температуре

Лиганд	$\lg K_{уст(1-n)}$
Гидроксилион	6; 11; 13; 14 [2] *
Пирофосфат	8, 7; 11,0 [2]
Гиропирофосфат	3,8 [2]
Сульфат	2,34 [2]
Моногидрофосфат	2,4 [2]
Хлорид	-0,19; 0,18; -1,4; -1,52 [2]
Оксалат	4,85; 7,55; 8,34 [2]

*В квадратных скобках указаны литературные источники

мом деле гидроксид заметно более растворим, чем можно ожидать на основании этой константы [3], вследствие равновесия



Кроме того, из-за наличия в отходящих газах основного металлургического производства растворимых кислотных оксидов – CO_2 и SO_2 , возможных примесей NO_x и др., а также повышенной температуры воды в системе, растворимость соединений Zn может существенно увеличиться.

Образцы оборотной воды систем газоочисток доменного производства ММК им. Ильича, используемые для проведения экспериментальных работ, представляют собой прозрачную жидкость с содержанием небольшого количества относительно грубой суспензии, легко выпадающей в осадок. По результатам аналитического исследования, в образцах оборотной воды содержится 0,14–13,0 мг/дм³ растворенных соединений цинка (в пересчете на металл).

Оборотная вода непосредственно после процесса очистки имеет pH = 6,5–7,0. При движении в оборотном цикле, и особенно – при отстаивании, величина pH постепенно изменяется, достигая значений 6,9–8,1. Это связано с процессом удаления из оборотной воды кислотных примесей – углекислого и сернистого газа.

В осадке, естественным путем выпадающем из оборотной воды, содержится значительное количество Zn – до 30,6 % (в пересчете на металл). Количество осадка в оборотной воде непостоянно и составляет 0,1–2 г/дм³. Отстаивание этой фракции Zn-содержащих малорастворимых соединений происходит на имеющемся оборудовании в действующей системе газоочистки основного металлургического производства ММК им. Ильича.

Для выделения Zn из растворенных форм в оборотной воде систем газоочисток основного металлургического производства нами использованы следующие перспективные реагенты-осадители (наиболее дешевые, технологически и экологически приемлемые):

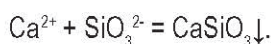
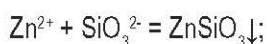
- карбонат натрия,
- гидроксид кальция,
- силикат натрия («растворимое стекло»).

Предварительные эксперименты показали, что раствор угольной кислоты, полученный путем барботирования диоксида углерода через образцы оборотной воды, не вызывает осаждения карбонатов цинка. Это связано с подкислением раствора и образованием комплексных соединений цинка. Другая серия экспериментов показала, что, несмотря на нейтрализацию кислых примесей (растворенных газов) в оборотной воде с помощью таких щелочных агентов, как карбонат натрия или гидроксид кальция, заметного осаждения соединений Zn не происходит.

По-видимому, создаваемая в оборотной воде в процессе газоочистки концентрация карбонат- и сульфит-ионов достаточна для того, чтобы препятствовать выпадению соединений Zn в осадок даже в щелочной среде – до pH=10. Чрезмерно щелочная среда неблагоприятна для осаждения гидроксидных и карбонатных соединений Zn, так как растворимость их начинает расти в щелочной среде уже при значениях pH > 8,5–9,0 вследствие выраженных амфотерных свойств этого элемента.

Таким образом, из доступных реагентов-осадителей только силикат натрия (или калия) или смешанные технические продукты – силикаты щелочных металлов в виде растворов силикат-глыбы марки АСКН-1 (калиево-натриевая) или АСНК-1 (натриево-калиевая) и др. способны разрушить комплексные соединения Zn и вывести их в осадок из оборотной воды.

При добавлении раствора реагента-осадителя pH обработанной оборотной воды постепенно меняется (рис. 1). При этом выпадает осадок силиката цинка (вместе с ним могут соосаждаться и силикаты кальция, т.к. ионы Ca^{2+} в небольшом количестве имеются в технической воде, направляемой в оборотный цикл системы газоочистки):



Важным фактором, влияющим на эффективность применения реагента-осадителя, является скорость формирования осадка и легкость его отделения от жидкости. К сожалению, большинство силикатов не относятся к веществам, легко формирующим крупнокристаллические и хорошо отделяемые осадки. Тем не менее, в наших экспериментах была достигнута удовлетворительная скорость осаждения (рис. 2).

Для того, чтобы получить максимальную скорость осаждения продуктов реакции, необходимо, чтобы компоненты перед смешиванием имели максимально воз-

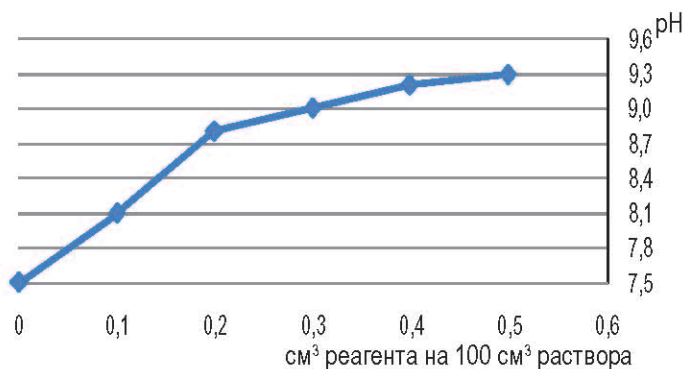


Рисунок 1 – Динамика изменения pH оборотной воды при добавлении раствора силиката натрия

можные концентрации. Так как концентрация цинка в оборотной воде невелика, практически постоянна и не поддается иным методам регулирования, кроме осаждения цинка, то следует использовать достаточно концентрированные 10–20 % растворы силиката натрия.

Хотя силикаты натрия растворимы в воде без образования точки насыщения, высокая вязкость препятствует использованию сильно концентрированных растворов. Поэтому желательно использовать концентрации «растворимого стекла» не более 30 %.

С другой стороны, при сильном разбавлении некоторых образцов растворов «растворимого стекла» заметно усиливается их гидролиз. При pH < 10,9 растворы силиката натрия неустойчивы и выделяют кремниевую кислоту в виде геля тем быстрее, чем ниже pH среды.

Для ускорения процесса осветления после введения реагента-осадителя рационально применять (помимо имеющихся на предприятии радиальных отстойников) более эффективные аппараты, особенно тонкослойные отстойники. После завершения осадкообразования оборотная вода имеет pH=8–9 за счет небольшого избытка силиката натрия, который легко гидролизует, формируя щелочную среду. Остаточные количества силикатов рекомендуется удалить при помощи дополнительной нейтрализации оборотной воды до pH=6,5–7,5.

Это возможно посредством дозированной добавки небольшого количества кислотных агентов, например, сернокислотных растворов травильного отделения прокатного производства, которые на предприятиях подвергаются нейтрализации известью. При этом за счет соосаждения с образующейся нерастворимой кремниевой кислотой из раствора удаляются практически все 2-валентные катионы (Zn, Ca и др.). В табл. 3 приведены результаты анализов содержания Zn в оборотной воде до и после обработки.

По данным табл. 3, Na_2SiO_3 как реагент-осадитель почти так же эффективен, как CaCO_3 , но скорость реакции ионов цинка с малорастворимым карбонатом кальция

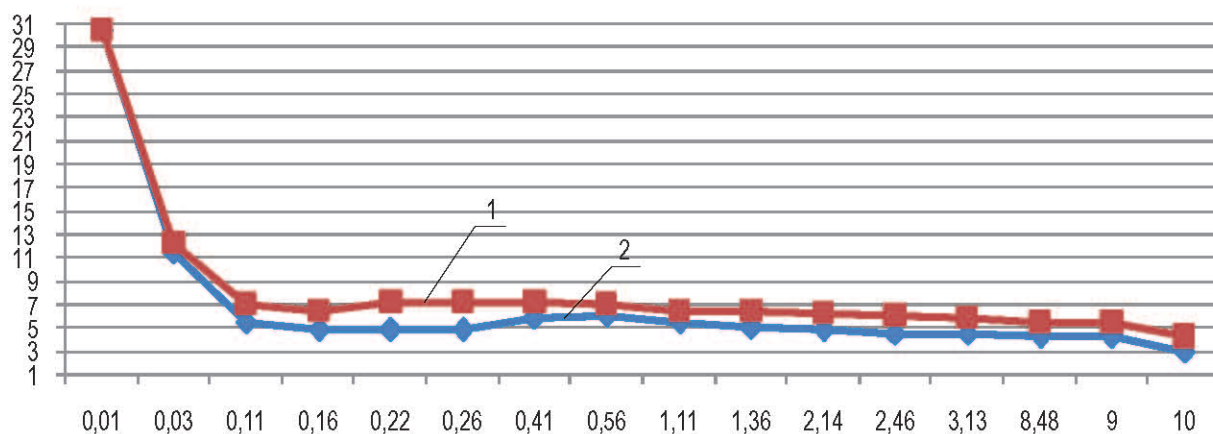


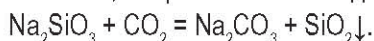
Рисунок 2 – Скорость оседания силикатов цинка из проб оборотной воды
1, 2 – номер пробы (пробы взяты с интервалом 1 месяц)

Таблица 3 – Результаты анализов оборотной воды систем газоочистки на содержание цинка (до и после обработки реагентом-осадителем)

Характеристика образца	Исходная концентрация соединений цинка в растворе	Концентрация ионов цинка после обработки карбонатом кальция	Концентрация ионов цинка после обработки силикатом натрия
Образец оборотной воды № 1	12,6 г/дм ³	0,9 г/дм ³	0,14 г/дм ³
Образец оборотной воды № 2	0,4 г/дм ³	0,03 г/дм ³	0,18 г/дм ³

слишком мала, чтобы эффективно использовать его в реальных условиях для обработки оборотной воды систем газоочисток. Поэтому в качестве лучшего реагента следует выбрать дешевый, доступный и эффективный Na_2SiO_3 , оставляя CaCO_3 и соединения фосфорной кислоты как запасной вариант. Небольшие количества фосфат- или гидрофосфат- ионов могут быть введены для нейтрализации щелочности воды после силикатной обработки.

Другой путь нейтрализации избытка силиката после силикатной обработки – продувка оборотной воды углекислым газом. Наиболее экономична обработка отходящими газами, направляемыми на доочистку



При этом будет связана часть углекислого, а также сернистого газа, что позволит получить дополнительный экологический эффект за счет улучшения очистки отходящих газов от выбросов CO_2 и SO_2 . Образующийся осадок кремнекислоты совместно с Zn-содержащим осадком отделяется в отстойниках, который при осаждении работает как коллектор и может быть использован в дальнейшем как сырье для получения металлического цинка.

Для извлечения соединений цинка из оборотной воды систем газоочисток доменного производства ММК им. Ильича предлагается следующая схема (рис. 3), в соответствии с которой в оборотную воду после пылеулавливания дозатором (поз. 4) подается реагент-осадитель из емкости для коагулянта (поз. 3) в количестве 0,001–0,01 м³/1000 м³/сут (более точно количество реагента-осадителя будет определено после проведе-

ния соответствующих опытно-промышленных испытаний на предприятии). После отстаивания в радиальном отстойнике (поз. 2) вода дополнительно очищается в тонкослойном отстойнике ТСО (поз. 6) и насосом (поз. 5) подается для повторного использования в технологическом цикле.

Если при опытно-промышленных испытаниях на предприятии будет установлено, что использование существующих радиальных отстойников недостаточно эффективно, предусмотрена возможность использования дополнительной эффективной схемы отстаивания, для чего потребуется установка модуля отстаивания нерастворимых веществ в тонкослойном отстойнике (ТСО) (поз. 6), куда вода будет подаваться с помощью насоса (поз. 5).

Кроме того, если существующая схема очистки отходящих газов от пыли или кислотных оксидов, в частности от углекислого и сернистого газа, в будущем окажется недостаточной из-за растущих требований природоохранных органов, нами предусмотрен вариант, при котором может быть введена стадия дополнительной очистки отходящих газов путем повторного орошения оборотной водой. В этом случае оборотная вода проходит два последовательных цикла в существующих аппаратах очистки отходящих газов основного производства (поз. 7–1 и 7–2). За счет этого не только улучшается очистка газов от пыли, но и более полно связываются кислотные примеси в газах. На рис. 3 показана схема извлечения соединений цинка из оборотного цикла газоочистки доменной печи с учетом дополнительного оборудования (поз. 3, 4, 5, 6).

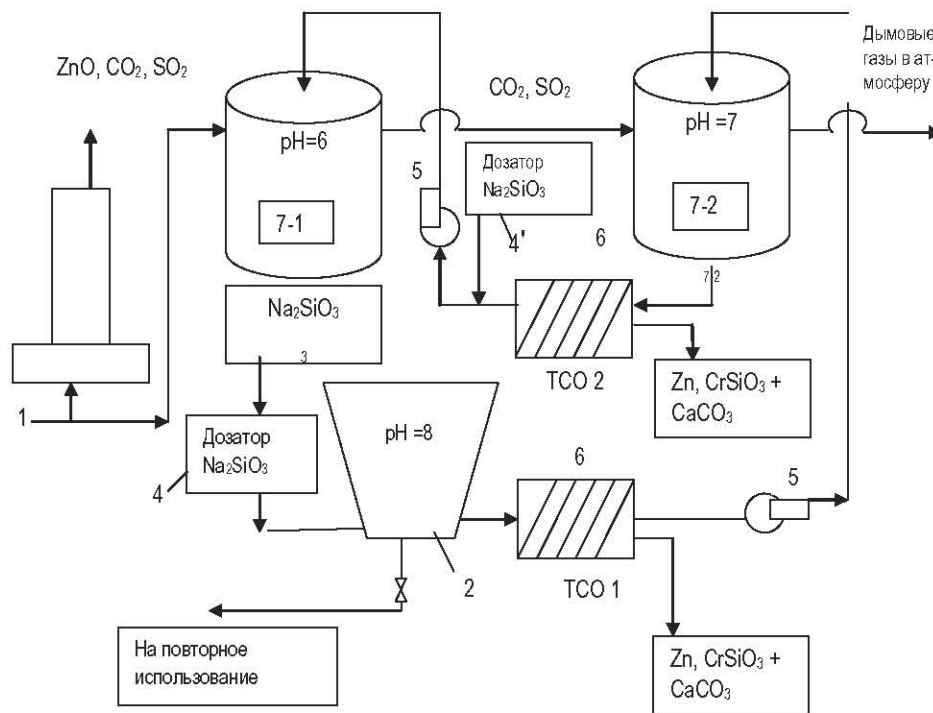


Рисунок 3 – Аппаратурно-технологическая схема реагентной очистки оборотной воды от соединений цинка для условий ММК им. Ильича:

- 1 – отходящие газы систем газоочисток; 2 – радиальный отстойник (существующий); 3 – емкость для раствора силиката натрия; 4 – дозатор раствора силиката натрия; 5 – циркуляционные насосы (существующие); 6 – тонкослойный отстойник ТСО; 7 – система мокрой газоочистки

Рассматриваемая схема реагентной очистки оборотной воды от соединений цинка подготовлена для проведения испытаний коагуляторов в условиях действующего производства ММК им. Ильича – потребуются только установка емкости, врезка и подключение в существующую систему циркуляции оборотной воды дозатора для раствора коагулянта.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Комарь Н.П. Гетерогенные ионные равновесия / Н.П. Комарь. Т. 2. – Х. : Вища школа, 1984. – 338 с.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – [6-е изд.]. – М. : Химия, 1989. – 446 с.
3. Коттон Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Ч. 2. – М. : Мир, 1969. – 494 с.
4. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии / М.И. Булатов. – Л. : Химия, 1984. – 185 с.
5. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. – [4-е изд.]. – К. : Наукова думка, 1974. – 991 с.
6. Химия. Справочное руководство / Под. ред. Ф.Г. Гаврюченкова. – Л. : Химия, 1975. – 572 с.
7. Краткая химическая энциклопедия. Т. 5. – М. : Советская энциклопедия, 1967. – 1179 с.

Поступила в редакцию 13.01.2009

У статті розглянуто проблеми вилучення з оборотних вод газоочисток металургійного виробництва розчинених сполук цинку з використанням дешевих і недефіцитних реагентів-осаджувачів, а саме силикату натрію та його технічних різновидностей. Розроблена апаратурно-технологічна схема нової технології для умов «ММК ім. Ілліча». Визначені витратні коефіцієнти розробленої технології.

The paper considers problems of extracting from circulating waters of gas purifications the soluted zinc compounds with using low-cost and not scarce reagent-precipitator, in particular sodium silicate and its technical versions. Flow sheet diagram showing the new technology in conditions of Mariupol Integrated Iron & Steel Works named after Ilyich was developed. Discharge coefficients of the developed technology were determined.