

УДК 658.567.1:+669.2.012.3.004.18+574

А.М. КАСИМОВ, докт. техн. наук, профессор, главный научный сотрудник
Государственное предприятие «Украинский научно-технический центр металлургической промышленности
«Энергосталь» (ГП «УкрНТЦ «Энергосталь»), г. Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА ОБОРОТНОЙ ВОДЫ ГАЗООЧИСТОК ДОМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ММК ИМ. ИЛЬИЧА

Рассмотрены вопросы растворимости соединений цинка в оборотной воде газоочистных систем доменного производства, предложены технологическая и аппаратурно-технологическая схемы выделения их с использованием реагентов-осадителей, подобранных экспериментальными методами.

Ключевые слова: соединения цинка, доменное производство, газоочистные системы, растворимость соединений, реагенты-осадители, утилизация шламов.

Извлечение ценных компонентов из отходов производства является важной задачей ресурсосбережения и охраны окружающей природной среды. Проблема снижения содержания соединений цинка в оборотной воде систем газоочисток доменного производства ПАО «Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича» (ПАО «ММК им. Ильича») возникла в связи с тем, что их повышенная концентрация приводит к серьезным нарушениям в работе 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. Наличие их в отходящих газах связано с достаточно высоким содержанием цинка в сырье основного производства. Извлечение соединений цинка из оборотной воды газоочисток рассматривается автором как метод устранения указанных недостатков и перспективный способ получения ценного вторичного цинкосодержащего сырья.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Способность оборотной воды, циркулирующей в газоочистной системе, накапливать относительно высокие концентрации соединений цинка связана с наличием в ней газов кислотного характера – CO_2 и SO_2 , повышающих растворимость оксида цинка и других его соединений, содержащихся в отходящих газах, с образованием смешанных комплексов [1–4].

Рассмотрим возможные пути выделения соединений Zn из оборотной воды газоочисток. Это – формирование и последующее осаждение малорастворимых соединений

Zn, упаривание воды с концентрированием в ней соединений Zn, ионный обмен, флотация малорастворимых соединений (вместо осветления) и экстракция комплексных соединений цинка органическими реагентами.

Упаривание воды или электрохимическое выделение Zn при весьма низких его концентрациях в оборотной воде газоочисток – слишком энергоемкие процессы. Для ионного обмена требуются сложное дорогостоящее оборудование и создание системы элюации Zn, а для флотации и экстракции – дорогие и дефицитные реагенты. Кроме того, для обслуживания оборудования указанных технологий необходим многочисленный персонал высокой квалификации. Все это делает указанные способы нерентабельными или технологически малоперспективными.

Более перспективны недорогие методы образования и осаждения малорастворимых цинкосодержащих фаз. Оборудование для их реализации должно быть простым в монтаже и обслуживании, надежным в эксплуатации и полностью автоматизированным. Выбор реагентов-осадителей определяется низкой растворимостью продуктов реакции, отсутствием комплексообразования с имеющимися акваионами цинка или цинкат-ионами.

Сведения о растворимости некоторых малорастворимых соединений Zn, потенциально пригодных для его выделения из водных растворов, приведены в табл. 1.

Некоторые противоречия в табличных значениях вызваны сложностью экспериментальных работ, в которых даже при использовании особо чистых реагентов условия осаждения, конкурирующие ионы и другие факторы оказывают существенное влияние на оценку растворимости соединений. В реальных условиях осаждения отклонения растворимости от табличных значений еще выше.



Таблица 1 – Растворимость некоторых соединений цинка

| Соединение | Показатель произведения растворимости | Растворимость, г/100 г воды | Примечания |
|--|---|---|--|
| Zn ₂ [Fe(CN) ₆] | 15,4 [1] * | | |
| Zn ₃ (AsO ₄) ₂ | 27,0 [1] 27,89 [2] | | |
| ZnC ₂ O ₄ | 8,9 [1] | | Образует растворимые комплексы |
| ZnCO ₃ | 10,0 [1]; 10,84 [2] 10,6 (25 °C) [5] | 0,001 (15 °C) [5] | |
| Zn(CN) ₂ | 12,59 [2] | 5·10 ⁻⁴ % (18 °C) [10] | Образует очень прочные комплексы |
| Zn(IO ₃) ₂ ·xH ₂ O | 5,4 [1] | 0,86 (20 °C) [2]; 0,877 (20 °C) [5] | |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ | 32,0 [1] | | Образует комплексы |
| ZnS | 23,8 [1] | 6,8·10 ⁻⁶ % (18 °C) [10]; 3,4·10 ⁻¹¹ (18 °C) [5] | α-ZnS 6,9·10 ⁻²⁶ (20 °C) [5] β-ZnS 1,1·10 ⁻²⁴ (25 °C) [5] |
| ZnO | | 1,6·10 ⁻⁴ (20 °C) [11] | |
| Zn(OH) ₂ | 16,4 (20 °C) [5] | 1,9·10 ⁻⁴ % (29 °C) [10] | |

*В квадратных скобках указаны литературные источники.

Данные табл. 1 позволяют оценить эффективность различных ионов как потенциальных реагентов-осадителей Zn. Вместо произведения активности для малорастворимых соединений использовано произведение растворимости вследствие невозможности точного установления наличия конкретных ионов в реальных растворах, содержащих несколько ионов и обладающих определенной ионной силой. Произведение растворимости каждого малорастворимого вещества является величиной постоянной. Когда активность веществ в разбавленном растворе стремится к единице, величина произведения растворимости стремится к значению произведения активности. В реальных условиях ионы участвуют в конкурирующих взаимодействиях, образуются смешанные комплексы, а рассчитать точные значения растворимости для малорастворимых соединений в сложных растворах теоретически невозможно [4].

Большая часть соединений с низкой растворимостью, которые способны формировать малорастворимые соединения цинка, не подходит для этих целей в условиях обработки оборотных вод по экологическим (цианиды, арсенаты, сульфиды) или экономическим (иодаты, феррицианиды) соображениям. Наиболее приемлемы в качестве реагентов-осадителей гидроксиды и карбонаты, в случае неэффективности которых в производственных условиях могут быть использованы фосфаты и оксалаты (табл. 1).

Существует еще один перспективный осадитель для двухвалентных ионов – силикат-ион. Хотя точных данных о растворимости силикатов Zn нет, все они оцениваются в справочной литературе как нерастворимые [5]. В качестве реагентов-осадителей в этом случае можно использовать широкий спектр доступных технических продуктов – силикат натрия Na₂SiO₃ (натрий кремнекис-

лый, силикат-глыба, в т.ч. по [6, 7]), силикат натрия растворимый [8], стекло натриевое жидкое [9] и др.

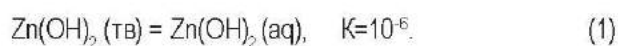
Хотя фосфаты и пирофосфаты Zn расцениваются как очень малорастворимые вещества [1, 5], их использование нежелательно. Это вызвано локальным образованием сложных смешанных комплексов в неравновесных условиях реального смешивания реагентов. В частности, в присутствии этих реагентов при наличии в растворе гидроксо-, аква-, хлорид-, гидрокарбонат- или гидросульфит- и других ионов возможно формирование более растворимых комплексов Zn (табл. 2).

Таблица 2 – Константы комплексообразования некоторых соединений цинка при T=18 °C

| Лиганд | lgK _{уст(t-n)} |
|-----------------|--------------------------------|
| Гидроксил-ион | 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.

Из-за наличия в отходящих газах доменных печей растворимых кислотных оксидов (CO₂, SO₂, примесей NO_x и других) и повышенной температуры воды в системе растворимость соединений Zn может существенно увеличиться. Произведение растворимости чистого Zn(OH)₂ составляет приблизительно 10⁻¹¹, однако на самом деле гидроксид заметно более растворим, чем можно ожидать, основываясь на величине этой константы [3], вследствие равновесия



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборотная вода систем газоочисток доменного производства ПАО «ММК им. Ильича» представляет собой прозрачную жидкость с содержанием небольшого количества легко выпадающей в осадок грубой суспензии. Аналитические исследования показали, что в ней содержится 0,14–13,0 мг/дм³ растворимых соединений цинка (в пересчете на металл).

Непосредственно после очистки pH раствора равен 6,5–7,0. В обратном цикле, в т.ч. при отстаивании, этот показатель меняется, достигая значений 6,9–8,1, что связано с удалением из раствора кислотных примесей – CO₂ и SO₂. В осадке, естественным путем выделяющемся из оборотной воды, содержится до 30,6 % Zn (в пересчете на металл). При этом количество осадка в оборотной воде непостоянно и составляет 0,1–2,0 г/дм³.

Для выделения растворимых форм Zn из оборотной воды систем газоочисток комбината были использованы наиболее дешевые, технологически и экологически приемлемые осадители – карбонат натрия, гидроксид кальция и силикат натрия («жидкое стекло»).

Предварительные эксперименты показали, что раствор угольной кислоты, полученный путем барботирования CO₂ через оборотную воду, не вызывает осаждения карбонатов Zn. Это связано с необходимым подкислением раствора и образованием растворимых комплексных соединений Zn. Последующие исследования показали, что нейтрализация кислых примесей (растворенных газов) в оборотной воде с помощью карбоната натрия или гидроксида кальция не вызывает заметного осаждения соединений Zn из раствора.

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

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

При добавлении раствора силиката натрия pH обработанной оборотной воды постепенно меняется (рис. 1), в результате выпадает осадок силиката Zn, вместе с ко-

торым могут осаждаться силикаты кальция и магния (в технической воде, направляемой в обратный цикл системы газоочистки, всегда имеется небольшое количество этих ионов):

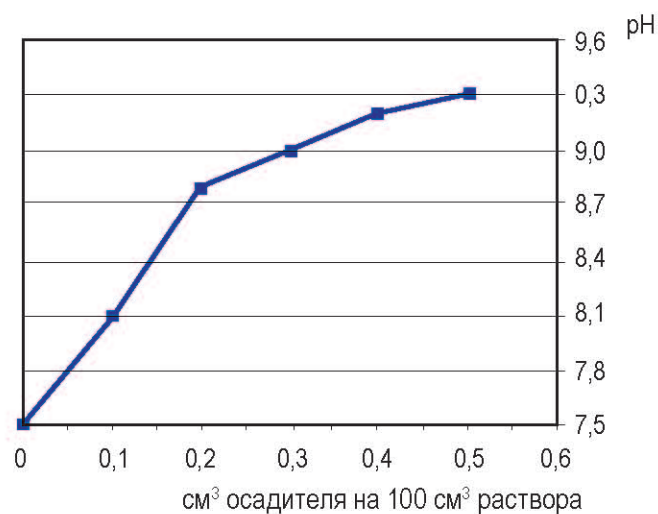
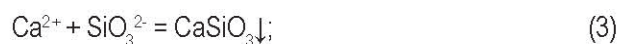


Рисунок 1 – Изменение pH оборотной воды при добавлении реагента-осадителя

Данное явление может быть использовано в целях контроля количества реагента-осадителя, добавляемого в оборотную воду для осаждения соединений цинка. Важными факторами, влияющими на эффективность применения конкретного реагента-осадителя, являются скорость формирования осадка и легкость его отделения от жидкости. Большинство силикатов не относятся к веществам, легко формирующим крупнокристаллические и хорошо отделяемые осадки. Тем не менее в экспериментах была достигнута удовлетворительная скорость осаждения (рис. 2).

Как видно из рис. 2, скорость осаждения и уплотнения осадка уже через 10–15 мин резко падает. Кинетика осаждения осадка определяется физико-химическими процессами взаимодействия компонентов. Для того чтобы получить максимальную скорость осаждения продуктов реакции с силикатом натрия, перед смешиванием реагирующие вещества (реагент-осадитель и оборотная вода) должны иметь как можно большие концентрации взаимодействующих компонентов.

Так как концентрация Zn в оборотной воде невелика, практически постоянна и не поддается иным методам ре-

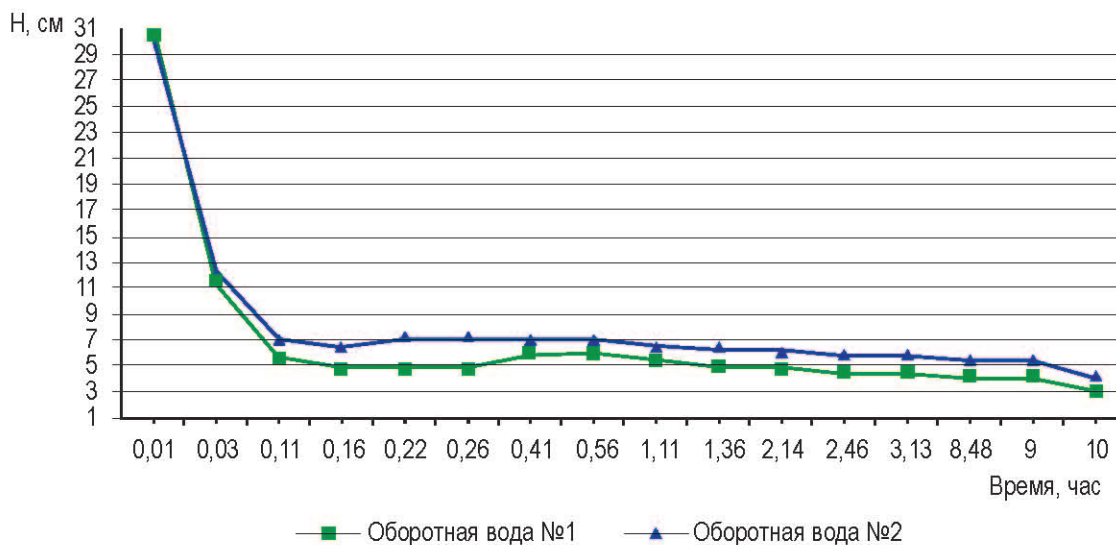


Рисунок 2 – Скорость оседания силикатов из оборотной воды газоочистки

гулирования, кроме осаждения, используют достаточно концентрированные 10–20 % растворы силиката натрия. Хотя Na_2SiO_3 растворим в воде без образования точки насыщения, высокая вязкость препятствует использованию сильно концентрированных растворов (содержание «жидкого стекла» обычно не превышает 30 %). С другой стороны, при сильном разбавлении некоторых растворов «жидкого стекла» заметно усиливается их гидролиз. При $\text{pH} < 10,9$ растворы Na_2SiO_3 неустойчивы и выделяют кремнекислоту в виде геля тем быстрее, чем ниже pH среды. Для ускорения процесса осветления оборотной воды после введения реагента-осадителя рационально применять помимо имеющихся на предприятии радиальных отстойников более эффективные аппараты, например тонкослойные отстойники (ТСО). После завершения образования осадка оборотная вода имеет $\text{pH} = 8\text{--}9$ за счет небольшого избытка силиката натрия, который легко гидролизуется, формируя щелочную среду.

Остаточное количество силикатов рекомендуется удалить при помощи дополнительной нейтрализации оборотной воды до $\text{pH} = 6,5\text{--}7,5$. Это можно сделать дозированной добавкой небольшого количества кислотных агентов, в т.ч. сернокислотных отходов травильного отделения, которые на предприятии подвергаются нейтрализации известью и удаляются в отвал.

Другой путь нейтрализации силикатов – повторная обработка оборотной воды. Наиболее экономично использовать для этой цели направляемые на доочистку отходящие газы:



При этом будут частично связаны CO_2 и SO_2 , что позволит получить дополнительный экологический эф-

фект за счет лучшей очистки выбросов от этих газов. Образующийся осадок кремнекислоты и соединений Zn отделяют в отстойниках. В дальнейшем цинк содержащий осадок может быть использован как сырье для извлечения Zn [11].

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО СНИЖЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА В ОБОРОТНОЙ ВОДЕ СИСТЕМ ГАЗООЧИСТОК ДОМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Для извлечения соединений Zn из оборотной воды газоочисток доменного производства ММК им. Ильича предлагается схема, представленная на рис. 3.

В соответствии с предлагаемой схемой в оборотную воду дозатором подается реагент-осадитель из емкости для коагулянта в количестве 0,001–0,01 м³ на 1000 м³ очищаемой воды в сутки (более точно расход реагента-осадителя определяется при проведении пусконаладочных работ). После радиального отстойника вода дополнительно очищается в ТСО и подается на повторное использование в технологическом цикле. Если опытно-промышленные испытания на предприятии покажут, что использование существующих радиальных отстойников недостаточно эффективно, автором предусмотрена возможность применения дополнительной схемы отстаивания нерастворимых веществ из оборотной воды в ТСО, куда вода будет подаваться насосом.

В ТСО очищаемая вода делится на ряд слоев небольшой толщины. Взаимное движение воды и осадка может осуществляться по разным схемам – перекрестной (в полочных отстойниках), прямоточной или противоточной (в полочных и трубчатых отстойниках). При перекрестной схеме выделенный осадок движется перпендикулярно движению осветляемой воды, а при пря-

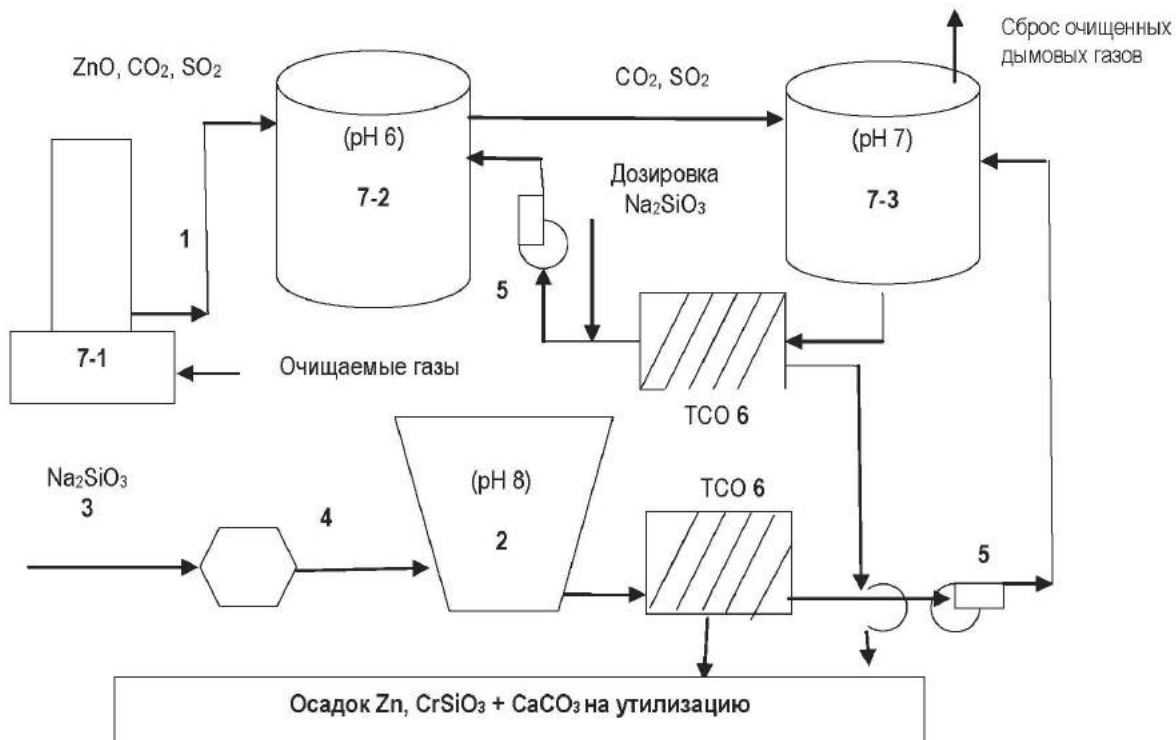


Рисунок 3 – Технологическая схема обработки оборотной воды систем газоочистки для выделения соединений цинка:
 1 – отходящие газы систем газоочисток; 2 – радиальный отстойник (существующий); 3 – емкость для раствора силиката натрия;
 4 – дозатор раствора силиката натрия; 5 – циркуляционные насосы (существующие); 6 – тонкослойный отстойник;
 7 – система мокрой газоочистки

моточной и противоточной схемах – соответственно по ходу ее движения и в обратном направлении.

Тонкослойные отстойники могут быть вертикальными, радиальными или горизонтальными. Они состоят из водораспределительной и водосборной зон, а также отстойного тонкослойного пространства, занятого полочными или трубчатыми элементами, которые выполняются из плоских или гофрированных листов (сталь, алюминий, полипропилен, полиэтилен, стеклопластик). Конструкция и схема работы тонкослойного отстойника представлены на рис. 4 и 5.

Сточная вода по трубопроводам поступает в клинообразные щели, которые служат распределительным устройством. Равномерно распределенная по блокам и находящимся в них трубам вода осветляется и поступает в водосборные щели, собирается водосборными лотками и отводится из отстойника через желоба. Осадок по трубкам непрерывно сползает против направления движения воды и, двигаясь вниз по щели, захватывает с собой часть мелкодисперсных взвешенных веществ из поступающей сточной воды, что увеличивает общую эффективность осветления. Выделенный осадок скапливается в иловых приемках и удаляется под гидростатическим напором. Плавающие загрязнения собираются в полостях на поверхности, ограниченной сборными жело-

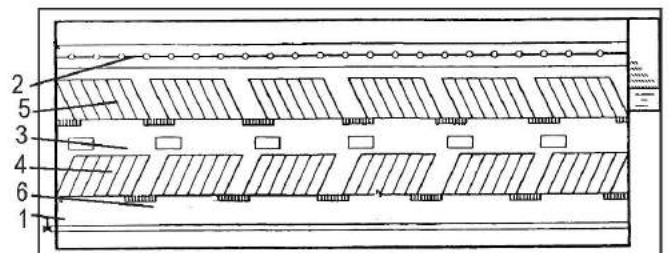


Рисунок 4 – Тонкослойный осветлитель с камерой хлопьеобразования:

- 1 – подача очищаемой воды; 2 – сбор осветленной воды;
- 3 – шламоотводящие окна; 4 – тонкослойная камера хлопьеобразования; 5 – тонкослойные сотоблоки;
- 6 – поперечные опоры

бами, и удаляются поворотными трубами. Применение этих элементов позволяет значительно сократить продолжительность отстаивания и, соответственно, объем отстойников.

Если существующая в доменном производстве схема очистки отходящих газов от пыли и кислотных оксидов перестанет удовлетворять природоохранным требованиям, которые становятся все более жесткими, целесообразно введение стадии дополнительной очистки отходящих газов путем повторного орошения оборотной водой. В этом случае оборотная вода проходит два

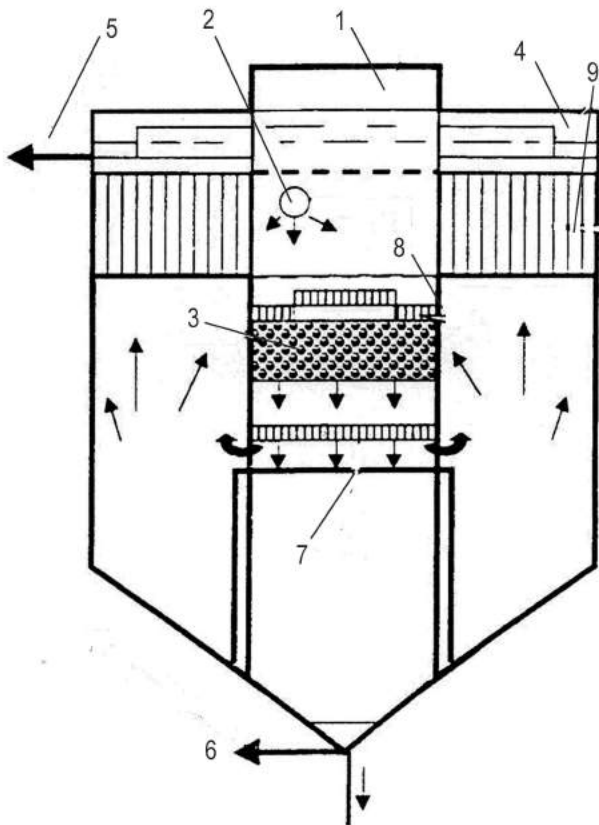


Рисунок 5 – Вертикальный тонкослойный отстойник с контактной камерой хлопьеобразования:

- 1 – камера хлопьеобразования; 2 – подача исходной воды;
3 – контактная плавающая загрузка; 4 – сборный лоток;
5 – отвод осветленной воды; 6 – сбор осадка;
7, 8 – нижняя и верхняя поддерживающие решетки;
9 – тонкослойные сотоблоки

последовательных цикла пылеочистки отходящих газов основного производства, благодаря чему не только улучшается очистка от пыли, но и более полно связываются кислотные примеси из очищаемых газов.

ВЫВОДЫ

Очистка оборотной воды систем газоочисток доменного производства ПАО «ММК им. Ильича» от соединений цинка предотвратит зарастание газоходов со-

розглянуто питання розчинності сполук цинку в оборотній воді газоочисних систем доменного виробництва, запропоновані технологічна і апаратурно-технологічна схеми виділення їх з використанням реагентів-осаджувачів, підібраних експериментальними методами.

единениями цинка и благоприятно скажется на общем процессе газоочистки. Кроме того, выделение соединений Zn из оборотной воды в виде осадка даст возможность получать ценное сырье.

Для утилизации Zn из осадков (шламов), выводимых из систем газоочистки, рекомендуется осуществить пирометаллургическое углетермическое восстановление Zn в смеси с цинксодержащими шламами предприятия и отсевами кокса во вращающейся печи

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Комарь, Н.П. Гетерогенные ионные равновесия. Т. 2 / Н.П. Комарь. – Х. : Вища школа, 1984. – 338 с.
2. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – Изд. 6-е. – М. : Химия, 1989. – 446 с.
3. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия. Ч. 2 / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – 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 / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – Изд. 4-е. – К. : Наукова думка, 1974. – 991 с.
6. ТУ 5921-002-00287645-97 Силикат калиево-натриевый растворимый.
7. ОСТ 11-027.802-81 Силикат калия растворимый (силикат-глыба). Технические условия.
8. ГОСТ 13079-93 Силикат натрия растворимый. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1993.
9. ГОСТ 13078-81 Стекло натриево жидкое. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 2005 (с изменениями).
10. Химия. Справочное руководство / под ред. Ф.Г. Гаврюченкова. – Л. : Химия, 1975. – 572 с.
11. Касимов, А.М. Разработка метода снижения содержания соединений цинка в оборотном цикле газоочисток доменного цеха ММК им. Ильича / А.М. Касимов, В.В. Климанчук, В.Н. Ирха, А.В. Смотров // Черная металлургия : Бюл. ин-та «Черметинформация». – 2011. – Вып. 11 (1343). – С. 70–73.

Поступила в редакцию 30.01.2013

Issues of solubility of zinc compounds in circulating water of gas purification systems of blast-furnace production are considered; technological and apparatus-technological schemes for its precipitation with using reagents-precipitators, selected by experimental methods, are proposed.