

УДК 622.822:622.271

## НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В УТИЛИЗАЦИИ СЕРНИСТЫХ ГАЗОВ И ДРУГИХ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Доктор техн. наук	Т.К. Ахмеджанов
Доктор техн. наук	А.П. Яковлев
Канд. техн. наук	А.Б. Бегалинов
Канд. техн. наук	С.В. Лобко
Канд. техн. наук	Ч. Медсуов
Канд. техн. наук	Г.М. Юсупова

*Изложены перспективные технологические возможности улучшения экологической ситуации за счет утилизации сернистых газов в горно-металлургической промышленности с получением высокотоварной дополнительной продукции, имеющей спрос на внутреннем и внешнем рынке. Кроме того открывается возможность замены использования экологически опасных цианистых соединений при выщелачивании редких и благородных металлов на экологически безопасные сульфит-бисульфитные выщелачивающие растворы, получаемые при утилизации отходящих сернистых газов.*

В цветной металлургии сера является, как известно, неотъемлемым компонентом концентратов меди, свинца, цинка и никеля. Поэтому не случайно, что основными источниками выбросов сернистого ангидрида в атмосферу в перерабатывающей промышленности являются: предприятия цветной металлургии (55 %), сернокислотные заводы химической промышленности (23 %); предприятия черной металлургии (17 %); другие предприятия. Суммарный выброс по странам СНГ превышает полтора миллиона тонн.

В республике Казахстан при производстве меди (Жезказган,

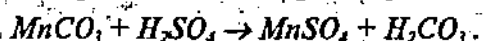
Балхаш), цинка (Усть-Каменогорск, Лениногорск) и других металлов (свинец - Шымкент) выбрасываются в атмосферу миллионы м<sup>3</sup>/ч отходящих газов, требующих очистки и содержащие сотни тысяч тонн в год диоксида серы (1,3 млн т). Эти газы, как правило, содержат также свинец, мышьяк, твердые частицы. Основной способ утилизации сернистых газов при производстве цветных металлов это получение серной кислоты. В настоящее время степень использования серы отходящих газов предприятий цветной металлургии еще недостаточно высокая, что связано со спецификой работы металлургического производства. Основными причинами низкого использования сернистых металлургических газов являются: выделение металлургическими производствами больших количеств "слабых" газов и недостаточная мощность серноокислотных производств для переработки всех "крепких" газов. Газы с концентрацией SO<sub>2</sub> более 3,5 % можно эффективно перерабатывать на серную кислоту стандартными способами. Такие газы условно принято называть крепкими, а газы с концентрацией от 0,1 до 3,5 % - слабыми. Как показывает расчет на долю крепких металлургических газов приходится 54 % серы, а на долю слабых - 46 %. При сопоставлении объемов выделенных крепких и слабых газов оказывается, что в общем объеме металлургических газов слабые составляют большую часть - 88 %. Получить серосодержащую продукцию из слабых газов нецелесообразно экономически в виде серной кислоты стандартными способами и сложно технически другими способами. Так, в начале 70-х годов практически вся сера слабых газов и около 25 % серы, содержащейся в крепких газах, выбрасывалась в атмосферу. Решение проблемы переработки слабых газов виделось в уменьшении доли слабых газов относительно крепких в структуре выбросов на основе внедрения новой техники, что позволило бы увеличить выпуск серной кислоты [ 1 ].

Анализ зарубежного опыта по утилизации сернистых газов цветной металлургии показывает идентичность подхода к решению проблем экологии - ориентация на преимущественное производство серной кислоты на основе внедрения новых технологических процессов, позволяющих повысить степень использования серы отходящих газов [ 2 ]. Однако, ориентация на производство серной кислоты при утилизации серы отходящих газов не решает проблему

обезвреживания газовых выбросов предприятий цветной металлургии, т.к. не обеспечивает глубокую переработку слабых газов. В современных условиях проблема усугубляется внедрением рыночных отношений в экономике, что привело, например, к резкому сокращению спроса на серную кислоту и трудностями с ее реализации. Утилизация сернистых газов старыми методами приобретает все более затратный характер. Выход из складывающейся ситуации видится во внедрении новых нетрадиционных технологий очистки отходящих сернистых газов, обеспечивающих получение попутной продукции, имеющей спрос на товарном рынке.

Современный отечественный и зарубежный опыт утилизации сернистых газов цветной металлургии показывает, что рентабельными видами товарной продукции является серная кислота, сульфатные удобрения, концентрированный сернистый ангидрид и элементарная сера, полученные по наименее затратным технологиям.

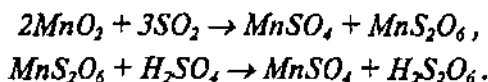
Одним из методов, позволяющих выполнить природоохранные требования и обеспечить рентабельность технологии газоочистки является мокрый способ улавливания сернистого ангидрида суспензией окислов марганца с получением раствора сульфата марганца. Известно, что марганец образует ряд оксидов:  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$ . Оксид марганца находится в руде в виде карбонатных, сульфатных, хлористых и других соединений и легко выщелачивается разбавленными растворами серной кислоты



Обработка оксида марганца разбавленной серной кислотой приводит к образованию сульфата марганца и диоксида марганца



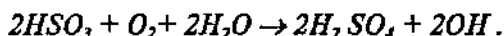
В основу процесса улавливания диоксида серы суспензией марганцевой руды положена реакция между диоксидом марганца и диоксидом серы с образованием марганцевой соли дитионовой кислоты и сульфата марганца. Предполагая, что образование дитионовой кислоты происходит в момент растворения диоксида марганца, предложена следующая схема реакций



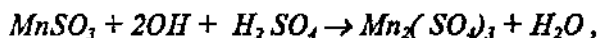
Дитионовая кислота является источником образования монотионовой кислоты



Монотионовая кислота может присоединять кислород и начать новую цепь реакций по уравнению



Радикал  $OH$  окисляет двухвалентный марганец до трехвалентного



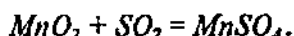
при участии которого осуществляется основная реакция окисления



Суммарная реакция



В присутствии небольших количеств железа цепная реакция затормаживается, а при больших количествах железа окисления  $SO_2$  идет стехиометрически относительно введенного диоксида марганца



Для определения оптимальной схемы утилизации диоксида серы из отходящих газов химико-металлургических производств были решены ряд задач, позволивших определить основные факторы, определяющие эффективность газоочистки и их влияние на аппаратное оформление процесса.

Изучение кинетики абсорбции показало, что:

– при скорости газа 0,5 - 1,0 м/с и температуре пульпы 30 °С коэффициент абсорбции не зависит от концентрации серной кислоты в пульпе в интервале от 3,5 до 24,7 %;

– повышение температуры пульпы приводит к повышению величины коэффициентов абсорбции в интервале от 20 до 50 °С.

Исследование зависимости величины коэффициентов абсорбции диоксида серы подкисленной пульпой диоксида марганца от скорости газа показало, что процесс абсорбции диоксида серы можно приравнять к процессам абсорбции хорошо растворимых газов, т.е. к тем процессам, у которых основное сопротивление массопередачи сосредоточено в газовой фазе. Коэффициенты массотдачи для газовой и жидкой фаз, рассчитанные по методу М.Д. Кузнецова и Е.Р. Кузнецова при скорости газа 0,62 м/с соответственно равны 0,0295 и 0,56. Коэффициенты массотдачи в

газовой фазе более чем в 18 раз меньше коэффициентов массоотдачи в жидкой фазе и это также указывает на то, что основное сопротивление гетерогенного процесса абсорбции диоксида серы подкисленной серной кислотой пульпой диоксида марганца сосредоточено в газовой фазе. На основании полученных данных о зависимости коэффициентов массопередачи абсорбции диоксида серы пульпой диоксида марганца можно сделать вывод, что эти процессы абсорбции сосредоточены в диффузионной области и в промышленных условиях для очистки газов от диоксида серы пульпой диоксида марганца следует использовать скоростные, барботажные и другие аппараты, в которых одновременно с процессом абсорбции происходит интенсивное перемешивание пульпы.

Изучение механизма взаимодействия диоксида серы с диоксидом марганца в присутствии серной кислоты показало, что степень использования марганца зависит от крупности частиц суспензии. Использование размолотой руды с фракцией 0,05 мм обеспечивает почти полное извлечение марганца из руды.

Очистку газов, содержащих диоксид серы, пульпой диоксида марганца необходимо осуществлять в три стадии. На первой стадии очистку осуществлять подкисленной до 5-8 %  $H_2SO_4$  пульпой перенасыщенной по диоксиду серы, что позволит уловить 5-8 % диоксида серы и выщелачить 99 % марганца. Степень извлечения марганца не должна превышать 85 % на второй стадии, пульпой ненасыщенной по диоксиду серы. На третьей стадии очистку газов осуществлять не подкисленной пульпой марганца. Это позволит использовать карбонаты для достижения максимальной степени абсорбции диоксида серы. В не подкисленной пульпе рН достигается величины 7,5 - 8,2. Важной особенностью способа является использование в нем низкокачественных и некондиционных марганецсодержащих материалов, например, флотоконцентратов, содержащих марганец на уровне 30 %, первичных руд и даже хвостов обогащения. Технологическая схема очистки сернистых газов включает операции: абсорбцию сернистого ангидрида суспензией оксидов марганца с получением раствора сульфата марганца, гидролитическую очистку раствора от железа, цветных металлов, мышьяка и других примесей; извлечение марганца из раствора.

Задачи максимальной очистки газа и полного извлечения марганца из оксида находятся в некотором противоречии, так, что увеличение степени улавливания сернистого ангидрида из газа приводит к уменьшению извлечения марганца из твердой фазы. Для достижения максимальной эффективности процесс абсорбции разделяют на три стадии: на первую и вторую по ходу газа подают подкисленную пульпу марганцевого концентрата, на третью водную суспензию концентрата. На первой стадии пульпа максимально насыщена сернистым ангидридом. Здесь происходит улавливание 20-30 % сернистого ангидрида и доизвлечение марганца из концентрата. На второй стадии происходит поглощение основной массы сернистого ангидрида и активное растворение марганца. На третьей стадии улавливание сернистого ангидрида производится нейтральной суспензией исходного концентрата в воде, в результате чего происходит глубокое его доизвлечение. В качестве основного аппарата абсорбции рекомендуется промыватель циклонного типа.

Раствор сульфата марганца, загрязненный примесями железа, цветных металлов, мышьяка направляется на двухстадийную гидродитическую очистку и фильтрацию. В качестве нейтрализатора могут быть использованы известь или природные известняки. Твердая фаза, состоящая в основном из гипса и гидроксидов железа, направляется на захоронение, фильтрат на получение марганцевой продукции. Использование в технологии газоочистки окисленных соединений марганца позволяет наилучшим образом решать задачу экологической безопасности окружающей среды от мышьякосодержащих выбросов.

Промывные растворы систем мокрой очистки газов обжига, плавки сульфитных концентратов и конвертирования штейна являются основным каналом вывода мышьяка из технологического цикла в производстве меди и олова. Проблема обезвреживания и вывода содержащегося в растворах мышьяка имеет два главных аспекта:

- получение сбросных или оборотных растворов с наименьшей остаточной концентрацией мышьяка;
- вывод мышьяка из технологического цикла должен осуществляться в форме отходов, относящихся по токсичности к наименее опасной категории.

Мышьяк, находящийся в растворах мокрой очистки газов (например, промывной кислоте сернокислотных установок), попадая на установку утилизации взаимодействует с марганцевым концентратом и окисляется до пятивалентного состояния. При нейтрализации пульпы известняком до кислотности рН равно 4,0 - 4,5 мышьяк будет осажаться в виде арсената железа. Учитывая, что концентрация железа значительно превышает концентрацию мышьяка, дополнительная очистка раствора будет происходить за счет сорбции арсената железа гидроксидом железа. Старение осадка сопровождается закреплением мышьяка в твердой фазе. Ожидаемая степень очистки растворов мышьяка при нейтрализации в данных условиях до 0,05 мг/л, содержание мышьяка в сбросном кеке может составлять до 1,1 % [ 4 ]. Таким образом, согласно разработанной технологии газоочистки мышьяк будет выводиться из процесса с кеком, содержащим 1,1 % As. Согласно нормам концентрации мышьяка в твердых отходах производства, находящегося в виде арсената железа, не должна превышать 1,55 %, т.е. способ вывода мышьяка из технологического цикла в виде твердых соединений соответствует санитарным требованиям и не требует их специального захоронения.

Использование оксидов марганца в газоочистке позволяет:

- выводить мышьяк из производственного цикла в наиболее безопасной форме, что снижает издержки по его захоронению;
- выводить промывную кислоту из технологического цикла производства серной кислоты из обжиговых газов, что повышает ее качество и облегчает сбыт;
- привлечь в переработку мышьяксодержащие продукты, например, мышьяковые золотосодержащие концентраты.

На одну тонну улавливаемого сернистого ангидрида расходуется 4 т марганцевого концентрата (30 % марганца), 1,8 т серной кислоты и 1 т известняка (~ 50 % CaO).

Основной товарный марганцевый продукт, потребляемый промышленностью - концентрат окислов. Главные требования, предъявляемые к химическому составу концентратов, сводятся к максимальному содержанию в нем марганца и минимальному - кремнезема и фосфора [ 3 ].

Способ переработки слабых сернистых газов с использованием окисленных марганцевых соединений может обеспечить рентабельность производства по газоочистке. Технико-экономические расчеты применения такого способа в опытно-промышленном варианте предусматривают получение в одном из вариантов высокосортный марганцевый концентрат (ВМК) по технологии, включающей: абсорбцию сернистого ангидрида суспензией марганцевого концентрата, гидролитическую очистку раствора сульфата марганца от примесей, осаждение аммиаком гидроксида марганца с последующей продувкой воздухом, фильтрацию, сушку и прокалку осадка. Производство 15000 т/год ВМК потребует, т/год: 31000 марганцевого концентрата (23 % марганца), 22500 серной кислоты, 5560 аммиака, 220 извести. Попутно получается 34000 т сульфата аммония. Общая стоимость реализации составляет 241570 долл., из которых на строительномонтажные работы требуется 7040 долл., приобретение оборудования 35220 долл. и оборотных средств в количестве 229100 долл. Срок окупаемости проекта определен в 9 месяцев, расчетная прибыль составляет 207500 долл.

Наиболее прогрессивная на сегодняшний день аммиачная система очистки отходящих газов работает на Химическом заводе АООТ Целинный горно-химический комбинат (ЦГХК), где она используется для санитарной очистки выхлопных газов сернокислотного производства.

Технологическая схема включает операции абсорбции сернистого ангидрида раствором сульфит-бисульфита аммония, разложение бисульфита серной кислотой, отдувка остаточного сернистого ангидрида из раствора сульфата аммония, утилизация сульфата аммония в технологической схеме производства фосфорных удобрений. Аппаратурная схема установки включает высокоскоростной абсорбер, аппарат разложения, отдувочную башню. Очищенные газы перед выбросом в атмосферу проходят очистку в рукавном фильтре.

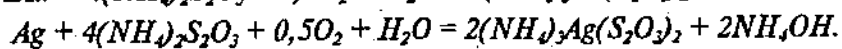
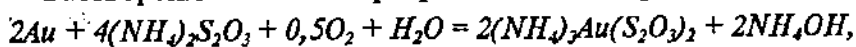
Абсорбционный аппарат представляет собой две газовые камеры, соединенные горизонтальной трубчаткой из стеклянных трубок. Камеры оборудованы системой разбрызгивания раствора. Газ поступает сверху во входную камеру, подхватывает распыленный



раствор, проходит трубчатую систему, выходную камеру, брызгоуловитель и подается на рукавный фильтр. Особенностью аппарата является высокая относительная скорость газа относительно пленки раствора на стенках трубок и малое время контактирования раствора и газа. За счет этого достигается высокая скорость массообмена и практически исключается окисление сульфита в абсорбере. Производительность установки газоочистки, включающей 2 аппарата АСГБ-75 (абсорбер скоростной горизонтальный бисульфитный) 200000 м<sup>3</sup>/ч. При содержании сернистого ангидрида в очищаемом газе 0,35 % по объему остаточное на выходе в атмосферу 0,02 % по объему, количество диоксида серы, улавливаемое системой 2,23 т/ч (3,41 т/ч в пересчете на серную кислоту). Расход серной кислоты на стадию сернокислотного разложения 2,04 т/ч, аммиачной воды (25 % масс. NH<sub>3</sub>) - 3,46 т/ч.

Организация производства сульфит-бисульфит аммония при утилизации сернистых газов в промышленных масштабах может стимулировать потребность в нем разных отраслей промышленности в том числе развитие новых областей использования. Наиболее перспективной областью использования сульфит-бисульфит аммония может стать золотодобывающая промышленность. В настоящее время основным методом гидрометаллургического и геотехнологического извлечения благородных металлов, содержащихся в природных объектах, является цианирование. Однако, цианидная технология обладает рядом существенных недостатков: высокая токсичность растворов и стоимость реагентов, необходимость обезвреживания сбросных растворов и т.д. В то же время достаточно известным является способ выщелачивания золота и серебра растворами тиосульфата аммония (натрия) в присутствии ионов меди сульфит-ионов. Данный способ применим для переработки медных, сурьмяных, марганцевых и углистых руд, а также сульфидных концентратов, которые непригодны для выщелачивания цианистыми растворами. Тиосульфатное выщелачивание благородных металлов применимо для переработки самого разного сырья.

Растворение золота и серебра описывается реакциями



Кроме того, сульфит аммония сам является растворителем золота и его добавка значительно повышает извлечение золота тиосульфатными растворами. Опытными промышленными работами проведенными АОЗТ "Технопарк-Степногорск" доказана возможность выщелачивания золота из сульфидных углестомышьяковистых золотосодержащих концентратов месторождения "Бакырчик" аммиачно-тиосульфатными растворами. Состав концентрата включает, %: *As* 7,09; *Fe* 15,42; *S* 11,8; *C* 6,72; *Au* 61,1 (г/т). Выщелачивание производилось реагентом, полученным на основе сульфит-биосульфитного раствора образующегося при санитарной очистке отходящих газов сернокислотного производства ГХК ЦГХК. Состав реагента: тиосульфат аммония – 10 г/л, сульфит аммония – 60 г/л, сульфат меди – 1 г/л, кислотность рН равно 9,0. Выщелачивание золота осуществлялось при температуре 40-60 °С в течение 3-х часов. Степень извлечения золота в раствор 97 %.

Таким образом, мировая практика и проведенные нами исследования по использованию аммонийно-тиосульфатных растворов для извлечения благородных металлов показывает универсальность данного реагента для различного вида сырья, в том числе для такого, которое непригодно для извлечения традиционным способом цианирования.

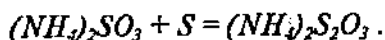
Выщелачивающий раствор, включающий тиосульфат и сульфит аммония и ион меди, является универсальным и пригоден для выщелачивания золота и серебра из природных объектов как в связанной, так и в самородной форме. Учитывая, что извлечение благородных металлов достаточно высоко при низких температурах выщелачивания, можно уверенно предположить, что данный реагент будет пригоден для выщелачивания благородных металлов кучным и подземным способом.

Промышленное применение аммонийно-тиосульфатного выщелачивания в настоящее время осложнено, прежде всего, отсутствием производства в промышленном масштабе таких компонентов выщелачивающего раствора как тиосульфат аммония и сульфит аммония. В то же время, в процессе санитарной очистки выхлопного газа сернокислотного производства (контактный способ) с использованием раствора аммиака возможно получение сульфит-

бисульфитного раствора с равным соотношением между сульфитом и бисульфитом.

В АОЗТ "Технопарк-Степногорск" провел опытно-промышленные работы в условиях Химического завода ЦГХК на установке по очистке хвостовых газов, работающей в режиме получения сульфит-бисульфита. В процессе производства было наработано 20 т раствора содержащего:  $(NH_4)_2SO_3$  - 310 г/л;  $NH_4HSO_3$  - 320 г/л;  $(NH_4)_2SO_4$  - 60 г/л.

Сульфит-бисульфитный раствор аммония (СБА) такого состава может быть использован в качестве сырья для получения тиосульфата аммония, для чего наиболее целесообразно использовать элементарную серу



К достоинствам сульфитного способа следует отнести возможность использования дешевого местного сырья - газовой комовой серы - отходов нефтепереработки, ее сравнительно невысокую экологическую опасность, простоту аппаратного оформления процесса.

В настоящее время АОЗТ "Технопарк-Степногорск" осуществляет комплекс работ по определению возможности производства растворов на основе тиосульфата аммония и для использования его для переработки золотосодержащего сырья.

В качестве исходного использовали реальный СБА раствор СКЗ ГХК ЦГХК состав (г/л):  $(NH_4)_2SO_3$  - 179,8;  $NH_4HSO_3$  - 331,7;  $(NH_4)_2SO_4$  - 52,8; с плотностью  $\rho = 1,26$  г/см<sup>3</sup>; кислотность среды рН равно 6,4 - 6,6. Сера использовалась при проведении исследований комовая с крупностью куска 10 - 15 мм, корректировку кислотность исходной пульпы проводили 25 %-ным раствором  $NH_4OH$  до кислотности рН равно 8 - 9. Реальная температура раствора в процессе улавливания  $SO_2$  на СКЗ не превышает 40 °С, поэтому проведены специальные исследования по определению принципиальной возможности и собственно процесса получения  $(NH_4)_2S_2O_3$  в низкотемпературной (20 - 40 °С) области. В этих условиях реакция протекает практически полностью с расходом более 97 % сульфита и около 95 % стехиометрической серы.

Как показывают полученные в результате исследований данные, на основе сульфит-бисульфитного раствора могут быть

получены растворы, пригодные для переработки золотосодержащих концентратов, бедных и забалансовых руд при кучном и подземном выщелачивании. Предложенные выше методы очистки отходящих газов от сернистого ангидрида, обеспечивающие получение высококачественной продукции и рентабельность процессов газоочистки могут быть использованы на горно-металлургических предприятиях Казахстана и стран СНГ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добросельская Н. П., Гудима Н. В., Васильев Б. Т. Утилизация сернистых газов заводов цветной металлургии. - М., Металлургия, 1976. - 250 с.
2. Добросельская Н. М., Резницкий И. Г. Использование сернистых газов на медсплавильных заводах за рубежом для производства товарных видов продукции. - М.: Цветинформация, 1974. - 56 с.
3. Гасик М. И. Выплавка стандартных по фосфору высокоуглеродистого и силикомарганца с использованием гидрометаллургического марганцевого концентрата. Сталь, 1986. - № 9. - С. 31-36.
4. Шиврин Г. Н., Антипов Н. И. Зависимость растворимости арсената (V) железа (III) от pH // Цветная металлургия (Известия вузов). - 1992. - № 3 - 4. - С. 38 - 42.

Казахский национальный технический университет

## ҚОРШАҒАН ОРТАНЫ ҚОРҒАУ ҮШІН КҮКІРТТІ ГАЗ ЖӘНЕ ТҮРЛІ ЗИЯНДЫ ЗАТТАРДЫ ҚАЙТА ӨНДЕУДІҢ ЖАҢА БАҒЫТТАРЫ

Техн. ғ. канд.

Техн. ғ. канд.

Т.К. Ахмеджанов

А.П. Яковлев

А.Б. Бегалинов

С.В. Лобко

Ч.М. Медеуов

Г.М. Юсупова

Мақалада ішкі және сыртқы нарықтың сұранысы мол жоғары сапалы қосымша өнімдерді алумен бірге тау-көй-металлургия өнеркәсібінде күкіртті газдарды қайта өндеу арқылы экологиялық жағдайды жақсарту жолдары баяндалған. Сонымен қатар сирек және асыл металдарды экология жағынан қауіпсіз сульфит-бисульфитті шығын күкіртті газдарды қайта өндеуде алынатын ерітінділерге зиянды цианистік қосындыларды ауыстыру мүмкіндіктері ашылады.