

В.М. Попов (ООО «Экотехпроект»), К.В. Бурочкин (Инжиниринг Доберсек ГмбХ)

В.А. Попов (ОАО «Южно-Уральский проектно изыскательский институт»)

Очистка металлургических газов от диоксида серы алюмо-сульфатным способом.

Как известно, на предприятиях черной и, особенно, цветной металлургии значительную долю в общих выбросах вредных веществ в атмосферу занимает диоксид серы, что требует специальных мер по очистке отходящих газов с целью предотвращения загрязнения окружающей среды. В черной металлургии – это газы, образующиеся при агломерации серосодержащих железных руд, а в цветной – при плавке и обжиге сульфидных руд и концентратов.

В настоящее время известны разные методы очистки газообразных промышленных выбросов от диоксида серы: серноокислотный, известковый, содовый, аммиачный, магнезитовый и цинковый циклические, комбинированный аммиачно-серноокислотный и некоторые другие.

Широкое распространение в цветной металлургии, в частности на медеплавильных заводах, имеет серноокислотный способ для утилизации диоксида серы с содержанием не менее 8% в отходящих газах с получением серной кислоты.

На некоторых аглофабриках заводов черной металлургии нашел применение известковый метод для десульфуризации газов с низким (до 1%) содержанием диоксида серы с получением известково-гипсового шлама, подлежаще-

го отдельному захоронению [1]. Другие перечисленные методы не нашли широкого применения из-за больших энергетических затрат, громоздкости технологического оборудования, а также ограниченного спроса на выделяемый при очистке продукт.

Большой интерес представляет применяемый в Японии алюмосульфатный способ (процесс Дова) [2,3] для десульфуризации газов, содержащих от 0,07 до 2,5% SO₂ (шахтных, отражательных, анодных печей, сушилок, газов местных отсосов и др.), из которых производство серной кислоты является экономически невыгодным. Наиболее распространены установки по очистке сернистых газов производительностью от 1*10⁴ до 4*10⁴ м³/ч. Отдельные установки имеют производительность до 10⁶ м³/ч газа.

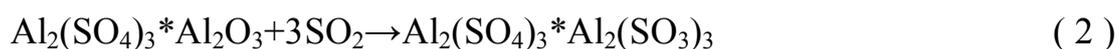
Процесс Дова, разработанный фирмой «Дова Майнинг», заключается в сорбции диоксида серы раствором основного сульфата алюминия. Растворимость диоксида серы в растворе основного сульфата алюминия, примерно, в 20 раз выше, чем в воде, и увеличивается с повышением концентрации алюминия, основности и понижением температуры.

Раствор основного сульфата алюминия получают нейтрализацией сульфата алюминия известняком по реакции:



Контактирование газа с раствором происходит в абсорбере (скруббере).

При этом протекает реакция:



После окисления сульфита алюминия диспергированным сжатым воздухом до сульфата, небольшую часть раствора направляют в реактор на нейтрализацию известняком, измельченным до 80% фракции (-0,074мм), по реакции (1).

Образующийся гипс сгущают и фильтруют. Верхний слив сгущения и фильтрат возвращают на сорбцию для корректировки основности раствора. Качество получаемого гипса соответствует требованиям строительной промышленности, в том числе при производстве гипсокартона.

В отличие от традиционного процесса десульфуризации (известковый способ) при использовании алюмо-сульфатного способа не происходит отложений гипса в абсорберах и трубопроводах. Другим существенным преимуществом процесса Дова является его нечувствительность к изменениям расхода газа, его температуры и концентрации SO_2 , объясняющаяся высокой сорбционной способностью основного сульфата алюминия в широком диапазоне изменения основности. Дополнительное преимущество – использование дешевого известняка вместо извести.

В 2008 году на комбинате «Южуралникель» были проведены укрупненные лабораторные опыты на реальных газах, отходящих от печи «кипящего слоя» (КС) при обжиге никелевого фанштейна, с целью уточнения технологических показателей процесса Дова и возможности его применения для очистки обжиговых и конверторных газов от диоксида серы.

Были проверены одноступенчатая и двухступенчатая схемы очистки в стационарном режиме, а также противоточная двухступенчатая схема в отборном режиме как аналог предполагаемой технологии, т.е. в процессе очистки

сернистого газа определенная часть насыщенного раствора непрерывно выводилась из системы рециркуляции на нейтрализацию и регенерацию с одновременным восполнением свежеприготовленной порцией раствора основного сульфата алюминия.

Методика проведения опытов. Методика проведения укрупненных лабораторных опытов химической очистки отходящих газов печей КС от диоксида серы алюмо-сульфатным способом аналогична широко применяемой методике для определения в газе концентрации диоксида серы йодометрическим методом.

Собирали прибор, показанный на рис. 1.

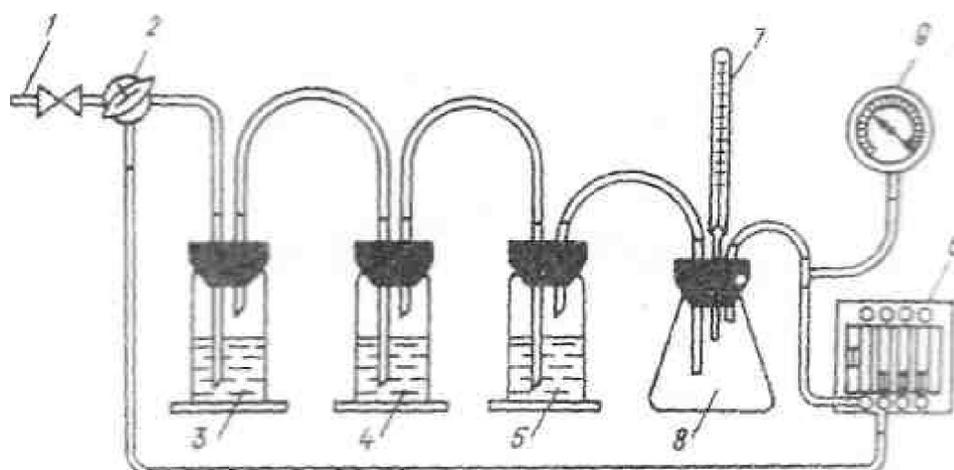


Рис. 1. Схема прибора для проведения укрупненных лабораторных опытов по химической очистке газов от диоксида серы алюмо-сульфатным способом (процесс Дова)

Прибор состоял из пробоотборной трубки 1; крана 2; двух или трех склянок Дрекслея 3.4.5 для промывания газа; электроасpirатора 6; термометра 7 с баллончиком 8 для измерения температуры газа, отбираемого на анализ; манометра 9 для измерения разряжения в процессе отбора.

Подготовку прибора к работе осуществляли также, как и в методике по определению концентрации диоксида серы в газе. Расход газа устанавливали $1 \div 2 \text{ дм}^3/\text{мин}$.

В поглотительные склянки Дрекслея 3,4 заливали по $50 \div 60$ мл раствора основного сульфата алюминия. В склянку 5 заливали 50 мл раствора йода ($2 \text{ мл } 0,1 \text{ н } \text{I}_2$) для определения концентрации SO_2 в отходящих газах после очистки.

Приготовление раствора основного сульфата алюминия.

Раствор основного сульфата алюминия получали нейтрализацией сульфата алюминия известняком, измельченным до 80% фракции ($-0,074 \text{ мм}$).

В колбу наливали 1 л воды, нагревали до температуры $60-70^\circ\text{C}$ и при воздушном перемешивании растворяли определенное (по расчету) количество соли сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, чтобы получить раствор с концентрацией алюминия $36-45 \text{ г/л}$.

Затем, в раствор при этой же температуре и воздушном перемешивании по расчету добавляли небольшими порциями молотый известняк для получения раствора основного сульфата алюминия по реакции (1). Образующуюся пульпу отфильтровывали.

Приготовленный для опытов раствор (фильтрат) основного сульфата алюминия анализировали на Al , SO_4^{2-} и pH. В растворе должно быть: $\text{Al} - 35 \div 45 \text{ г/л}$; отношение $\text{SO}_4^{2-} : \text{Al} = 2,6 \div 3,0$; $\text{pH} = 3,0 \div 3,4$.

Проведение опытов. После подключения прибора (установки) к газоподу и подготовки его к работе сначала определяли исходную концентрацию диоксида серы в газе. Для чего склянки 3,4 с раствором основного сульфата алю-

миния отключали от системы прибора, а оставляли одну склянку 5 с раствором йода, как принято при определении концентрации диоксида серы в газе на комбинате «Южуралникель». Газ пропускали до тех пор, пока раствор йода в поглотительной склянке 5 не становился светло-желтым (15-30 секунд).

В этот момент останавливали секундомер и одновременно выключали электроаспиратор. Время для определения исходной концентрации диоксида серы в газе записывали в журнал.

Далее, быстро подключали к системе, как указано на рис. 1, склянки с раствором основного сульфата алюминия. Для одноступенчатой очистки – одну склянку 3, а для двухступенчатой очистки – две склянки 3,4. В склянку 5 заливали свежий раствор йода. Устанавливая расход газа $1 \div 2 \text{ дм}^3/\text{мин}$ и включая секундомер, запускали установку в работу.

Газ пропускали до тех пор, пока раствор йода в поглотительной склянке 5 не становился светло-желтым. В этот момент останавливали секундомер и одновременно выключали электроаспиратор. Продолжительность опыта по секундомеру записывали в журнал для расчета остаточной концентрации диоксида серы в газе. Поменяв раствор с йодом в склянке 5, продолжали опыт, измеряя концентрацию диоксида серы в газе, прошедшем через поглотительные склянки 3,4.

Содержание SO_2 в газе рассчитывали по формуле:

$$\text{в объемных процентах: } \% \text{SO}_2 = \frac{2 \cdot 1,095 \cdot 100}{V_o + 2 \cdot 1,095},$$

где 1,095 – число миллилитров SO_2 , соответствующее 1мл 0,1н раствора йода;

2 – взятое число миллилитров 0,1н раствора йода;

V_0 – объем пропущенного газа, приведенный к нормальным условиям, мл.

Периодически измеряя концентрацию диоксида серы в исходном газе и газе, прошедшем обработку раствором основного сульфата алюминия, определяли изменение степени очистки во времени.

Степень очистки рассчитывали по формуле: $\eta = \frac{\%SO_2^{исх} - \%SO_2^{кон}}{\%SO_2^{исх}} * 100, \%$

При исследовании противоточной двухступенчатой схемы очистки в отборном режиме порядок проведения опытов был следующим. После измерения исходной концентрации SO_2 в газе, поступающем на очистку, подключали склянки Дрекселя 3,4, в которые было залито по 60 мл (для более удобной пропорции соотношения объемов пропускаемого газа и используемого поглотительного раствора) раствора основного сульфата алюминия. Периодически через час (60 минут) насыщенный сернистым газом раствор из склянки 3 (60мл) выводили из процесса на нейтрализацию известняком. В освободившуюся склянку 3 переливали менее насыщенный раствор из склянки 4 (60мл), а в склянку 4 заливали свежеприготовленный после нейтрализации и регенерации раствор (60мл) основного сульфата алюминия и продолжали пропускать газ через установку с заданным расходом. Таким образом, соблюдался принцип противотока газовой и жидкой фаз. Соотношение объемов газа и жидкости, выводимой из системы на нейтрализацию, составляло 1000-2000 : 1.

Гипс, полученный при нейтрализации, промывали и сдавали на анализ.

Обсуждение результатов. Как видно из рис. 2, при пропускании газа через раствор основного сульфата алюминия в стационарном режиме, то есть без вывода (отбора) жидкости на нейтрализацию, степень очистки со временем снижается, что объясняется уменьшением абсорбционной емкости раствора по мере поглощения SO_2 . Чем выше концентрация SO_2 в исходном поступающем на очистку газе, тем быстрее происходит снижение абсорбционной емкости раствора.

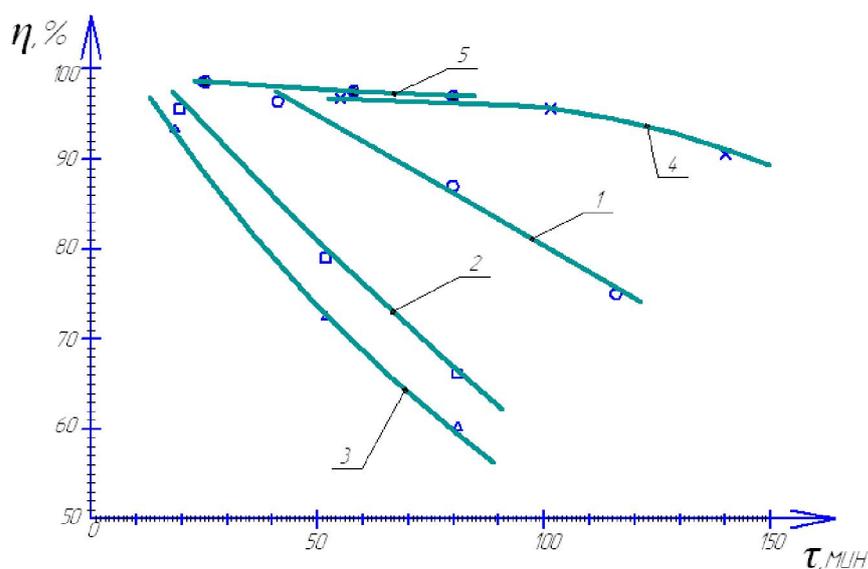


Рис. 2. Изменение степени очистки (η) во времени при одноступенчатой (1,2,3) и двухступенчатой (4,5) схемах очистки газов от SO_2 в стационарном режиме

1 — 0,19% $\text{SO}_2^{\text{исх}}$; 2 — 0,39% $\text{SO}_2^{\text{исх}}$; 3 — 0,46% $\text{SO}_2^{\text{исх}}$;
4 — 0,5% $\text{SO}_2^{\text{исх}}$; 5 — 1,05% $\text{SO}_2^{\text{исх}}$.

Степень очистки газов при двухступенчатой схеме (4) значительно выше, чем при одноступенчатой (3), при равных объемах используемого раствора основного сульфата алюминия и, примерно, одинаковой концентрации SO_2 в исходном газе.

Из полученных результатов следует, что для осуществления процесса непрерывной очистки с высокой степенью необходимо постоянно или периодически

ски через установленное время производить замену части насыщенного сернистым газом раствора на эквивалентное количество свежеприготовленного. Данные требования выполняются лучше при противоточной двухступенчатой очистке.

При противоточной двухступенчатой очистке исходный сернистый газ и раствор основного сульфата алюминия поступают с двух противоположных концов установки, состоящей из последовательно соединённых ступеней (абсорберов). И движутся противотоком друг к другу. При этом на второй ступени, обеднённый сернистый газ взаимодействует со свежим раствором основного сульфата алюминия, а на первой ступени наиболее концентрированный сернистый газ взаимодействует с близким к насыщению поглотительным раствором, что способствует более полной десульфуризации. Степень очистки в течение длительного времени (11 часов) до окончания опытов была в пределах $97,5 \div 99,8\%$, при остаточной концентрации диоксида серы в газах после очистки $0,0009 \div 0,03\%$, что указывает на стабильность процесса (табл. 1). Содержание серы в гипсе, полученном при нейтрализации раствора известняком, было в пределах $18,0-18,4\%$, что близко к стехиометрическому значению ($18,6\%$).

Таблица 1

Время, час	Объем раствора в системе, дм^3	Концентр. Al в растворе, г/л	Объем пропущен газа, за 1 час, дм^3	Объем выведен раствора за 1 час, дм^3	Концентр. SO_2 в исх. газе, %	Концентр. SO_2 в газе после очистки, %	Степень очистки, %
1	0,06+0,06	40,9	60	0,06	0,37	0,0011	99,7
2	0,06+0,06	40,9	60	0,06	0,55	0,0012	99,8
3	0,06+0,06	35,7	60	0,06	1,1	0,01	99,7
4	0,06+0,06	35,7	120	0,06	1,1	0,02	98,2
5	0,06+0,06	35,7	120	0,06	1,2	0,026	97,8
6	0,06+0,06	35,7	120	0,06	1,2	0,03	97,5

Время, час	Объем раствора в системе, дм ³	Концентр. Al в растворе, г/л	Объем пропущен газа, за 1 час, дм ³	Объем выведен раствора за 1 час, дм ³	Концентр. SO ₂ в исх. газе, %	Концентр. SO ₂ в газе после очистки, %	Степень очистки, %
7	0,06+0,06	38,0	60	0,06	0,315	0,003	99,0
8	0,06+0,06	38,0	60	0,06	0,33	0,0037	98,9
9	0,06+0,06	38,0	60	0,06	0,43	0,0036	99,2
10	0,06+0,06	38,0	60	0,06	0,55	0,0009	99,8
11	0,06+0,06	38,0	60	0,06	0,81	0,012	98,5

Выводы и предложения. Результаты проведённых опытов подтвердили высокую эффективность химической очистки металлургических газов от SO₂ алюмо-сульфатным способом с получением чистого товарного гипса. Степень очистки в лабораторных условиях составила более 97%, а в промышленных условиях можно ожидать не менее 92%.

Показано, что наиболее целесообразной с технико-экономической точки зрения для десульфуризации газов с низким содержанием диоксида серы является противоточная непрерывная двухступенчатая схема очистки.

Предполагаемая аппаратурно-технологическая схема очистки газов от диоксида серы алюмо-сульфатным способом представлена на рис.3.

Охлаждение газов и доочистку от пыли, возгонов (свинец, цинк, мышьяк и пр.) производят в скруббере ударного действия (СУД) (1), а очистку от SO₂-в двух последовательно установленных абсорберах (2). Очищенный газ сбрасывается через дымовую трубу (10).

Для орошения СУД используется вода, а для абсорберов – раствор основного сульфата алюминия.

Пульпа СУД фильтруется на фильтре (6). Осадок (кек) направляется в оборот на пирометаллургическую переработку, а в некоторых случаях является

товарной продукцией (концентраты свинца, цинка и др.). Фильтрат возвращается в СУД, частично в систему основного сульфата алюминия.

Для обеспечения более высокой степени абсорбции поглощенный диоксид серы должен быть окислен до сульфата. Для этой цели используют аппарат башенного типа (3), в нижнюю часть которого вводят раствор из абсорбера и диспергированный сжатый воздух.

Определённая часть насыщенного раствора основного сульфата алюминия выводится из системы циркуляции на нейтрализацию молотым известняком в реакторе (4). Пульпа сгущается в сгустителе (гидроциклоне) (7), верхний слив возвращается в систему очистки, а нижний – фильтруется на фильтре (6) с получением товарного гипса. Незначительные потери сульфата алюминия компенсируются добавкой свежего реагента. Расходуется только известняк.

Технологическая схема является бессточной, так как для орошения агрегатов газоочистки используется оборотный раствор после фильтрации. Твёрдых отходов после очистки газов не образуется, все продукты являются товарными или оборотными.

Библиографический список

1. Тарасов А.В. // Цветные металлы. 2003. №12. С. 33-36.
2. Кофман В.Я. // Цветные металлы. 1986. №8. С. 38-41.
3. Arthur L. Kohl, Richard B. Nielsen // Gas purification. Publisher: Gulf Professional. Pub. 1997. P. 1395.

