

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРИМЕНЕНИЯ СПОСОБА ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ КАРБОНАТНЫМ РАСПЛАВОМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ БЕДНЫХ ПО СОДЕРЖАНИЮ SO₂ ГАЗОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Клышбекова Ж.Е., Досмухамедов Н.К.

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева,
Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru

Аннотация. Утилизация отходящих газов на предприятиях цветной металлургии проводится с использованием старых технологий, направленных на получение серной кислоты. Такие технологии оправдывают себя при дальнейшем использовании «крепких» газов, с высоким содержанием SO₂, таких как газы автогенных процессов и конвертирования. Переработка бедных газов восстановительных процессов требует значительных материальных затрат и усложняет технологию производства серной кислоты. В настоящей работе рассмотрена возможность использования раздельной утилизации отходящих газов с использованием нового способа химической абсорбции карбонатным расплавом щелочных металлов с дальнейшей регенерацией карбонатно-сульфатного расплава с получением богатых по SO₂ газов, пригодных для производства серной кислоты. На основании металлургических расчетов материального баланса электроплавки сульфидных медных концентратов, применительно к условиям Жезказганского медеплавильного завода (ЖМЗ), показана возможность глубокой очистки бедных по SO₂ газов путем химической их абсорбции карбонатным расплавом щелочных металлов. Установлено, что при использовании данной технологии до ~97% SO₂ улавливается карбонатным расплавом. Интеграция данного способа для производства серной кислоты, при имеющемся специальном оборудовании и технологической схеме на ЖМЗ, без особых усилий и затрат позволит значительно упростить процесс утилизации бедных по содержанию SO₂ газов и повысить технологико-экономические показатели сернокислотного цеха.

Ключевые слова: электроплавка, материальный баланс, отходящие газы, очистка от SO₂, химическая абсорбция, регенерация, серная кислота

Исследования проводились в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан на 2023–2025 годы по приоритетному направлению «Геология, добыча и переработка минерального и углеводородного сырья, новые материалы, технологии, безопасные изделия и конструкции» проекта AP19676951: «Разработка ресурсосберегающей, комбинированной технологии комплексной переработки многокомпонентной пыли цветной металлургии с получением товарных продуктов».

TECHNOLOGICAL ASSESSMENT OF THE APPLICATION OF A METHOD FOR CLEANING WASTE GASES WITH CARBONATE MELT OF ALKALI METALS FOR SO₂ POOR GASES OF NON-FERROUS METALLURGY

Klyshbekova Zh.E., Dosmukhamedov N.K.

Satbaev University, Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru

Annotation. Disposal of waste gases at non-ferrous metallurgy enterprises is carried out using old technologies aimed at obtaining sulfuric acid. Such technologies justify themselves with the further use of “strong” gases with a high SO₂ content, such as gases of autogenous processes and conversion. The processing of the poor gases of the reduction processes requires significant material costs and complicates the production technology of sulfuric acid. In this paper, the possibility of using separate disposal of waste gases using a new method of chemical absorption by carbonate melt of alkali metals with further regeneration of carbonate-sulfate melt to obtain SO₂-rich gases suitable for the production of sulfuric acid is considered. On the basis of metallurgical calculations of the material balance of electric smelting of sulfide copper concentrates, in relation to the conditions of the Zhezkazgan Copper Smelter (ZHCS), the possibility of deep purification of SO₂-poor gases by chemical absorption by carbonate melt of alkali metals is shown. It was found that when using this technology, up to ~97% of SO₂ is captured by the carbonate melt. The integration of this method for the production of sulfuric acid, with the available special equipment and technological scheme at the ZHCS, without much effort and cost will significantly simplify the process of utilization of gases poor in SO₂ content and increase the technological and economic indicators of the sulfuric acid workshop.

Keywords: electric melting, material balance, waste gases, SO₂ purification, chemical absorption, regeneration, sulfuric acid

The research was carried out within the framework of grant funding from the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan for 2023–2025 in the priority area “Geology, extraction and processing of mineral and hydrocarbon raw materials, new materials, technologies, safe products and designs” of the project AP19676951: “Development of resource-saving, a combined technology for the integrated processing of multicomponent dust from non-ferrous metallurgy to produce marketable products”.

Анализ современного состояния качества окружающей среды по регионам республики показывает, что наибольшее количество вредных веществ от стационарных источников выбрасывают предприятия цветной металлургии – 29%, второе место занимает теплоэнергетика – 23%, черная металлургия – 17%, нефтегазовая промышленность – 10%, прочие, включая горнодобывающую промышленность – 20%. Из всего количества источников выбросов загрязняющих веществ (152820 ед.) очистными сооружениями оборудовано всего 11590 источников (около 10%).

Критическая ситуация по загрязнению окружающей среды отходящими газами обусловлена в первую очередь повышенным содержанием в них сернистого ангидрида. Существующие методы очистки отходящих газов [1–3] уже не справляются с поставленной задачей. Положение усугубляется и тем, что сильно меняется качество первичного сырья, запускаются новые технологии для переработки техногенного вторичного сырья. В результате увеличиваются объемы отходящих газов с низким содержанием сернистого ангидрида, которые не утилизируются и напрямую выбрасываются в атмосферу. Следует утверждать, что в ближайшее время наступит «коллапс» как в части производства серной кислоты, так и в вопросе очистки отходящих газов от сернистого ангидрида.

К одному из примеров можно отнести производство меди на Жезказганском медеплавильном заводе (ЖМЗ), где в силу низкого содержания сернистого газа электропечей практически снижена производительность сернокислотного производства. Такую картину в настоящее время можно увидеть на многих предприятиях цветной металлургии постсоветского пространства. Особую актуальность решение данного вопроса приобретает на тех предприятиях, где в процессе производства получают отходящие газы с низким содержанием сернистого газа, непригодного для производства серной кислоты. В таких случаях, как отмечалось выше, газы выбрасываются в атмосферу без каких-либо дополнительных мер по их утилизации. Из вышеизложенного следует, что изыскание новых технологий, направленных на очистку отходящих газов от SO_2 , представляет актуальную задачу и требует принятия срочных мер.

Положительные результаты исследований зарубежных ученых [4–6] по очистке газов от SO_2 с использованием расплава, состоящего из эвтектической смеси карбоната калия, натрия и лития показывают перспективность направления. Невысокая

температура эвтектики ($\sim 500^\circ\text{C}$) позволяет практически полностью, до 97%, адсорбировать сернистый ангидрид при пропуске отходящих газов через расплав [7, 8]. Использование данной технологии для очистки отходящих газов бедных по содержанию SO_2 , получаемых при переработке различного вида сырья цветной металлургии, представляет большой интерес и требует совершенствования.

На ЖМЗ отходящие газы после электропечи содержат мало SO_2 (1,5–3%) и после разбавления их с крепкими газами конвертирования направляются на производство серной кислоты. Такая схема производства кислоты сопровождается большими затратами и усложняет общую технологическую схему производства серной кислоты. Температура отходящих газов из электропечи достаточно высока и составляет $\sim 450^\circ\text{C}$. Отходящие газы, выбрасываемые в атмосферу, содержат $\sim 2\%$ SO_2 .

Решение поставленной задачи усугубляется и тем, что в настоящее время завод испытывает определенные трудности со сбытом серной кислоты. Это может вызвать серьезные последствия с точки зрения охраны окружающей среды. Также это нанесет значительный ущерб и здоровью людей.

Цель настоящей работы – на основании металлургических расчетов выявить истинный объем и состав отходящих газов электроплавки сульфидных медных концентратов и провести оценку возможности очистки отходящих газов от SO_2 с использованием способа химической абсорбции серосодержащих компонентов эвтектическим расплавом карбонатов щелочных металлов.

В проведенном исследовании последовательно решены следующие задачи: рассчитан материальный баланс электроплавки сульфидных медных концентратов; изучено распределение металлов и серы между продуктами плавки; определены объемы и состав отходящих газов; определены оптимальные параметры очистки отходящих газов при использовании способа его пропускания через эвтектический расплав карбонатов, необходимые для осуществления глубокой очистки газов от серосодержащих компонентов (SO_2 , SO_3 и др.)

Материалы и методы исследования

Основной использованный в работе методологический принцип – подход к анализу процесса электроплавки сульфидных медных концентратов с определением истинных значений материальных потоков и составов получаемых продуктов. Ключевым ядром исследований является расчет материального и теплового баланса про-

цесса с использованием новой методики, обеспечивающей надежный расчет количественных соотношений формирующихся фаз: шлака, штейна и газовой фазы в зависимости от состава и количества исходных материалов. Технологические расчеты проведены с учетом заводских данных.

Результаты исследования и их обсуждение

Работа электропечи на ЖМЗ осуществляется от трех трансформаторов, мощностью 17000 кВА каждый. Рабочая мощность печи – до 35 мВт. Производительность печи по твердой шихте – 50 т/ч. При электроплавке используются самообжигающиеся электроды диаметром 1200–1400 мм.

В табл. 1 показан химический состав продуктов, формирующих шихту электроплавки.

Анализ технологических показателей электропечи за месячный период работы печи показал, что получаемые продукты по содержанию основных металлов и шлаковых компонентов варьируют незначительно и сохраняют постоянство. Это свидетельствует о стабильности режима работы печи, что обеспечивает постоянство состава отходящих газов и содержания в них SO_2 .

Содержание серы в получаемых штейнах варьирует в незначительных пределах от 22 до 25%, и они содержат, % (мас.): 38–52 Cu, 9–22 Fe, до 11 Pb, 3,5 Zn и 0,04–0,085 As.

В составе шлака концентрируются, % мас.: до 0,5 Cu, 0,3–1,2 Pb и 0,1–0,13 As. Отличительной особенностью является высокое содержание цинка в шлаке до 10%.

Таблица 1

Химический состав продуктов плавки

| Наименование продуктов | Содержание, % мас. | | | | | | | |
|------------------------------|--------------------|--------|--------|---------|-------|------------------|---------|--------------------------------|
| | Cu | Pb | Zn | Fe | S | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ |
| Сульфидный медный концентрат | 25–32 | до 3,2 | 0,7–21 | 7–13 | 14–21 | 16–26 | 3,5–9 | 2,5–4,5 |
| Известняк | – | – | – | 0,3–1,5 | – | 1,7–5,5 | 50–56 | 0,2–1,5 |
| Конв. шлак | 4–11 | 2,5–8 | 3–6 | 26–33 | – | 21–28 | 1,0–4,5 | 3–4,5 |

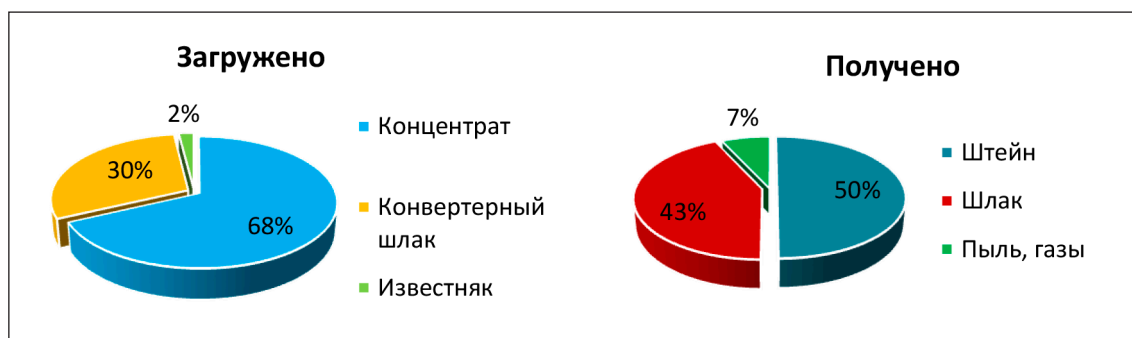


Рис. 1. Материальный баланс потоков электроплавки

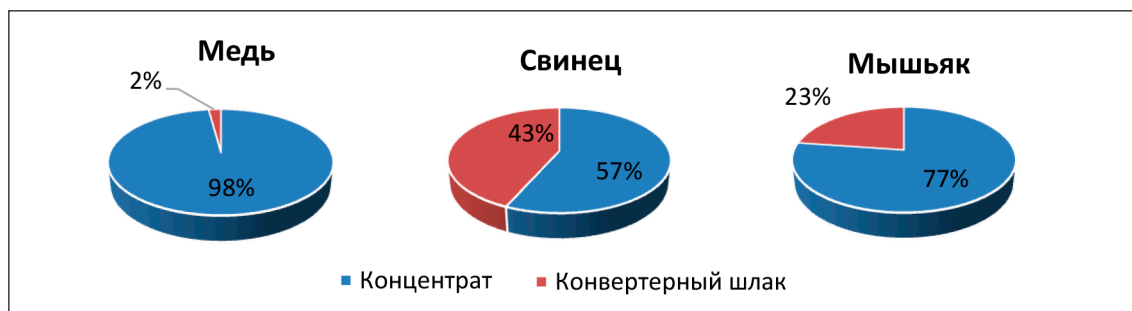


Рис. 2. Распределение металлов между исходными продуктами электроплавки

На основании статистической обработки массива ежесуточных данных химических составов реальных штейнов и шлаков рассчитан материальный баланс потоков и установлено распределение металлов между исходными продуктами электроплавки. Результаты проведенных расчетов показаны на рис. 1, 2.

При электроплавке образуется незначительный выход пылегазовой смеси ~7%.

После очистки от пыли отходящие газы содержат ~2–3% SO₂.

Перевод электропечных газов в трубу осуществляется при достижении температуры газа 178 °С и ниже.

В процессе электроплавки объем газа, выходящего из печи, составляет ~18–25 тыс. нм³/час. Расчетный состав отходящих газов электропечи показан в табл. 2.

Технологические расчеты по очистке газов электропечи от SO₂ с использованием карбонатной эвтектики

Исходные данные для расчета (табл. 3) выбраны исходя из теоретических основ процесса абсорбции сернистого ангидрида из отходящих газов.

Результаты материального баланса химической абсорбции отходящих газов карбонатным расплавом приведены в табл. 4.

Необходимое количество карбонатной эвтектики для максимального улавливания SO₂ из отходящих газов составляет ~138 т. При осуществлении процесса очистки газов содержание SO₂ в отходящих газах снижается с 2,1 до 0,02%. Извлечение серы в кар-

бонатный расплав – 97%. Отходящие газы, полученные после очистки от SO₂, выбрасываются в атмосферу. Установленное значение серы в газах полностью удовлетворяет международным нормам, предъявляемым к глубокой очистке отходящих газов.

Таблица 2

Состав отходящих газов электропечи

| Наименование | Состав отходящих газов, % (об.) |
|------------------|---------------------------------|
| SO ₂ | 2,18 |
| CO ₂ | 4,59 |
| H ₂ O | 1,74 |
| O ₂ | 20,33 |
| N ₂ | 71,16 |

Таблица 3

Исходные данные, использованные для расчета

| Наименование | Показатели |
|---------------------------------------|------------|
| Температура отходящих газов, °С | 400 |
| Состав расплава щелочных металлов, %: | |
| Li ₂ CO ₃ | 43,5 |
| Na ₂ CO ₃ | 31,5 |
| K ₂ CO ₃ | 25 |
| α | 1 |

Таблица 4

Материальный баланс процесса химической абсорбции газов электропечи карбонатным расплавом щелочных металлов

| Загружено | т | % | Получено | т | % |
|--------------------------------------|-------|------|--|-------|------|
| Отходящие газы, в том числе: | 100 | 72,4 | Газы после абсорбции, в том числе: | 98,83 | 71,6 |
| SO ₂ | 2,1 | | SO ₂ | 0,02 | |
| CO ₂ | 4,5 | | CO ₂ | 4,5 | |
| H ₂ O | 1,7 | | H ₂ O | 1,7 | |
| O ₂ | 20,3 | | O ₂ | 21,3 | |
| N ₂ | 71,1 | | N ₂ | 71,1 | |
| Карбонатный расплав, в том числе: | 37,9 | 27,5 | Карбонатно-сульфатный расплав, в том числе: | 39,1 | 28,3 |
| Li ₂ CO ₃ | 16,5 | | K ₂ SO ₄ | 5,8 | |
| Na ₂ CO ₃ | 11,9 | | Li ₂ CO ₃ | 17,2 | |
| K ₂ CO ₃ | 9,4 | | Na ₂ CO ₃ | 16,0 | |
| Всего | 137,9 | 100 | Всего | 137,9 | 100 |

Таким образом, проведенные расчеты показывают возможность глубокой очистки отходящих газов электропечи от сернистого ангидрида. Применение технологии позволит существенно оздоровить экологическую обстановку региона, создать благоприятные условия для работы сернокислотного производства завода за счет вывода газов электропечи на самостоятельную утилизацию. Это позволит не разбавлять получаемые после электроплавки бедные по содержанию SO_2 газы с «крепкими» газами конвертерного передела, что обеспечит более стабильный технологический режим сернокислотного цеха и высокую его производительность по выпуску серной кислоты.

Рассмотренная в работе технология очистки отходящих газов электропечи не требует больших затрат на приобретение специального оборудования, которое вполне может быть изготовлено силами предприятия. Расходы реагентов, как показывают расчеты, незначительные, а их низкая стоимость (стоимость карбонатов ~30000 \$ США за тонну) не повысит существенно затраты предприятия.

С технологической точки зрения отметим, что высокие температуры отходящих газов электропечи (~700°C) могут быть использованы в качестве топлива для поддержания эвтектической температуры карбонатного расплава. Это намного снизит материальные затраты при очистке отходящих газов от SO_2 .

Предложенное в настоящей работе решение по очистке отходящих газов электропечи от SO_2 , при имеющемся на ЖМЗ специальном оборудовании для производства серной кислоты, легко может быть интегрировано в действующую технологическую схему, что положительно повлияет на улуч-

шение окружающей среды в регионе и здоровья населения.

Заключение

На основании полученных результатов показана возможность глубокой очистки бедных по SO_2 газов, применительно к условиям Жезказганского медеплавильного завода, путем химической их абсорбции карбонатным расплавом щелочных металлов. Установлено, что при использовании данной технологии до ~97% SO_2 улавливается карбонатным расплавом.

Список литературы

1. Путилов В.Я. Экология энергетики. М.: МЭИ, 2003. 715 с.
2. Tikhonov V.A., Slabodenyuk I.V., Zolkin A.L., Chistyakov M.S. Physico-chemical features of the process of cleaning of chloride-containing exhaust gases of metallurgical productions // Bulletin of higher educational institutions North Caucasus region Technical sciences. 2021. № 3 (211). P. 54–59.
3. Zolkin A.L., Kolesnikov A.S., Bityutskiy A., Saradzheva O.V., Stepina I.V. Study of the efficiency of gas purification systems for metallurgical productions // Journal of Physics Conference Series. 2022. № 2388 (1). P. 012139. DOI: 10.1088/1742-6596/2388/1/012139.
4. Lyubomirsky I., Kaplan V. Apparatus and Method for Removing Sulfur Dioxide from Flue Gases. US Patent. 2014. No. 8852540.
5. Kaplan V., Wachtel E., Lubomirsky I. Carbonate melt regeneration for efficient capture of SO_2 from coal combustion // The Royal Society of Chemistry Advances. 2013. Vol. 3, No. 36. P. 15842–15849.
6. Kaplan V., Wachtel E., Dosmukhamedov N., Lubomirsky I. Carbonate melt-based flue gas desulphurisation: Material balance and economic advantage // International Journal of Oil, Gas and Coal Technology. 2018. Vol. 18, Is. 1–2. P. 25–38. DOI: 10.1504/IJOGCT.2018.091528.
7. Lee J., Ahn Y., Cho H., Kim J. Economic performance assessment of elemental sulfur recovery with carbonate melt desulfurization process // Process Safety and Environmental Protection. 2022. Vol. 158. P. 123–133.
8. Dosmukhamedov N., Kaplan V. Flue gas purification from SO_2 and NO_x using molten mixture of alkali metal carbonates // International Journal of Coal Preparation and Utilization. 2021. DOI: 10.1080/19392699.2021.1931147.