

ЭКОЛОГИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

УДК 669.162.266.44

Сеник А.И., Милуков С.В., Прошкина О.Б.

ОБРАЗОВАНИЕ ВЫБРОСОВ СЕРОВОДОРОДА ПРИ ВНЕПЕЧНОЙ ГРАНУЛЯЦИИ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

Современный технологический процесс в доменных печах с полезным объемом более 1500 м³ предусматривает выпуск шлака из печи вместе с чугуном. Доменный шлак, спускаемый из печи при температуре 1400–1550°C, перерабатывают в жидком состоянии на грануляционных установках.

В ОАО «ММК» в шлаковозных ковшах (6–9 шт.) доменный шлак подается на грануляционную установку. Для предотвращения значительных потерь жидкого шлака в виде ковшовых остатков и образования толстых корок наполненные шлаком ковши не должны простаивать в цехе более 40 мин. Перед сливом с помощью копра пробивается затвердевшая при транспортировке корка шлака. Шлак сливается в грануляционный желоб (гидрожелоб), где он дробится водой, подаваемой под давлением 6–8 ат. Для опорожнения ковшей на грануляционной установке установлены 9 гидрожелобов, т.е. столько же, сколько чаш в составе, что позволяет производить слив шлака, не перемещая состав. Для слива одной партии ковшей устанавливается норматив времени – 30 мин.

Включение-отключение установок и управление подачей воды осуществляется с пульта управления. Управление процессом опускания копров для пролома шлаковой корки и их подъема производится также с пульта управления. Одновременно сливается шлак не более чем из трех чаш [1].

Грануляция – самый распространенный и наиболее рациональный способ переработки доменных шлаков. Гранулированные шлаки используются для производства вяжущих веществ, для замены песка в бетонах и строительных растворах.

Суть грануляции – быстрое охлаждение водой или паром огненно-жидкого шлака, который дробится на мелкие зерна – гранулы. Грануляция позволяет решить две проблемы: термодробление шлака и получение максимального количества стекловидной фазы.

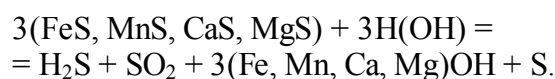
Граншлак, как и портландцемент (ПЦ), относится к гидравлическим вяжущим веществам, т.е. способен после помола до 0,08 мм в смеси с до-

бавками и водой отвердевать на воздухе и в воде с образованием камнеподобной структуры. Гранулированные шлаки применяют и в качестве добавки (≈ 5%) в шихту клинкера при производстве ПЦ. Комплексное использование граншлака при производстве шлакопортландцемента (ШПЦ) снижает его себестоимость.

Гранулированные доменные шлаки являются хорошим материалом для дорожного строительства. Обработанные вязкими битумами (продукт переработки коксового газа) в смеси с гравием они служат эффективными заменителями горячих асфальтобетонных смесей; битумошлаковые покрытия дорог в 2,5 раза дешевле асфальтобетонных.

Сера в шлаке находится в основе в виде сульфидов CaS, MnS, FeS и MgS. Возможно присутствие сульфата кальция CaSO₄ – гипса. В шлаках доменного производства содержание серы составляет от 0,7 до 1%. При водной грануляции шлаков независимо от конструкции агрегатов процесс происходит путем резкого охлаждения расплавленного шлака водой. При контакте расплава с водой происходит ее интенсивное испарение. В результате гидролиза в парогазовой смеси образуются токсичные серосодержащие газы.

При взаимодействии серосодержащего шлака с водой в равновесных условиях образуются сероводород, сернистый ангидрид, элементарная сера, парциальное давление которых возрастает с повышением парциального давления паров воды. Из-за недостатка кислорода в зоне реакции образуется преимущественно сероводород.



Повышение температуры ведет, главным образом, к увеличению парциального давления сернистого ангидрида и элементарной серы, что увеличивает вероятность образования H₂S.

Сероводород – бесцветный газ с неприятным запахом, в 1,2 раза тяжелее воздуха, хорошо растворяется в воде и многих органических растворителях; 0,1%-ное содержание в воздухе вызывает

отравление человека, так как он может накапливаться в организме, соединяясь с железом, входящим в состав гемоглобина. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны (ПДК_{СС}) – 10 мг/м³.

Задачей настоящего исследования является определение мощности выброса сероводорода на грануляционной установке, а также предложение вариантов снижения интенсивности парогазовых выбросов при гидрожелобной грануляции доменных шлаков.

При определении мощности выброса H₂S возможно использование следующих методик: прямые измерения путем отбора проб газа из факела выброса, отбор проб по оси факела в зоне с максимальной приземной концентрацией H₂S, отбор проб атмосферного воздуха на границе санитарно-защитной зоны (СЗЗ). Прямые измерения требуют специального оборудования, сложны в организации, точность прямого отбора проб из несформированного факела выброса не велика. В работе [5] приведены данные прямого отбора проб из газохода, однако при этом не указаны подсосы и утечки парогазовой смеси, т.е. степень точности. Поэтому возможны ошибки как на стадии отбора проб из факела выброса, так и при определении точного места с максимальной приземной концентрацией. Положение зоны с максимальными приземными концентрациями зависит от погодных условий, в частности от скорости ветра и т.д.

Альтернативой прямым измерениям является расчетный метод, включающий сравнение фактических прямых измерений с полученными значениями. Нами использован расчетный метод определения мощности выброса, причем расчеты были произведены на основе различных исходных данных, полученных независимо друг от друга.

Предлагаемая методика основывается на балансе серы и сульфидных соединений. Количество серы, выделяющейся из шлака при грануляции, в общем виде можно определить из следующего выражения:

$$\Delta S = M_{дш}^S - M_{гш}^S, \quad (1)$$

где ΔS – количество серы, выделяющейся из шлака при грануляции, г; $M_{дш}^S$, $M_{гш}^S$ – соответственно количество серы в шлаке до и после грануляции, г.

Для расчета мощности выброса по статистическим данным были использованы данные ОАО «ММК». Содержание серы в шлаке до и после грануляции можно определить по химическому анализу проб шлака. Зная массу шлака, прошедшего грануляцию, можно определить количество серы в шлаках до и после грануляции.

Общая формула для определения мощности выброса серы

$$M_S = \frac{(M_{дш}^S - M_{гш}^S) - ([S] \cdot Q_{ОВ}) - S_{SO_2}}{\tau_{слива}}, \quad (2)$$

где $[S]$ – количество серы, растворенной в воде, г/л; $Q_{ОВ}$ – количество воды в оборотной системе, л; S_{SO_2} – количество серы, образовавшей SO₂, г; $\tau_{слива}$ – время слива 3-х ковшей, с.

Доля серы в сероводороде более 94%, поэтому с достаточной степенью точности можно считать мощность выброса серы, образовавшей H₂S, равной мощности выброса самого H₂S, т.е. $M_S \sim M_{H_2S}$.

Более точно

$$M_{H_2S} = M_S \cdot \frac{34}{32},$$

где 34 и 32 – молярные массы H₂S и S.

Для определения мощности выброса H₂S расчетным методом с привлечением экспериментальных данных проведены определения концентрации H₂S в воздухе рабочей зоны и на прилегающей территории, отобраны пробы шлака до и после грануляции и определен их химический состав, взяты пробы воды и определен их химический состав.

Параллельно с экспериментальным определением изменения содержания серы в шлаке при грануляции провели определение этой же величины по данным химического анализа доменного шлака и гранулированного шлака. Сравнение данных, полученных при расчете на основе статистики, с данными расчета на основе экспериментальных измерений показывает, что имеющиеся отклонения в количестве серы, образующей H₂S и собственно формирующей мощность выброса H₂S, незначительны и укладываются в норматив ошибки статистики.

Расчет максимальной приземной концентрации в атмосфере от выбросов одиночного источника (грануляционная установка) проводили по ОНД-86 [2] – методики расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий.

Максимальная приземная концентрация определяется в зависимости от величины безразмерных параметров f и v_m .

Для горячих газов ($f < 100$) максимальное значение приземной концентрации вредного вещества (C_m , мг/м³) при выбросе газовой смеси из одиночного точечного источника при неблагоприятных метеорологических условиях определяется по формуле

$$C_m = \frac{A \cdot M \cdot F \cdot m \cdot n}{H^2 \cdot \sqrt[3]{V_1 \cdot \Delta T}}, \quad (3)$$

где A – коэффициент, зависящий от температурной стратификации атмосферы. $A=160$ для Европейской территории России и Урала севернее 52° с.ш.; M (г/с) – масса вредного вещества, выбрасываемого в атмосферу в единицу времени; F – безразмерный коэффициент, учитывающий скорость оседания вредных веществ в атмосферном воздухе. Принимаем значение $F=3$, т.к. содержание водяного пара в выбросах достаточно для того, чтобы в течение всего года наблюдалась его интенсивная конденсация сразу же после выхода в атмосферу; очистка парогазовых выбросов не производится; m и n – коэффициенты, учитывающие условия выхода газовой смеси из устья источника выброса; H (м) – высота источника выброса над уровнем земли. $H=10$ м – для низкого источника; ΔT ($^\circ\text{C}$) – разность между температурой выбрасываемой газовой смеси T_z и температурой окружающего атмосферного воздуха T_a . Температура жидкого шлака в момент слива находится в интервале от 1180 до 1300°C [4]. По замерам ВНИПчерметэнергоочистка (Донецкий филиал) температура парогазовой смеси в газовом тракте на расстоянии около 30 м от гидрожелоба изменялась от 56 до 83°C [5]. Для высоты, равной 10 м, примем $T_z=100^\circ\text{C}$, тогда при $T_a=25^\circ\text{C}$ значение $\Delta T=85^\circ\text{C}$; V_1 ($\text{м}^3/\text{с}$) – расход газовой смеси, определяемый по формуле:

$$V_1 = \frac{\pi D^2}{4} \omega_o, \quad (4)$$

где D (м) – диаметр устья источника выброса; ω_o (м/с) – средняя скорость выхода газовой смеси из устья источника выброса.

Данные для расчета в литературе отсутствуют. Поэтому эти величины мы приняли по собственным наблюдениям.

Для грануляции ОАО «ММК» парогазовый выброс, образующийся при контакте шлака с водой (по нашим наблюдениям) в условиях штиля имеет коническую форму и на высоте 10 м от уровня поверхности земли его диаметр составляет около 5 м. Факел поднимается на высоту до 30 – 25 м за $1,5$ – 2 с, что соответствует скорости 10 – 15 м/с. Поэтому расчет провели для двух вариантов:

- а) $\omega_o=14$ м/с и $D=4$ м;
- б) $\omega_o=13$ м/с и $D=5$ м.

Для определения максимальной приземной концентрации по формуле (3) необходимо, чтобы

выброс был горячим, т.е. значение $f < 100$. В то же время значение f зависит от линейной скорости и диаметра газового выброса. В наших расчетах при $D=5$ м предельной скоростью, при которой $f < 100$, является $\omega_o=13$ м/с. При больших значениях линейной скорости выброс становится холодным и формула (3) не применима. Это связано с тем, что высота источника $H=10$ м и парогазовая смесь, образующаяся из воды около 20°C при контакте со шлаком 1250°C , не может иметь температуры, равную или даже меньшую температуры окружающей среды, что подтверждает правильность выбранного интервала значений ω_o , D и ΔT .

Получили, что при неблагоприятных метеорологических условиях (НМУ) концентрация H_2S в районах АБК и энергоцеха ККЦ при направлении ветра на эти объекты превышает допустимое значение. В п. Новоселовский, удаленном на расстояние около 2000 м, значение C_m соответствует ПДК_{СС}. Однако п. Новоселовский находится в зоне сульфидных выбросов других источников, например при заливке водой остатков жидкого доменного и сталеплавильного шлака. Это обуславливает возможность превышения ПДК по H_2S в данном населенном пункте.

Одним из предложений по уменьшению выбросов является применение полусухого или сухого метода грануляции шлака. Известны несколько способов сухой грануляции: центробежный, валковый, барабанный и вододутьевой. Наиболее описан и применяется валковый или барабанный способ, который может быть как чисто сухим, так и с применением небольшого количества воды – так называемый полусухой. Суть метода – в подаче потока расплавленного шлака на вращающейся вокруг горизонтальной оси металлический барабан или валок, продольная ось которого наклонена на 5 – 10° к горизонту. Барабан, в отличие от сплошного вала, имеет колосниковый кожух, внутри которого находятся движущиеся металлические тела. Формирование структуры и крупности готового продукта происходит в полости барабана на поверхности движущихся металлических тел. Барабан помещен в кожух и соединен с системой сбора и локализации парогазовых выбросов [6].

Этот метод позиционируется авторами как способ припечной переработки доменного и сталеплавильного шлака, что позволяет в $2,5$ – 3 раза снизить расходы на производство граншлака, сократить затраты на содержание и эксплуатацию парка шлаковозов, уменьшить производственные площади, упростить схему сортировки и извлечения металла. Одновременно создаются условия для нейтрализации вредных выбросов и утилизации тепла шлакового расплава.

Вторым вариантом устранения парогазовых выбросов является установка над гидрожелобом укрытий для улавливания и очистки газовых выбросов.

При реконструкции существующей гидрожелобной установки необходимо установить на ней укрытия. Установка имеет 9 сливных желобов, поэтому конструируют 3 укрытия с общим парогазоотводом (рис. 1), из которого парогазовая смесь направляется либо в башню с системой адсорбционной очистки, либо на трубу для рассеивания. Укрытия необходимо оборудовать шиберными затворами с электроприводом для очередного открытия участка газохода.

Третьим вариантом является строительство нового участка грануляции. Примером такого участка является построенная в 1998 г. в Германии на заводе Зальциттер фирмы Salzgitter Flachstahl GmbH грануляционная установка, состоящая из грануляционной башни-трубы высотой 32 м, в нижнюю часть которой подается жидкий шлак (рис. 2). Особенностью установки является кольцо (рис. 3), распыляющее воду вокруг шлакового желоба, с помощью которого большая часть парогазовых выбросов инжектируется внутрь башни, а также подача воды для грануляции вдоль шлакового желоба (как обычно) и распыление ее внутри башни сверху. В результате газообразные продукты, в основном водяной пар и газообразные соединения H_2S и SO_2 , осаждаются в конденсаторной части башни для грануляции благодаря орошению водой. В результате окисления и реакции с кальцием газообразные соединения серы осаждаются на поверхности частиц граншлака в виде гипса. Таким образом, благодаря конденсации достигается работа установки без выбросов. Производительность установки 1400 т шлака в сутки или около 1 т/мин; расход воды на грануляцию при давлении 2,1–2,5 атм составляет 1450–3300 м³/мин. Обезвоживание гранулята до 10% производят в специальных вертикально установленных цилиндрических бункерах. Эксплуатационные расходы составляют 0,8 евро на 1 т гранулированного шлака [7].

Четвертым вариантом является обезвреживание парогазовых выбросов путем добавки нейтрализатора (известковое молоко) и окислителей (Fe_2O_3 , $CaCO_3$, $KMnO_4$) в воду для грануляции при неблагоприятных метеоусловиях.

Наряду с известковым молоком для уменьшения содержания сероводорода в парогазовых выбросах могут быть использованы органические отходы химической промышленности. В этом случае исключается сложный комплекс агрегатов,

необходимых для приготовления известкового молока. Большим преимуществом органических поглотителей сероводорода является то, что они значительно замедляют сроки схватывания карбонатных осадков в трубопроводах, насосах, отстойниках и резервуарах системы оборотного водоснабжения, а также в шлакоприемных бункерах и обезвоживателях.

Для уменьшения выбросов в воду перед грануляцией можно добавлять различные окислите-

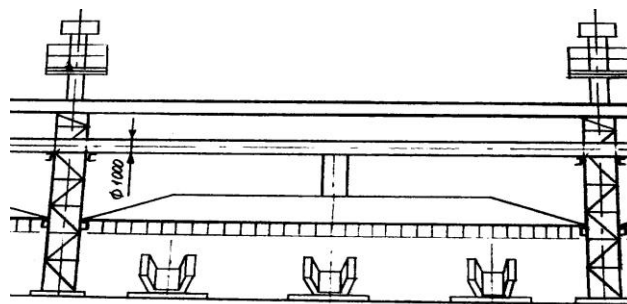


Рис. 1. Укрытие над желобами



Рис. 2. Схема башни для грануляции шлака [7]

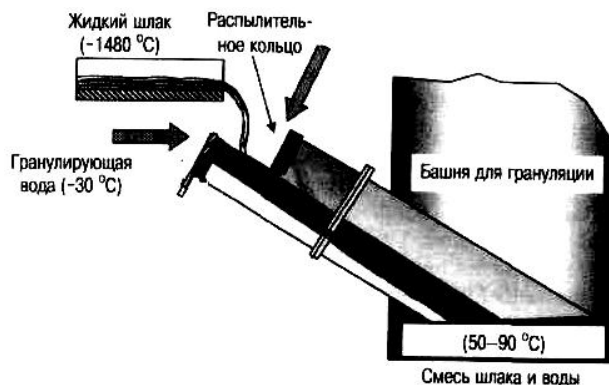


Рис. 3. Схема гидрожелобной грануляции шлака с улавливанием выделяющихся газов [7]

ли, которые предотвращают образование H_2S , образуя SO_2 и SO_3 .

Также для уменьшения содержания сероводорода в парогазовых выбросах может быть использовано ПАВ, например от производства целлюлозы. Наиболее ярким представителем ПАВ является

мыло: доступное, недорогое. Эффективность очистки в этом случае составляет 84% [8, 9].

Для условий ОАО «ММК» наиболее приемлемым вариантом является установка над гидрожелобом укрытий для улавливания и очистки сульфидных выбросов.

Библиографический список

1. ТИ-101-Д-33-2004. Налив в ковши, транспортировка и переработка огненно-жидкого шлака.
2. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий: РД 52.04.212-86.
3. Воскобойников В.Г., Кудрин В.Я., Якушев А.М. Общая металлургия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. 768 с.
4. Шаприцкий В.Н. Защита атмосферы в металлургии. М.: Металлургия, 1984. 216 с.
5. Исследование характеристики паро-газовых выбросов при грануляции доменных / Кормышев В.В., Потоцкий В.П., Зубков В.Ф., Маркман Л.Г. // Очистка водного и воздушного бассейнов на предприятиях черной металлургии. М.: Металлургия, 1976. № 5. С. 32–39.
6. Сорокин Ю.В., Демин Б.Л. Экологические и технологические аспекты переработки сталеплавильных шлаков // ОАО «Черметинформация». Бюл. «Черная металлургия». 2003. № 3. С. 75–79.
7. Гроспич К.-Х., Эверс В., Домбровский Г. Новая установка грануляции шлака // Черные металлы. 2004, янв. С. 33–40.
8. Панфилов М.И. Металлургический завод без шлаковых отвалов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
9. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / Панфилов М.И., Школьник Я.Ш., Орининский Н.В., Коломиец В.А. и др. М.: Металлургия, 1987. 238 с.

УДК 628.337: 628.339.081: 628.345

Чалкова Н.Л., Чалков Д.А.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА ИЗ МОДЕЛЬНОЙ ВОДЫ СОРБЦИОННЫМИ И ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ*

Востребованность тяжелых металлов на рынке предлагает руководству горных предприятий уделять большее внимание вопросам извлечения тяжелых металлов из сточных вод, для которых характерно преобладание цинка над остальными тяжелыми металлами (см. таблицу).

Современные методы и технологии очистки воды позволяют решить задачу извлечения цинка, но возникают экономические проблемы из-за высоких капитальных и эксплуатационных затрат, увеличивающих стоимость готовой продукции, что снижает ее конкурентоспособность. Наиболее экономически целесообразными методами на сегодняшний день являются гальванокоагуляционный и сорбционный методы извлечения.

Извлечением цинка из модельных растворов методом гальванокоагуляции занимались Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Перцов Н.В., Зубулис А.И., Прочаска П.М., Соложенкин П.М. [5]. Сорбционным извлечением цинка из модельных растворов занимались Годымчук А.Ю и Юркевич Н.В., Домрачева В.А., Свистунова Я.К., Якушева Л.А., Куликов И.М. [1, 6–8].

Целью данной работы явилось изучение кинетики извлечения цинка из модельных растворов, влияние pH, концентрации исходного раствора методом гальванокоагуляции и сорбции на различных видах сорбентов.

Существует большой класс природных сорбентов–минералов и сорбентов техногенного происхождения, которые из-за недостаточной изученности не нашли широкого промышленного применения [2–4]. Между тем, высокие сорбционные свойства, дешевизна и широкая распространенность делают их экономически целесообразным сырьем в технологиях извлечения металлов из гидроминерального сырья [5–8].

В данной работе для изучения физико-химических, в том числе и сорбционных свойств, были выбраны природные и техногенные кальций-магнєвые минералы, карбонаты и силикаты. Значительное их сродство к катионам тяжелых металлов позволяет рассматривать эти минералы в качестве потенциальных сорбентов-ионообменников. Изучены отходы горно-металлургической промышленности (доменный шлак) и минеральное сырье (известняк, доломит и магнезит) [1–4, 6–8].

* Работа выполнена при поддержке гранта РНП 2.1.2.6594.