УДК 661.243; 669.24

М.Б.ГРЕЙВЕР, О.А.ГЛЯЦЕВИЧ, А.В.СЕВЕРИЛОВ,
А.И.ЮРЬЕВ, Л.А.БОЛЬШАКОВ
ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель», Норильск

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ БИСУЛЬФИТА НАТРИЯ ИЗ «БЕДНЫХ» СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В КАРБОНАТНОМ РАСТВОРЕ

Проведены исследования процесса утилизации диоксида серы с получением бисульфитного реагента из отходящих газов различных пирометаллургических цехов предприятий медного и никелевого заводов. В результате исследований установлен линейный характер кинетических кривых образования гидросульфита натрия в интервале концентраций его в растворе от 0 до 400 г/дм^3. Определено, что зависимость константы скорости реакции от расхода газа подчиняется параболическому закону. Построены графические зависимости pH раствора и концентрации в нем бисульфита натрия. Показано, что при уменьшении pH от 8,5 до 5,0 концентрация бисульфита натрия линейно возрастает, а при pH < 4,5 – наблюдается ее снижение.

Explorations of sulphur dioxide recycling process with reception sodium hydrosulfite from waste gases of various pyromenallurgy departments of copper and nickel production plants was lead. As a result of explorations linear character of kinetic curves of sodium hydrosulphite formation in its concentratings interval in a solute from 0 up to 400 gr/dm^3 was fixed. It was determined, that dependence of speed of reaction constant on the charge of gas submits to the parabolic law. Graphic dependences a solute pH and sodium bisulphite concentrating in it were constructed. It was shown, that at decrease a solute pH from 8,5 up to 5,0 sodium bisulphite concentrating grows linearly, and at decrease pH up to values < 4,5 – its reduction is observed.

Главными принципами деятельности ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» в сфере экологии являются поиск и использование в горно-рудном и металлургическом производствах технологий и технических решений, позволяющих уменьшить воздействие производственной деятельности на окружающую среду. Одними из основных загрязнителей атмосферы в Норильском промышленном районе являются отходящие газы пирометаллургических цехов горно-металлургической компании «Норильский никель». Проблема их утилизации решена не полностью. Производство элементарной серы и серной кислоты из отходящих газов значительно превышает потребности компании в этих реагентах.

Одним из возможных способов утилизации серосодержащих газов обжигового цеха никелевого завода (ОЦ НЗ) и серного цеха медного завода (СЦ МЗ) является производство из них бисульфита натрия. Промышленная установка его получения из отходящих газов агломерационного цеха никелевого завода (АЦ НЗ) успешно действует с 2000 г. Низкое содержание диоксида серы газов ОЦ НЗ и СЦ МЗ (относительно газов АЦ НЗ) привело к необходимости определения возможности их утилизации с получением бисульфита натрия.

Опытно-промышленные испытания проводили диспергированием с различным расходом отходящих газов пирометаллургических цехов через раствор Na_2CO_3 (200 г/дм^3). Средний состав отходящих газов по SO_2 и SO_3 СЦ МЗ составлял 3,8 и 0,07 %, ОЦ НЗ – 2,7 и 0,23 % соответственно.

Кинетические кривые (рис.1) хорошо линеаризуются при всех указанных расходах отходящего газа. При этом с увеличением расхода газа увеличивается скорость протекания реакции.

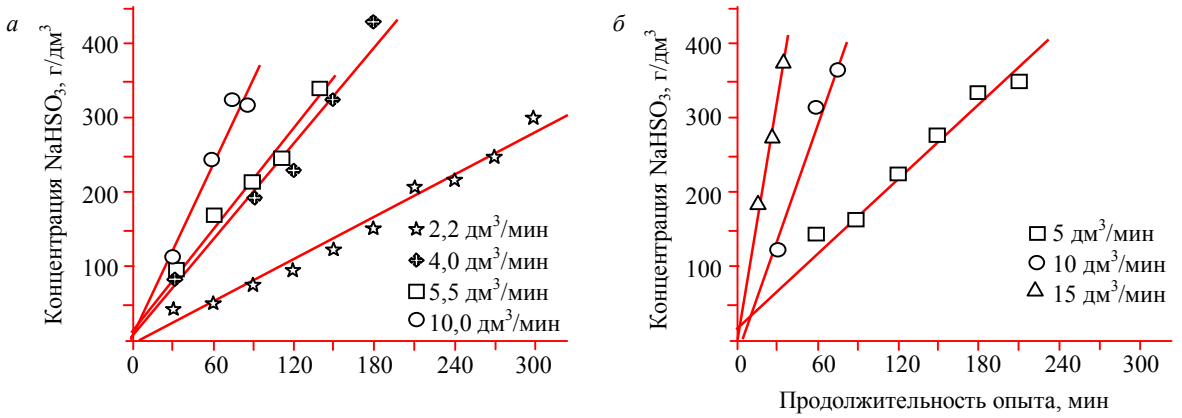


Рис.1. Кинетика процесса образования Na_2SO_4 при различных расходах отходящих газов СЦ МЗ (*а*) и ОЦ НЗ (*б*)

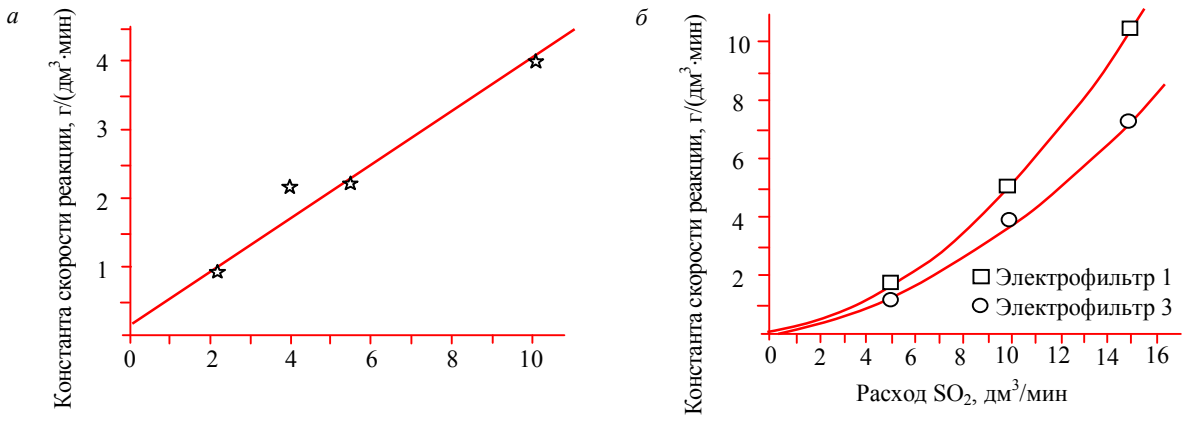


Рис.2. Зависимость константы скорости реакции образования бисульфита натрия от расхода отходящих газов СЦ МЗ (*а*) и ОЦ НЗ (*б*)

Анализ кинетических кривых показывает, что реакция образования бисульфита натрия из диоксида серы и карбоната натрия имеет нулевой порядок. Получены экспериментальные значения зависимости константы скорости реакции от расхода газов, рассчитанной из углов наклона кинетических кривых (рис.2). При низких расходах отходящих газов наблюдается линейный рост значения константы скорости реакции, что особенно характерно для более богатых газов СЦ МЗ. При расходах газов ОЦ НЗ более 10 дм^3/мин константа скорости подчиняется параболическому закону.

Была исследована взаимная зависимость pH карбонатного раствора и концентрация в нем бисульфита натрия. На первой стадии получения бисульфита натрия (pH = 8,2÷5,2; концентрация 0-350 г/дм^3) зависимость pH раствора и концентрации бисульфита натрия имеет практически линейный характер. При значениях pH < 5,2 процесс образования бисульфита натрия практически прекращается. При этом протекают реакции образования серной кислоты и разложения бисульфита натрия, что обусловлено наличием в отходящих газах ОЦ НЗ серного ангидрида и его взаимодействием с карбонатом и бисульфитом натрия: $SO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + CO_2$; $H_2SO_4 + NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O$.

Таким образом, установлено, что увеличение расхода отходящего газа в исследованных интервалах (1300-7000 м^3/(м^3·ч)) приводит к увеличению скорости протекания процесса. Оптимальным конечным значением pH при получении раствора бисульфита натрия является 5,0-5,5.

Показана возможность использования отходящих газов ОЦ НЗ для получения бисульфита натрия, при этом скорость протекания реакции прямо пропорциональна расходу отходящего газа.