УДК 669.778

С.В.Карелов, С.В.Мамяченков, А.С.Кирпиков, О.С.Анисимова

Уральский технический университет, г.Екатеринбург

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ОБОРОТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ МЫШЬЯКА

Приведены результаты исследований технологии переработки мышьяксодержащих растворов отделения мокрой очистки газов медеплавильного производства. Установлены составы циркулирующих растворов и продуктов очистки, рассчитаны поэлементный и водный балансы технологической схемы, распределение металлов по продуктам.

The results of explorations technology of processing arsenic contents solution of compartment of wet purification of gases copper smelters plant are presented. The makeup's of circulating solutions and yields of clearing are investigated, the material and aqueous balances of a flow chart, allocation of metals on yields are calculated.

Соединения мышьяка присутствуют в сточных водах, образующихся при переработке медных, медно-цинковых и полиметаллических руд. Основная масса мышьяка переходит в сбросные растворы при очистке газов металлургических переделов перед использованием их для получения серной кислоты.

Использование известных способов осаждения мышьяка применительно к схеме отделения мокрой очистки газов сернокислотного комплекса ЗАО «Карабашмедь» проблематично по следующим причинам:

- осуществляется только очистка промывных растворов;
- возврат цветных металлов в основное производство не предусматривается;
- требуемое ПДК растворов по мышьяку достигается только при высоких эксплуатационных затратах и усложнении аппаратурной схемы;
- очищенные растворы требуют доработки перед сбросом в водоемы питьевого назначения из-за повышенного содержания примесных ионов (натрий, сульфат, сульфит и т.д.).

Наиболее рациональным вариантом с учетом отсутствия у ЗАО «Карабашмедь» оборудованных хранилищ следует признать схему двухстадийного гидролитического осаждения примесей с выводом мышьяксодержащих продуктов на утилизацию и использованием очищенных растворов в схеме оборотного водоснабжения предприятия.

Комплекс фирмы «Boliden» предусматривает эффективную очистку газов шахтного и конвертерного переделов с получением качественной серной кислоты методом ВСА на установке фирмы «Haldor Topsqe». Часть циркулирующего раствора во избежание накопления растворенных примесей и твердых веществ и для обеспечения водного баланса выводится из цикла на отстаивание и фильтрацию. Твердый продукт фильтрации возвращают на плавку, а раствор – на переработку.

Для расчетов состава циркулирующих растворов приняты следующие исходные данные, г/нм^3: SO_3 2,5; H_2O 48; Cl 0,02; F 0,02; As 0,7; SO_2 5,2-6,5. Химический состав пылей следующий, % : Cu 12,41; Zn 7,31; Pb 2,69; As 0,90; Fe 26,70; S 10,03; Cl 0,072.

Технологические показатели процесса следующие:

Объем отходящих газов на входе в скруббер, нм^3/ч	170000
Температура газов, °С	200
Запыленность газов на входе, г/нм^3	7,06
Объем раствора в циркуляции, м^3	38
Объем раствора, выводимого из схемы, м^3/ч	26

Вывод части промывных растворов обеспечивает содержание мышьяка, хлора и фтора в пределах, необходимых для нормальной работы установки.

Поскольку расчет материального баланса технологической схемы при реальном составе газов и пыли затруднен, нами выполнено моделирование работы системы пылеулавливания и утилизации выводимых из цикла растворов (масштаб около 1:50000).

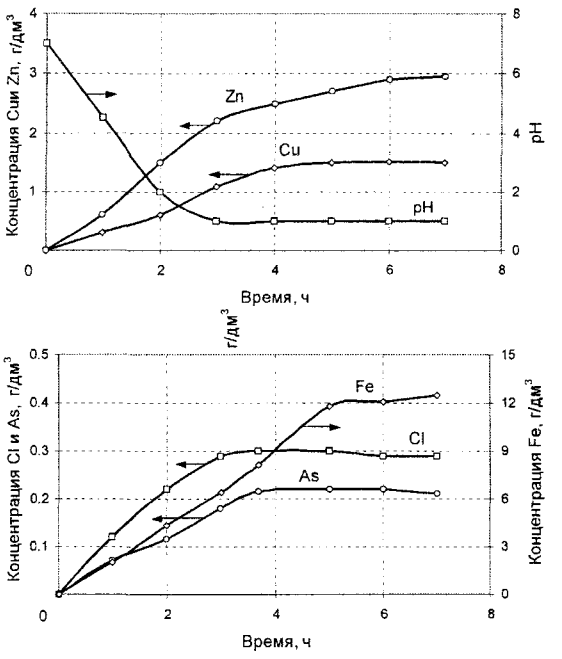
С учетом данных технологической схемы (запыленность газов, концентрация SO_3, объем газов и циркулирующего раствора) принята следующая методика. После выщелачивания навески пыли (существующего металлургического производства) и отстаивания раствора осветленную часть фильтровали, анализировали на содержание цветных металлов, железа, серной кислоты, хлора, мышьяка и направляли на следующий цикл выщелачивания свежей порции пыли. Для последующего цикла выщелачивания раствор, полученный от предыдущего цикла, доводили водой до исходного объема и добавляли расчетное количество серной кислоты и пыли, исходя из моделируемого содержания SO_3 в газах и их запыленности.

Постановка эксперимента позволила моделировать циркуляцию в системе пылеулавливания с выводом около 21 м^3/ч фильтрованного раствора для очистки от мышьяка, железа и цветных металлов. Закономерности накопления примесей и изменения pH пульпы в контуре пылеулавливания при выводе части раствора на нейтрализацию показаны на рисунке, *а* и *б*. Таким образом, состав циркулирующего в системе раствора (без учета содержания контроли-

руемых элементов в твердой фазе) следующий, г/дм^3: Cu 1,5; Zn 2,9; Fe 7,4, Cl 0,3, As 4,6, pH раствора около 1. Соотношение Т:Ж примерно 1:(27÷30). Смоделировать накопление мышьяка в растворе в лабораторных условиях не удалось, поскольку основная его масса поступает в систему при взаимодействии газовой фазы с циркулирующим раствором. В последующих опытах расчетное количество мышьяка вводили в жидкую фазу в виде мышьяковистой кислоты.

Для проведения первой стадии нейтрализации, целью которой является удаление основной части мышьяка и железа без заметного осаждения цветных металлов, в раствор с температурой 60-70 °С в течение 40-45 мин подавали через диспергатор воздух. Затем дозировали в реактор известковое молоко (10 % CaO). После достижения pH = 2,8÷2,9 пульпу перемешивали в течение 10-15 мин, продолжая подавать сжатый воздух. Если в течение этого времени pH раствора не изменился, операцию считали завершенной. При уменьшении pH добавляли новые порции нейтрализатора. После фильтрации кек сушили, определяли его влажность, а раствор анализировали на содержание Cu, Zn, Fe и As.

Вторую стадию проводили с фильтратом, полученным на первой стадии нейтрализации. В барботируемый раствор при 60-70 °С подавали нейтрализатор. После достижения pH 8,5÷9 пульпу перемешивали в течение 0,5 ч, продолжая подавать сжатый воздух и контролируя pH; затем пульпу выдерживали в реакторе при перемешивании без подачи воздуха в течение 3 ч (моделирование отстаивания в сгустителе). Распределение элементов в процессе очистки растворов



Изменение состава циркулирующих растворов *при лабораторном моделировании системы мокрого* пылеулавливания

(пульп), выводимых из цикла пылеулавливания, характеризуют следующие данные, %:

Элемент	Cu	Zn	Fe	Pb	As
Кек фильтрации	68,07	23,77	4,91	100	7,01
Кек нейтрализации:					
первой	2,55	5,34	88,43	–	92,06
второй	29,38	70,90	6,66	–	0,93

Для очистки сточных вод предложена схема двухстадийного гидролитического осаждения примесей с промежуточной фильтрацией полученных пульп, при которой содержание мышьяка в очищенных стоках менее 0,7 мг/дм^3, а концентрации меди, цинка и других токсичных элементов не превышают ПДК (см. таблицу).

Состав продуктов очистки промывных растворов

Стадия очистки	Содержание элемента, %					Влажность, %
	Cu	Zn	Fe	Pb	As	
Кек фильтрации	5,7	1,6	0,9	1,0	0,6	38
Кек первой нейтрализации	0,28	0,39	20,04	1,0	9,58	30
Кек второй нейтрализации	13,7	24,8	6,25	–	0,4	34
Очищенный раствор	–	–	< 1,5 мг/дм^3	–	< 0,7 мг/дм^3	–

Схема проста по технологии и аппаратуре, не требует дорогостоящих реагентов и в ходе промышленного внедрения может быть без больших капитальных затрат доработана с целью получения конечных растворов, параметры которых отвечают требованиям к сбросам в водоемы хозяйственно-бытового назначения. Преимуществами предлагаемой технологии является полный возврат цветных металлов в производственный цикл и получение мышьяксодержащего полупродукта, пригодного для утилизации.

Выводы

1. Для очистки больших объемов воды, содержащей значительное количество мышьяка, практическое значение имеет метод его химического осаждения в виде труднорастворимых соединений. Наиболее распространено осаждение мышьяка известковым молоком с получением арсенитов и арсенатов кальция.

2. Преимущества предлагаемой технологии очистки промывных растворов следующие:

- стабильность состава циркулирующих растворов, повышение эффективности системы мокрого пылеулавливания;
- исключение сброса в водоемы кислых и токсичных растворов без предварительной очистки;
- полный возврат всех медьсодержащих твердых продуктов на шахтную плавку;
- минимизация энергетических затрат;
- простота технологических операций;
- доступность применяемых реактивов и материалов;
- применение типовой гидрометаллургической аппаратуры;
- минимальное потребление свежей воды.

3. Технология позволяет организовать оборотное водопотребление на серно-кислотном производстве ЗАО «Карабашмедь», сократить объем сбрасываемых предприятием сточных вод и утилизировать цветные металлы.