

УДК 669.71 : 502.3

ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННАЯ ОБРАБОТКА РАСТВОРОВ ГАЗООЧИСТКИ АЛЮМИНИЕВЫХ ЗАВОДОВ С ЦЕЛЬЮ УДАЛЕНИЯ ИЗ НИХ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2013 г. С.Г. Шахрай, В.С. Осипенко, В.В. Коростовенко

Институт цветных металлов и материаловедения
Сибирского федерального университета (ИЦМиМ «СФУ»), г. Красноярск
ЦКБ «Геофизика», г. Красноярск

Проведен анализ влияния увеличения содержания серы в коксах, используемых в производстве анодной массы, на содержание сульфата натрия в растворах газоочистки алюминиевых заводов. Описаны методы удаления Na_2SO_4 из растворов газоочистки и надшламовых вод шламохранилищ и проблемы при их реализации. Показано, что применение в этих целях технологии гальванокоагуляции позволит ежегодно высвобождать до 80 тыс. м^3 емкостей шламохранилищ, а также на 5–7 % снизить энергозатраты на транспортировку в трубопроводной сети обессоленных растворов.

Ключевые слова: шламохранилища, растворы газоочистки, сульфат натрия, удаление солей из растворов, гальванокоагуляция.

An analysis of the effect of increasing the sulfur content in coke used in the production of anode mass on the sodium sulfate content in gas cleaning solutions at aluminum plants has been carried out. The methods to remove Na_2SO_4 from gas cleaning solutions and over-slime waters in slime storage tanks and the problems in their realization are described. Application of galvano-coagulation process for this purpose is shown to allow realizing up to 80 thousand m^3 of slime storage tanks as well as reducing the energy consumption by 5–7 % for transportation of salt-free solutions in pipeline network.

Key words: slime storage tanks, gas cleaning solutions, sodium sulfate, salt removal from solutions, galvano-coagulation.

Одной из составных частей металлургических производств являются гидротехнические сооружения — пруды-отстойники и шламонакопители, которые представляют серьезную угрозу для окружающей среды, а также занимают значительные земельные площади. Например, площади шламохранилищ крупнейших российских алюминиевых заводов — Красноярского и Братского — составляют в общей сложности более 100 га. Обустройство и эксплуатация таких сооружений осуществляются с соблюдением мер безопасности, обеспечивающих защиту:

- подземных водоносных слоев — от проникновения в них складированных растворов путем экранирования ложа гидротехнического сооружения гидроизоляционными пленками;
- прилегающих территорий — от прорыва дамб и затопления;
- окружающей среды — от пыли, уносимой ветром с поверхности обезвоженного шлама в случае

его высыхания при понижении уровня надшламовых вод ниже допустимой отметки.

Гидротехнические сооружения по мере истощения своих ресурсов подлежат рекультивации, которая зачастую заключается в укрытии отработанных шламохранилищ с хранящимися в них отходами, представляющими серьезную опасность для окружающей среды и плодородных слоев почвы. Строительство новых сооружений, как правило, в границах санитарно-защитных зон проблематично вследствие ограничения или запрещения видов деятельности, не совместимых с целями существования таких зон.

Не следует отбрасывать со счетов и экономическую составляющую проблемы. Емкость современных шламохранилищ достигает 1 млн м^3 , а удельные затраты на их строительство составляют 4–5 долл. США за 1 м^3 полезной емкости.

Вышесказанное обуславливает целесообразность поиска технических решений, направленных

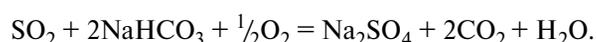
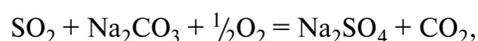
Шахрай С.Г. — канд. техн. наук, доцент кафедры техносферной безопасности горного и металлургического производства ИЦМиМ «СФУ» (660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский рабочий, 95). E-mail: shahrai56@mail.ru.

Коростовенко В.В. — докт. техн. наук, проф., заведующий той же кафедрой. E-mail: korostovenko@mail.ru.

Осипенко В.С. — начальник очистных сооружений ЦКБ «Геофизика» (660041, г. Красноярск, ул. Акад. Киренского, 89).

на продление срока службы шламохранилищ путем вывода солей из надшламовых вод и обеспечение таким образом ее качества на уровне, достаточном для последующего вовлечения в производство.

Проблема эксплуатации шламохранилищ алюминиевых заводов заключается в накоплении в надшламовых водах сульфата натрия (Na_2SO_4), образующегося в процессе очистки электролизных газов содовым раствором по следующим реакциям:



По мере достижения критической концентрации этой соли возникает необходимость ее удаления. Как правило, это осуществляется очисткой ложа шламохранилища, когда скопившиеся шламы вместе с выпавшими в осадок солями захораниваются на отработавшем свой срок и по этой причине выведенном из эксплуатации шламохранилище.

Другая проблема эксплуатации подобных гидротехнических сооружений заключается в увеличении содержания серы в коксах, используемых для производства анодной массы, что приводит к более быстрому накоплению сульфата натрия в надшламовых водах. Согласно [1] в период 2003—2009 гг. доля высокосернистых коксов, содержащих $> 4\% \text{ S}$ и поступивших в ОАО «РУСАЛ Красноярск», возросла с 27,3 до 42,3 %, а с концентрацией $\geq 1,8\% \text{ S}$ — с 13,4 до 37,5 %. При этом объемы низкосернистых коксов с содержанием $< 1,8\% \text{ S}$, напротив, снизились с 58,9 до 20,2 %. Количество серы в анодной массе за этот же период повысилось с 1,5 до 2,6 %. Следует отметить, что в настоящее время тенденция роста содержания серы в коксах сохраняется.

Одним из путей увеличения срока службы шламохранилищ является вывод Na_2SO_4 из надшламовых вод. Наиболее изучен в этом плане процесс очистки растворов вымораживанием. Однако эта технология не позволяет получить сульфат натрия, качество которого отвечало бы требованиям [2, 3], вследствие присутствия в готовом продукте следов NaF . Способы вывода этой соли с помощью ионообменных смол [4] и анаэробных сульфатовосстанавливающих бактерий [5] на данный момент мало изучены и по этой причине не могут рассматриваться как технологии, готовые к промышленному внедрению.

Практический интерес представляет комплексная переработка отходов газоочистки [6] с получением хиолита — ценного сырья в производстве алю-

миния, и серно-кислого алюминия, используемого в качестве коагулянта при очистке вод от коллоидных частиц, для протрав в текстильной промышленности при крашении тканей, для консервирования дерева и многих других целей. Однако этот метод целесообразно реализовывать при содержании в растворах $\text{Na}_2\text{SO}_4 \geq 65 \text{ г/л}$ и $\text{NaF} \approx 25 \text{ г/л}$, т.е. в условиях эксплуатации «сухой» очистки анодных газов от фтористого водорода он неприемлем вследствие низкой концентрации NaF в растворах газоочистки. А кроме того, в данной технологии в качестве промежуточных продуктов образуются серная (H_2SO_4) и плавиковая (HF) кислоты, что требует соответствующих мер по антикоррозионной защите аппаратуры.

Высокую степени очистки растворов возможно достичь осаждением сульфатов в виде труднорастворимых солей CaSO_4 и BaSO_4 . Однако этот способ неприемлем непосредственно для очистки оборотных растворов от сульфат-иона, так как в осадок выпадут также фториды, карбонаты кальция и бария. Последнее обстоятельство не позволит использовать сульфат бария в отраслях его традиционного применения: при производстве пластмасс, стекла, лакокрасочных материалов, фото- и писчей бумаги и некоторых огнеупорных материалов, вследствие низкого качества полученного BaSO_4 , не соответствующего требованиям [7, 8].

Как показывает приведенный обзор, на данный момент отсутствуют методы, позволяющие получить из растворов газоочистки и надшламовых вод сульфат натрия качеством, отвечающим требованиям потенциальных потребителей [9]. По этой причине представляется целесообразной очистка растворов путем гальванокоагуляции, позволяющей получать комплексные нерастворимые соли 4-го класса опасности. Данная технология является относительно новой, открытой и предложенной в 1975 г. Р.И. Остроушко [10]. В основе ее принципа лежат те же физико-химические процессы, что и при электрокоагуляции — под действием тока происходит растворение металла, в результате чего в воду переходят его катионы, которые, встречаясь с гидроксидными группами, образуют гидроксиды металлов в виде хлопьев. Различие этих методов заключается в способе подвода электрического тока — через электроды при электрокоагуляции и за счет переменного контакта гальванопары, которой может служить смесь металлических стружек и гранулированного активированного угля или кокса, при гальванокоагуляции.

Ниже приведены результаты испытания этой технологии в лабораторных условиях на растворах газоочистки алюминиевых заводов. Состав исходного и очищенного растворов представлен в табл. 1, а качественный состав и свойства полученных солей — в табл. 2. Испытания проводились в барабане емкостью 50 л, вращающемся со скоростью 7–8 мин⁻¹. Материалом гальванопары служили алюминиевые стружки и кокс, соотношения количеств которых варьировались от 2,5 : 1 до 4 : 1, что меняло значение тока процесса.

Данные, представленные в табл. 1, показывают, что при различных соотношениях содержаний алюминиевой стружки и кокса в составе гальванопары за 1 цикл очистки из растворов возможно удалить от 0,5 до 10 % Na₂SO₄. При этом в очищаемых растворах попутно регенерируется сода из бикарбоната натрия, что также является положительным результатом, поскольку таким образом сократится ее потребление на приготовление свежих растворов газоочистки. Оценочные расчеты показывают, что при

удалении 1 т Na₂SO₄, в зависимости от параметров процесса, из растворов возможно регенерировать порядка 400 кг соды, а в течение года при непрерывной эксплуатации технологии — около 12 тыс. т.

Твердый осадок (см. табл. 2) представлен преимущественно комплексными солями — нерастворимыми минералами, не представляющими опасности для окружающей среды при нормальных условиях хранения. При этом содержание в них растворимого компонента — тенардита, вещества 4-го класса опасности — составляет около 2 мас.%, определенных по потере массы осадка после его промывки. Полученный твердый осадок после отделения от жидкой фазы и промывки от растворимых солей можно использовать в качестве инертной добавки при производстве строительных материалов (так как их минералогический состав сопоставим с составом шламов, применяемых в производстве цементного клинкера [11]) или отсыпке основания дорожного полотна, а также складировать на полигонах твердых бытовых отходов.

Метод гальванокоагуляции не требует реагентов и может быть легко встроен в существующие сети транспортировки растворов газоочистки алюминиевых заводов или в технологические линии цехов производства фтористых солей, а также эксплуатироваться непосредственно на шламохранилищах. В промышленных условиях эта технология позволяет очищать до 50 м³/ч раствора, в зависимости от емкости барабана-гальванокоагулятора, который представляет собой горизонтальную вращающуюся

Таблица 1
Составы исходного и очищенного растворов, г/л

Проба	NaF	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄	Твердое
Исх.	4,5	5,2	20,3	82,5	0,8
Опыт 1	2,5	3,9	13,9	73,9	14,8
Опыт 2	0,4	6,8	13,7	79,3	23,5
Опыт 3	0,6	9,4	13,9	82,1	19,2

Таблица 2
Состав и свойства твердого осадка, полученного в процессе испытания технологии удаления солей из растворов газоочистки методом гальванокоагуляции

Наименование комплексной соли	Хим. формула	Основные свойства
Гетит (железная руда игольчатая)	α-FeOOH	Под паяльной лампой плавится с трудом, теряет воду и становится магнитным. Растворим в соляной кислоте
Давсонит	NaAlCO ₃ (OH) ₂	При температуре вспучивается, но не плавится. В кислотах растворяется с шипением
Гиббситт (алюминиевый гидроксид)	Al(OH) ₃	Температура разложения 150 °С
Тихит	(Na ₆ Mg ₂ (SO ₄)(CO ₃) ₄)	В природе — вулканическая горная порода, используется как строительный материал
Криолит (гексафторалюминат натрия)	Na ₃ AlF ₆	Температура плавления 1000–1200 °С, растворимость в воде 0,042 % (25 °С). В концентрированной H ₂ SO ₄ растворяется с выделением HF
Тенардит	Na ₂ SO ₄	Гигроскопичен, легко растворяется в воде. Из пересыщенных растворов выпадает в осадок при t = 32,4 °С, в присутствии NaCl может кристаллизоваться при t ≤ 13,5 °С

емкость непрерывного действия. В целом ее внедрение обеспечит ежегодное эквивалентное освобождение емкостей шламохранилищ Красноярского или Братского алюминиевых заводов на 80 тыс. м³, что значительно продлит срок их эксплуатации. Кроме этого, энергозатраты на транспортировку очищенных растворов за счет снижения их плотности при обессоливании снизятся на 5–7 %.

Также технология гальванокоагуляции может быть применена для очистки стоков от тяжелых и щелочных металлов, аморфных солей, нефтепродуктов и других органических веществ.

ВЫВОДЫ

1. Очистка растворов методом гальванокоагуляции позволяет получить нерастворимые минеральные соли 4-го класса опасности, которые можно захоранивать на полигонах твердых бытовых отходов или использовать в качестве инертных добавок в производстве строительных материалов, что значительно сократит экологические платежи алюминиевых заводов и затраты на эксплуатацию шламохранилищ.

2. Регенерация соды из бикарбоната натрия в количестве около 12 тыс. т/год и ее возврат в производство свежих растворов газоочистки сократят потребление свежей соды более чем на 50 %.

3. Уменьшение плотности обессоленных растворов на 5–7 % снизит энергозатраты на их транспортировку по трубопроводной сети, что обеспечит годовую экономию более 200 тыс. кВт·ч электроэнергии, что соответствует ее расходу для производства 12–14 т алюминия.

4. Реализация представленной технологии окупится за счет регенерации и возврата соды в производство, а также сокращения экологических платежей и затрат на строительство новых емкостей шламохранилищ. Ориентировочный срок окупаемости оценивается в пределах 1 года.

5. Внедрение технологии гальванокоагуляции

обеспечит в масштабах Красноярского или Братского алюминиевых заводов ежегодное эквивалентное освобождение емкостей шламохранилищ в объеме 80 тыс. м³.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Половников В.М., Бузунов В.Ю., Черских И.В., Назаров В.В.* // Сб. докл. I Междунар. конгр. «Цветные металлы Сибири – 2009» (Красноярск, 8–10 сент. 2009 г.). Красноярск: ООО «Версо», 2009. С. 232–236.
2. ГОСТ 21458-75. Сульфат натрия кристаллизационный. Технические условия.
3. ГОСТ 6318-77. Натрий серноокислый технический. Технические условия.
4. *Ржевицкий Э.П., Кондратьев В.В.* // Сб. докл. X Междунар. конф. «Алюминий Сибири – 2004» (Красноярск, 7–10 сент. 2004 г.). Красноярск: «Бона компани», 2004. С. 268–271.
5. *Баранов А.Н., Верховина В.А., Верховина Е.В.* и др. // Сб. докл. IX Междунар. конф. «Алюминий Сибири – 2003» (Красноярск, 9–11 сент. 2003 г.). Красноярск: «Бона компани», 2003. С. 25–26.
6. *Головных Н.В., Полонский С.Б., Швец А.А., Мартынихин В.В.* // Сб. докл. XIII Междунар. конф. «Алюминий Сибири – 2007» (Красноярск, 11–13 сент. 2007 г.). Красноярск: ООО «Версо», 2007. С. 390–392.
7. ГОСТ 11380-74. Барий серноокислый аккумуляторный. Технические условия.
8. ГОСТ 3158-75. Реактивы. Барий серноокислый. Технические условия.
9. *Осипенко В.С., Шахрай С.Г., Коростовенко В.В.* и др. // Сб. докл. IV Междунар. конгр. «Цветные металлы – 2012» (Красноярск, 5–7 сент. 2012 г.). Красноярск: ООО «Версо», 2012. С. 1012–1017.
10. А.с. 456793 (СССР). Способ очистки сточных вод / Р.И. Остроушко, 1975.
11. *Куликов Б.П., Николаев М.Д., Дитрих С.А., Ларионов Л.М.* // Сб. докл. II Междунар. конгр. «Цветные металлы – 2010» (Красноярск, 2–4 сент. 2010 г.). Красноярск: ООО «Версо», 2010. С. 822–830.