УДК 628.32:628.38

Р.Д. ПАВЛОВ, *аспирант, r-r-romik@rambler.ru*
Ю.В. ШАРИКОВ, *д-р техн. наук, профессор, yvshar@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

R.D.PAVLOV, *post-graduate student, r-r-romik@rambler.ru*
Y.V. SHARIKOV, *Dr. in eng. sc., professor, yvshar@mail.ru*
Saint Petersburg State Mining Institute (Technical University)

ОРГАНИЗАЦИЯ ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЫ ВОДООБОРОТА НА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВАХ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФАТОВ В ОТРАБОТАННОЙ ВОДЕ

Рассмотрен способ очистки оборотных вод металлургического производства с повышенным содержанием фосфатов, включающий предварительную очистку реагентным осаждением с подщелачиванием и добавлением флокулянта, фильтрацию осадка на фильтр-прессах, дальнейшую очистку воды от взвешенных частиц на фильтре с зернистой загрузкой, очистку от остаточного кальция на ионообменном фильтре, нейтрализацию осветленной воды и обессоливание на установке обратного осмоса.

Ключевые слова: оборотная вода, реагентная очистка, обратный осмос.

ORGANIZATION OF THE CLOSED SYSTEM OF CIRCULATING WATER AT HIGH CONTENT OF PHOSPHATES IN USED WATER

The method of circulating industrial waters treatment from metallurgical works with high content of phosphates is considered. It includes treatment via reagent precipitation with alkalization and flocculant addition, filtration of residue on a press-filter, further purification of water on a filter with granular loading, purification from residual calcium on an ion-exchange filter, neutralization of softened water and its final desalting in the unit of reverse osmosis.

Key words: circulating water, reagent treatment, filtration, reverse osmosis.

На многих металлургических производствах в процессе работы образуются сточные воды, состав которых не позволяет сбрасывать их непосредственно в водоемы. Кроме того, прямой сброс образующихся сточных вод приводит к повышенному потреблению воды и к увеличению затрат на основное производство. Поэтому организация замкнутых систем водооборота является для металлургических предприятий актуальной проблемой. Однако для организации замкнутых систем водооборота необходимо очистить сточные воды до уровня, допускающего их повторное использование в основных или вспомогательных производствах. Проблема очистки осложняется наличием в составе сточных вод небольших количеств растворенных солей, не позволяющих реагентное осаждение и отделение их фильтрацией. Многие металлургические предприятия сбрасывают сточные воды, причем их состав далеко не всегда соответствует предельно допустимым сливам (ПДС) для водоема, в который эти сточные воды попадают. Поэтому целесообразно создавать очистные сооружения, которые смогут не

только очистить сточные воды для сброса в водоем, но и позволят использовать их повторно в замкнутой системе водооборота. Это, с одной стороны, сократит объем потребляемой предприятием воды, а с другой, – прекратит сброс сточных вод, что снизит эксплуатационные затраты. К тому же на большинстве металлургических предприятий организованы дополнительные производства, которые используют сопутствующее основному производству отработанное сырье. Целесообразно по возможности использовать в производстве компоненты, извлекаемые в процессе очистки.

В связи с изложенным был разработан способ очистки оборотных вод металлургического предприятия с повышенным содержанием фосфатов, включающий в себя предварительную очистку (рис.1), нейтрализацию осветленной воды и последующее обессоливание обратным осмосом (рис.2).

Исходные оборотные воды попадают в емкость Е0, откуда насосом Н1 подаются на узел предварительной очистки, где производится последовательная реагентная обработка стоков: для осаждения фосфатионов из емкости Е1 дозирующим насосом НД1 подается раствор известкового молока; для удаления остаточного кальция из емкости Е2 дозирующим насосом НД2 подается раствор едкого натрия для получения pH = 10,5÷11,5. Для улучшения процесса осадкообразования в обработанную воду из емкости Е3 дозирующим насосом НД3 подается раствор флокулянта, который способствует процессу активного хлопьеобразования. Обработанные таким образом стоки направляются в отстойник, снабженный тонкослойными элементами (ТО) для разделения суспензии на осветленную часть и осадок.

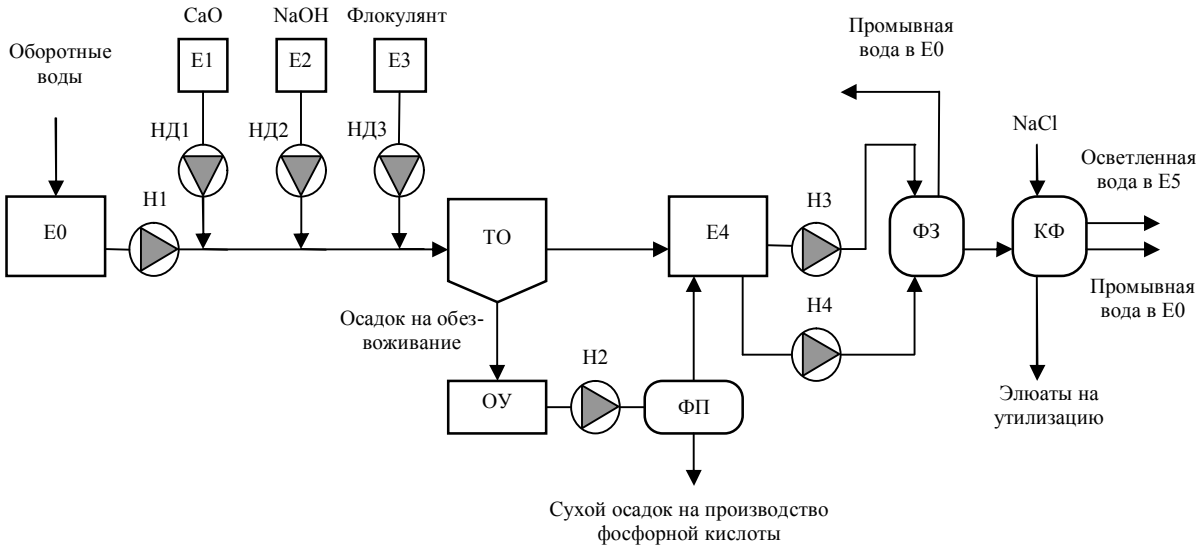


Рис.1.Схема предварительной очистки

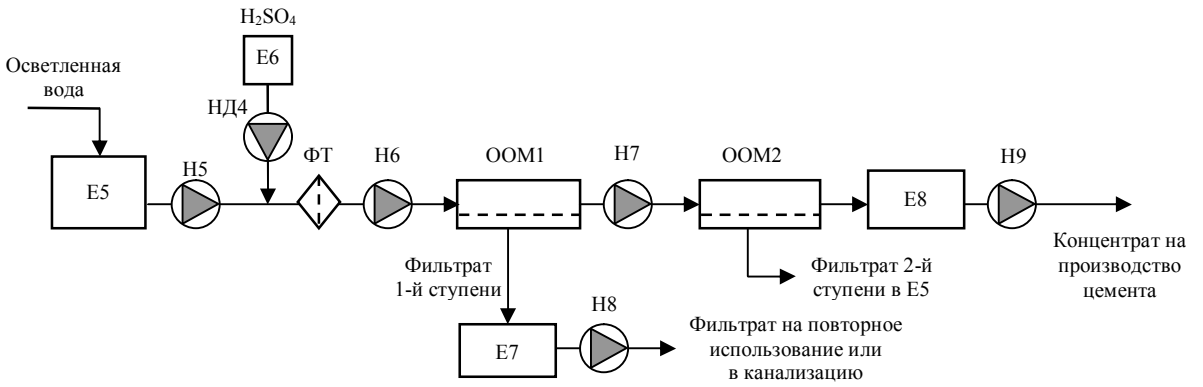


Рис.2. Схема нейтрализации и обратно-осмотической очистки

Осветленная вода собирается в емкости Е4 и далее для тонкой очистки от взвешенных частиц насосом Н3 направляется на фильтр с зернистой загрузкой ФЗ, и далее для удаления остаточного количества кальция на ионообменный фильтр, заполненный слабокислотной катионообменной смолой в Na-форме. В результате ионного обмена происходит постепенное уменьшение обменных катионов сорбента и насыщение его ионами тяжелых металлов. При этом для обеспечения высокой степени очистки воды от ионов тяжелых металлов необходимо поддержание pH = 10,5÷11,5, при котором наблюдается низкая растворимость гидроксидов [3].

Осадок (фосфат кальция, гидроокись железа и пр.) из тонкослойного отстойника ТО периодически выводится в осадкоуплотнитель ОУ, откуда насосом Н2 подается на узел обезвоживания – фильтр-пресс ФП. Осадок с влажностью до 80 % направляется на производство фосфорной кислоты.

По мере загрязнения зернистого фильтра осуществляется его промывка обратным током осветленной воды из емкости Е4 насосом Н4 в течение определенного времени. Загрязненная промывная вода отводится в голову процесса – в емкость исходной оборотной воды Е0.

При достижении предельного значения ионной емкости сорбента ионообменного фильтра наблюдается проскок ионов тяжелых металлов в фильтрате. Для восстановления первоначальной ионной емкости адсорбента проводят регенерацию раствором хлористого натрия. Время обработки зависит от степени загрязнения сорбента органическими веществами. Недостаточное время действия реагента не обеспечивает полного удаления загрязнений. При увеличении времени обработки сорбента его свойства полностью восстанавливаются, однако дальнейшее увеличение длительности регенерации экономически не оправданно [3]. Отработанные регенерирующие растворы (элюаты), направляются на стадию утилизации, а промывные воды – в емкость исходной оборотной воды Е0.

Осветленная вода с узла предварительной очистки собирается в емкости Е5 и подается насосом Н5 на фильтр тонкой очистки ФТ, смешиваясь для корректировки pH с раствором серной кислоты, подаваемым из емкости Е6 дозирующим насосом НД4. После фильтра тонкой очистки осветленная вода подается насосом высокого давления Н6 на первую ступень установки обратного осмоса ООМ1.

В процессе разделения исходный поток делится на два: фильтрат, т.е. очищенная до требуемых показателей вода, и концентрат, содержащий сконцентрированные извлекаемые примеси. Фильтрат сливается в канализацию или собирается в емкости Е7 и насосом Н8 подается на подпитку системы замкнутого водооборота. Концентрат первой ступени при необходимости подвергается дополнительному доконцентрированию на второй ступени обратного осмоса ООМ2. Для этого концентрат первой ступени высоконапорным насосом Н7 подается на мембранные аппараты второй ступени, где поток разделяется на две части: фильтрат, который отводится в емкость Е5 для повторного разделения на первой ступени, где смешивается с исходным потоком, и концентрат, который собирается в емкости Е8, откуда насосом Н9 направляется на узел приготовления сырьевой шихты для производства портландцемента.

Необходимость второй ступени установки обратного осмоса определяется на основании требований по ПДС, требований металлургического производства, а также состава исходной оборотной воды. Вторая ступень необходима, если состав фильтрата после первой ступени не удовлетворяет требованиям ПДС или выход концентрата после первой ступени превышает необходимый расход воды для цементного производства.

В процессе очистки обратно-осмотические модули загрязняются, вследствие чего производительность установки уменьшается и снижается селективность мембран. Поэтому при значительном падении производительности (15 % и более), а также при увеличении удельной электропроводности

фильтрата, свидетельствующей о снижении селективности, необходимо проводить регенерацию мембранной установки [1]. Регенерацию обратно-осмотических мембран проводят в режиме обессоливания при pH = 10,5-11,5. Время обработки зависит от степени загрязнения мембран: при недостаточном времени действия реагента полной регенерации мембраны не достигается, но при длительной регенерации возникает риск отложения на поверхности мембраны солей жесткости, а также риск разрушения селективного слоя мембран [2]. В зависимости от состава поступающей на мембраны воды интервалы между регенерациями могут составлять от нескольких дней до двух недель. Для регенерации не требуется дополнительных реагентов, но необходимо на время регенерации приостановить процесс нейтрализации.

В качестве примера рассмотрим очистку оборотной воды, исходный состав которой представлен в таблице. Заметим, что в исходной оборотной воде содержится довольно большое количество фосфатов, сульфатов и кальция.

В процессе очистки к исходной воде добавляется известковое молоко (0,25 г/л CaO), едкий натр (0,8 г/л NaOH), 2 мг/л флокулянта типа праэстол при pH в диапазоне 10,5-11,5. Следующие процессы – отстаивание и фильтрация; объем осадка после отстаивания 10-12 %. Масса полученного сухого осадка 2,03 г с 1 л исходной оборотной воды, содержание фосфатов в сухом осадке составляет 51,2 %. Фильтрация

ПДС для водоема первой категории и состав оборотной воды на разных стадиях очистки

Загрязняющие вещества	ПДС	Исходная вода	Вода после предварительной очистки	Фильтрат обратного осмоса	Концентрат обратного осмоса
Водородный показатель pH	–	4,82	10,68	5,53	8,18
Жесткость общая, мг-экв/л	3,83	15,0	0,07	0,03	2,8
Кальций, мг/л	41,6	250,0	1,0	0,7	26
Магний, мг/л	21,0	30,0	0,24	0,2	18
Алюминий, мг/л	0,04	0,03	0,03	0,03	–
Железо, мг/л	0,1	2,05	0,08	0,04	11,0
Калий, мг/л	50,0	32,4	5,0	4,5	–
Марганец, мг/л	0,01	1,6	0,0023	0,0	–
Медь, мг/л	0,001	0,031	0,03	0,0	2,53
Натрий, мг/л	120,0	127,0	691,0	58,0	3913,0
Азот аммонийный, мг/л	0,4	2,6	2,5	0,0	26,0
Азот нитратов, мг/л	1,12	1,3	1,3	1,0	–
Азот нитритов, мг/л	0,02	0,05	0,05	0,0	–
Сульфаты, мг/л	79,0	830,0	827,0	30,8	6768,0
Фосфаты, мг/л	0,2	620,0	71,0	0,2	645
Фториды, мг/л	0,75	10,5	8,25	0,035	48
Хлориды, мг/л	64,0	29,0	25,0	5,6	174,0
Нефтепродукты, мг/л	0,05	0,23	0,21	0,05	–
ХПК	30,0	146,0	60,7	16,0	1532
БПК	3,0	–	–	0,31	–
Взвешенные вещества, мг/л	7,25	–	–	3,2	–
Сухой остаток, мг/л	803,2	2570,0	3125	13	23400

осветленной части на фильтре с двухслойной загрузкой (кварцевый песок, гидроантрацит) идет со скоростью 5-6 м/ч. Ионообменную фильтрацию проводят для удаления оставшегося кальция (нежелательный компонент для обратного осмоса). Состав воды после предварительной очистки также представлен в таблице. Большая часть фосфатов, кальция, калия, магния, марганца и железа отфильтровывается на предварительной очистке. Затем осветленная вода подвергается процессу нейтрализации 36-процентным раствором серной кислоты (1,24 г кислоты на 1 л осветленной воды). После нейтрализации вода подается на обратно-осмотическую фильтрацию; степень отбора фильтрата составляет 85-95 %. Результаты анализов состава фильтрата и концентрата см. в таблице. Фильтрат обратного осмоса соответствует всем требованиям, предъявляемым к составу воды для водоема первой категории водопользования, причем содержание некоторых компонентов в несколько раз ниже, чем допустимое по ПДС.

Использование предлагаемой технологии позволяет значительно повысить эффективность очистки оборотных вод за счет сокращения ступеней очистки, снизить эксплуатационные и капитальные затраты, увеличить эффективность металлургического предприятия за счет использования компонентов, извлекаемых в процессе очистки, и создать замкнутую систему водопользования или при необходимости сбросить очищенную воду в водоем первой категории водопользования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Брок Т.* Мембранная фильтрация. М., 1987. 464 с.

2. *Дытнерский Ю.И.* Баромембранные процессы. Теория и расчет. М., 1986. 272 с.

3. *Поворов А.А.* Очистка сточных вод гальванических производств / А.А.Поворов, В.Ф.Павлова // Мембраны. 1999. № 5. С.3-6.

REFERENCES

1. *Brok T.* Membrane filtration. Moscow, 1987. 464 p.

2. *Dytnerskiy Yu.I.* Baromembrane processes. Theory and Calculation. Moscow, 1986. 272 p.

3. *Povorov A.A., Pavlova V.F.* Waste treatment of galvanic manufactures // Membranes. 1999. № 5. P.3-6.