

УДК 628.165.04:628.3:669.1.013.8

**В. П. УЛЬЯНОВ**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией,**О. Н. СИВЕЦ**, младший научный сотрудник

УкрГНТЦ «Энергосталь», г. Харьков

**В. И. БУЛАВИН**, канд. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой, **А. В. КРАМАРЕНКО**, ассистент,**И. В. УЛЬЯНОВА**, студентка

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков

## ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ КИСЛЫХ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СТОКОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

УкрГНТЦ «Энергосталь» совместно с НТУ «ХПИ» усовершенствована и внедрена в промышленных условиях ОАО «НЛМК» технология подготовки кислых минерализованных стоков, содержащих соединения кремния, к термическому обессоливанию. Обработка стоков известью с добавкой отходов обжига доломита или отходов производства карбида кальция, содержащих оксид магния, при оптимальных значениях pH среды и температуры способствует увеличению степени обескремнивания нейтрализованных стоков с 25,5 до 95 % и степени осветления с 14 до 96 %. Это позволяет обессоливать стоки в выпарной установке без образования накипи и пены. В связи с высокой эффективностью новая технология обработки стоков принята на НЛМК в промышленную эксплуатацию.

**технология, усовершенствование, внедрение, кислые минерализованные стоки; отходы, содержащие оксид магния; термическое обессоливание**

При создании на предприятиях черной металлургии безотходных систем водного хозяйства одной из важнейших проблем является полная очистка кислых минерализованных стоков, содержащих соединения кремния, с возвратом в производство воды и утилизацией солей.

Анализ существующих методов обезвреживания и очистки минерализованных стоков показал, что наиболее эффективен и перспективен метод предельного обессоливания дистилляцией (выпаривание до получения твердого остатка солей) [1].

Однако процесс обессоливания кислых стоков, содержащих силикат-ион, в условиях предельного выпаривания связан рядом трудностей, основными из которых являются накипеобразование на греющих поверхностях выпарных аппаратов и коррозия металлического оборудования. В связи с этим при использовании метода термического обессоливания необходима предварительная подготовка стоков с целью обезвреживания свободных кислот и снижения концентрации накипеобразующих соединений.

УкрГНТЦ «Энергосталь» совместно с НТУ «ХПИ» на ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (НЛМК) усовершенствована технология подготовки кислых минерализованных стоков, содержащих соединения кремния к термическому обессоливанию [2]. В цехе хо-

лодной прокатки динамной стали (ЛПЦ-5) НЛМК в процессе работы и от промывки оборудования и трубопроводов непрерывно-травильного агрегата (НТА) динамной стали, агрегатов термообработки и электроизоляционного покрытия металла, установки регенерации соляной кислоты образуется до 10 м<sup>3</sup>/час солянокислых стоков, содержащих хлориды железа и соединения кремния. Стоки очищают путем нейтрализации известью, отстаивания, фильтрации шлама и переработки осветленной воды на термической обессоливающей установке (ТОУ) с получением обессоленной воды и раствора хлорида кальция. Для фильтрации шлама используют автоматические фильтрессы ФПАКМ-25.

Существующая на НЛМК технология подготовки недостаточно эффективна для снижения концентрации силикат-ионов и взвешенных частиц в осветленных нейтрализованных стоках, что приводит к образованию накипи на теплообменных поверхностях выпарных аппаратов и пенообразованию в процессе термического обессоливания стоков, а также к загрязнению конечных продуктов обессоливания. Основная причина указанных отрицательных явлений заключается в том, что в процессе нейтрализации исходных стоков известью происходит почти мгновенное выпадение гидрооксидов металлов в виде



мелкодисперсных частиц, которые образуют с водой геолообразные хлопья. Такие студенистые взвеси плохо осаждаются в отстойниках, а образующийся шлам плохо фильтруется. Кроме того, в соляно-кислых стоках ( $\text{pH} \leq 1$ ) кремнийсодержащие соединения разлагаются с образованием кремниевой кислоты, которая легко образует коллоидные растворы. В процессе нейтрализации стоков известью ( $\text{pH} > 8$ ) в осадок должны выпадать не только гидроксиды, но и силикаты железа, которые, как и силикаты кальция, относятся к труднорастворимым соединениям. Однако, как показали исследования, в связи с практически мгновенным изменением  $\text{pH}$  от 0,95–1,00 до 8,0 и выше, силикаты кальция и железа не выпадают в осадок, а образуют метастабильные коллоидно-растворимые системы. Такие системы довольно устойчивы во времени и не разрушаются даже такими сильными коагулянтами и флокулянтами, как хлорное железо и полиакриламид. Структура осадка (плотность, пористость, проницаемость), а также скорость осаждения хлопьев не зависят от концентрации хлорида железа в исходных кислых стоках. Добавление к нейтрализованным стокам хлорида железа (III) из расчета не менее 5 мг на 1 мг кремния не изменяет характеристик осадка. Использование для осаждения соединений кремния полиакриламида как наиболее универсального флокулянта также не улучшает показателей обескремнивания и осветления. В результате кремнийсодержащие соединения переходят в осветленные стоки и совместно с сульфатами образуют на теплообменных поверхностях испарителей ТОО сложную по составу и прочную силикато-железисто-сульфатную накипь. Образование накипи в испарителях обусловлено повышением при испарении воды концентрации веществ, образующих накипь, и отрицательным коэффициентом растворимости накипеобразующих соединений. Например, в процессе концентрирования нейтрализованных соляно-кислых стоков от исходных до 13 раз (третья ступень ТОО) концентрация  $\text{SiO}_3^{2-}$ -иона (как показал анализ, в исходных нейтрализованных стоках концентрация  $\text{SiO}_3^{2-}$ -иона составляет  $(1,16\text{--}1,67) \cdot 10^4$  моль/л) повышается настолько, что произведение активных концентраций  $\text{SiO}_3^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов (в исходных нейтрализованных стоках  $\text{Ca}^{2+}$ -ион содержится в избытке) значительно превышает произведение растворимости ( $\text{PPCaSiO}_3 = 6,6 \cdot 10^{-7}$  для  $25^\circ\text{C}$ ) силикатов кальция ( $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{CaSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaSiO}_4$ ), входящих в состав накипи. В таком случае раствор в испарителе оказывается перенасыщенным указанными соединениями. Причем, перенасыщение возникает не во всем объеме воды, заполняющей испаритель, а возле поверхности нагрева в результате того, что накипеобразующие агенты отличаются отрицательными коэффициентами растворимости, то есть растворимость их уменьшается

при повышении температуры воды. Химический анализ показал, что в состав накипи входят 40–50 % соединений кремния, 25–30 % соединений железа, 5–10 % соединений натрия. Низкий коэффициент теплопроводности накипи ( $0,05\text{--}0,20$  ккал·м<sup>-1</sup>·град<sup>-1</sup>) значительно снижает теплотехнические показатели работы выпарных аппаратов. Образование накипи на теплообменных поверхностях испарителей вызывает необходимость частых остановок для их чистки, что сопряжено с большими эксплуатационными расходами.

Для дестабилизации коллоидной системы силикатов кальция и железа, увеличения скорости осаждения твердых частиц и получения более плотного осадка, повышения степени обескремнивания и осветления стоков прошел испытания ряд новых коагулянтов и флокулянтов. Наиболее эффективными оказались добавки к извести в процессе нейтрализации стоков щелочных реагентов, содержащих соединения магния. К ним относятся отходы производства карбида кальция и отходы обжига доломита (доломитная пыль), которые имеются на комбинате в достаточном количестве. Отходы обжига доломита представляют собой мелкодисперсную пыль бежевого цвета, в состав которой входят (% мас) 19–35 MgO, 12–28  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ . Отходы производства карбида кальция состоят из карбидной пыли и карбидного ила. Карбидная пыль содержит (% мас) 5,8–8,5 MgO и 30  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; карбидный ил – до 95 % (мас)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и 2–5 % (мас)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Экспериментальные исследования по изучению влияния добавляемого обескремнивающего коагулянта, – отходов обжига доломита или отходов производства карбида,  $\text{pH}$  среды и температуры на степень обескремнивания стоков, скорость осаждения частиц и плотность осадка в процессе нейтрализации кислых стоков известью проводили на опытной установке в заводской лаборатории ЛПЦ – 5. Пробы солянокислых стоков объемом 1,0 л обрабатывали в реакторе-нейтрализаторе при различных  $\text{pH}$  и температуре смесью извести (негашеной), а также обескремнивающего и коагулирующего реагента – отходов обжига доломита или отходов производства карбида кальция. Доза обескремнивающего реагента составляла 5–25 мг на 1 мг  $\text{SiO}_3^{2-}$ -ионов стоков. Количество извести регулировали таким образом, чтобы величина  $\text{pH}$  среды нейтрализованных стоков изменялась от 8 до 11. Температуру раствора в процессе обработки его щелочными реагентами изменяли от 20 до 105 °C. Причем, процесс обработки проводили при поочередном изменении каждого из указанных параметров при постоянстве других, а также при одновременном изменении всех параметров. Обработку вели в течение 0,5; 1,0; 10; 30 и 60 минут. После обработки содержимое реактора переносили в мерный цилиндр на 1 л, в котором определяли

(по стандартной методике): 1) скорость осаждения твердой фазы за первые две минуты выдерживания; 2) время осветления раствора в течение 10, 20, 30 и 60 минут и полного отстоя (до прекращения уплотнения осадка). После полного отстоя осадок и осветленную часть разделяли и анализировали их химический состав. В осадке определяли содержание влаги, гидроксидов железа и силикатов кальция, магния, железа. Определялись также содержание сухого вещества в пробе осадка и его физические свойства: плотность после получасового выдерживания в цилиндре по отношению к общему объему пробы, дисперсность (зернистость) частиц в осадке, скорость и длительность фильтрации.

В осветленной части пробы определяли содержание  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , концентрацию и дисперсность взвешенных частиц (мутность), их химический состав.

С помощью математической и статистической обработки экспериментального материала были определены оптимальные технологические параметры процесса обескремнивания и осветления стоков путем обработки их смесью извести и магнийсодержащих отходов, которые легли в основу новой технологии подготовки кислых минерализованных стоков к термическому обессоливанию:

- расход отходов обжига доломита или производства карбида кальция – 10–15 мг на 1 мг  $\text{SiO}_3^{2-}$ ;
- pH среды – 10,0–10,4;
- температура стоков в процессе их обработки – 85–95 °C;
- время обработки – не более 30 минут;
- время полного отстоя (в статике) – 1 час.

Обработка солянокислых стоков по указанной выше технологии позволила достичь следующих технических показателей:

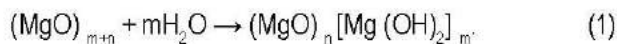
- снизить содержание  $\text{SiO}_3^{2-}$  – ионов до 0,3–0,4 мг/л (при обработке стоков известью без добавок обескремнивающего реагента остаточное содержание  $\text{SiO}_3^{2-}$  – ионов составило 7–10 мг/л);
- содержание взвешенных частиц (мутность) в осветленной части проб составило не более 5 мг/л (при обработке только известью – более 20 мг/л), дисперсность частиц – около 0,001 мм;
- скорость консолидированного осаждения частиц (хлопья размерами 1–2 мм) за первые две минуты выдерживания составила 1–2 мм/с (при обработке только известью – 0,2–0,3 мм/с);
- содержание влаги в осадке – не более 60 % (при обработке только известью – 91,6–92,7 %);
- объем осадка после получасового выдерживания в цилиндре объемом 1 л по отношению к общему объему пробы – 20–25 % (при обработке только извес-

тью – 35–40 %); плотность осадка – 1,024 г/мл (при обработке только известью – 1,0012 г/мл);

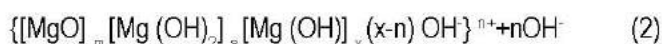
- фракционный состав осадка (зернистость): фракция 0,1–0,05 мм – 40 %, фракция менее 0,05 мм – 60 % (при обработке только известью все частицы относятся к классу размером менее 0,05 мм);
- скорость фильтрации осадка (через бумажный фильтр марки «Синяя лента») – 10 м/час, длительность фильтрации – 5–7 мин (при обработке только известью – 1–2 м/час и 30–40 мин. соответственно).

При обработке соляно-кислых стоков смесью извести и магнийсодержащих отходов дестабилизация коллоидной системы и удаление из стоков кремнийсодержащих соединений может протекать по двум направлениям: путем сорбции поверхностью частиц отходов и осуществляться путем выпадения труднорастворимых соединений типа силикатов, сульфатов, карбонатов кальция, магния и двухвалентного железа в виде смешанных кристаллов – гетерогенных твердых растворов.

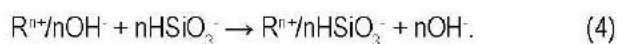
Процесс обескремнивания путем сорбции поверхностью частиц отходов, содержащих оксид магния, можно представить следующим образом. Оксид магния гидратируется с образованием ассоциации сложных молекул:



Молекулы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  частично подвергаются диссоциации, и при этом образуется сложная положительно заряженная мицелла, окруженная ионами  $\text{OH}^-$ :



Степень диссоциации  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и прочность связи ионов  $\text{OH}^-$  с положительно заряженными мицеллами зависят от pH среды. В обработанных стоках при pH=10,0–10,4 почти все кремнекислые соединения находятся в виде бисиликат-иона ( $\text{HSiO}_3^-$ ). Место гидроксильных ионов в молекуле (2) в указанных выше условиях начинают занимать бисиликат-ионы, образующие с магнием прочное соединение (прочность возрастает с повышением температуры раствора до 85–95 °C):



Влияние величины pH, определяющей активную концентрацию в воде гидроксильных ионов, следует из механизма процесса обескремнивания. При pH < 10 удаление кремнекислых соединений затруднено из-за недостаточной их диссоциации. Кроме того, вследствие недостаточной





концентрации в растворе ионов  $\text{OH}^-$ , обескремнивающий реагент вступает во взаимодействие с бикарбонат-ионами и с ионами  $\text{Fe}^{2+}$ . В результате щелочность обрабатываемой воды уменьшается, а часть обескремнивающего реагента переходит в раствор. Если в это взаимодействие вовлекаются заметные удельные количества обескремнивающего реагента, то результаты обескремнивания, а следовательно, и осветления стоков резко ухудшаются. Это можно объяснить исключением из сферы реакции части активного оксида магния, что происходит в результате растворения реагента, а также вследствие кристаллизации на его поверхности карбоната кальция. Пленка выкристаллизовавшегося карбоната кальция изолирует частицы магний-содержащих отходов от раствора и препятствует их взаимодействию с кремнекислыми соединениями.

При излишне большой (более 10,5) величине pH и, соответственно, большей концентрации ионов  $\text{OH}^-$  условия сорбции кремнекислых соединений ухудшаются вследствие того, что диссоциация гидратированных молекул обескремнивающего реагента оказывается подавленной. Кроме того, происходит десорбция бисиликатных и силикатных ионов, ранее сорбированных обескремнивающим реагентом, и переход их в раствор. Экспериментальные данные показали, что обескремнивание происходит наиболее эффективно в узком интервале величин  $\text{pH}=10,0-10,4$ .

Повышение температуры способствует не только ускорению, но и углублению эффекта обескремнивания:

- увеличиваются скорость гидратации оксида магния отходов и доля гидратируемого гидроксида магния в общем содержании его в составе обескремнивающего реагента;
- в большей мере завершается (приближается к возможному состоянию равновесия) процесс сорбции кремнекислых соединений и выделение карбоната кальция в те сроки, которые отведены для пребывания стоков в аппарате, предназначенном для их обработки;
- уменьшается остаточное содержание ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , конкурирующих в процессе сорбции с ионом  $\text{HSiO}_3^-$ .

Как показали экспериментальные исследования, максимальное снижение содержания кремния (остаточное содержание 0,3–0,4 мг/л) происходит при температуре 85–95 °С.

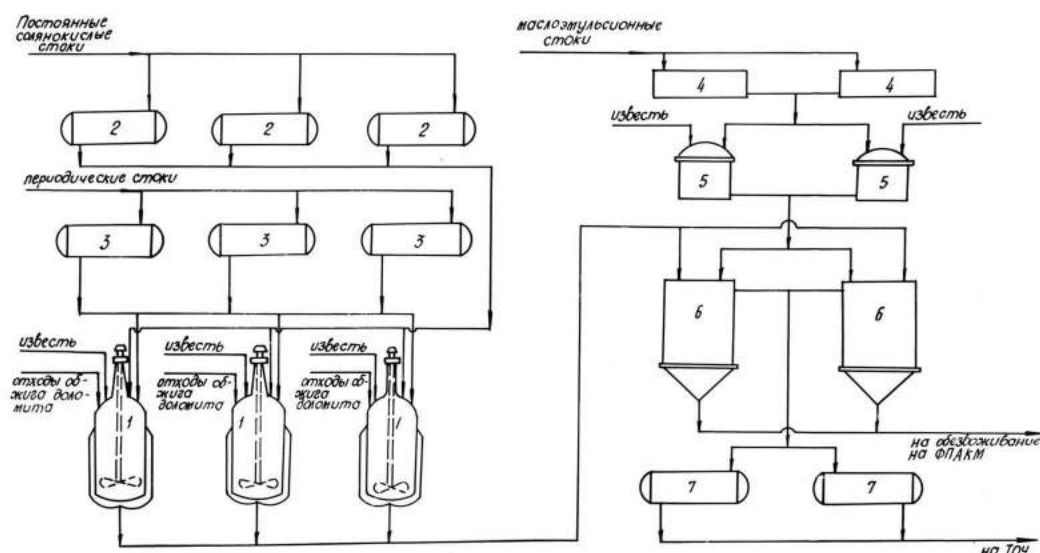
Увеличение скорости осаждения частиц и образование более плотного осадка при обработке стоков смесью извести и отходов, содержащих оксид магния, по сравнению с аналогичными показателями, полученными при обработке стоков известью, можно объяснить образованием в процессе нейтрализации стоков твердых растворов труднорастворимых соединений типа сульфатов, карбонатов, силикатов магния, кальция и двухвалентного же-

леза (химический состав твердого раствора установлен с помощью спектрального анализа) путем выделения смешанных ионных кристаллов из части гетерогенной системы (смесь извести и отходов, содержащих оксид магния, и раствора, содержащего катионы железа, кальция, магния, бисиликат и силикат, – бикарбонат и карбонат, а также сульфат-ионы) в результате внедрения посторонних ионов в основную кристаллическую решетку каждого из указанных металлоионов по правилам изоморфного замещения. Способность ионов кальция, магния и двухвалентного железа при кристаллизации накипеобразующих соединений замещать друг друга в кристаллической решетке объясняется близостью размеров их ионов, тождеством знака заряда, относительно близкими величинами их поляризации, одинаковой структурой кристаллических решеток указанных накипеобразующих соединений.

Образованием твердых растворов можно объяснить также и резкое снижение мутности осветленных нейтрализованных стоков.

Усовершенствованная технология подготовки солянокислых стоков, содержащих соединения кремния, опробована на промышленной нейтрализационной установке НЛМК (рис. 1). Она включает три реактора-нейтрализатора 1 объемом 20 м<sup>3</sup> каждый, оснащенных мешалкой и паровой рубашкой; три эмалированные емкости 2 объемом 40 м<sup>3</sup> каждая для приема постоянных соляно-кислых стоков от установки регенерации соляной кислоты и НТА (один реактор и одна из емкостей – резервные); три такие же эмалированные емкости 3 для сбора периодически поступающих соляно-кислых и щелочных отходов; два смесителя 4, предназначенных для смешивания кислых стоков из установки разложения отработанной эмульсии с известковым раствором 10 % концентрации, два контактных резервуара 5 для донейтрализации путем перемешивания сжатым воздухом, два отстойника-флотатора 6 объемом 25 м<sup>3</sup> каждый для осветления нейтрализованных стоков; два сборника 7 осветленных стоков объемом 6,3 м<sup>3</sup> каждый, из которых стоки затем подают на ТОУ.

В соответствии с новым технологическим процессом исходные соляно-кислые стоки смешивают в реакторе-нейтрализаторе 1 с известью до pH среды 10,0–10,4. Одновременно туда же добавляют отходы обжига доломита или отходы производства карбида кальция в количестве 1,0–1,5 кг/м<sup>3</sup> исходных стоков. Смесью выдерживают в течение 1 ч при перемешивании и нагреве до 85–95 °С и pH среды 10,0–10,4. Из реактора обработанные стоки подают в два вертикальных отстойника 6 и отстаивают в течение 0,5–1,0 ч. Осветленную жидкость через верхние патрубки отводят в сборник 7, откуда направляют на ТОУ, а шлам – на два фильтр-пресса ФПАКМ–25, фильтрат которых соединяют с осветленной водой.



**Рис. 1. Принципиальная схема установки нейтрализации солянокислых стоков ЛПЦ-5:**

1 – реактор-нейтрализатор; 2 – емкость для приема поступающих солянокислых стоков; 3 – емкость для сбора периодических стоков; 4 – смеситель; 5 – контактный резервуар; 6 – отстойник-флотатор; 7 – сборник осветленных стоков.

Основные показатели осадков и осветленной воды, получаемых по новой технологии, в сопоставлении с соответствующими показателями действующей на комбинате технологии приведены в табл. 1.

## ВЫВОДЫ

Переработка нейтрализованных стоков, полученных по новой технологии подготовки, показала возможность их термического обессоливания без образования накипи и пены.

Испытание новой технологии обработки солянокислых стоков, содержащих соединения кремния, в промышленных условиях показало ее высокую эффективность, и она была принята для промышленной эксплуатации.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ульянов В. П., Булавин В. И. Безотходная термическая переработка аммонийсодержащих жестких сточных вод // Сталь. – 2001. – № 4. – С. 78 – 82.
2. Внедрение технологии обработки кислых минерализованных стоков щелочными отходами: Отчет о НИР / Энергосталь; Руководитель В. П. Ульянов. – № ГР 01870025584; Инв. № 02880068439. – Харьков, 1988. – 35 с.

Поступила в редакцию 11.01.06

**Таблица 1. Технологические показатели осадков и осветленной воды, получаемых после нейтрализации кислых минерализованных стоков ОАО «НЛМК»**

Наименование показателей	Обработка	
	известью	известью с добавками
Скорость осаждения твердых частиц за первые 2 минуты, м/час	3,7 – 10,8	36,0
Содержание влаги в шламе*, %	96,8 – 97,6	50,0 – 60,0
Объем осадка после получасовой выдержки пробы в цилиндре объемом 1 л по отношению к объему пробы, %	35 – 40	20 – 25
Плотность осадка, кг/л	1,001	1,030
Содержание фракции, % 0,10–0,05 мм < 0,05 мм	– 100	40 60
Скорость обезвоживания на фильтр-прессе ФПАКМ–25, м/час	1 – 2	10
Длительность фильтрации, мин	36 – 40	5 – 7
Остаточное содержание в осветленной воде, мг/л силикат-ионов, взвешенных частиц	7 – 10 ≥ 20	0,03 ≤ 5

\* Высушенный шлам, образующийся в процессе нейтрализации стоков известью с добавками магнийсодержащих отходов, отличается повышенной пористостью и проницаемостью, что позволяет более эффективно обезвоживать его на фильтр-прессах, чем гелеобразные шламы при нейтрализации известью.



УкрДНТЦ «Енергосталь» спільно з НТУ «ХПІ» удосконалена і впроваджена в промислових умовах ВАТ «НЛМК» технологія підготовки кислих мінералізованих стоків, які містять сполуки кремнію, до термічного знесолення. Оброблення стоку вапном з домішками відходів випалу доломіту або відходів виробництва карбиду кальцію, які містять оксид магнію, при оптимальних значеннях рН середовища і температури сприяє збільшенню ступеня знекремнення нейтралізованих стоків від 25% до 95 % і ступеня висвітлення їх від 14% до 96 %. Це дозволить знесолювати стоки у випарній установці без утворення накипу і піни. У зв'язку з високою ефективністю нова технологія оброблення стоків прийнята на НЛМК у промислову експлуатацію.

UkrSSEC «Energostal» together with NTU «KPI» has improved and introduced the technology for preparing acid mineralized effluents with silicon compounds for thermal demineralization under industrial conditions of JSC «Novolipetsk integrated iron-and-steel works». Effluents treatment by lime with adding wastes from dolomite roasting or wastes from calcium carbide production which contain magnesia at optimum values of pH in an environment and temperature provides increasing the degree of desiliconization of the neutralized effluents from 25.5 up to 95 % and clarification degree from 14 up to 96 %. It enables demineralizing effluents in the evaporating unit without scale and foam. In connection with high efficiency the new technology of effluents cleaning has been accepted at JSC «Novolipetsk integrated iron-and-steel works» under industrial operation.