

## ОЧИСТКА ФЕНОЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ОСМОСА ПАО «ЗАПОРОЖКОКС»

© Е.Т. Ковалев<sup>1</sup>, д.т.н., \*А.Л. Борисенко<sup>2</sup>, к.т.н., М.И. Близнюкова<sup>3</sup>*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7. Украина*<sup>1</sup>Ковалев Евгений Тихонович, директор, доктор техн. наук, профессор, e-mail: kovalov@ukhin.org.ua<sup>2</sup>Борисенко Александр Львович, канд.техн.наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом аналитических исследований, стандартизации, метрологии и экологии e-mail: post@ukhin.org.ua<sup>3</sup>Близнюкова Марина Ивановна, старший научный сотрудник, e-mail: post@ukhin.org.ua

*В статье представлены технологическая схема и результаты очистки сточных вод после биохимической очистки ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» на пилотной установке с применением обратного осмоса с целью получения очищенной воды, пригодной для использования в оборотных системах водоснабжения предприятия.*

Ключевые слова: вода после биохимической очистки, обратный осмос, мембранная очистка, технологическая схема, оборотное водоснабжение.

\*\*\*\*\*

**Н**а коксохимических предприятиях Украины в основном осуществляется способ мокрого тушения кокса с использованием фенольных сточных вод, предварительно подвергшихся биохимической очистке (БХО) для снижения концентрации фенолов и роданидов. На некоторых заводах (ПАО «АКХЗ», ПАО «АЛЧЕВСККОКС») реализуется сухое тушение кокса, которое имеет преимущества перед мокрым тушением [1]:

1. Утилизируется около 80 % тепла, уносимого коксом из печи, или около 40-45 % тепла, затрачиваемого на коксование. Из одной тонны потушенного кокса получается в среднем 0,45 т пара. Пар можно использовать для получения электроэнергии или для технологических целей. Известно использование тепла сухого тушения кокса для сушки шихты, применяемой для коксования;

2. Улучшаются физико-механические и физико-химические свойства металлургического кокса. Так, в результате стабилизации при изотермической выдержке в камере-накопителе установки сухого тушения (УСТК) и механической обработки в процессе движения в камере тушения улучшается гранулометрический состав кокса, повышается его механическая прочность, улучшаются показатели реакционной способности и послереакционной прочности. Сухое тушение кокса позволяет без ухудшения качества кокса заменить в составе шихты часть (до 15 %) хорошо спекающихся углей (марки Ж и ОС) на слабоспекающиеся;

3. Применение в доменных печах кокса с практически нулевой влажностью позволяет уменьшить на 1-2 % удельный расход кокса в доменном процессе;

4. Применение сухого тушения повышает экологическую безопасность коксового производства.

На ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» в проекте реконструкции и ввода в эксплуатацию коксовой батареи № 1-бис также планируется сухое тушение кокса.

Однако, переход с мокрого тушения кокса на сухое повлечет за собой образование избыточных фенольных сточных вод, что, в свою очередь, потребует разработки способов их использования.

Одним из направлений использования очищенных сточных вод является подача их в оборотные системы водоснабжения. Однако предварительно вода должна быть доочищена до норм, предъявляемых к качеству оборотной воды на данном предприятии.

С целью доочистки фенольных сточных вод после БХО был исследован метод обратного осмоса в условиях ПАО «ЗАПОРОЖКОКС». Испытания проводились на пилотной установке водоподготовки RO/HT 4 BW 0.5 по мембранной очистке, принадлежащей УР ООО «Гидротехинжиниринг» (г. Днепропетровск). В работе [2] описан принцип действия обратного осмоса для обессоливания воды при использовании данной установки. Тогда проводились исследования по снижению солености стока цеха сероочистки ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» с последующей подачей очищенной воды на тушение кокса.

\* Автор для корреспонденции

Обратноосмотические мембраны, применяемые для обессоливания воды, в основном, изготавливают из полиамидных материалов. Для исключения негативного влияния на них примесей сточных вод коксохимического производства содержание фенолов в очищаемой воде не должно превышать  $1 \text{ мг/дм}^3$ , что достигается БХО. Поэтому методом обратного осмоса следует очищать фенольные сточные воды, которые уже прошли очистку от фенолов.

Усредненный состав воды после БХО ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» за второе полугодие 2011 года представлен в табл. 1.

Пилотная установка состоит из трех блоков (отстой, флотация и ультрафильтрация), два первых из которых предусматривают предварительную очистку исходной воды от смолистых и взвешенных веществ перед подачей ее на установку обратного осмоса.

В результате прохождения воды через мембрану установки обратного осмоса образуется два потока:

– пермеат (прошедший через мембрану и представляющий собой очищенную от растворенных солей воду);

– концентрат (сконцентрированный раствор исходных солей).

Производительность установки составляла до  $3 \text{ м}^3/\text{ч}$  по фильтрату и от  $0,3$  до  $0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$  по пермеату.

Температура воды, подаваемой на мембранную очистку, не должна была превышать  $35^\circ\text{C}$ .

Испытания проводились с использованием мембран низкой селективности (99,3 %) и средней селективности (99,7%).

Коэффициент разделения – процент получения очищенной воды (пермеата) – варьировали от 55 до 80 %. Очистку контролировали по сухому остатку и основным компонентам, содержащимся в воде.

Исследования показали, что после отстоя, флотации и ультрафильтрации содержание взвешенных веществ снижается более чем в 7 раз (со  $163,2$  до  $22,6 \text{ мг/дм}^3$ ), а веществ, экстрагируемых толуолом (смолистых), – в 6 раз (с  $6,24$  до  $1,03 \text{ мг/дм}^3$ ). Концентрация же растворенных солей и фенолов по сравнению с исходной водой практически не изменялась.

Результат очистки воды методом обратного осмоса можно было наблюдать визуально – при любом коэффициенте разделения и при любой селективности мембраны пермеат был абсолютно бесцветным. Концентрат имел желтое окрашивание.

После прохождения водой очистки обратным осмосом наблюдается полное отсутствие взвешенных веществ и дальнейшее снижение концентрации смолистых (экстрагируемых толуолом) веществ. Остаточное содержание последних в пермеате находится на уровне  $0,34\text{--}0,44 \text{ мг/дм}^3$ , что равносильно их отсутствию.

В зависимости от коэффициента разделения и состава исходной воды ее очистка на мембране даже с низкой селективностью сопровождалась значительным снижением содержания солей кальция и магния (остаточное значение общей жесткости составило  $0,1\text{--}0,2 \text{ мг-экв/дм}^3$ ), связанного аммиака (в  $3,2\text{--}5,8$  раза), хлоридов и сульфатов (в  $2,2\text{--}3,8$  раза). Общее солесодержание (сухой остаток нелетучих солей) в пермеате снизилось в  $3,8\text{--}5,4$  раза. Несколько затрудненно проходила очистка от роданидов, летучих солей аммиака – концентрация их в очищенной воде снизилась лишь в  $1,4\text{--}2,3$  раза.

Использование в процессе обратного осмоса мембраны средней селективности существенно повышает степень очистки воды по сравнению с мембраной низкой селективности. Так, в зависимости от коэффициента разделения, мембрана средней селективности позволила снизить солесодержание воды в  $18\text{--}20$  раз, концентрацию роданидов – в  $3\text{--}12$  раз, аммиака связанного – в  $9\text{--}12$  раз, хлоридов – в  $33\text{--}55$  раз, сульфат-ионов – в  $10\text{--}20$  раз. Практически полностью удалена жесткость. Химическое потребление кислорода (ХПК) снизилось в  $5\text{--}12$  раз.

Параллельно с уменьшением растворенных соединений в пермеатах происходит увеличение содержания соответствующих веществ в концентратах по сравнению с исходной водой. Общее солесодержание (сухой остаток нелетучих солей) в концентратах находится на уровне  $5\text{--}10 \text{ г/дм}^3$ . Возрастают также ХПК (до  $250\text{--}500 \text{ мг О}_2/\text{дм}^3$ ) и жесткость (до  $9,5\text{--}15 \text{ мг-экв/дм}^3$ ), содержание связанного (до  $1617\text{--}2427 \text{ мг/дм}^3$ ) и летучего (до  $126\text{--}166 \text{ мг/дм}^3$ ) аммиака. Увеличивается содержание взвешенных веществ, так как они полностью перешли из воды, прошедшей ультрафильтрацию, в концентрат.

Установлено, что коэффициенты разделения незначительно влияют на степень очистки воды, но вместе с тем увеличение коэффициента несколько снижает эффект очистки.

Для достижения требований, предъявляемым к технической воде, подвергли повторной очистке пермеат, полученный ранее на установке обратного осмоса. Данные свидетельствуют о дальнейшей, более глубокой очистке воды. Так, в пермеате после повторной очистки по сравнению с исходным пермеатом в зависимости от коэффициента разделения существенно (в  $3\text{--}4$  раза) снижается солесодержание. В  $4\text{--}11$  раз снижается концентрация солей связанного аммиака, в  $2\text{--}4$  раза – роданидов и хлоридов, сульфатов – в  $2,5\text{--}3$  раза. Практически полностью отсутствует жесткость. Одновременно с этим повышается содержание соответствующих ингредиентов в концентратах.

В таблице представлены требования, предъявляемые к технической и оборотной воде на ПАО «ЗАПОРОЖКОКС», и характеристика пермеатов, полученных на установке обратного осмоса с использова-

нием мембран низкой и средней селективности при одно- и двухступенчатой очистке и различных коэффициентах разделения (55-80 %).

Разработана принципиальная схема очистки сточных вод после БХО ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» на мембранной установке, включающая узел очистки концентрата на установке обратного осмоса (представлена на рисунке).

Биохимически очищенные воды ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» направляются в емкость исходной воды T5. В емкость T5 также поступает концентрат (шлам) после УФ. Из емкости T5 вода с помощью насоса P7 при давлении до 0,2 МПа подается в реактор коагулирования частиц взвеси R3 с мешалкой. В реактор коагулирования дозируется станцией дозирования DS5 коагулянт Purotech RO520 с дозой 200 г/м<sup>3</sup> сточных вод в виде 40 %-ого раствора хлорида железа.

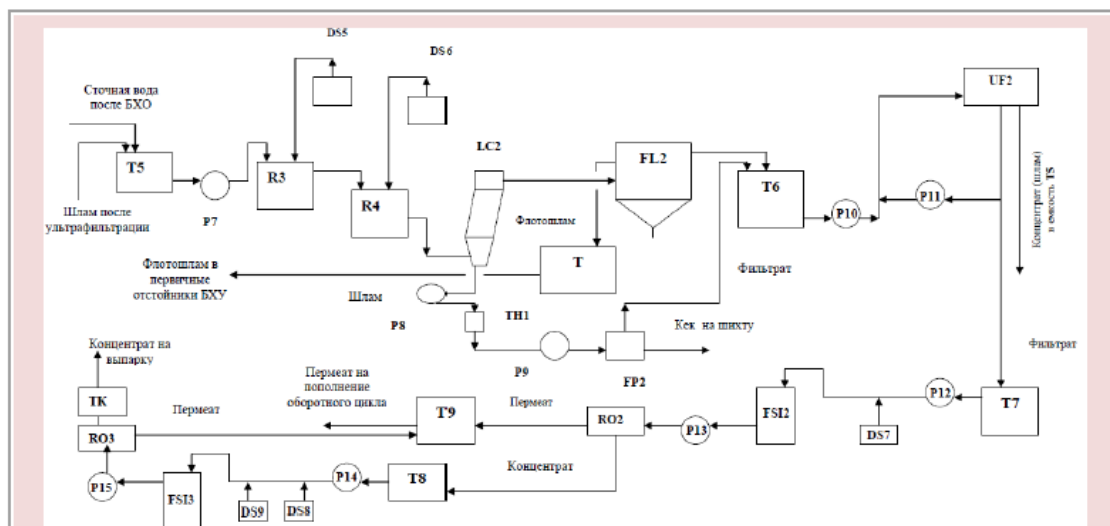
Из реактора коагулирования R3 сточные воды самотеком поступают в реактор флокулирования R4 с мешалкой, в который для слипания частиц взвеси дозируется станцией дозирования DS6 0,1 % водный раствор

флокулянта Puroflock 1011 с дозой полимера 1 г/м<sup>3</sup> сточных вод.

Из реактора флокулирования R4 сточные воды самотеком поступают в ламельный отстойник LC2, где происходит осаждение взвешенных веществ. При этом образуется шлам с влажностью 99 %.

Для уменьшения влажности шлам из шламового приемка отстойника LC2 при помощи насоса P8 при давлении 0,2 МПа подается на вертикальный сгуститель TH1 с коническим днищем. В результате образуется сгущенный шлам с влажностью 96 %. Осветленная вода от сгустителя сливается самотеком в емкость исходной воды T5.

Из сгустителя TH1 сгущенный шлам при помощи насоса P9 при давлении 0,6 МПа подается на фильтр-пресс FP2. Образующийся на фильтр-прессе кек с влажностью 75 % вывозится на площадку накопления шлама, а затем подается на утилизацию в шихту. Фильтрат от фильтр-пресса направляется в емкость осветленной воды T6.



Принципиальная схема очистки воды после БХО ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» на мембранной установке:

T5 – емкость исходной воды; P3 - P15 – насосы; R3 – реактор коагулирования; DS5 – станция дозирования коагулянта; R4 – реактор флокулирования; DS6 – станция дозирования флокулянта; T – емкость флотошлама; LC2 – ламельный отстойник; TH1 – сгуститель; FP2 – фильтр-пресс; T6 – емкость осветленной воды; FL2 – флотатор; UF2 – установка ультрафильтрации; T7 – емкость фильтрата; RO2, RO3 – установки обратного осмоса; FSI2, FSI3 – мешочные фильтры; DS8 – станция дозирования серной кислоты; DS7, DS9 – станции дозирования антискаланта; T8, TK – емкости концентрата; T9 – емкость пермеата

Фильтрат из ламельного отстойника LC2 самотеком перетекает на напорный флотатор FL2, в котором из воды убираются остатки взвешенных веществ, нефтеп-

родуктов и смолистых веществ. Флотошлам от флотатора направляется в емкость T, откуда передается в первичные отстойники биохимической установки.

Осветленная вода после флотатора собирается в емкость осветленной воды Т6, откуда насосом Р10 при давлении 0,3 МПа подается на установку ультрафильтрации UF2 с керамическими мембранами. Установка ультрафильтрации работает в режиме циркуляции. Она состоит из восьми параллельно установленных блоков

по две мембраны и циркуляционных насосов Р11, которые обеспечивают циркуляцию с расходом 120 м<sup>3</sup>/ч при давлении 0,2 МПа. Фильтрат от установки UF2 собирается в емкость Т7. Концентрат (шлам) периодически сбрасывается в емкость исходной воды Т5.

Показатели качества воды после БХО, технической воды, пермеата после мембранной очистки сточных вод после БХО и требования, предъявляемые к оборотной воде на ПАО «ЗАПОРОЖКОКС»

Показатели	Размерность	Вода					
		Исходная (после БХО)	Техническая*	Оборотная	Пермеат, полученный при использовании мембраны		
					низкой селективности	средней селективности	
				одноступенчатая очистка	одноступенчатая очистка	двухступенчатая очистка	
рН		7,13-7,85	7,6	7,5-9	7,0-8,2	9,0-9,2	8,3-8,7
Фенол	мг/дм <sup>3</sup>	0,1-0,96	-	Не более 0,5	0,05-0,5	0,03-0,24	0,03-0,1
Роданиды		7,1-108,6	-	Не более 5,0	5,2-67,0	2,2-8,7	0,92-2,0
Аммиак летучий		34-98,8	-	Не более 120	22,8-55,3	17	17
Аммиак связанный		530,4-953,6	-	-	165,7-244,5	51,2-102,0	4,5-24,0
Хлориды		456,3-950,5	35	-	28-39	8,5-28,7	4,5-6,8
Сульфаты		396-804	44	Не более 200	168-240	34,2-41,5	12-17
ХПК	мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	178,4	-	Не более 250	-	15,0-35,7	-
Взвешенные вещества	мг/дм <sup>3</sup>	163,2-190,0	-	Не более 20	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Солесодержание		2126-4052	172	800-1000	562-748	118-214	37-48
Нефтепродукты (смолистые вещества)		6,24	-	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Жесткость общая	мг-экв/дм <sup>3</sup>	3,8-5,0	3,2	5-6	0,1-0,2	0,1	0,1
Щелочность		-	2,9	-	-	5,6	-

\*Представлен средний состав технической воды во время проведения эксперимента

Фильтрат из емкости Т7 насосом Р12 при давлении 0,3 МПа подается на установку обратного осмоса RO2. Предварительно поток проходит фильтрацию 5 мкм через 2 параллельных мешочных фильтра FS12. При этом в поток фильтрата станцией дозирования DS7 подается водный раствор антискаланта Purotech RO 105 для предотвращения отложений плохо растворимых

неорганических солей на мембранах. Доза антискаланта составляет 3 г на 1 м<sup>3</sup> фильтрата.

Рабочее давление установки обратного осмоса RO2 0,75-1,2 МПа (что определяется температурой исходной воды и сроком службы мембран) создается с помощью частотно-регулируемого насоса Р13. Установка RO2 представлена одним блоком, который включает 7 корпусов высокого давления. В каждый корпус загружает-

ся по 6 мембран. Установка оснащена ротаметрами для регулирования производительности, датчиками давления для контроля перепада давления на мембранах, кондуктометром для контроля качества (электропроводности) пермеата. Концентрат RO2 собирается в емкость T8, откуда подается либо на БХО, либо на тушение кокса, либо на дальнейшую переработку с получением концентрированного раствора солей. Пермеат отводится в емкость T9 и далее на пополнение оборотного цикла.

В случае внедрения схемы дальнейшей переработки концентрата, последний из емкости T8 насосом P14 при давлении 0,3 МПа подается на установку обратного осмоса RO3. Предварительно поток проходит фильтрацию 5 мкм через 2 параллельных мешочных фильтра FS13. При этом в поток фильтрата дозируется:

- станцией дозирования DS8 серная кислота для корректировки pH до 6,5; процесс дозирования контролируется по датчику pH; доза кислоты (100 %) – 215 г на 1 м<sup>3</sup> фильтрата;

- станцией дозирования DS9 водный раствор антискаланта Purotech RO 105 для предотвращения отложений плохо растворимых неорганических солей на мембранах; доза антискаланта составит 3 г на 1 м<sup>3</sup> фильтрата.

Рабочее давление установки обратного осмоса RO3 1,9-2,75 МПа (что определяется температурой исходной воды и сроком службы мембран) создается с помощью частотно-регулируемого насоса P15. Установка RO3 представлена двумя блоками по одному корпусу высокого давления. В каждый корпус загружается по 5 мембран. Пермеат отводится в емкость T9. Концентрат RO3 собирается в емкость ТК, откуда подается на выпарную установку.

Смесь пермеатов RO2-RO3 с помощью насоса P16 подается на пополнение оборотного цикла химцехов.

#### Выводы

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы о пригодности очищенных вод для оборотных циклов водоснабжения:

- пермеат, полученный после прохождения воды через мембрану с низкой селективностью, отвечает требованиям к оборотной воде ПАО «ЗАПОРОЖКОКС», кроме содержания роданидов. При условии, что содержание последних в исходной биохимически очищенной воде не будет превышать 10 мг/дм<sup>3</sup>, концентрация роданидов в пермеате будет не выше 5 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствует требованиям к оборотной воде;

- пермеат после очистки в одну ступень с мембранной средней селективности полностью отвечает требо-

ваниям, предъявляемым к оборотной воде, и частично к – технической;

- пермеат, полученный после двухступенчатой очистки можно применять как техническую воду, а также частично – в качестве питательной воды котлов.

Концентрат после мембранной очистки рекомендуется направлять на тушение кокса или на БХО. Возможно также очистка концентрата на установке обратного осмоса с последующим смешением полученного пермеата с пермеатом от очищаемой исходной воды. Кроме того, концентрат, полученный от мембранной очистки сточных вод БХО ПАО «ЗАПОРОЖКОКС», целесообразно смешивать с концентратом от очистки стока цеха сероочистки для дальнейшей подачи на выпарную установку с целью получения раствора отработанного поглотительного (РОП).

В результате очистки сточных вод БХО ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» на установке мембранной очистки образуются следующие продукты:

- очищенная вода (пермеат) в количестве 70 % от исходных сточных вод БХО, используется для пополнения оборотного цикла;

- концентрат в количестве 30 % от исходных сточных вод БХО, подается на повторную очистку обратным осмосом и далее на выпарку;

- флотошлам подается в первичные отстойники БХО. Его количество зависит от содержания смолистых веществ в сточных водах БХО;

- шлам после ультрафильтрации в количестве 10 % от исходных сточных вод БХО, подается в исходный сток, идущий на мембранную установку;

- кек после фильтр-пресса, подается на шихту. Его количество зависит от содержания взвешенных веществ в сточных водах БХО. Также возможно сгущенный шлам из сгустителя сразу подавать во вторичные отстойники БХО, так как взвешенные вещества представлены в основном активным илом.

#### Библиографический список

1. *Справочник коксохимика. Т. 2. Производство кокса [Под ред. В.И.Рудыки, Ю.Е.Зингермана]. – Харьков: ИД «ИНЖЭК», 2014. – 728 с.*
2. *Бессонов С.В. Очистка стока цеха мышьяковосодовой сероочистки методом обратного осмоса / С.В.Бессонов, В.М.Волох, В.В.Супрун, А.Л.Борисенко, М.И.Близнюкова // Углехимический журнал. – 2014. – № 1-2. – С.56-61.*

Рукопись поступила в редакцию 19.03.2015



---

**THE CLEANING OF PHENOLIC WASTEWATER BY REVERSE OSMOSIS PJSC " ZAPORIZHCOKE "**

© Kovalev E.T., Doctor of Technical Sciences, Borysenko A.L., PhD in technical sciences, Bliznyukova M.I. (SE "UKHIN")

*The article presents the technological scheme and the results of the cleaning of the wastewater after the bio-chemical plant of PJSC " ZAPORIZHCOKE " at a pilot plant using reverse osmosis to produce purified water suitable for use in circulating water systems of the enterprise.*

Keywords: wastewater after the bio-chemical plant, reverse osmosis, membrane cleaning, technological scheme, water recycling.

---