

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет»  
(национальный исследовательский университет)  
Институт «Архитектурно-строительный»  
Кафедра «Градостроительство, инженерные сети и системы»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент

\_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ Д.В. Ульрих  
\_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Комплексное решение проблемы обезвреживания кислых  
железосодержащих производственных вод

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА К ВЫПУСКНОЙ  
КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ – 08.04.01.2021.305-04.002 ПЗ ВКР

Руководитель ВКР магистра  
профессор

\_\_\_\_\_ И.А. Арканова  
\_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Автор ВКР

студент группы АСз-391

\_\_\_\_\_ Н.Д. Доманцевич  
\_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Нормоконтролер

\_\_\_\_\_ Е.В. Николаенко  
\_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

## РЕФЕРАТ

Доманцевич Н.Д. Комплексное решение проблемы обезвреживания кислых железосодержащих производственных вод – Челябинск: ЮУрГУ, АСз-391, 2020. – 123 с., 47 ил., 34 табл., библиогр. список – 30 наим.

Ключевые слова: кислые железосодержащие стоки, производственные стоки, методы утилизации осадка, нейтрализация кислых стоков, утилизация осадков.

Объектом исследования являются кислые железосодержащие производственные воды г. Челябинска ПАО «ЧТПЗ», а также осадки, образованные в результате их нейтрализации. Целью исследования является комплексное решение проблемы обезвреживания кислых железосодержащих производственных сточных вод.

Целью исследования является комплексное решение проблемы обезвреживания кислых железосодержащих производственных сточных вод.

В первом разделе представлен анализ теории и практики в области решения проблемы кислых железосодержащих производственных вод.

Второй раздел посвящен анализу существующей и новой схемы очистки кислых железосодержащих производственных сточных вод на ПАО «ЧТПЗ».

В третьем разделе представлена методика определения исходных образцов кислых железосодержащих стоков для дальнейших лабораторных исследований.

В четвертом разделе приведены результаты лабораторных исследований опытных образцов производственных стоков.

В пятом разделе рассмотрено современное состояние проблемы утилизации осадков, образующихся в результате обработки кислых сточных вод.

В шестом разделе представлены результаты лабораторных исследований утилизации осадков, образующихся при нейтрализации кислых железосодержащих сточных вод.

В седьмом разделе приведены рекомендации по комплексному использованию отходов производства.

Практическая значимость – разработка рекомендаций по модернизации существующих очистных сооружений кислых железосодержащих производственных сточных вод и проектировании новых очистных сооружений, с целью снижения расхода воды на подпитку оборотного цикла промышленного предприятия.

Степень внедрения – методика рекомендована к использованию на всех предприятиях металлургического комплекса.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	10
1 АНАЛИЗ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ В ОБЛАСТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ КИСЛЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ВОД.....	12
1.1 Состояние теории в области исследования .....	12
1.2 Актуальные технологии, используемые на практике.....	14
Вывод по разделу один.....	29
2 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩЕЙ И НОВОЙ СХЕМ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД НА ПАО «ЧТПЗ» .....	31
2.1 Существующая система очистки.....	31
2.1.1 Параметры кислого железосодержащего стока, подлежащего нейтрализации с последующей утилизацией .....	32
2.2 Новая система очистки производственных стоков ПАО «ЧТПЗ».....	36
2.2.1 Состав системы новых очистных сооружений .....	38
2.2.2 Основные технологические решения новых очистных сооружений ....	40
2.2.3 Производительность и режим работы новых очистных сооружений ...	42
2.2.4 Требования к очищенной воде.....	42
2.2.5 Обоснование принятой технологии водоочистки.....	43
2.2.6 Метод отстаивания с использованием тонкослойных элементов.....	45
Вывод по разделу два.....	54
3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСХОДНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШИХ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	56
Выводы по разделу три.....	72
4 ЛАБОРАТОРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОКОВ .....	73
4.1 Исследование процесса обработки кислого железосодержащего стока с использованием известкового молока .....	75
4.2 Исследование процесса обработки кислого железосодержащего стока с использованием феррохромового шлака .....	78
4.3 Исследование процесса обработки кислого железосодержащего стока с использованием известково-глинистой пыли .....	81
Вывод по разделу четыре .....	90

5 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАБОТКИ КИСЛЫХ СТОЧНЫХ ВОД.....	92
5.1 Естественное отстаивание, как способ обезвоживания осадков.....	92
5.2 Обезвоживание осадка путем пропекания в печи .....	93
5.3 Криогенная обработка .....	94
Вывод по разделу пять.....	96
6 ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД .....	98
6.1 Анализ образцов после естественного отстаивания.....	98
6.2 Анализ образцов после криогенной обработки .....	102
6.3 Анализ образцов осадков после термообработки в печи.....	104
Выводы по разделу шесть .....	108
7 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО КОМПЛЕКСНОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА.....	110
Вывод по разделу семь .....	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	120
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	121

## ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное влияние на окружающую среду оказывают города и расположенные в них предприятия черной металлургии, являющиеся основой промышленной и экономической мощи страны.

Охрана природы – рациональное использование природных ресурсов в целях создания наиболее благоприятных условий для жизни и здоровья людей, признана в нашей стране одной из важнейших государственных задач. Возможность защитить здоровье людей от вредного воздействия выбросов в окружающую среду и восстановить или сохранить экологическое равновесие во многом зависит от эффективности природоохранных мероприятий [1].

Интенсивное развитие промышленности и урбанизация вызвали значительные трудности при сбросе сточных вод в водоемы. Даже вторичная и третичная очистка сточных вод не всегда защищают водоемы от поступления в них промышленных отходов, в том числе образующихся в процессе металлургического производства [2].

Особую актуальность для предприятий черной металлургии приобрели вопросы рационального использования природных ресурсов, поиски эффективных методов защиты окружающей среды, разработка совершенных систем подготовки и использования воды, очистки сточных вод.

Область исследования – методы очистки сточных производственных вод предприятий черной металлургии.

Объект исследования – кислые железосодержащие сточные производственные воды.

Целью исследования является комплексное решение проблемы обезвреживания кислых железосодержащих производственных сточных вод.

Задачи исследования:

1) изучить технические и эксплуатационные характеристики схем очистки сточных вод предприятия черной металлургии;

2) проанализировать исходные данные по количеству и качеству кислых железосодержащих сточных вод;

3) подобрать метод решения проблемы кислых железосодержащих сточных вод;

4) осуществить отбор проб на перспективном предприятии для решения проблемы кислых железосодержащих стоков;

5) выполнить литературный обзор проблемы кислых железосодержащих стоков;

6) разработать рекомендации по обезвреживанию кислых железосодержащих сточных вод и дальнейшей утилизации образовавшихся осадков;

7) определение экономической целесообразности по использованию отходов производства для нейтрализации кислых железосодержащих сточных вод.

Практическая значимость: разработка рекомендаций по модернизации существующих очистных сооружений кислых железосодержащих производственных сточных вод и при проектировании новых очистных сооружений с целью снижения расхода воды на подпитку оборотного цикла промышленного предприятия.

Методы исследования: графоаналитический метод, наблюдение, лабораторно-исследовательский, технико-экономический, метод материального моделирования, расчетно-аналитический.

# **1 АНАЛИЗ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ В ОБЛАСТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ КИСЛЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ВОД**

## **1.1 Состояние теории в области исследования**

Очистка стоков промышленных предприятий – основная тема из-за высокой потенциальной опасности возникновения экологических проблем. Сточные воды от промышленных предприятий специфичны и содержат в ряде случаев сложные многокомпонентные опасные для человека и окружающей среды смеси, для удаления которых необходимо разрабатывать комплексные очистные системы. При попадании железосодержащих кислых стоков в водоемы находящийся в стоках гидрат закиси железа поглощает растворенный в воде кислород и окисляясь постепенно переходит в гидроокись железа, выпадающую на дно и берега водоемов, образуя большое количество осадка ржаво-рыжего цвета. В небольших водоемах такие стоки могут полностью поглощать растворенный в воде кислород, что приводит к уничтожению органической жизни. Присутствие в воде гидрата закиси делает воду нестабильной: в сетях трубопроводов такая вода образует отложения, на предприятиях, использующих эту воду в производственном процессе возможен брак продукции. Водоемы, загрязненные железосодержащими кислыми стоками, часто становятся совершенно непригодными в качестве источников хозяйственно-питьевого и технического водоснабжения. Не уделяя должного внимания вопросу очистки сточных вод предприятие может нанести большой ущерб окружающей среде, а государственное регулирование в данной области с каждым годом становится все строже – поэтому водоотведение и очистка сточных вод должны занимать особое место в работе каждого промышленного предприятия.

Одной из ведущих отраслей экономики Челябинской области является машиностроение и металлообработка. В машиностроительном комплексе сосредоточено 28% промышленно-производственного персонала Челябинской



области. Удельный вес в общем объеме продукции обрабатывающих производств составляет 11,3%.

Машиностроительный комплекс представлен автомобильной промышленностью (25,3%), тракторным и сельскохозяйственным (14,1%) машиностроением, станкостроением, приборостроением, металлургическим, строительно-дорожным и коммунальным, электротехническим, горношахтным и горнорудным машиностроением, а также производством металлических конструкций и изделий.

Территориально предприятия по области размещены неравномерно. Наибольшее их число - в Челябинске: АО ЧТЗ - крупнейшее в России предприятие по производству тракторной техники, заводы по производству дорожных машин (завод им. Колющенко), станков ("Станкомаш", кузнечно-прессовый завод), радиотехники, часов и т.д. Транспортное машиностроение представлено производством большегрузных автомобилей (г. Миасс), вагоностроением (г. Усть-Катав).

Челябинская область является лидером среди российских регионов в области черной металлургии. Металлургические предприятия Челябинской области производят 26% всероссийского выпуска металлопроката, 27% стали и 15% - стальных труб. Черная металлургия представлена 28 крупными и средними предприятиями. Наиболее существенную роль среди них играют:

- ОАО "Магнитогорский металлургический комбинат" - крупнейшее предприятие в стране - (57,2% металлургической продукции в области);
- ОАО "Мечел" (16,9%), специализирующийся на выпуске легированных сталей;
- ОАО "Челябинский электрометаллургический комбинат";
- металлургические заводы в горнозаводской зоне Урала (ОАО "Ашинский металлургический завод", ОАО "Златоустовский металлургический комбинат", ОАО "Комбинат "Магнезит" (г.Сатка), ОАО "Саткинский чугуно-плавильный завод");

– заводы по производству труб, метизов (ОАО "Челябинский трубопрокатный завод", ОАО "Магнитогорский метизно-металлургический завод", ЗАО "Миньярский метизно-металлургический завод").

Черная металлургия представлена группой старых заводов горнозаводской зоны: Ашинским, Уфалейским, Саткинским и Златоустовским, где методы очистки и использования сточных вод, которых в настоящее время технически и морально устарели. На большинстве металлургических предприятий вопрос с переработкой и повторным использованием сложных сточных («кислых» железосодержащих) вод не решен. Их вопреки известным и апробированным рекомендациям смешивают с другими стоками, нейтрализуют известковым «молоком» после чего в лучшем случае отстаивают с последующим сбросом осветленной воды низкого качества в производственно-дождевую канализацию и откачкой осадка в шламонакопители, в худшем случае – без выделения осадка перекачивают сразу в шламонакопители [4].

## **1.2 Актуальные технологии, используемые на практике**

Поскольку способ очистки металлической поверхности путем травления в кислотах (обычно в серной и соляной) остается основным, то потребление кислот на эти цели увеличивается с каждым годом. Соответственно и возрастают объемы кислых железосодержащих сточных вод и их осадков, размещаемых в накопителях отходов. Что влечет за собой потенциальную угрозу экологической безопасности, а также нерациональное использование водных ресурсов, ведущее к дополнительным экономическим потерям.

Согласно стратегии развития черной металлургии России до 2030 года внутренний спрос на готовый прокат к 2030 г. может вырасти с 38 млн. т в 2013 г. до 67,2 млн. т. Производство же увеличится до 90 млн. т. Челябинская область является лидером черной металлургии по России, на ее долю приходится треть от общего объема производства стали и металлопроката. Тенденция экономического

развития области предусматривает дальнейшее наращивание производственных мощностей.

В создавшихся экономических условиях необходимо провести структурную перестройку предприятий, повысить эффективность производства металлопродукции, путем внедрения и развития замкнутых систем водопользования, а также избежать катастрофического загрязнения природных водных объектов промышленными сточными водами, в следствие значительного роста производства промышленной продукции.

Сегодня внедрение замкнутых систем водопользования является единственным рациональным решением проблемы использования воды в черной металлургической промышленности.

В черной металлургии использование воды является неотъемлемой частью технологического процесса изготовления продукции, в результате чего отработанная вода, выводимая из процесса, содержит в себе различные виды загрязнений такие как:

- отработанные травильные растворы;
- промывные воды от промывки металла после травления;
- маслосодержащие сточные воды;
- сточные воды, загрязненные преимущественно механическими примесями;
- низкоконцентрированные кислые железосодержащие воды;
- высококонцентрированные кислые железосодержащие отработанные растворы;
- кислые сточные воды, не содержащие ионов тяжелых металлов;
- смешанные кислотнo-щелочные воды, обычно содержащие соли натрия;
- сточные воды, содержащие соли синильной двухромовой кислот [6,7].

Основным загрязняющим фактором окружающей среды является наличие «кислых» железосодержащих сточных вод. Главной задачей рекуперации сточной воды является ее нейтрализация, подготовка до требуемого в производственном процессе качества и подача на производство [8].

Регенерация воды осуществляется за счет добавления различных реагентов и отходов производства содержащих кальций и магний, таких как:

- известковое молоко;
- известь пушонка;
- ферохромовый шлак;
- глинистая пыль.

В настоящее время для определения необходимой дозы реагента используется расчетная формула, которая позволяет определить лишь приблизительное (далее – расчетное) значение дозы коагулянта, не обеспечивающее максимальной эффективности очистки кислых железосодержащих стоков.

Основной целью данной работы является замена товарных реагентов на отходы производства, определение оптимальных доз известково-содержащих реагентов, определение количества воды подлежащего возврату в оборотный цикл, нахождение приемов сбора образующихся отходов их обработки и утилизации.

Эффективность замены товарного реагента на отход производства должна быть подтверждена лабораторными исследованиями, а также установлены необходимые расчетные дозы этих материалов. В результате чего станет возможным определение качественных показателей очищенного стока и разработка альтернативных способов утилизации образовавшихся отходов. Это позволит выйти на новый уровень водоподготовки, а также повысить конкурентоспособность предприятий за счет снижения себестоимости продукции, путем оптимизации расходов на очистку воды.

Лабораторные исследования должны быть проведены на искусственно подготовленных кислых железосодержащих производственных водах и проверены на натуральном стоке конкретного промышленного объекта, что обеспечит достоверность полученных результатов, которые можно рассматривать в качестве исходных данных для разработки рекомендаций направленных на совершенствование существующих очистных сооружений и проектирования новых.

Необходимо учитывать, что в сточных водах основным источником загрязнения является сульфат железа и серная кислота. Обезжелезивание, как разновидность коагуляции является многофакторным процессом зависящим в общем случае от концентратов коллоидной системы, состава концентрации дисперсности примесей механического воздействия (встряхивание, перемешивание), рН, щелочности, кислотности, действия электрических и магнитных полей и электромагнитного излучения. Исходя из выше сказанного точный расчет дозы извести практически невозможен. Определение оптимальной дозы извести и параметров обезжелезивания осуществляется путем проведения пробных экспериментов [9,11].

Над данной проблемой в настоящее время работают множество научно-исследовательских и проектных институтов в том числе и кафедра «ГИСиС» Архитектурно-строительного института «Южно-Уральского государственного национального исследовательского университета».

Научные исследования данной проблемы позволят вывести систему водоснабжения предприятий черной металлургии на качественно новый уровень, что окажет не только положительное влияние на экологическую обстановку области, но и позволит определить новые перспективы в переработке осадка полученного в результате очистки сточной воды и повторного его использования в производственных процессах, чем обеспечит дополнительную экономическую эффективность предприятия.

В результате проведения лабораторных исследований на искусственно подготовленной воде, установлено, что для полного гидролиза и выделения всего  $Fe(OH)_2$ , необходимо повысить рН нейтрализуемых стоков до 8,5-9,0 путем добавления известкового молока. При более низких значениях часть солей железа не подвергается гидролизу и остается в нерастворенном состоянии. Образующие хлопья  $Fe(OH)_2$ , выпадает в осадок. При достаточно длительном контакте сточных вод с кислородом воздуха  $Fe(OH)_2$ , переходит в  $Fe(OH)_3$  [12].

Очевидно, что перед началом очистки сточных вод крайне необходимо максимально точно установить исходные показатели стоков, а именно:

- активную реакцию рН;
- содержание железа, мг/л;
- общую кислотность, мг-экв/л;
- содержание серной кислоты, мг/л.

После определения качественных показателей исходных стоков необходимо определить дозу извести, требуемую для нейтрализации и обезжелезивания. Нейтрализующие реагенты с известным содержанием  $CaO$  (известковое «молоко», известь пушонка и другие) должны быть введены с увеличением и уменьшением расчетной дозы. Затем воды тщательно перемешивают и следят за кинетикой образования осадка. После осаждения берем пробы воды и этих цилиндров и проводим анализ качественных показателей таких, как рН, остаточное железо. Далее сливаем воду и измеряем массу осадка и его объем [13].

В лаборатории кафедры ГИСИС были приготовлены образцы по аналогии кислых железосодержащих сточных вод промышленных предприятий, для них были определены качественные показатели и расчетные дозы отходов производства Челябинской области содержащих  $Ca$  и  $Mg$ , которые можно рассматривать как щелочные реагенты.

В Челябинской области наличие большого количества феррохромового шлака и известково-глинистой пыли обусловлено тем, что они являются отходами производства с высоким содержанием  $CaO$ , что позволяет рассматривать их в качестве известково-содержащих реагентов. Для подтверждения теории на практике и определения степени целесообразности использования отходов производства (феррохромового шлака и известково-глинистой пыли) вместо товарных реагентов, были отобраны и изучены пробы этих отходов с предприятий.

Серия опытов позволяет определить и сравнить эффект обезвреживания кислых сточных вод (искусственно подготовленная вода) для товарных продуктов: известковое молоко, известь пушонка и отходов производства Челябинской области.

Первый эксперимент проводился на воде, подготовленной в лабораторных условиях со следующими показателями: водородный показатель исходной воды  $pH = 3$ , кислая среда. Концентрация железа в исходной воде  $C_{Fe} = 418 \text{ мг/л}$ , концентрация сульфата железа  $C_{FeSO_4} = 398 \text{ мг/л}$ , концентрация серной кислоты  $C_{H_2SO_4} = 398 \text{ мг/л}$ , расчетное число доли извести  $D_{изв} = 496 \text{ мг/л}$ .

Дозы реагентов каждого вещества сведены в таблицу 1.1. Данные о результатах осаждения приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.1 – Доза реагентов опыта № 1

№ цилиндра		1	2	3
Коэффициент введения дозы		1	0,8	1,2
Известковое молоко	$C_{CaO} = 106,5 \text{ мг/мл}$	2,33	1,86	2,79
Известь пушонка	$C_{CaO} = 52 \text{ мг/мл}$	4,77	3,82	5,72
Феррохромовый шлак	$C_{CaO} = 45,5 \text{ мг/мл}$	5,45	4,36	6,54
Известково-глинистая пыль	$C_{CaO} = 38 \text{ мг/мл}$	6,53	5,22	7,83

Таблица 1.2 – Зависимость высоты осадка от времени опыта № 1

№ опыта/мин		1	3	5	10	15	25	30
Известковое молоко	0,8	150	125	100	90	95	85	80
	1	170	150	120	130	120	110	105
	1,2	225	200	150	150	130	120	115
Известь пушонка	0,8	70	50	40	40	40	40	45
	1	120	90	50	55	60	50	55
	1,2	130	100	90	65	60	70	70
ФХШ	0,8	50	20	20	20	20	20	20
	1	60	50	45	40	40	40	40
	1,2	70	55	50	50	45	45	50
ИГП	0,8	65	50	40	35	45	35	30
	1	100	90	80	60	60	55	55
	1,2	160	140	110	90	75	90	80

Для выявления наиболее эффективного реагента рассмотрим кинетику осаждения с помощью рисунков 1.1, 1.2, 1.3, 1.4.

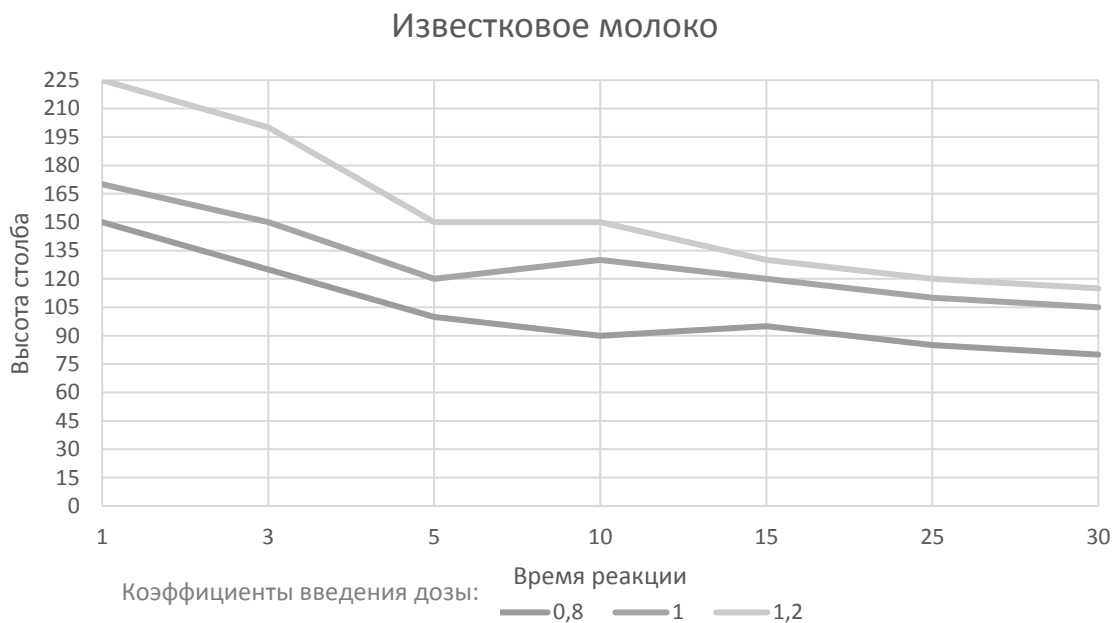


Рисунок 1.1 – Кинетика осаждения осадка, образующаяся при обработке кислого железосодержащего стока известковым молоком (опыт №1)

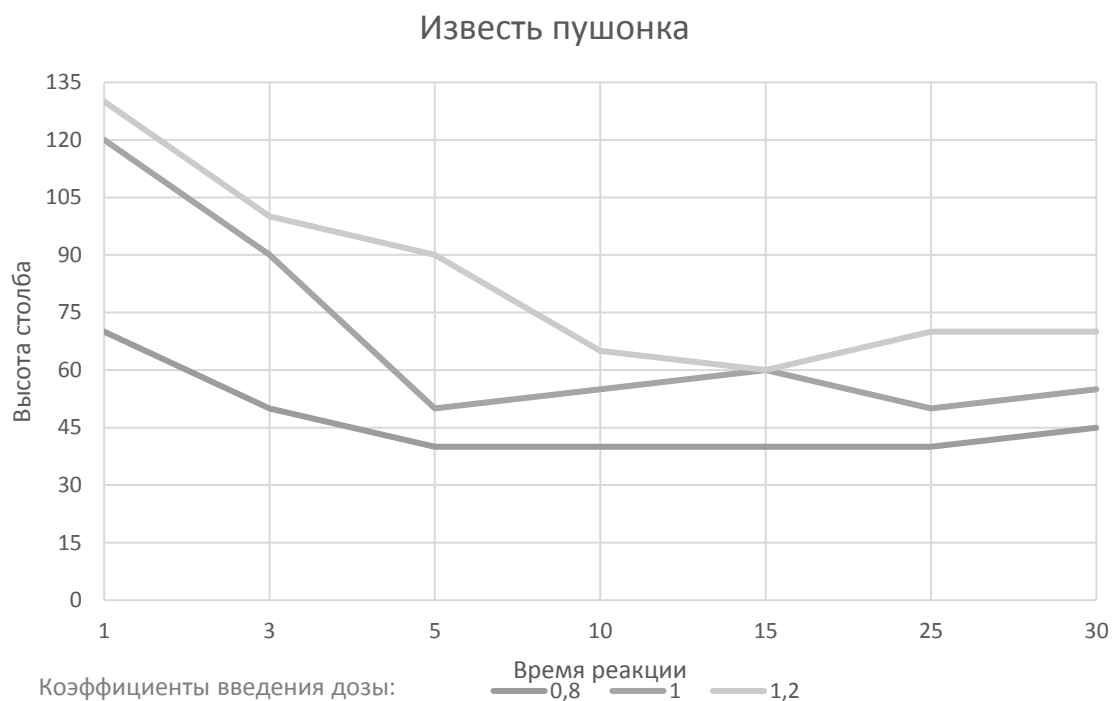


Рисунок 1.2 – Кинетика осаждения осадка, образующаяся при обработке кислого железосодержащего стока известью пушонка (опыт №1)



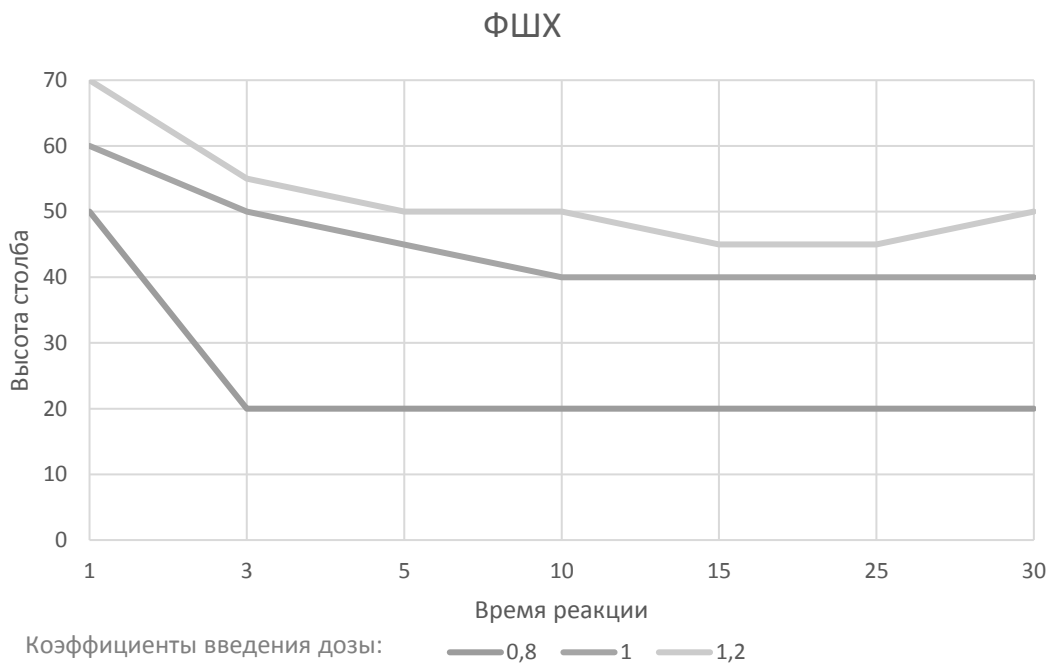


Рисунок 1.3 – Кинетика осаднения осадка, образующаяся при обработке кислого железосодержащего стока феррохромовым шлаком(опыт№1)

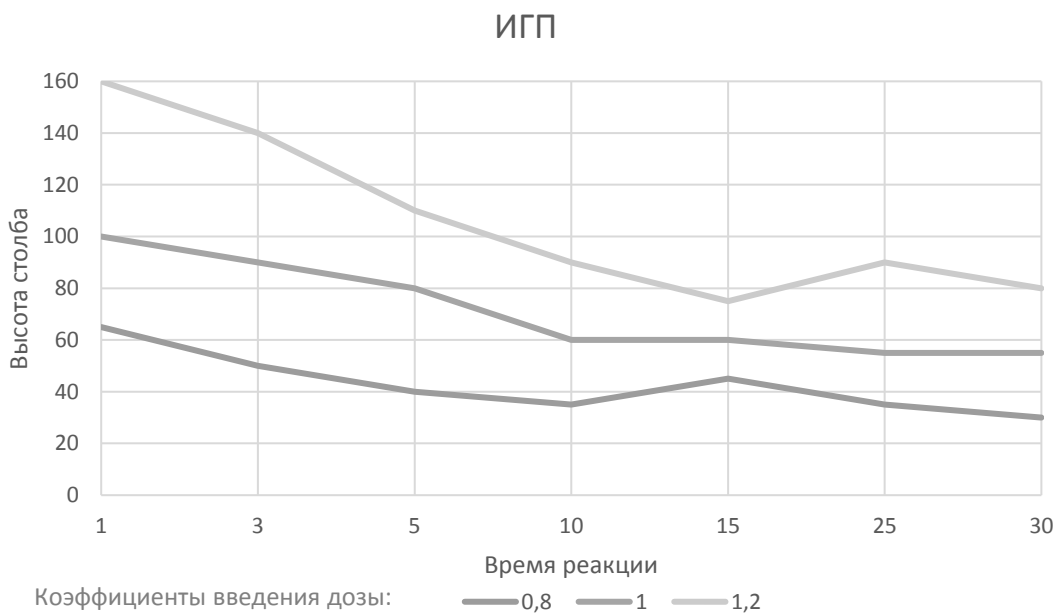


Рисунок 1.4 – Кинетика осаднения осадка, образующаяся при обработке кислого железосодержащего стока известковой глинистой пылью (опыт№1)

Второй эксперимент проводили водой со следующими показателями: водородный показатель исходной воды  $pH = 3,5$ , кислая среда. Концентрация железа в исходной воде  $C_{Fe} = 543,6 \text{ мг/л}$ , концентрация сульфата железа  $C_{FeSO_4} = 1467,7 \text{ мг/л}$ , концентрация серной кислоты  $C_{H_2SO_4} = 601,2 \text{ мг/л}$ , расчетное число доли извести  $D_{изв} = 598 \text{ мг/л}$ .

Тогда, дозу реагентов каждого вещества сведем в таблицу 1.3. Данные о результатах осаждения приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.3 – Доза реагентов опыта № 2

№ цилиндра		1	2	3
Коэффициент введения дозы		1	0,8	1,2
Известковое молоко	$C_{CaO} = 106,5 \text{ мг/мл}$	2,81	2,25	3,37
Известь пушонка	$C_{CaO} = 52 \text{ мг/мл}$	5,75	4,60	6,90
Феррохромовый шлак	$C_{CaO} = 45,5 \text{ мг/мл}$	6,57	5,26	7,89
Известково-глинистая пыль	$C_{CaO} = 38 \text{ мг/мл}$	7,87	6,29	9,44

Таблица 1.4 – Зависимость высоты осадка от времени опыта № 2

№ опыта/мин		1	3	5	10	15	25	30
Известковое «молоко»	0,8	165	115	93	77	66	60	55
	1	175	150	120	77	63	52	47
	1,2	238	210	180	110	100	84	79
Известь пушонка	0,8	81	62	52	40	40	33	28
	1	150	120	91	50	45	34	29
	1,2	160	145	114	92	65	55	55
ФХШ	0,8	61	35	33	29	28	26	26
	1	72	62	55	45	42	38	36
	1,2	83	71	56	48	46	42	42
ИГП	0,8	75	60	50	39	36	33	33
	1	124	109	98	63	47	38	36
	1,2	183	160	144	89	73	88	80

Для выявления наиболее эффективного коагулянта рассмотрим кинетику осаждения с помощью рисунков 1.5, 1.6, 1.7, 1.8.

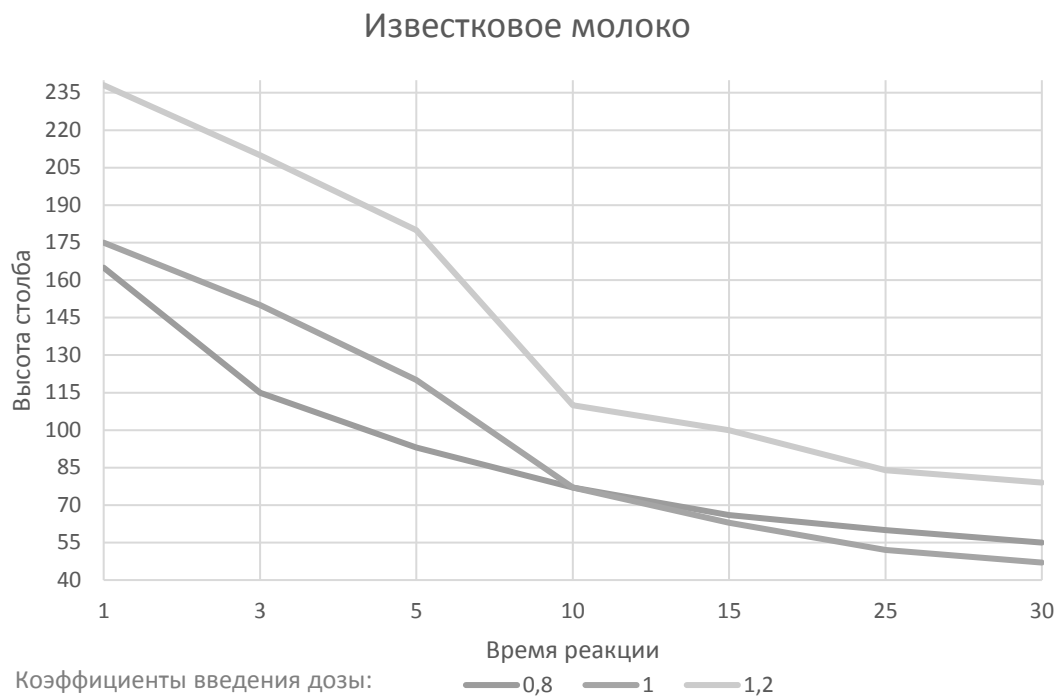


Рисунок 1.5 – Кинетика осаждения осадка, образующаяся при обработке кислого железосодержащего стока известковым молоком (опыт №2)

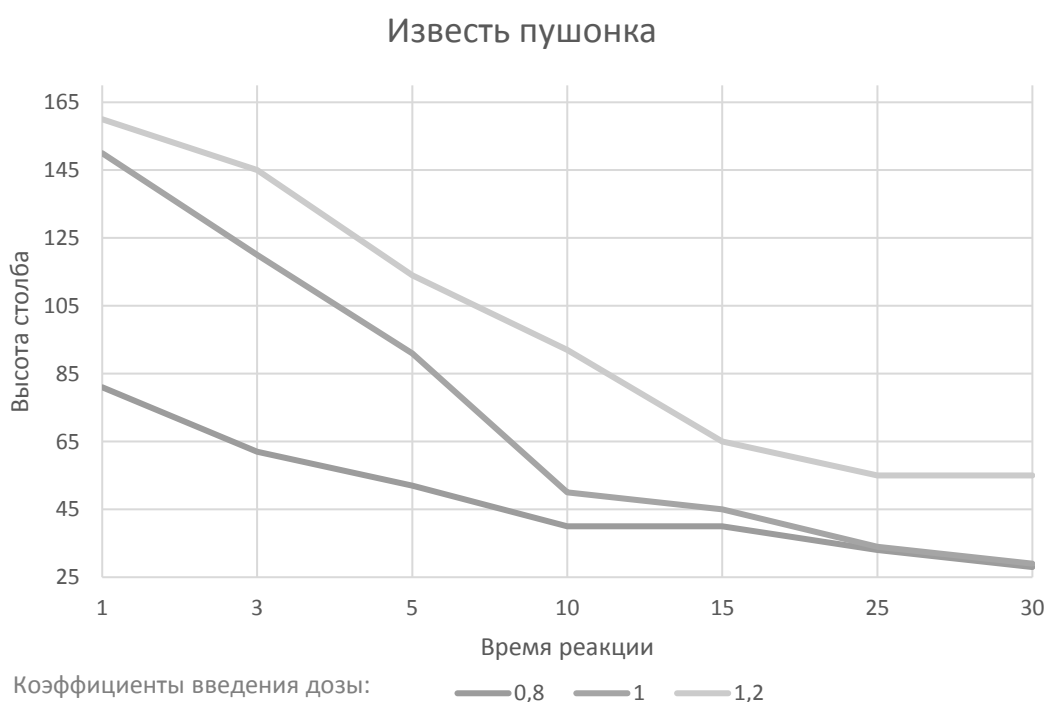


Рисунок 1.6 – Кинетика осаждения осадка, образующаяся при обработке кислого железосодержащего стока известью пушонка (опыт №2)

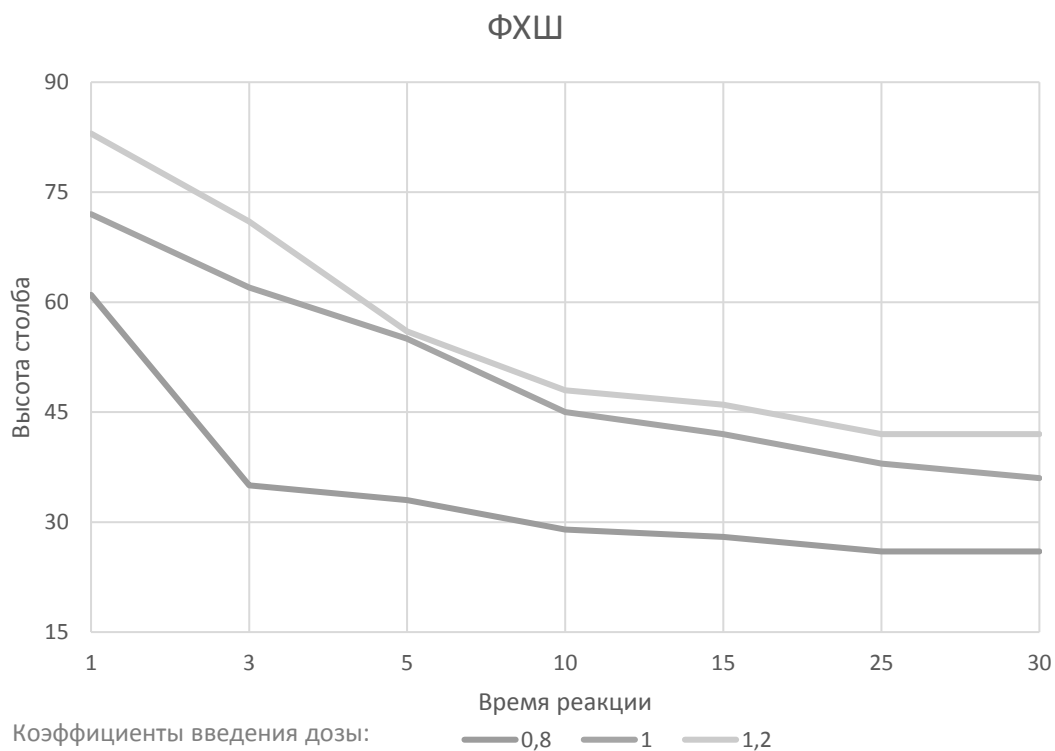


Рисунок 1.7 – Кинетика осаднения осадка, образующаяся при обработке кислого железосодержащего стока феррохромовым шлаком(опыт№2)

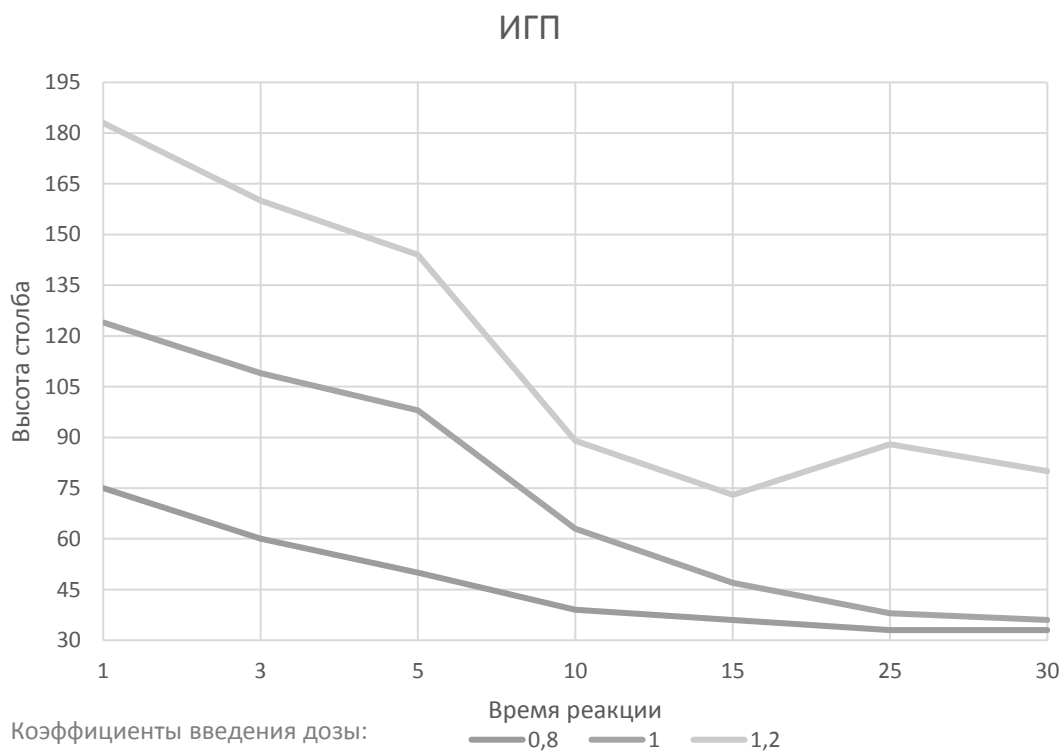


Рисунок 1.8 – Кинетика осаднения осадка, образующаяся при обработке кислого железосодержащего стока известковой глинистой пылью (опыт№2)

Третий эксперимент проводили водой со следующими показателями: водородный показатель исходной воды  $pH = 3,5$ , кислая среда. Концентрация железа в исходной воде  $C_{Fe} = 469,1 \text{ мг/л}$ , концентрация сульфата железа  $C_{FeSO_4} = 1266,7 \text{ мг/л}$ , концентрация серной кислоты  $C_{H_2SO_4} = 813 \text{ мг/л}$ , расчетное число доли извести  $D_{изв} = 695 \text{ мг/л}$ .

Тогда, дозу реагентов каждого вещества сведем в таблицу 1.5. Данные о результатах осаждения приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.5 – Доза реагентов опыта № 3

№ цилиндра		1	2	3
Коэффициент введения дозы		1	0,8	1,2
Известковое молоко	$C_{CaO} = 106,5 \text{ мг/мл}$	3,26	2,61	3,92
Известь пушонка	$C_{CaO} = 52 \text{ мг/мл}$	6,68	5,35	8,02
Феррохромовый шлак	$C_{CaO} = 45,5 \text{ мг/мл}$	7,64	6,11	9,16
Глинистая пыль	$C_{CaO} = 38 \text{ мг/мл}$	9,14	7,32	10,97

Таблица 1.6 – Зависимость высоты осадка от времени опыта № 3

№ опыта/мин		1	3	5	10	15	25	30
Известковое «молоко»	0,8	380	365	350	275	180	115	105
	1	290	270	260	175	145	125	115
	1,2	400	385	375	265	185	155	135
Известь пушонка	0,8	105	95	85	65	55	40	45
	1	180	150	120	110	100	80	70
	1,2	280	260	250	145	110	95	90
ФХШ	0,8	120	105	105	75	65	55	50
	1	205	195	190	120	100	80	80
	1,2	325	315	310	175	125	110	105
ИГП	0,8	65	50	40	25	20	15	13
	1	90	75	65	55	50	40	35
	1,2	160	130	100	80	70	60	50

Для выявления наиболее эффективного коагулянта рассмотрим кинетику осаждения с помощью рисунков 1.9, 1.10, 1.11, 1.12.

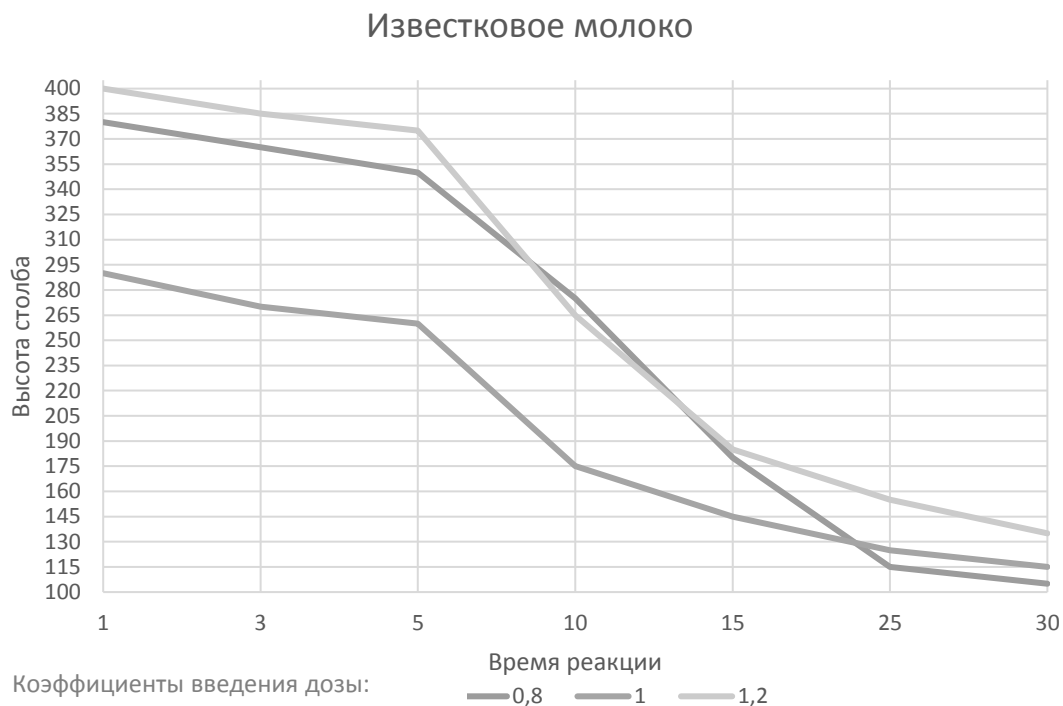


Рисунок 1.9 – Кинетика осаждения осадка, образующаяся при обработке кислого железосодержащего стока известковым молоком (опыт №3)

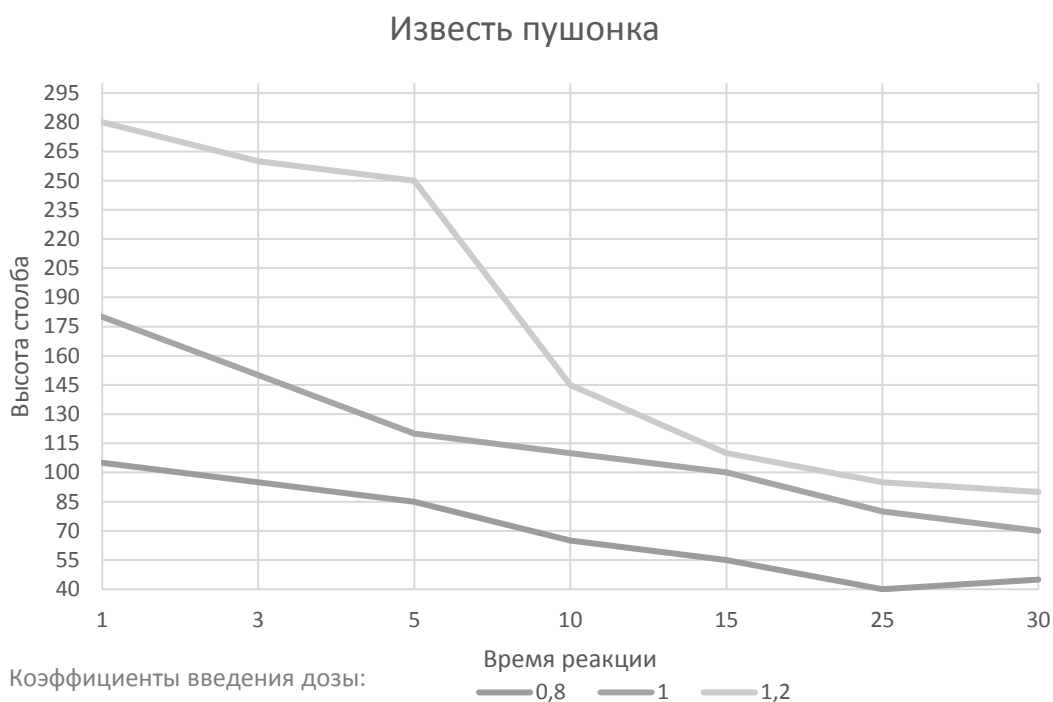


Рисунок 1.10 – Кинетика осаждения осадка, образующаяся при обработке кислого железосодержащего стока известью пушонка (опыт №3)

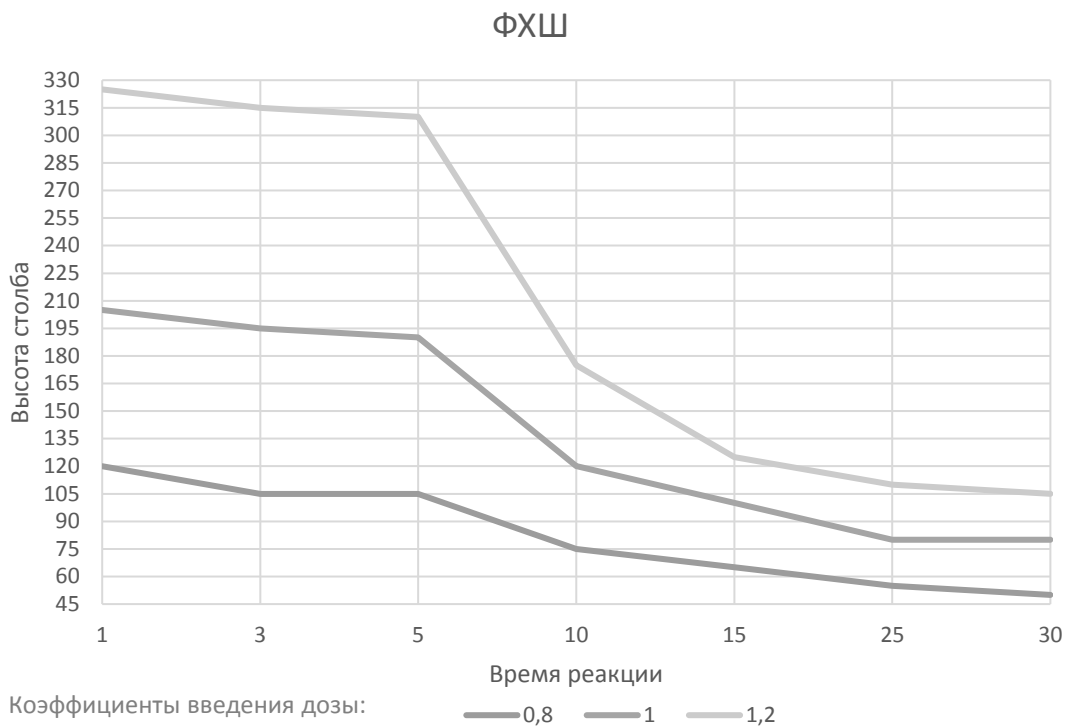


Рисунок 1.11 – Кинетика осаднения осадка, образующаяся при обработке кислого железосодержащего стока феррохромовым шлаком(опыт№3)

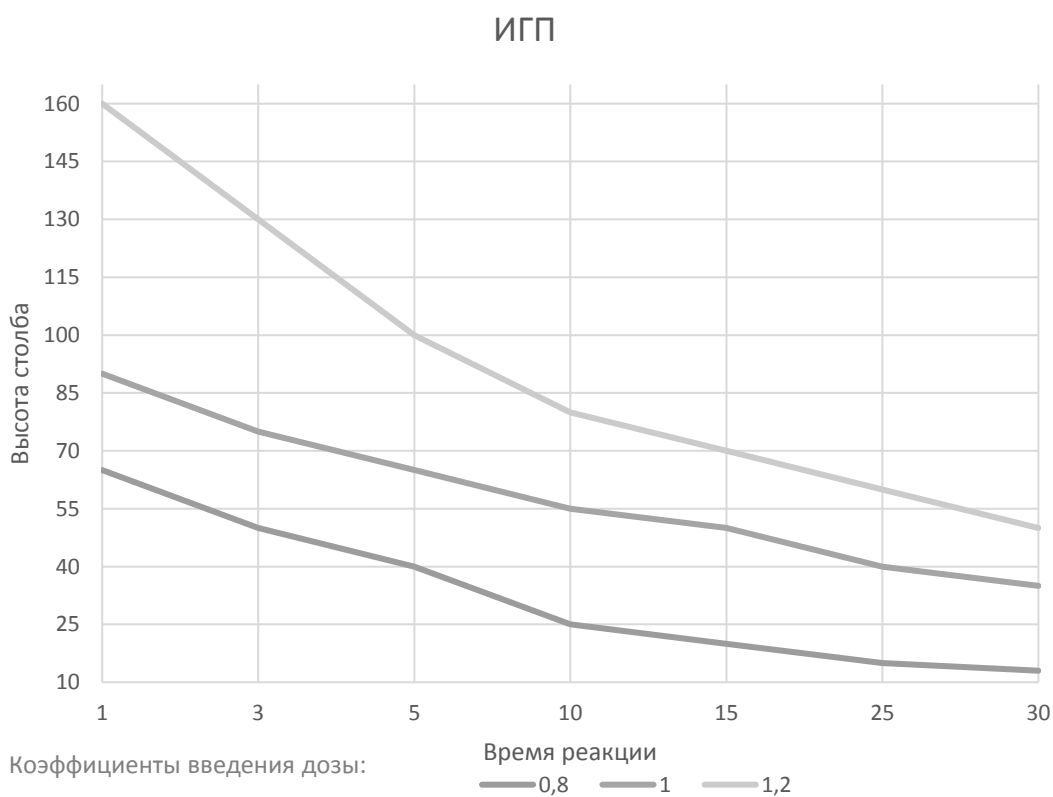


Рисунок 1.12 – Кинетика осаднения осадка, образующаяся при обработке кислого железосодержащего стока известковой глинистой пылью (опыт№2)

Согласно результатам проведенных исследований, во всех трех опытах удалось значительно снизить концентрацию железа в исследуемой (лабораторной воде).

Для первого опыта использовалась вода, подготовленная в лабораторных условиях с исходными показателями:  $pH = 3$ , концентрация железа в исходной воде  $C_{Fe} = 418 \text{ мг/л}$ , концентрация серной кислоты  $C_{H_2SO_4} = 398 \text{ мг/л}$ .

Для второго опыта использовалась вода, подготовленная в лабораторных условиях с исходными показателями: водородный показатель  $pH = 3,5$ , концентрация железа в исходной воде  $C_{Fe} = 543,6 \text{ мг/л}$ , концентрация серной кислоты  $C_{H_2SO_4} = 601,2 \text{ мг/л}$ .

Для третьего опыта использовалась вода с исходными показателями: водородный показатель  $pH = 3,5$ , концентрация железа в исходной воде  $C_{Fe} = 469,1 \text{ мг/л}$ , концентрация серной кислоты  $C_{H_2SO_4} = 813 \text{ мг/л}$ .

Во всех трех случаях рассматривалась кислая железосодержащая вода с различной концентрацией железа и серной кислоты с целью исключения возможной погрешности вызванной различной концентрацией загрязнителей в воде. Результаты обезвреживания лабораторных вод сведены в таблицы 1.7, 1.8, 1.9 соответственно.

Таблица 1.7 – Концентрация загрязнителей в воде № 1 после обезвреживания

Реагент/показатель		pH	$C_{Fe}$ , мг/л	$C_{H_2SO_4}$ , мг/л
Известковое «МОЛОКО»	0,8	9,1	0,15	0
	1	9,4	0,10	0
	1,2	10	0,08	0
Известь пушонка	0,8	9,3	0,50	0
	1	9,5	0,10	0
	1,2	9,8	0,02	0
ФХШ	0,8	9,2	0,03	0
	1	9,3	0	0
	1,2	9,4	0	0
ИГП	0,8	9,5	0,20	0
	1	9,6	0,06	0
	1,2	10,5	0	0



Таблица 1.8 – Концентрация загрязнителей в воде № 2 после обезвреживания

Реагент/показатель		pH	$C_{Fe}$ , мг/л	$C_{H_2SO_4}$ , мг/л
Известковое «МОЛОКО»	0,8	9,0	0,18	0
	1	9,3	0,13	0
	1,2	9,9	0,11	0
Известь пушонка	0,8	9,2	0,53	0
	1	9,4	0,13	0
	1,2	9,7	0,05	0
ФХШ	0,8	9,1	0,06	0
	1	9,2	0,03	0
	1,2	9,3	0	0
ИГП	0,8	9,4	0,23	0
	1	9,5	0,09	0
	1,2	10,4	0	0

Таблица 1.9 – Концентрация загрязнителей в воде № 3 после обезвреживания

Реагент/показатель		pH	$C_{Fe}$ , мг/л	$C_{H_2SO_4}$ , мг/л
Известковое «МОЛОКО»	0,8	9,3	0,10	0
	1	9,6	0,09	0
	1,2	10,2	0,08	0
Известь пушонка	0,8	9,5	0,42	0
	1	9,7	0,10	0
	1,2	10	0,02	0
ФХШ	0,8	9,4	0,3	0
	1	9,5	0,03	0
	1,2	9,6	0	0
ИГП	0,8	9,7	0,24	0
	1	9,9	0,06	0
	1,2	10,5	0	0

### Вывод по разделу один

По результатам исследований отчетливо видно, что отходы производства черной металлургии, используемые в качестве нейтрализации кислых железосодержащих стоков, нисколько не уступают товарным реагентам, а в определенных показателях даже выигрывают. С учетом того, что феррохромовый шлак и известково-глинистая пыль, являются отходами производства, можно

сделать вывод, что с точки зрения экономической составляющей вопроса, они значительно превосходят своих конкурентов, относящихся к рыночным реагентам.

В ходе проведенных исследований установлено, что для обезвреживания «кислых» железосодержащих сточных вод, образующихся в черной металлургии, перспективным реагентом является отход производства самой черной металлургии – феррохромовый шлак.

Результаты серии лабораторных исследований позволяют сделать вывод, что в теории, самым перспективным реагентом для обезвреживания кислых железосодержащих сточных вод является феррохромовый шлак, Челябинского региона с дозой 80% от расчетной, который позволяет получить воду с содержанием железа 0-0,3 мг/литр, благодаря чему воду, очищенную этим реагентом можно использовать для подпитки оборотных систем. Количество воды, которое можно повторно использовать сразу после очистки составляет от 90% до 95% от общего объема вод, подаваемых на очистку.

Использование промышленных отходов для очистки сточных вод позволяет создать безотходную, экологическую технологию обезвреживания кислых железосодержащих сточных вод, при этом происходит комплексное использование отходов, как жидких, так и твердых для их взаимной нейтрализации [13-16].

Результаты проведенных исследований можно рекомендовать для проектирования комплексов очистных сооружений и совершенствование существующих, как ресурсосберегающие решения [17,18]. Для достоверности полученных результатов необходимо провести ряд исследований на натуральных кислых железосодержащих водах действующего предприятия, поэтому дальнейшие исследования проводились на производственных кислых железосодержащих стоках ПАО «ЧТПЗ».

При этом обезвреженный «кислый» железосодержащий сток можно использовать на производственные нужды черной металлургии, что позволяет совершенствовать систему водоснабжения и водоотведения данной отрасли. А осадок можно рассматривать в качестве вторичного сырья для извлечения железа.

## **2 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩЕЙ И НОВОЙ СХЕМ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД НА ПАО «ЧТПЗ»**

Объектом металлургической промышленности, на примере которого рассматривается проблема нейтрализации и последующей утилизации осадков кислых железосодержащих производственных стоков является: Челябинский трубопрокатный завод (ЧТПЗ) – одно из крупнейших трубных предприятий России, специализирующееся на производстве труб. Входит в состав группы ЧТПЗ. Относится к трубным заводам «Большой восьмёрки».

ПАО «ЧТПЗ» располагает мощностями для производства стальных труб практически всех типоразмеров. Сегодня основной продукцией компании являются:

- трубы сварные большого диаметра 508-1422 мм,
- трубы бесшовные горячедеформированные 245-550 мм,
- трубы бесшовные горячедеформированные малого диаметра 108-179 мм,
- трубы бесшовные холоднодеформированные 89-429 мм,
- трубы обсадные диаметром 245-426 мм.

### **2.1 Существующая система очистки**

ПАО «ЧТПЗ» имеет выпуск нейтрализованных кислых стоков через шламопроводы и шламонакопители в озеро Шелюгино, расположенное к востоку от Челябинска, вблизи поселка Потанино. Озеро входит в технологическую цепочку озер, используемых для промышленного водоотведения и водопотребления.

Метод очистки кислых стоков — физико-химический. На первом этапе нейтрализация кислых стоков производится известковым молоком (при этом промывная вода и отработанные растворы кислот нейтрализуются отдельно). После нейтрализации стоки по шламопроводу перекачиваются в шламонакопитель,

расположенный в Фатеевской низине на расстоянии 6 км от пром-площадки завода. Шамонакопитель общей площадью 25 га. В картах шамонакопителя нейтрализованные кислые стоки осветляются путём отстаивания. При достижении определённых концентраций загрязняющих веществ (по результатам лабораторного анализа) стоки сбрасываются в Фатеевский ручей и далее в озеро Шелюгино. Створ выпуска ЛО-1 находится на расстоянии 4,2 км от границы предприятия [19].

2.1.1 Параметры кислого железосодержащего стока, подлежащего нейтрализации с последующей утилизацией

Источниками образования кислого стока являются:

1) ТПЦ-1 травильное и гальваническое отделение

2) ТПЦ – 5 травильное отделение

3) ТЭСЦ «Высота 239», в том числе:

- концентрат обратноосмотической установки водоподготовки,
- смыв пермеатом обезжиривающего реагента марки ТМС ДП.

Объем стока до 10 м<sup>3</sup>/час

4) Концентрат с установки водоподготовки. Объем стока в рабочем режиме до 9 м<sup>3</sup>/час.

Состав кислого стока представлен в таблице № 2.1. Промывные воды травильно-термических отделений цехов имеют нестабильный состав, и зависят от загрузки производства, состава и марки стали обрабатываемых труб, а также связаны с особенностями технологического процесса предусматривающего постоянную составляющую и периодический сброс промывных вод. В технологическом процессе после обработки труб рабочими растворами (в том числе и в ваннах травления), остатки этих растворов переносятся в промывную воду (промывочные ванны и другие ванны), а также попадают в поток промывной воды путем переливов, разливов, либо негерметичности ванн [20].

Отклонения принятых уточненных значений качества воды, в основном связаны с увеличенным содержанием нефтепродуктов. Это обусловлено периодическим сбросом отработанного раствора с ванн обезжиривания.

Также в промывной воде присутствует повышенное содержание, которое имеет нерегулярный характер и связано с периодическим сбросом с некоторых ванн.

Допускается пиковое (кратковременное) превышение значений показателей качества промывной воды п/п №2-26, указанные в столбце «Фактическое максимальное значение» таблицы № 2.1, не более 10%. При этом, значения с учетом 10%-го превышения являются максимальными.

По показателю п/п №1, указанному в столбце «Фактическое максимальное значение» таблицы 1, максимальными значениями с учетом 10% -ых отклонений являются: 1,8-12,1.

Таблица 2.1 – Параметры кислого стока

№ п/п	Определяемый показатель	Единицы измерения	Фактическое максимальное значение
1	Водородный показатель	рН	2-4
2	Нефтепродукты	мг/л	100
3	Взвешенные вещества	мг/л	300
4	Железо общее	мг/л	200
5	Сульфат-ион ( $SO_4^{2-}$ )	мг/л	3000
6	Жесткость общая	мг-экв./л	20
7	Фторид-ион ( $F^-$ )	мг/л	495
8	Цинк	мг/л	105
9	Хром 3-валентный	мг/л	15
10	Марганец	мг/л	6
11	Никель	мг/л	6
12	Кальций	мг/л	100
13	Сухой остаток	мг/л	5000
14	Медь	мг/л	14
15	Хлорид-ион ( $Cl^-$ )	мг/л	1000
16	Свинец	мг/л	1
17	Нитрат-ион ( $NO_3^-$ )	мг/л	100
18	Ион аммония ( $NH_4^+$ )	мг/л	17
19	Фосфат-ион ( $PO_4^{3-}$ )	мг/л	5
20	Магний	мг/л	100
21	Кремний	мг/л	10
22	Натрий	мг/л	600
23	Калий	мг/л	20
24	СПАВ	мг/л	1,32
25	Щелочность	мг-экв./л	2,55
26	ХПК	мг $O_2$ /л	105

Источниками образования отработанных концентрированных растворов являются:

- травильные отделения ТПЦ-1 (сернокислые отработанные растворы);
- ТПЦ-5 (щелочные обезжиривающие растворы сернокислые, ортофосфорные, азотные и плавиковые отработанные растворы).

Данные отработанные растворы (кислые и щелочные) от указанных источников принимаются в соответствующие приемные резервуары насосной станции и перекачиваются в резервуары и расположенные в помещении резервуаров на «минус 5», откуда равномерно дозируются в поток промывных вод.

Температура отработанных травильных растворов, подаваемых на очистные сооружения кислых стоков, не превышает 40°C.

Количество и состав усредненного концентрированного стока согласно представленным данным по объемам и составам отработанных концентрированных растворов и представлен в таблице № 2.2. Состав отработанных растворов по результатам количественного химического анализа, выполненного в аналитической лаборатории представлен в таблице № 2.3. Потоки отработанных растворов представлены на таблице №2.4.

Таблица 2.2 – Усредненный состав концентрированного стока

Наименование компонента	Концентрация, г/л	Количество, кг/сут	Количество, кг/час
Отработанные концентрированные растворы, в т.ч.		7360,959	306,707
Na <sup>+</sup>	14,055	103,461	4,311
Cu <sup>2+</sup>	0,253	1,860	0,077
Fe <sup>3+</sup>	1,074	7,909	0,330
Fe <sup>2+</sup>	63,917	470,487	19,604
Cl <sup>-</sup>	17,149	126,232	5,260
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,879	43,276	1,803
F <sup>-</sup>	0,583	4,293	0,179
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	225,760	1661,810	69,242
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,867	13,744	0,573
Вода	-	4927,887	205,329

Таблица 2.3 – Состав отработанных растворов по результатам количественного химического анализа, выполненного в аналитической лаборатории

Наименование показателей, единицы измерений	Приемный бак кислых стоков	Ванна травления ТПЦ-1	Ванна обезжиривания ТПЦ-5	Ванна снятия меди ТПЦ-5		Ванна травления ТПЦ-5		Ванна осветления ТПЦ-5	
рН	1,6	1,3	13,8	0,8	0,43	1,2	0,94	2,2	1,99
Железо общее (Fe), мг/л	70000	50,926	41	7900	4346	67500	71605	15875	92208
Медь (Cu), мг/л	102,9	-	-	1228,1	1649	-	-	-	-
Натрий (Na), мг/л	-	-	37400	-	-	-	-	-	-
Никель (Ni), мг/л	367	-	-	-	-	-	-	-	-
Цинк (Zn), мг/л	5,44	-	-	-	-	-	-	-	-
Нитраты (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), мг/л	92	-	-	170000	293000	-	-	156000	594000
Сульфаты (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), мг/л	122500	172000	-	-	-	180000	180000	-	-
Фосфаты (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ), мг/л	-	-	7375	-	-	-	-	-	-
Фториды (F <sup>-</sup> ), мг/л	-	-	-	-	-	-	-	5750	-
Хлориды (Cl <sup>-</sup> ), мг/л	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Нефтепродукты, мг/л	-	-	1625	-	-	-	-	-	-
ХПК, мгО <sub>2</sub> /л	-	-	15500	-	-	-	-	-	-
Солесодержание, мг/л	235000	420000	242500	300000	704000	452500	422000	250000	680000

Таблица 2.4 – Потоки отработанных растворов

Наименование ванны	Объем ванны, л	Количество ванн, шт	Замена, р/год	Объем слива, л/год	Вид стоков
1. Травильное отделение ТПЦ-1					
Травление	21000	4	12	1008000	к
2. Травильное отделение ТПЦ-5					
Обезжиривание	24000	1	1	24000	щ
Обезжиривание	30000	1	1	30000	щ
Обезжиривание	66000	1	1	66000	щ
Травление	21000	1	12	252000	к
Травление	17000	1	12	204000	к
Травление	24000	1	12	288000	к
Травление	24000	1	12	288000	к
Травление	25000	1	12	300000	к
Осветление	20000	1	4	80000	к

#### Окончание таблицы 2.4

Горячее меднение	17000	1	1	17000	к
Холодное меднение	17000	1	1	17000	к
Снятие медного покрытия	16000	1	1	16000	к
Освещение труб из бористых марок стали	16000	1	1	16000	к

Где к – кислые стоки; щ – щелочные стоки.

Таблица 2.5– Суммарное количество отработанных растворов

№	Наименование потока	м <sup>3</sup> /год	л/сут
1.1.	Кислые стоки	2486	6811
1.2.	Щелочные стоки	120	550
Всего концентрированных стоков		2606	7361

Суточный объем щелочных стоков принят, исходя из переработки ванны обезжиривания максимального объема (66 м<sup>3</sup>) за 4 месяца.

Максимальный разовый слив составляет:

- отработанных кислых растворов – 25000л;
- отработанных щелочных растворов – 66000л.

## 2.2 Новая система очистки производственных стоков ПАО «ЧТПЗ»

На основе представленных данных отчетливо видно, что объем производственных стоков подлежащий очистке весьма значительный, а с учетом планов по дальнейшему наращиванию производственных мощностей предприятия очевидно, что объем сточных вод в дальнейшем будет только увеличиваться. В таком случае действующая система очистки не сможет должным образом выполнять свои функциональные обязанности, не говоря уже про то, что данная схема очистки является морально устаревшей. ПАО «ЧТПЗ» является предприятием, идущим «в ногу со временем», и никак не может оставить без



внимания столь важный вопрос. Так как вовремя не принятые меры по реализации планов капитального строительства новых очистных сооружений, требующих значительных единовременных затрат, в дальнейшем могут привести к тому, что будет нанесен непоправимый ущерб экологии. Помимо этого, откладывание модернизации систем водоочистки создает потенциальную угрозу экономической безопасности предприятия [21,22].

В целях модернизации процесса нейтрализации производственных стоков, а также локализации возможных угроз в сфере экологии и экономики, в настоящее время осуществляется запуск новых очистных сооружений.

Система очистных сооружений предназначена для формирования замкнутой системы водопользования ПАО «ЧТПЗ» с исключением сбросов неочищенных стоков в поверхностные водоемы города Челябинска, а также для подготовки химически-очищенной воды для паровых и водогрейных котлов парокотельного участка ТСЦ ПАО «ЧТПЗ». Возможность использования очищенной воды для паровых и водогрейных котлов позволит осуществлять дополнительную экономию средств на химводоподготовку.

В настоящее время сырой исходной водой для водоподготовительной установки парокотельного участка ТСЦ является вода из реки Миасс, которая подается в систему водоснабжения завода насосной станцией Челябинской ТЭЦ-1.

Резервным источником служит чистый оборотный цикл завода. Подготовка воды на водоподготовительные установки производится по схеме:

- осветления на механических фильтрах;
- двухступенчатое умягчение на натрий-катионитных фильтрах.

Сырая (исходная вода) с подмесом конденсата (конденсат подается в трубопровод исходной воды насосом из конденсатного бака) поступает на всасывающие патрубки насосов сырой воды. Перед насосами сырой воды дополнительно установлены две подземные ячейки исходной воды объемом  $V=20 \text{ м}^3$  каждая, которые должны быть постоянно заполнены исходной водой, и являются резервом на случай падения давления в трубопроводе

речной воды. Далее насосами сырая вода подается на пароводяные подогреватели, затем – на осветительные фильтры. Осветленная вода последовательно проходит через Na—катионитные фильтры первой и второй ступеней. Подготовленная химочищенная вода (с концентрацией жесткости не более 20 мкг-экв/дм<sup>3</sup>) далее поступает на насосно -деаэрационную станцию в работающий питательный деаэратор для удаления коррозионно-активных газов (СО<sub>2</sub> и О<sub>2</sub>). Вода из деаэратора подается питательными насосами на паровые и водогрейные котлы. В процессе регенерации Na – катионитных фильтров 1-ой и 2-ой ступеней, а также по её окончании образуются элюаты. Объем элюатов за одну регенерацию около 50 м<sup>3</sup>, в месяц – около 400 м<sup>3</sup>. При этом, в настоящее время, элюаты отводятся в промышленно-ливневую канализацию (выпуск ЛО-2) [23].

Целью строительства новых очистных сооружений кислых стоков является:

- внедрение технологий и очистки кислого стока, позволяющей получить очищенную сточную воду, соответствующую требованиям котельного хозяйства ПАО «ЧТПЗ»;

- замена существующей схемы подготовки химически-очищенной воды для паровых и водогрейных котлов парокотельного участка ТЭС на новую;

- исключение сброса сточных вод в чистый оборотный цикл и в поверхностные водоемы.

### 2.2.1 Состав системы новых очистных сооружений

#### 1) Установка водоподготовки (три технологические цепочки)

- накопитель речной воды (или воды «чистого» оборотного цикла);
- узел подогрева и реагентной обработки воды;
- узел осветления обработанных стоков методом отстаивания с использованием тонкослойных элементов;
- узел обезвоживания осадка №1;
- узел механической фильтрации на фильтрах с зернистой загрузкой;
- узел мембранного обезсоливания;
- узел ионного обмена;
- накопитель очищенной воды.

2) Установка очистки кислого стока (три технологические цепочки, в том числе одна резервная)

Проектом предусматривается отдельная подача на установку и усреднение отработанных растворов и промывных вод.

Составные части установки:

- узел приема и усреднения промывных вод и отработанных растворов;
- узел реагентного умягчения;
- узел осветления обработанных стоков методом отстаивания с использованием тонкослойных элементов;
- узел обезвоживания осадка №2;
- узел механической фильтрации на фильтрах с зернистой загрузкой;
- узел мембранного обессоливания;
- узел подщелачивания фильтрата второй степени осмоса;
- узел сорбционной очистки в адсорберах с загрузкой из активированного угля;
- узел ионного обмена;
- узел выпаривания, в том числе:
  - 1 ступень – выпаривание с получением сконцентрированного продукта в виде суспензии солей;
  - 2 ступень – центрифугирование (отделение кристаллических солей от жидкой фазы с получением отхода влажности до 20%).

Также в состав системы очистных сооружений входят:

- реагентное хозяйство;
- чиллер;
- компрессорное оборудование;
- емкостное оборудование;
- приборы контроля и автоматика;
- электросиловое оборудование и шкафы управления;
- технологические трубопроводы и запорная арматура.

Основное оборудование очистных сооружений располагается в быстровозводимом здании габаритными размерами 72×18 м и высотой 13 м.

В здании оборудование располагается на трех уровнях на отметках 0.000, +4.000 и +8.000. Приемные накопительные и аварийные емкости – существующее оборудование, расположено на площадях участка по обработке растворов и кислот энергетического цеха ПАО «ЧТПЗ» (насосная №15 и №16, помещение контактных резервуаров, помещение резервуаров на «минус 5», помещение склада растворов). Участок приготовления реагентных растворов извести и соды располагается в существующем помещении склада извести. Участок временного накопления отходов располагается в существующем помещении (бывшее помещение купоросной установки) [24].

#### 2.2.2 Основные технологические решения новых очистных сооружений

В целях локализации экономических потерь предприятия предполагается возможность монтажа и запуска новых очистных сооружений в условиях действующего производства (без остановки основного производства).

Основные проектные решения:

1) Согласно проекту новых очистных сооружений кислых стоков, очищенная вода после очистных сооружений кислых стоков в полном объеме должна подаваться на паровые и водогрейные котлы парокотельного участка ТСЦ ПАО «ЧТПЗ» (вместо химически очищенной речной воды).

2) Замена существующей схемы подготовки химически-очищенной воды для паровых и водогрейных котлов парокотельного участка ТСЦ на новую, производительностью не менее 60 м<sup>3</sup>/час (с целью исключения образования элюатов) для обеспечения непрерывной работы кислых стоков.

3) Основное оборудование установок очистки и водоподготовки располагается во вновь проектируемом быстровозводимом здании габаритными размерами 72×18 м, высотой 13 м.

4) Существующее емкостное оборудование, расположенное на участке по обработке растворов и кислот энергетического цеха ПАО «ЧТПЗ», используется в качестве промежуточных и аварийных емкостей.

5) Реагентные узлы приготовления раствора соды и известкового молока располагаются в помещении спада извести энергетического цеха ПАО «ЧТПЗ».

Проектом предусматривается максимально использовать существующие резервуары, расположенные на участке по обработке растворов и кислот энергетического цеха ПАО «ЧТПЗ».

Установка очистки кислого стока: проектом предусматривается отдельная подача на очистные сооружения промывных вод и отработанных растворов, дозирование отработанных растворов в промывные воды, их усреднение и совместная переработка. Предусматривается три технологические цепочки, производительность каждой – 20 м<sup>3</sup>/час. Две цепочки являются рабочими, одна резервная, тем самым выполняется условие резервирования оборудования и бесперебойной работы очистных. Общими являются усреднитель исходных стоков, накопитель чистой воды, узел мойки мембранных модулей и реагентное хозяйство [25].

Установка водоподготовки: предусматривается три технологические цепочки, производительность каждой по подготовленной воде – 20 м<sup>3</sup>/час. (суммарно 60 м<sup>3</sup>/час) для обеспечения непрерывной работы паровых и водогрейных котлов, в т.ч. в случае аварийного отключения очистных сооружений кислых стоков. В рабочем режиме для обеспечения потребности в подготовленной воде котельного хозяйства 40 м<sup>3</sup>/час очищенной воды поступает с установки очистки кислого стока и 20 м<sup>3</sup> /час с установки водоподготовки, т.е. в работе находится только одна установка. Общим оборудованием является накопительная емкость речной воды, узел мойки мембранных модулей и узел обезвоживания. В качестве резервного узла обезвоживания планируется резервный узел обезвоживания установки очистки кислого стока [26].

В аварийной ситуации на очистных сооружениях ТПЦ – 1 и ТПЦ – 5 ограничивают поступление кислого стока до 10 м<sup>3</sup>/час. Накопление данного стока предусмотрено в контактных резервуарах на участке по обработке растворов и кислот энергетического цеха ПАО «ЧТПЗ». Концентрат с установки водоподготовки также накапливается в существующих резервуарах. Данные стоки

после запуска очистных сооружений постепенно перерабатываются вместе с основным потоком сточных вод.

### 2.2.3 Производительность и режим работы новых очистных сооружений

Производительность очистных сооружений: по исходным сточным водам до 40 м<sup>3</sup>/час.

Производительность узла водоподготовки по подготовленной воде 60 м<sup>3</sup>/час.

Режим работы:

- двухсменный;
- продолжительность смены 12 часов;
- 365 рабочих дней в году.

Ремонтно-профилактические работы проводятся без останова производства.

### 2.2.4 Требования к очищенной воде

Для повторного использования очищенных производственных стоков в технологических процессах предприятия, а также на нужды парокотельного участка к используемой воде предъявляется ряд требований относительно ее качества. Требования сведены в таблицу №2.6.

Таблица 2.6 – Требования к очищенной воде

Наименование компонента	Единицы измерения	Требуемое значение показателя	Ожидаемое значение показателя
Водородный показатель(рН)	–	7-8	7,0-7,5
Взвешенные вещества	мг/л	8,05	Отс.
Нефтепродукты	мг/л	0,05	0,014
Железо (в пересчете на Fe)	мг/л	0,1	0,03
Сульфаты	мг/л	100	23,19
Хлориды	мг/л	20	6,18
Нитраты	мг/л	11,02	2,22
Жесткость	МКГ-ЭКВ/КГ	5-20	≤ 20
Сухой остаток	мг/л	≤ 300	≤ 300
Цинк	мг/л	0,01	0,006
Марганец	мг/л	0,01	0,0011
Медь	мг/л	0,001	0,001
Фториды	мг/л	0,75	0,024

Окончание таблицы № 2.6

Натрий	мг/л	120	42,24
Кальций	мг/л	180	0,1114
Никель	мг/л	0,01	0,0015
Аммоний	мг/л	0,4	0,2
Хром III вал.	мг/л	0,01	0,0012
Нитриты	мг/л	0,08	–
Свинец	мг/л	0,006	0,0015
СПАВ	мг/л	0,044	0,03
Фосфаты	мг/л	0,2	0,0015
Калий	мг/л	50	0,1013
Кремний	мг/л	0,1	0,06
Магний	мг/л	40	0,0434
БПК полн.	мг/л	3	3
Прозрачность	См	≥ 40	≥ 40

### 2.2.5 Обоснование принятой технологии водоочистки

При реконструкции, модернизации, строительстве новых систем очистки сточных вод машиностроительных и металлургических предприятий все чаще экономически выгодной становится такая организация системы очистки, которая минимизирует, либо почти полностью исключает слив сточных вод в канализацию.

С помощью современных технологий можно перерабатывать практически любые локальные концентрированные и разбавленные потоки с рециклом по основным компонентам и воде, а также очищать усредненные стоки, возвращая очищенную воду в производство. Это позволяет:

- организовать замкнутый оборот по воде со степенью использования ее не менее 95%;
- снизить эксплуатационные затраты на 15 – 20 % по сравнению с традиционными схемами;
- организовать экологически чистое производство, полностью исключив слив сточных вод.

Как правило, для получения очищенной сточной воды, пригодной для повторного использования, недостаточно применения какого-либо одного метода очистки сточных вод. Выбор схемы очистки определяется индивидуально в каждом

конкретном случае, исходя из состава стоков и требований, предъявляемых к качеству очищенной воды, возвращаемой в производство [27].

Для очистки производственных стоков ПАО «ЧТПЗ» использованы следующие основные методы:

- реагентный;
- отстаивание с блоком тонкослойных элементов;
- механическое обезвоживание осадков (фильтр-пресс);
- механическая фильтрация на фильтрах с зернистой загрузкой;
- сорбционная очистка в адсорберах с загрузкой из активированного угля;
- метод обратного осмотического обессоливания;
- метод ионного обмена;
- выпаривание солевого концентрата после обратного осмоса.

В последние годы при проектировании очистных сооружений, главным образом в гальванических производствах, успешно реализуется и рекомендуется экспертами технология отдельной переработки промывных вод и отработанных концентрированных растворов (кислых и щелочных), то есть выделение концентрированных растворов в отдельные стоки для последующей их совместной нейтрализации на локальной установке. Такие решения приняты и используются на ряде предприятий, где внедрены очистные сооружения разработки и изготовления современных предприятий. Однако, обоснованность отдельной переработки промывных вод и концентрированных растворов экономически целесообразна при равномерных сливах кислых и щелочных потоков с тем, чтобы при их нейтрализации не возникла необходимость дополнительных расходов реагентов на проведение операции нейтрализации [28].

Указанный фактор явился определяющим при разработке технологических подходов при проектировании системы водопользования предприятия ПАО «ЧТПЗ». Объем сливов кислотных растворов существенно превышает щелочные стоки: по данным с травильных отделений ТПЦ-1 и ТПЦ-5 годовой объём кислых стоков составляет 2486 м<sup>3</sup>/год, щелочных – 120 м<sup>3</sup>/год (соответственно, 6811 л/сут КС и 550 л/сут – щелочных). Проведенные проектные



расчеты и эксперименты на реальных пробах сточных вод предприятия подтвердили экономическую целесообразность выделения кислых и щелочных стоков на отдельный узел переработки концентрированных вод, поскольку резко возросли расходные нормы реагентов, а с учетом высоких цен на каустическую соду (раствор щелочи NaOH), вариант оказался не обоснованным и затратным.

В основе разработанного комплекса технологических решений, позволяющих очищать как локальные, так и смешанные, усредненные потоки сточных вод, лежит принцип дозирования смешанных концентрированных растворов в усреднитель промывных вод, что позволяет обеспечивать равномерность состава кислого стока и стабильность его очистки.

Оптимальный результат такого решения с позиций экономической целесообразности достигается при комбинировании узлов мембранной обработки воды с узлами на основе традиционных технологий, результатом чего является создание комплексных систем водоочистки мембранных нанотехнологий.

#### 2.2.6 Метод отстаивания с использованием тонкослойных элементов

Использование на стадии предочистки горизонтальных или вертикальных отстойников не всегда удовлетворяет требуемым критериям. Часто наблюдается проскок взвешенных частиц, в том числе и коллоидного железа, органики, что приводит к частому забиванию осветлительных фильтров.

В тонкослойных отстойных сооружениях процессы осаждения взвеси протекают в слоях небольшой высоты (5 - 15 см) при устойчивом, близком к ламинарному, режиме движения воды. Наличие тонкослойных элементов обеспечивает наиболее благоприятные условия для эффективного хлопьеобразования, осаждения и выделения из воды содержащихся в ней примесей. Замкнутое пространство ячеистой конструкции увеличивает вероятность сближения частиц скоагулированной взвеси и, соответственно, их прилипание друг к другу и к хлопьям, сформированным ранее и задержанным в тонкослойных элементах. Наиболее крупные хлопья осаждаются в слоях небольшой высоты, захватывая при этом более мелкие хлопья, и

накапливаясь, сползают по наклонной поверхности тонкослойных элементов, установленных под углом 60-70 градусов к горизонту, для встречного потока обрабатываемой воды они являются каталитической средой. По сравнению с традиционной флокуляцией в объеме, слой взвешенного осадка, образованный в замкнутом пространстве тонкослойных элементов, характеризуется значительно более высокими концентрациями взвешенного слоя и его устойчивостью по отношению к изменениям качества исходной воды и нагрузки на сооружения. Применение технологии тонкослойных модулей позволяет уменьшить скорость осаждения в 2 - 4 раза и содержание взвешенных частиц в осветленной воде в среднем в 5-10 раз [29].

Мембранные методы. К общепризнанным преимуществам мембранных нанотехнологий по сравнению с другими технологиями водоочистки можно отнести высокую селективность и стабильность очистки, уровень автоматизации процесса, малые габаритные размеры оборудования, меньшие эксплуатационные затраты. Компактность обратноосмотических модулей при высокой производительности дает возможность использовать их не только при строительстве новых очистных сооружений, но и при модернизации, реконструкции уже существующих.

Переработка промывных вод, а также высокоминерализованных вод после станций нейтрализации с использованием технологии обратного осмоса позволяет очистить и обессолить воду до нормативных показателей и вернуть ее в производственный цикл. В установках применяются высокоселективные обратноосмотические мембранные элементы, работа обратноосмотической установки может быть организована по двух и трехступенчатой схеме без разрыва потока и без промежуточных емкостей. Это позволяет достичь необходимого эффекта очистки с минимальными затратами электроэнергии, реагентов, разместить оборудование компактно, максимально уменьшить объем концентрата с мембранного модуля (5-10% исходного потока сточных вод) с солесодержанием до 100 г/л, который утилизируется или дополнительно перерабатывается с использованием энергосберегающих выпарных аппаратов.

Сорбционные методы. Сорбционные методы, как правило, применяют для доочистки сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов, основное количество которых уже удалено на стадиях предварительной обработки. Для широкой реализации сорбционного метода очистки стоков необходимы промышленно доступные, достаточно недефицитные, дешевые и легко регенерируемые или утилизируемые сорбенты.

Наиболее универсальными из адсорбентов являются активированные угли. Эффективность сорбционного процесса на активированном угле определяется:

- сорбционной емкостью угля, то есть его предельной способностью к поглощению тех или иных примесей (количеством загрязнений, которые может «вобрать» в себя сорбент);
- прочностью связывания примесей на материале (силой взаимодействия молекулы с пористой средой угля), т.е., способностью (точнее, неспособностью) отдавать накопленные примеси обратно в воду;
- скоростью поглощения примесей из раствора (скоростью сорбции).

Сорбционная емкость активированного угля по отношению к ионам тяжелых металлов значительно повышается в том случае, если уголь гранулируется, а затем на его поверхность наносится активный компонент, состоящий из тиолтриазинового производного. В значительной степени качество активированных углеродных материалов зависит от исходного сырья.

Наилучшими для использования в фильтрах доочистки воды от органических примесей являются активированные угли, полученные из скорлупы кокосового ореха. Эффективность работы угольного адсорбера зависит от степени дробления угля – чем меньше размер частичек угля, тем большей удельной поверхности контакта сорбента с очищаемой водой удастся достичь. Это, в свою очередь, обеспечивает увеличение скорости очистки воды при прочих равных условиях [30].

Высокие показатели имеет гранулированный активированный уголь марки на основе кокосового ореха, полученный способом парового активирования,

рассматриваемый для доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Средняя статическая сорбционная емкость по меди составляет 19,8 мг/г, по цинку – 17,1 мг/г. Размер частиц угля обеспечивает высокую удельную поверхность. Высокое качество фильтрата, поступающего на сорбционную доочистку, позволяет значительно увеличить фильтроцикл адсорбера с заменой загрузки не чаще 1-2 раз/год.

Метод выпаривания. На сегодняшний день выпарное оборудование и техника выпаривания вследствие многолетних целенаправленных усилий ученых, инженеров, конструкторов и изготовителей многих стран мира, особенно в области опреснения морской воды, выдвинулись в число передовых, базирующихся на новейших достижениях науки и техники в областях теплообмена, гидравлики, газодинамики и пр.

Эксплуатационные расходы выпарной установки в значительной степени определяются потребляемой энергией. При установившемся рабочем режиме должен существовать баланс между энергией, поступающей в систему, и отводимой из нее.

Существует несколько основных способов экономии энергии и, соответственно, различные типы современных энергосберегающих выпарных аппаратов:

#### 1. Многоступенчатое выпаривание.

При традиционном варианте, в общем случае, для испарения воды с расходом около 1кг/ч требуется 1кг/ч свежего пара без учета теплотерь, т.к. удельная теплота парообразования на стороне нагрева и на стороне продукта приблизительно одинакова. Если вторичный пар, образовавшийся под действием первичного источника энергии, использовать в качестве греющего во втором корпусе аппарата, расход энергии сократится приблизительно на 50%. Тот же принцип можно использовать в следующих корпусах и сэкономить еще больше энергии. В многокорпусной выпарной установке на один килограмм греющего пара, поступившего в первый корпус, приходится количество килограммов

выпаренной воды, равное числу корпусов, то есть расход греющего пара на выпаривание одного кг воды обратно пропорционален числу корпусов. Однако с увеличением числа корпусов разность температур в каждом корпусе уменьшается. По этой причине греющие поверхности каждого корпуса требуется увеличивать, чтобы обеспечивать требуемую производительность по выпаренной влаге при меньшей разности температур. На практике можно считать, что площадь поверхности теплообмена во всех корпусах растет пропорционально числу корпусов. Следовательно, капитальная стоимость установки значительно увеличивается, а дополнительная экономия энергии уменьшается. Так, в трехкорпусном аппарате расход энергии сократится на 67%, а в четырех корпусном на 65%.

## 2. Вакуумное выпаривание с применением теплового насоса.

Такой аппарат действует, как обычный воздушный кондиционер. Он использует два источника (горячий и холодный) для испарения и конденсации воды. Необходимые тепло и холод создаются встроенным тепловым насосом (компрессор и циркулирующий хладагент – как правило, фреон). Потребление энергии снижается до уровня порядка 150 Вт на литр (примерно в 5 раз меньше, чем для испарения в традиционном процессе выпаривания при атмосферном давлении). Уровень потребления электроэнергии зависит от компрессии промежуточной среды (хладагент на базе фреона) и представляет энергию, необходимую для повторного использования. К недостаткам данного способа выпаривания следует отнести возможный выход из строя теплового насоса с утечкой хладагента.

## 3. Аппараты с применением термической рекомпрессии пара (ТРП).

В аппарате с термической компрессией вторичного пара пар из камеры кипения сжимается за счет энергии добавляемого в систему свежего пара до давления, превышающего давление в нагревательной камере. Соответственно давлению повышается и температура насыщенного пара, что позволяет использовать его в качестве греющего. Для сжатия вторичного пара в этом случае

применяются паровые эжекторы. Они работают по принципу струйного насоса. В них нет движущихся частей, что исключает механический износ. Преимуществом паровых эжекторов является простота устройства, дешевизна и надежность в работе. В отношении экономии свежего пара (энергии) термическая компрессия вторичного пара аналогична дополнительному корпусу выпарного аппарата. Однако паровой эжектор сжимает только часть вторичного пара, КПД его невысок и составляет не выше 40-50%.

#### 4. Выпарное оборудование с механической рекомпрессией пара (МРП).

Полное повторное использование скрытого тепла с помощью механической рекомпрессии является самым технологичным и, в конечном итоге, экономичным способом эксплуатации тепловых испарителей. Если пароструйный компрессор сжимает только часть вторичного пара, то в полном тепловом насосе весь вторичный пар сжимается механическим компрессором. Количество электрической энергии, необходимой для сжатия вторичного пара до давления греющего пара, значительно меньше энтальпии вторичного пара (т.е. меньше энергии, которую несет в себе вторичный пар). Принцип действия такого устройства сходен с тепловым насосом. Энергия конденсата пара часто используется для подогрева исходного раствора. Повторное использование тепловой энергии достигает 95%. Количество рассеиваемой теплоты при такой схеме значительно снижено, поскольку сам выпарной аппарат реутилизирует ту энергию, которая обычно отводится охлаждающей водой через конденсатор. В зависимости от рабочих условий может потребоваться добавка небольшого количества свежего пара для поддержания теплового баланса выпарного аппарата и обеспечения стационарных рабочих условий.

В качестве машин для сжатия пара в выпарных установках используются одноступенчатые радиальные вентиляторы в силу простоты их конструкции и удобства обслуживания. Это могут быть высоконапорные воздуходувки – газодувки Рутса или турбокомпрессоры.

Механический компрессор использует быстроходный вентилятор высокого давления, способный работать под вакуумом. При низкой температуре кипения и разрежении объем вторичного пара очень велик. Это определяет нижнюю границу практически применимым температур процесса выпаривания при механической рекомпрессии пара.

Регулировка производительности и останов выпарного аппарата с механическим компрессором не представляют проблемы – для этого достаточно изменить частоту вращения компрессора (вентилятора).

Эксплуатационные расходы выпарных аппаратов с механической рекомпрессией пара значительно ниже, что делает их использование самым экономически эффективным.

Изготавливается две основных модели выпарных аппаратов последнего поколения с МРП производительностью по дистиллятору:

а) ЭСВА – энергосберегающий вакуум-выпарной аппарат на базе испарителей пленочного типа с нисходящим режимом течения выпариваемого раствора, имеющих низкое гидравлическое сопротивление, эффективно работающих при малой полезной разности температуры (3-6 °С). Предназначен для концентрирования выпариванием до получения насыщенных по солям растворов (до 25-30%);

б) ВКР – вакуум-выпарной кристаллизатор с испарителем, работающим по принципу мгновенного вскипания, принудительной циркуляцией и выносной греющей камерой, предназначен для концентрирования выпариванием водных растворов солесодержащих концентратов с труднорастворимыми и кристаллизующимися соединениями с получением упаренного концентрата в виде суспензии солей (35-60%). Эти аппараты имеют высокие коэффициенты теплопередачи, дольше работают между промывками (до 30 сут.) и также, как пленочные, могут работать при низких полезных разностях температур, что особенно важно при организации условий для механической рекомпрессии пара.

Скорость циркуляции жидкости в кипяtilьных трубах вакуум-выпарного кристаллизатора равна 2,0-3,0 м/с, что исключает накипеобразование на теплопередающих поверхностях или значительно снижает образование осадка. Скорость циркуляции определяется производительностью циркуляционного насоса и не зависит от уровня жидкости и парообразования в кипяtilьных трубах. Поэтому аппараты с принудительной циркуляцией пригодны при работе с малыми разностями температур между греющим паром и раствором (3-5°C).

В схему узла выпаривания концентрата после узла мембранного обессоливания заложены технические решения и выпарной аппарат с механической рекомпрессией пара нового поколения, обеспечивающий высокую эффективность процесса при минимальных энергозатратах с получением концентрированной суспензии солей с общим солесодержанием до 600 г/л. Объем твердой фазы в суспензии составляет примерно 25-27%.

Концентрирование осуществляется методом выпаривания на вакуум-выпарной установке с механической рекомпрессией водяного пара, в условиях повышенной скорости циркуляции в аппаратах с принудительной циркуляцией и вынесенной греющей камерой типа ВКР-1000.

Установка работает за счет собственных ресурсов – использования тепла адиабатического сжатия испаренного водяного пара, образующегося при выпаривании концентрата обратного осмоса, что позволяет существенно снижать энергозатраты на осуществление процесса выпаривания (до 95%), не требует использования охлаждающего агента (оборотной охлаждающей воды для конденсации и охлаждения вторичного водяного пара).

Удельное энергопотребление составляет не более 140 Вт/л.

В составе стандартной комплектации установки предусмотрен электропарогенератор, который предназначен для компенсации тепловых потерь от установки и автоматического управления процессом за счет поддержания температуры в циркуляционном контуре упаренного продукта. Расход пара для



модели ВКР-1000 составляет 70-75 кг/час в рабочем режиме и до 200 кг/час – на подогрев при выходе установки на режим, давление гр. пара – 3-4 атм.

Дополнительное энергосбережение при работе установки обеспечивается тем, что конденсат водяного пара в установка с механической рекомпрессией пара (дистиллят), поступает в теплообменник-рекуператор, где отдает полностью свое тепло на нагрев исходного раствора, поступающего на выпарку, за счет чего конденсат охлаждается с 98-100°C до 40°C, а исходный раствор нагревается до заданных по регламенту значений.

Работа установки осуществляется в автоматическом режиме. Автоматизированная система управления выполнена на базе программируемого логического контроллера. Все параметры визуализированы на тач панели оператора, что позволяет контролировать ход процесса. При отработке переходных режимов и в период пусконаладочных работ предусмотрена работа в ручном режиме.

К основным достоинствам использования выпарных установок с механической рекомпрессией пара для обессоливания сточных вод и концентратов можно отнести следующие:

- позволяет вернуть в производство до 90% очищенной воды;
- не требует дополнительных затратных расходов греющего пара и больших объемов охлаждающей воды для проведения процессов выпаривания, не образуются дополнительные объемы загрязненных сточных вод;
- обеспечивается очистка воды из сильно минерализованного концентрата до солесодержания 100-200 мг/л;
- позволяет получить суспензии солей с последующим выделением отходов в виде твердых кристаллов солей методом центрифугирования суспензии;
- проведение обессоливания воды с различной минерализацией;
- автоматизация процесса, простота управления при эксплуатации и организации контроля;

– требует небольших производственных площадей для размещения оборудования.

Выбор схемы очистки определяется индивидуально, исходя из состава стоков и требований, предъявляемых к качеству очищенных вод. Сочетание отдельных вышеперечисленных методов в комплексной установке – наиболее эффективное решение.

### **Вывод по разделу два**

На примере ПАО «ЧТПЗ» отчетливо видно, что ужесточение федерального законодательства в сфере природоохраны, повышенное внимание со стороны надзорных органов, а также плачевное состояние экологической составляющей области побуждает предприятия черной металлургии к отказу от старых морально устаревших и технически несовершенных схем нейтрализации производственных стоков и утилизации образующегося в результате нейтрализации осадка.

Основываясь на полученных данных можем заметить, что капитальное строительство новых очистных сооружений позволяет не только вписаться в современные экологические рамки, но и обеспечить экономию денежных средств предприятия за счет реализации новых энергоэффективных схем водоподготовки и водоотведения.

Внедряемые схемы очистки производственных стоков не лишены изъянов, таким образом для решения проблемы производственных стоков необходимо использовать системный подход, позволяющий в полной мере охватить все нюансы, используются товарные продукты и не используется прием использования, в которых содержатся щелочные вещества *Ca*, *Mg*, соединение *Si*, который работает, как утяжелитель, что позволяет сократить дозы реагентов и ускорить процесс. В противном случае изучение проблематики и поиск решения стоящих задач можно считать односторонним, что в свою очередь не позволит добиться максимального результата.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что новая система водоочистки имеет значительно больший коэффициент полезного действия в сравнении со старой, но тем не менее, требует всестороннего изучения и тонкой настройки.

### **3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСХОДНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШИХ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Для всестороннего исследования проблемы очистки «кислых» железосодержащих стоков были проведены испытания на производственных стоках, отобранных непосредственно из технологического процесса предприятия черной металлургии. Забор образцов осуществлялся на предприятии Группы ЧТПЗ – Челябинском трубопрокатном заводе с недавно введенного в эксплуатацию экологического объекта АQA Кристалл представленного на рисунке 3.1. Запуск современного комплекса направлен на снижение воздействия на окружающую среду путем полного исключения сбросов кислых стоков трубного производства.



Рисунок 3.1 – Здание очистных сооружений АQA Кристалл.

Забор образцов осуществлялся в пластиковые канистры объемом 5 литров. Из накопительных резервуаров вод из которых отобраны пробы представленных на рисунке 3.2 без первоначальной обработки.



Рисунок 3.2 – Накопительные резервуары промывных вод

Технологический процесс предусматривает травление металла, после чего в промывных ваннах осуществляется удаление излишек кислоты, находящейся на поверхности изделия.

Травление – группа технологических приёмов для управляемого удаления поверхностного слоя материала с заготовки под действием химических веществ. Ряд способов травления предусматривает активацию травящих реагентов посредством других физических явлений, например, наложением внешнего электрического поля при электрохимическом травлении, ионизацией атомов и молекул реагентов при ионно-плазменном травлении и т. п.

Основные виды травления:

- жидкостное (химически-активными растворами),
- электрохимическое,
- сухое (физическое распыление, ионное распыление; газофазное химическое травление; реактивное ионное травление).

Для обработки поверхности продукции, выпускаемой на ЧТПЗ используется метод жидкостного травления химически-активными растворами серно-кислыми, ортофосфорными и азотно-плавиковыми.

Процесс травления разделяется на следующие шаги:

1) Подготовку поверхности (например, механические шлифовка и полировка, обезжиривание).

На предприятии непосредственно перед началом обработки изделий посредством травления осуществляется механическая подготовка поверхности в целях удаления физических загрязнений способных оказать негативное влияние на качество дальнейшей обработки.

2) Взаимодействие травителя или электролита (растворы кислот, растворы и расплавы солей и щелочей, другие органические и неорганические жидкости, плазма) с обрабатываемым материалом.

В качестве травителя используется серная кислота, ортофосфорная кислота, азотно-плавиковая и соляная кислоты.

3) Очистку поверхности от травителя и продуктов травления (как правило, это отмывка каким-либо растворителем).

В целях удаления отработавших активных веществ, а также продуктов травления на предприятии используются промывные ванны. В результате очистки изделий образуются кислые железосодержащие производственные стоки, представляющие большую опасность для окружающей среды и подлежащие обязательной нейтрализации и обезжелезиванию перед повторным использованием или сбросом в окружающую среду.

Процесс травления может сопровождаться газовыделением. В частности, кислотное травление металлов часто сопровождается выделением водорода, что требует применения особых мер безопасности. На производстве для локализации угроз газовой выделению связанных с травлением металлов реализован комплекс мер, направленных на недопущение наступления негативных последствий, таких как использование современного газоанализирующего оборудования, локальная вытяжная вентиляция, сбалансированная приточно-вытяжная вентиляция, сотрудники, осуществляющие рабочую деятельность в непосредственной близости от травильных ванн обеспечены средствами индивидуальной защиты.

Процесс травления имеет склонность к селективности (избирательности). Избирательность травления основана на различии скоростей химической реакции на разных участках протравливаемой поверхности. В частности, повышенной скоростью травления характеризуются участки поверхности, имеющие макро- и микродефекты. Предварительная механическая подготовка изделий, с использованием современного оборудования, к процессу травления сводит фактор селективности к минимуму. В результате чего травление носит полирующий характер. При полирующем травлении, как правило, 2-й шаг травления (см. выше) происходит намного быстрее 3-го шага, вследствие чего большая часть материала поверхности успевает прореагировать и временно пассивироваться, прежде чем пассивирующие продукты травления освободят поверхность для следующего элементарного акта химической реакции. Превращение механизма травления в полирующее может быть достигнуто либо соответствующим подбором реагентов,

либо изменением их концентрации, либо подбором температурных условий реакции, либо комбинированием этих способов.

Финальной стадией травления является удаление кислот и механических примесей с поверхности изделия. В результате чего промывная вода становится кислой, а также образуются химические и физические связи железа с этой водой.

Таким образом в промывных ваннах образуется «кислая» железосодержащая вода, которая была отобрана для проведения лабораторных исследований.



Рисунок 3.3 – Вода, отобранная из промывных ванн

Оттенок отобранной воды обуславливается наличием взвешенных частиц железа: образец расположенный слева представлен после предварительного отстаивания, образец справа содержит осадок во взвешенном состоянии.



Для определения исходных показателей производственных стоков использовалась вода, предварительно отстаивавшаяся в сосудах, в которые осуществлялся забор промывных производственных стоков. Обильный железный осадок, осевший на дно при исследовании не учитывался.

Показатели исследуемых производственных стоков: рН = 2,42, концентрация железа  $C_{Fe} = 490$  мг/л, концентрация сульфата железа  $C_{FeSO_4}$ , тогда

$$C_{FeSO_4} = 2,7 \cdot C_{Fe} \text{ мг/л}, \quad (1)$$

где 2,7 коэффициент перерасчета =  $151,85/55,85$ ;

151,85- молярная масса сульфата железа г/моль;

55,85- молярная масса железа.

$$C_{FeSO_4} = 1323 \text{ мг/л}$$

Концентрация серной кислоты  $C_{H_2SO_4} = 792$  мг/л.

Определим расчетную дозу извести по формуле:

$$D_{изв} = K_{изб} \cdot (0,57 \cdot C_{H_2SO_4} + 0,37 \cdot C_{FeSO_4}), \text{ мг/л} \quad (2)$$

$$D_{изв} = 1,1 \cdot (0,57 \cdot 490 + 0,37 \cdot 1323)$$

$$D_{изв} = 845,7 \text{ мг/л.}$$

В связи с ограниченным количеством воды опыты проводились в цилиндрах объемом 0,5 литров представленных на рисунке 3.4.

Цилиндр расположенный на переднем плане рисунка №3.4 содержит воду без предварительной подготовки (фильтрации), содержит естественный взвешенный осадок без учета осадка выпавшего в таре, используемой для забора образцов. Цилиндр на втором плане содержит воду предварительно очищенную от взвешенного осадка, путем пропуска через фильтровальную бумагу.



Рисунок 3.4 – Цилиндры объемом 0,5 литров с фильтрованной и нефилтрованной водой

Таким образом, доля извести составит:

$$D_{\text{изв}} = 845,7 \cdot 0,5 \text{ мг/0,5л}$$

$$D_{\text{изв}} = 423 \text{ мг/0,5л}$$

В качестве реагента использовалось известковое молоко  $CaO$  с концентрацией 132 мг/л. Исходя из этого необходимое количество известкового молока определим следующим образом:

$$D_{CaO} = \frac{D_{\text{изв}}}{C_{CaO}}, \text{ мл} \quad (3)$$

$$D_{CaO} = \frac{423}{132}$$

тогда  $D_{CaO} = 3,2$  мл. В связи с наличием в опытной воде взвешенного осадка в виде частиц гидроокиси железа III –  $Fe(OH)_3$ , первая серия опытов была

проведена на исходной воде путем введения реагента, как с предварительным удалением взвешенного осадка, так и без него.

Для проведения первой серии опытов использовано 3 пробирки объемом 0,5 литров. Содержание 1 пробирки – вода со взвешенным осадком. Содержание 2 пробирки – вода без взвешенного осадка (осадок удален с помощью фильтровальной бумаги). Содержание 3 пробирки – аналогично 1 пробирки разница лишь в способе и количестве введенного реагента.

Одновременно в первую и вторую пробирки была введена расчетная доза реагента  $D_{CaO} = 3,2$  мл, после введения реагента вода была тщательно перемешана (рисунок №3.5).

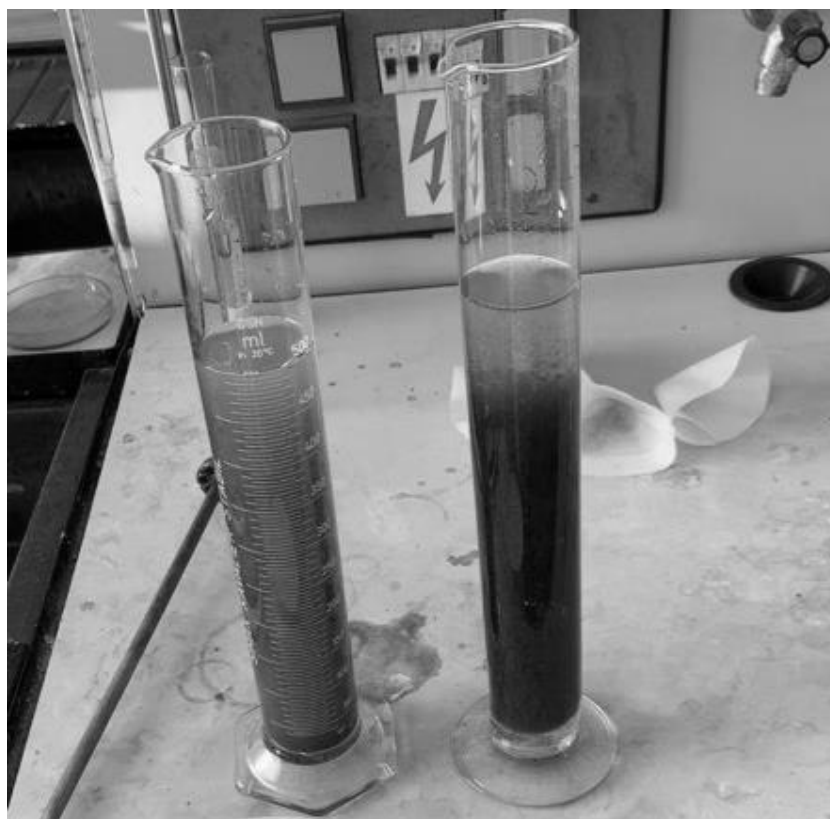


Рисунок 3.5 – Цилиндры №1 и №2, в которых показан процесс обработки воды известковым молоком

Спустя 5 минут в первой пробирке выпал плотный осадок, вода приобрела оранжевый цвет, так же присутствовал мелкодисперсный осадок. В это время во второй пробирке выпало большее количество менее плотного осадка, в воде так же присутствовали крупнодисперсные нерастворимые хлопья. После чего провели

анализ показателя рН (анализ проведен с использованием лакмусовой бумаги) в обеих пробирках представленных на рисунке 3.6, который составил рН= 4.

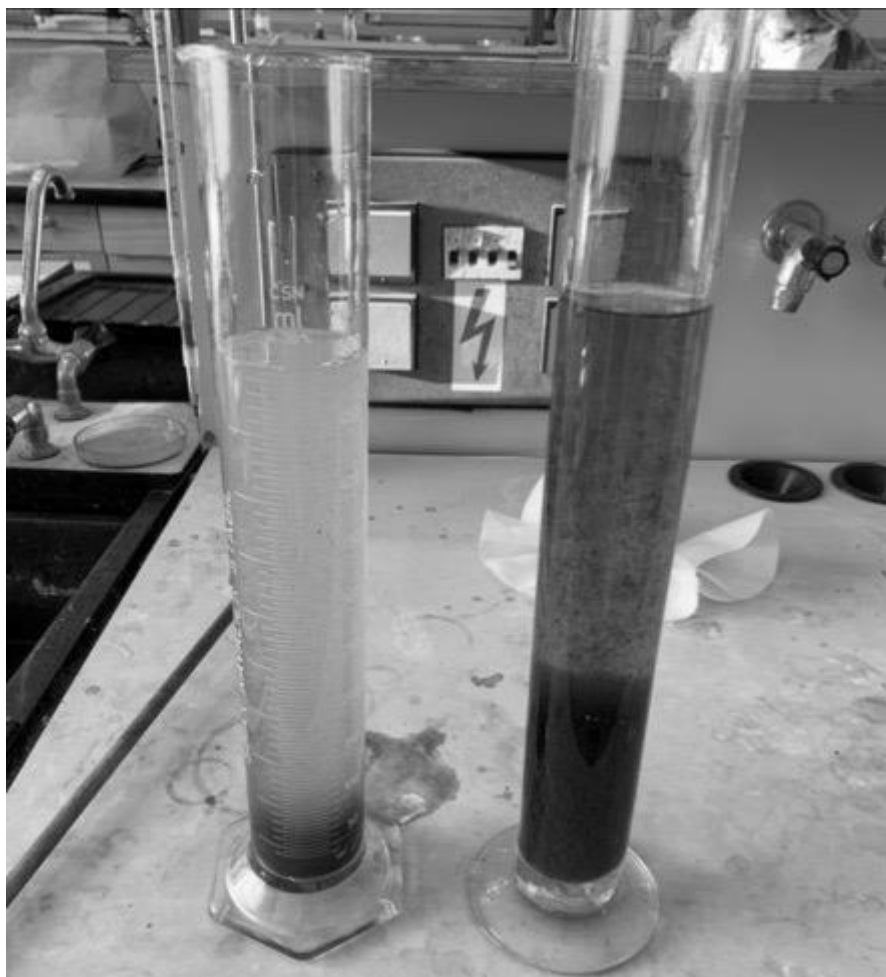


Рисунок 3.6 – Цилиндры №1 и №2 спустя 5 минут после введения известкового молока

Далее в 1 и 2 пробирку ввели еще одну дозу реагента  $D_{CaO} = 3,2$  мл и тщательно перемешали рисунок 3.7. Спустя 6 минут после введения второй дозы в первой пробирке выпал плотный хлопкообразный осадок, объем которого 310 мл без взвешенных частиц в воде. В то время как во второй пробирке спустя указанный промежуток времени выпал осадок, объем которого составил 470мл. Спустя 30 минут, объем осадка в первой пробирке составил 200 мл, в то время как во второй пробирке объем равен 370 мл, показатель кислотности в первой пробирке составил рН=8, во второй пробирке рН=10.



Рисунок 3.7 – Цилиндры №1 и № 2 после добавления дополнительной дозы известкового молока

При введении расчетной дозы в предварительно отфильтрованную воду хлопок крупнее, начало осаждения более интенсивное. При добавлении второй дозы осадок в нефильтованной воде более плотный занимает меньший объем, в то время как в фильтрованной осадок менее плотный и занимает больший объем.

На рисунке № 3.8 изображены цилиндры №1 и №2 спустя 7 минут после введения дополнительной дозы реагента. Начался процесс осаждения осадка. Можно увидеть, что в цилиндре №1 осаждение осадка протекает более динамично, чем в цилиндре №2. В цилиндр №3 наполненный водой без предварительной подготовки (фильтрации) введена доза реагента равная 1,5 от расчетной дозы.

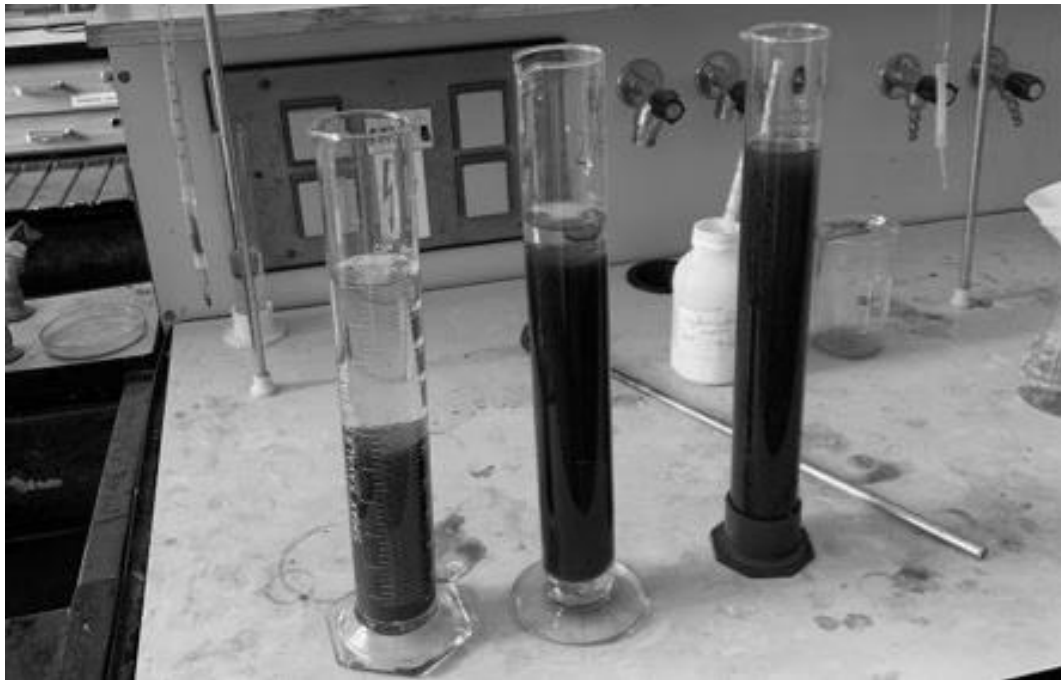


Рисунок 3.8 – Цилиндры № 1, № 2 и № 3 после введения известкового молока

$$D'_{CaO} = 1,5 \cdot D_{CaO},$$

$$\text{тогда } D'_{CaO} = 1,5 \cdot 3,2 = 4,8 \text{ мл.}$$

Спустя 10 минут после введения реагента (известковое молоко) в цилиндре №3 выпал рыхлый осадок объемом 250 мл, состоящий из крупных хлопьев, так же в воде присутствовали крупные нерастворимые хлопья осадка, показатель кислотности составил рН=7.

Спустя 20 минут в цилиндре № 1 объем осадка составил 200 мл, взвешенных хлопкообразных частиц в воде не наблюдалось, осадок относительно цилиндра № 2 плотный состоит из крупных хлопьев. Объем осадка в цилиндре № 2 составил 420 мл, аналогично цилиндру №1 в воде взвешенных частиц осадка не наблюдалось, осадок состоит из крупных хлопьев, плотность осадка в цилиндре № 2 значительно меньше, плотности осадка в цилиндре № 1.

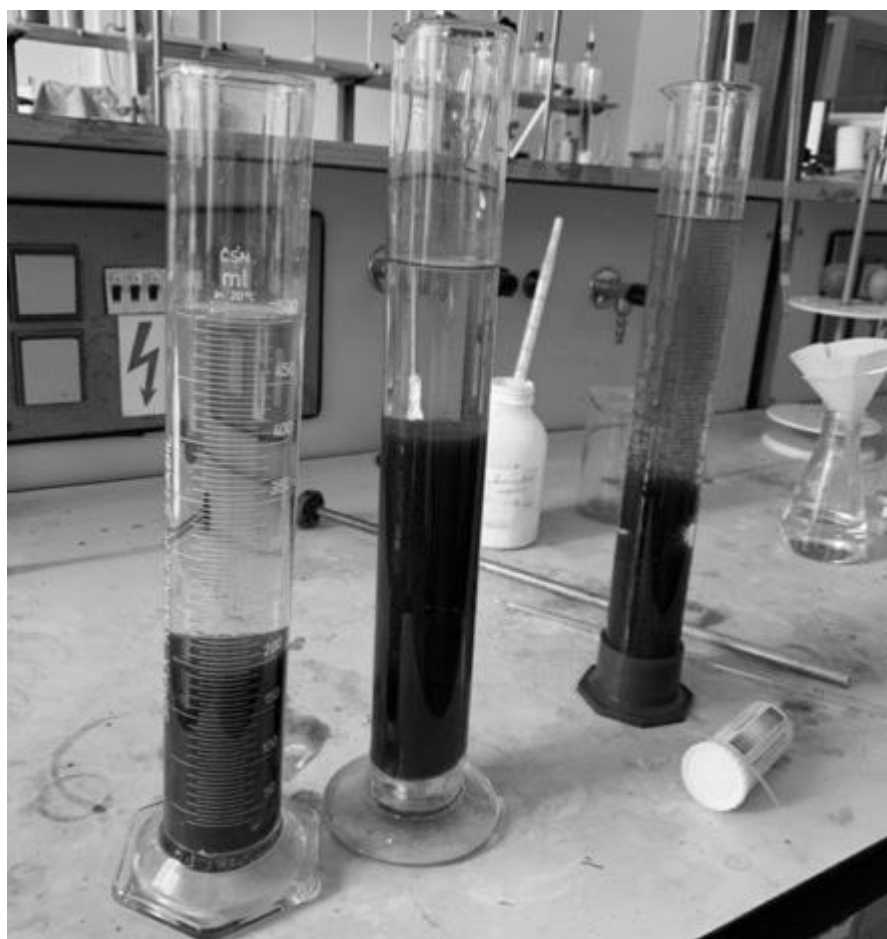


Рисунок 3.9 – Цилиндры № 1 и № 2 спустя 20 минут, цилиндр № 3 спустя 10 минут после введения известкового молока



Рисунок 3.10 – Структура осадка в цилиндре № 1

Структура осадка в цилиндре № 1 представлена на рисунке № 3.10 крупнодисперстными хлопкообразными частицами, образующими плотный осадок темно-зеленого цвета .



Рисунок 3.11 – Структура осадка в цилиндре № 2

Структура осадка в цилиндре №2 представлена на рисунке № 3.11 в виде крупных частиц, образующих менее плотный осадок , в следствие чего занимающий больший объем по сравнению с осадком в цилиндре № 1, осадок темно-зеленого цвета.



Рисунок 3.12 – Структура осадка в цилиндре № 3



Структура осадка в цилиндре № 3 представлена на рисунке № 3.12 в виде крупных малоплотных взвешенных в воде частиц медленно осаждающихся, образующих рыхлый осадок малой плотности.



Рисунок 3.13 – Цилиндры № 1 и № 2 спустя 30 минут, цилиндр №3 спустя 20 минут

Спустя 30 минут объем осадка в цилиндре № 1 составил 160 мл, осадок плотный, состоящий из крупнодисперстных частиц, взвешенные частицы, нерастворенного осадка в воде отсутствуют. В цилиндре № 2 объем осадка составил 245 мл, осадок менее плотный и занимает больший объем, аналогично цилиндру № 1 взвешенных частиц нерастворенного осадка в воде не наблюдается.

Спустя 20 минут осадок в цилиндре № 3 значительно уплотнился и составил 180 мл, несмотря на это структура осадка по-прежнему остается рыхлой в воде присутствует обильное количество взвешенного нерастворимого осадка.

В целях определения остаточного железа в воде после обезжелезивания полученную воду, пропустили через фильтровальную бумагу для удаления взвешенных частиц, физически связанных с водой.

С учетом того что в третьей пробирке уровень кислотности составил  $pH=7$ , предполагается что в воде содержится большое количество железа, в связи с этим для проведения анализа было задействовано две колбы. В первую колбу поместили 1 мл исследуемой воды из третьей колбы, а во вторую 0,5 мл так же из третьей колбы. Далее данную воду доводим при помощи дистиллированной воды до необходимого объема.

Кислотность в первой и второй пробирке составили  $pH=9$  и  $pH=10$  соответственно, с учетом данного уровня кислотности очевидно, что количество железа в воде будет крайне мало, исходя из этого в пробирки для определения количества содержащегося железа вода из первой и второй пробирке взята в полном (необходимом) объеме, то есть не доводилась дистиллированной водой.

Для определения железа используется два реактива. Первым вводится гидроксилламин, который создает необходимый показатель  $pH$  в среде, чтобы прошла реакция, во все четыре пробы введено по 1 мл. Далее вводится ортофенантролин, после введения которого по интенсивности цвета определяемой концентрационным фотоэлектрическим колориметром, определяется оптическая плотность.

Для проведения лабораторных исследований используется колориметр фотоэлектрический КФК-2МП концентрационный представлен на рисунке 3.14, предназначенный для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм, выделяемых светофильтрами, коэффициентов пропускания и оптической плотности жидкостных растворов и твердых тел, а также определения концентрации веществ в растворах методом построения градуировочных графиков.

Колориметр позволяет также производить измерения коэффициентов пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете.

Принцип действия колориметра основа на поочередном измерении светового потока, прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение потока, прошедшего через исследуемую среду. Световые потоки фотоприемниками преобразуются в электрические сигналы, которые обрабатываются микро-ЭВМ колориметра и представляются на цифровом табло в виде коэффициента пропускания, оптической плотности, концентрации, активности. Коэффициент пропускания исследуемого раствора рассчитывается при помощи микро-ЭВМ.

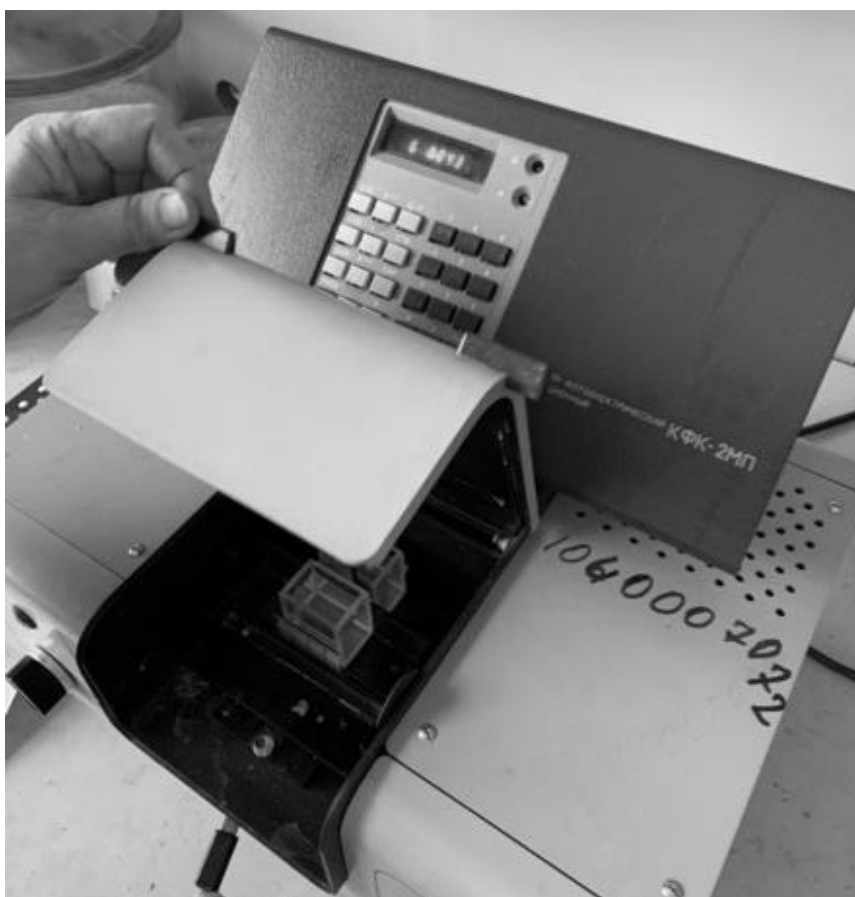


Рисунок 3.14 – Колориметр фотоэлектрический КФК-2МП концентрационный

Далее по калибровочному графику

$$C_{Fe} = \frac{D}{0,48} \cdot \frac{50}{V_{пр}} \quad (4)$$

$$C_{Fe} = 104,2 \cdot \frac{D}{V_{пр}}$$

где  $D$  – оптическая вязкость ;  $V_{пр}$  – объем пробы.

Для третьей пробирки  $D = 0,043$ , тогда

$$C_{Fe} = 104,2 \cdot \frac{0,043}{5}$$

$C_{Fe} = 0,896$  мл, результат в третьей пробирке.

Для первой пробирки  $D = 0,011$ , тогда

$$C_{Fe} = 104,2 \cdot \frac{0,011}{25}$$

$C_{Fe} = 0,045$  мл, результат в первой пробирке.

Для второй пробирки  $D = 0,006$ , тогда

$$C_{Fe} = 104,2 \cdot \frac{0,006}{25}$$

$C_{Fe} = 0,025$  мл, результат во второй пробирке.

### **Выводы по разделу три**

По результатам первой серии опытов, с целью получения данных максимально приближенных к реальным (производственным), принято решение проводить дальнейшее исследование на производственных стоках без первоначальной подготовки (без фильтрации).

Для проведения дальнейших опытов, по результатам пробной серии опытов, установлены исходные данные воды, а также определена расчетная доза реагента необходимая для нейтрализации и обезжелезивания испытуемых производственных стоков. Определена стратегия проведения дальнейших испытаний.

#### 4 ЛАБОРАТОРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОКОВ

Таким образом, для проведения дальнейших опытов параметры исходных стоков:  $pH = 2,42$ , концентрация железа  $C_{Fe} = 490$  мг/л, концентрация сульфата железа  $C_{FeSO_4} = 2,7 \cdot C_{Fe}$  мг/л (где 2,7 коэффициент перерасчета  $= 151,85/55,85$ ; 151,85- молярная масса сульфата железа г/моль; 55,85- молярная масса железа)  $C_{FeSO_4} = 1323$  мг/л, концентрация серной кислоты  $C_{H_2SO_4} = 792$  мг/л.

В целях локализации возможной погрешности, во взаимодействии с химическим факультетом ЮУрГУ, проведен анализ используемых реагентов для более точного определения коэффициента избытка извести, который по результатам исследования составил 1,4. С учетом вновь полученного коэффициента доля извести составляет:

$$D_{изв} = K_{изб} \cdot (0,57 \cdot C_{H_2SO_4} + 0,37 \cdot C_{FeSO_4}), \text{ мг/л} \quad (5)$$

$$D_{изв} = 1,4 \cdot (0,57 \cdot 490 + 0,37 \cdot 1323)$$

$$D_{изв} = 1076,3 \text{ мг/л.}$$

Для проведения опытов использовали 9 цилиндров с объемом 0,5 литров. В качестве реагентов выступили известково-глинистая пыль с концентрацией  $C_{CaO} = 50$  мг/мл, феррохромовый шлак с концентрацией  $C_{CaO} = 78$  мг/мл, известковое молоко с концентрацией  $C_{CaO} = 132$  мг/мл.

Таким образом, реагенты вводим с увеличением и уменьшением расчетной дозы. Тогда доза извести  $D_{изв}$  на литр составит: первый цилиндр 800 мг/л; второй цилиндр 1000 мг/л; третий цилиндр 1200 мг/л. С учетом того что использовались цилиндры с объемом по 0,5 литров, получим:

- первый цилиндр 400 мг/л;
- второй цилиндр 500 мг/л;
- третий цилиндр 600 мг/л.

Определим дозу вводимого реагента:

$$n_i = \frac{D_{\text{изв}}}{C_{\text{CaO}}}, \quad (5)$$

где  $n_i$  – доза вводимого реагента на объем 0,5 литра (где  $i$  – номер пробирки зависящий от процентного соотношения вводимого реагента);

$D_{\text{изв}}$  – расчетная доза извести на объем 0,5 литров с учетом процентных поправок;

$C_{\text{CaO}}$  – содержание  $\text{CaO}$  в единице объема используемого реагента.

Тогда, количество используемого реагента составит:

а) для известкового молока с концентрацией  $C_{\text{CaO}} = 132$  мг/мл:

– для первого цилиндра:

$$n_1 = \frac{400}{132}$$
$$n_1 = 3,03 \text{ мл};$$

– для второго цилиндра:

$$n_2 = \frac{500}{132}$$
$$n_2 = 3,8 \text{ мл};$$

– для третьего цилиндра:

$$n_3 = \frac{600}{132}$$
$$n_3 = 4,54 \text{ мл}.$$

б) феррохромового шлака с концентрацией  $C_{\text{CaO}} = 78$  мг/мл:

– для четвертого цилиндра:

$$n_4 = \frac{400}{78}$$
$$n_4 = 5,12 \text{ мл};$$

– для пятого цилиндра:

$$n_5 = \frac{500}{78}$$
$$n_5 = 6,4 \text{ мл};$$

– для шестого цилиндра:

$$n_6 = \frac{600}{78}$$

$$n_6 = 7,7 \text{ мл.}$$

в) известково-глинистой пыли с концентрацией  $C_{CaO} = 50 \text{ мг/мл}$

– для седьмого цилиндра:

$$n_7 = \frac{400}{50}$$

$$n_7 = 8 \text{ мл;}$$

– для восьмого цилиндра:

$$n_8 = \frac{500}{50}$$

$$n_8 = 10 \text{ мл;}$$

– для девятого цилиндра:

$$n_9 = \frac{600}{50}$$

$$n_9 = 12 \text{ мл.}$$

Сведем в таблицу № 4.1 полученные данные:

Таблица 4.1 – Количество вводимого реагента

Наименование реагента	$D_{\text{изв}} - 20\%$	$D_{\text{изв}}$	$D_{\text{изв}} + 20\%$
Известковое «молоко», 132мг/мл	3,03	3,8	4,54
Феррохромовый шлак, 78мг/мл	5,12	6,4	7,7
Известковая глинистая пыль, 50мг/мл	8	10	12

#### **4.1 Исследование процесса обработки кислого железосодержащего стока с использованием известкового молока**

Первым используемым реагентом является известковое молоко – взвесь (суспензия), образуемая при смешивании избытка гашёной извести с водой. Внешне похожа на молоко.

На рисунке № 4.1 изображен цилиндр №1 после введения 80% от расчетной дозы реагента (известковое молоко) и тщательного перемешивания. В пробирке практически мгновенно выпал рыхлый осадок темно-зеленого цвета, состоящий из крупного хлопка. В воде в обильном количестве присутствуют нерастворимые частицы осадка.



Рисунок 4.1 – Цилиндр №1 после введения известкового молока

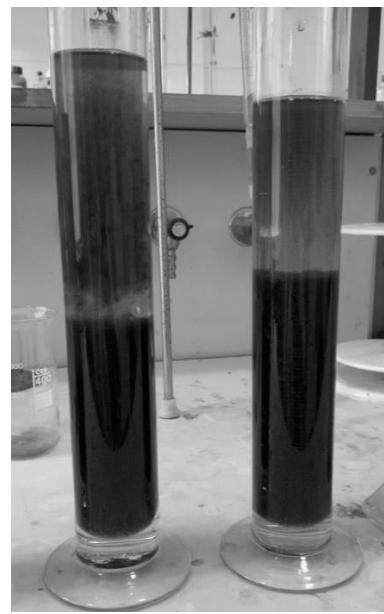


Рисунок 4.2 – Цилиндры №2 и №3 после введения известкового молока

На рисунке № 4.2 изображены цилиндры №2 и №3 после введения 100% и 120% от расчетной дозы реагента (известковое молоко) соответственно. Практически сразу в обоих цилиндрах выпал рыхлый осадок темно-зеленого цвета, в воде в обильном количестве присутствуют нерастворимые взвешенные частицы осадка.

В цилиндре №1 осадок более плотный и занимает меньший объем.

Кинетика осаждения осадка представлена на рисунке 4.3.



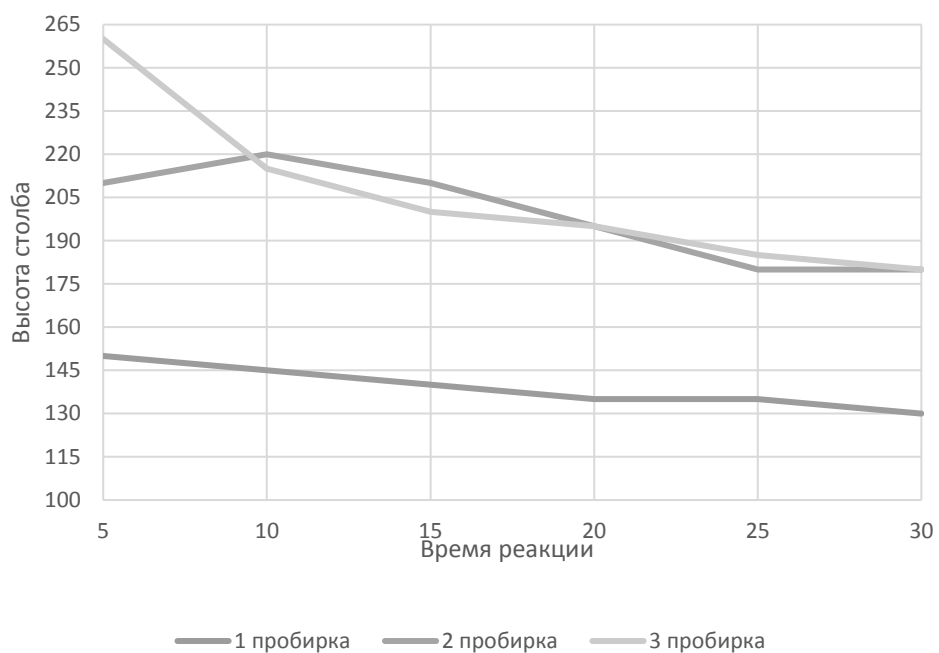


Рисунок 4.3 - График зависимости высоты столба от времени реакции, при нейтрализации известковым молоком



Рисунок 4.4 – Цилиндры №1 и №2 после 30 минут отстаивания



Рисунок 4.5 – Цилиндр №3 после 30 минут отстаивания

На рисунке № 4.4 изображены цилиндры № 1 и № 2 спустя 30 минут естественного отстаивания после введения 80% и 100% от расчетной дозы реагентов (известковое молоко) соответственно. Объем выпавшего осадка уменьшился в цилиндре № 1 со 160 мл до 130 мл, возросла его плотность, а также значительная часть нерастворимых взвешенных частиц находящихся в воде осела в общий объем осадка. Несмотря на это в воде попрежнему присутствует значительное количество взвешенного нерастворимого осадка.

В цилиндре № 2 реакция протекает аналогично реакции первого цилиндра, объем осадка уменьшился вследствие его уплотнения с 250 мл до 180 мл, осадок менее плотный чем в цилиндре № 1, в следствие чего процесс осаждения осадка протекает медленнее, осадок занимает больший объем, в воде попрежнему находятся частицы нерастворяемого осадка.

На рисунке № 4.5 изображен цилиндр №3 спустя 30 минут естественного отстаивания после введения 120% от расчетной дозы реагентов (известковое молоко). Объем осадка значительно уменьшился с 270 мл до 180 мл, осадок рыхлый относительно цилиндра №1, вследствие чего занимает больший объем, в воде присутствует значительное количество укрупненного, малоплотного хлопка по сравнению с первым и вторым цилиндрами.

#### **4.2 Исследование процесса обработки кислого железосодержащего стока с использованием феррохромового шлака**

Вторым используемым реагентом является – отход металлургического производства – феррохромовый шлак. Феррохромовый шлак саморассыпающийся шлак ферросплавного производства, содержащий более 70% двухкальциевого силиката. Химический состав, %: CaO – 48-54; SiO<sub>2</sub> – 20-30; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4-8; MgO – 7-12; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2-12; FeO – 0,1-2. Неоспоримым достоинством феррохромового шлака перед другими реагентами заключается в том, что помимо очистки производственных стоков решается вопрос об утилизации самого

феррохромового шлака, который аналогично производственным стокам является отходом производства.

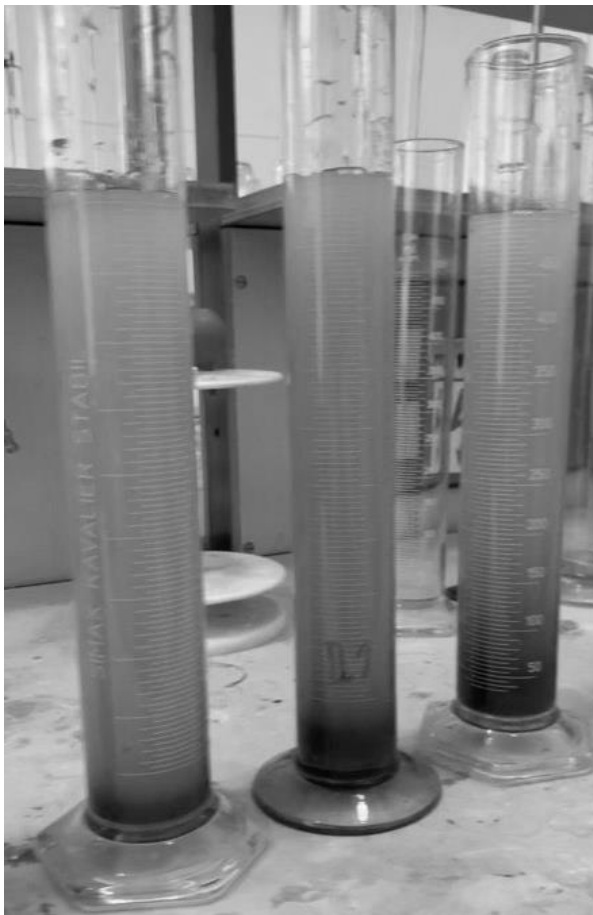


Рисунок 4.6 – Цилиндры № 4, № 5 и № 6 с испытуемой водой после введения феррохромового шлака

На рисунке № 4.6 изображены цилиндры № 4, № 5 и № 6 в которые введены 80%, 100% и 120% от расчетной дозы реагента соответственно. Во всех трех цилиндрах сразу после введения реагента и тщательного перемешивания протекала бурная реакция, обусловленная быстрым выпадением мелкодисперсного плотного осадка черного цвета на дно цилиндров, вода приобрела оранжевый (ржавый) оттенок из-за наличия в воде большого количества железа.

Кинетика осаждения осадка при нейтрализации феррохромовым шлаком представлена на рисунке № 4.7.

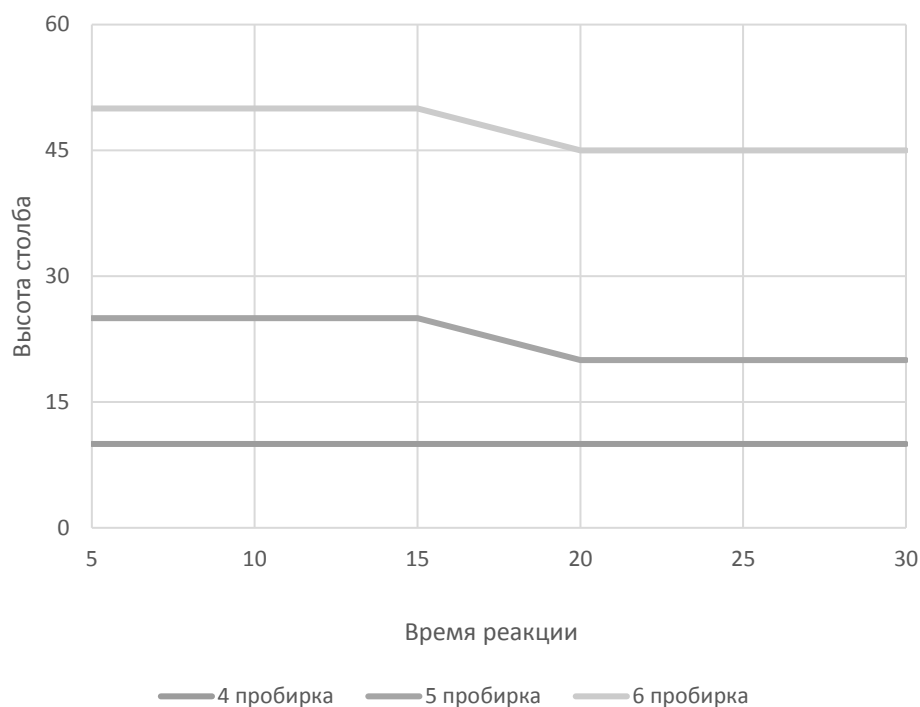


Рисунок 4.7 – График зависимости высоты столба от времени реакции, при нейтрализации феррохромовым шлаком

На рисунке № 4.8 изображены цилиндры № 4, № 5 и № 6 спустя 30 минут естественного отстаивания после введения реагента (феррохромового шлака). За время отстаивания значительного уплотнения осадка не наблюдалось, по наблюдениям количество выпавшего осадка зависит лишь от количества введенного реагента и составляет 10 мл, 20 мл, 45 мл соответственно. Осадок представлен в виде мелкодисперсных, плотных частиц черного цвета. В воде по прежнему содержится большое количество мелкодисперстного, нерастворимого осадка оранжевого цвета. Взвесь, находящаяся в воде состоит из мелкодисперсных частиц, очень медленно осаждающихся, о чем свидетельствует изменение мутности и оттенка воды непосредственно после введения феррохромового шлака и спустя 30 минут после естественного отстаивания.

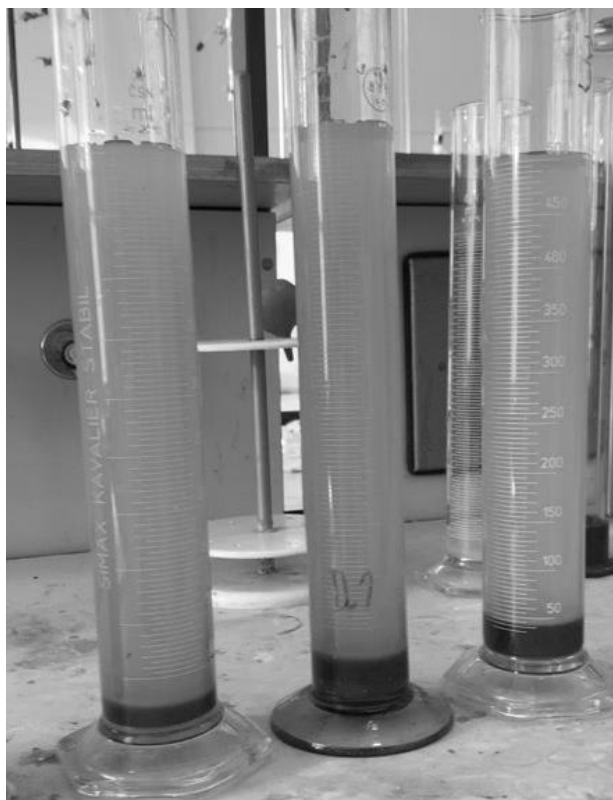


Рисунок 4.8– Цилиндры № 4, № 5 и № 6 спустя 30 минут отстаивания

#### **4.3 Исследование процесса обработки кислого железосодержащего стока с использованием известково-глинистой пыли**

Третьим используемым реагентом является – известково-глинистая пыль, являющаяся отходом цементной промышленности.

На рисунке № 4.9 изображены цилиндры № 7, № 8, № 9 после введения 80%, 100% и 120% от расчетной дозы реагента соответственно. После введения реагента во всех трех цилиндрах выпало различное количество рыхлого осадка темно-зеленого цвета, количество выпавшего осадка прямо пропорционально количеству введенного реагента. В воде присутствуют мелкодисперсные, нерастворимые частицы мутно-зеленого цвета, структура выпавшего осадка рыхлая.



Рисунок 4.9 – Цилиндры № 7, № 8 и № 9 с испытуемой водой после введения известково-глинистой пыли

Кинетика осаждения осадка при нейтрализации известково-глинистой пылью представлена на рисунке № 4.10.

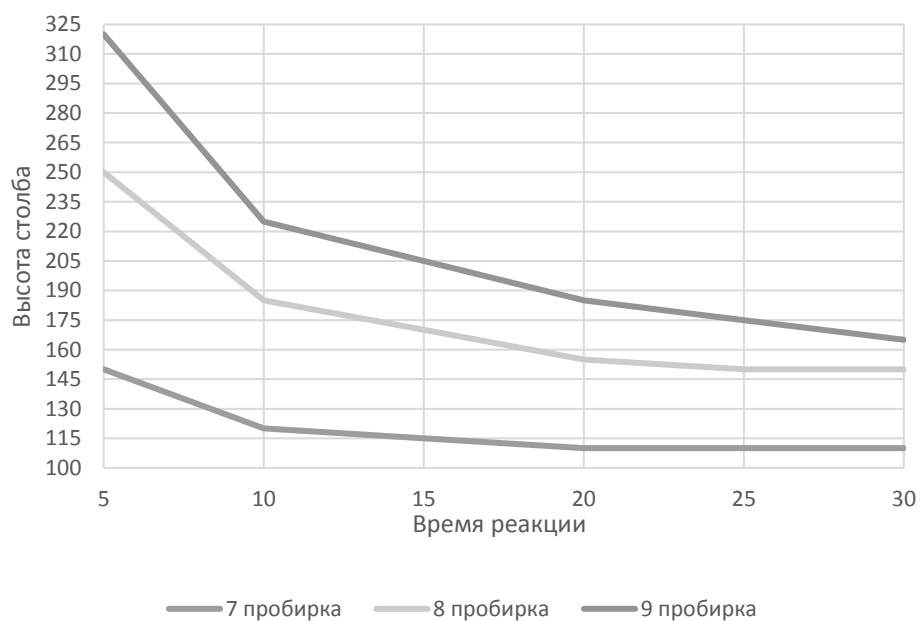


Рисунок 4.10 – График зависимости высоты столба от времени реакции, при нейтрализации известковой глинистой пылью

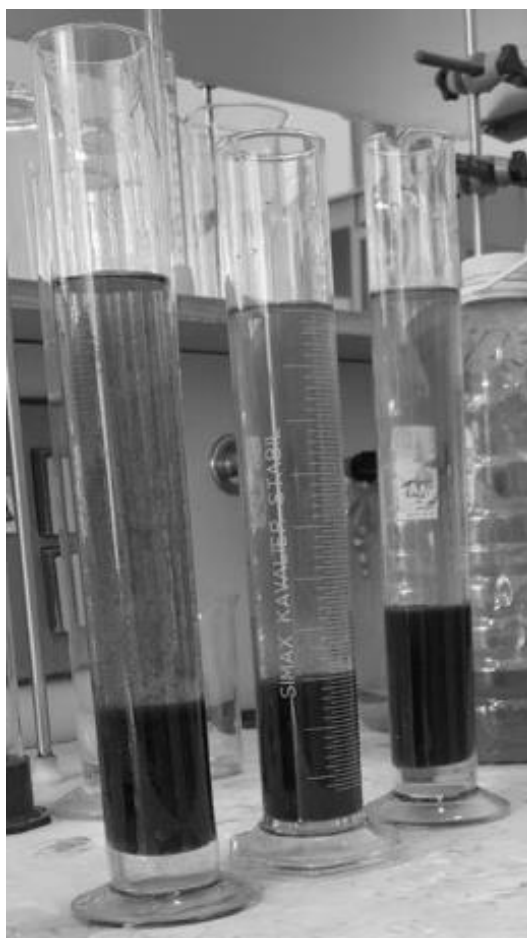


Рисунок 4.11 – Цилиндры № 7, № 8 и № 9 после 30 минут отстаивания

На рисунке № 4.11 изображены цилиндры № 7, № 8 и № 9 спустя 30 минут естественного отстаивания после введения реагента (известково-глинистая пыль). После отстаивания осадок значительно уплотнился во всех трех цилиндрах.

В седьмом цилиндре наблюдается уплотнение осадка со 220 мл до 110 мл, осадок состоит из хлопка темно-зеленого цвета. В воде присутствует большое количество взвешанного хлопкообразного осадка.

В восьмом цилиндре осадок уплотнился с 400 мл до 150 мл, в воде присутствует мелкодисперсные частицы нерастворимого осадка темно-зеленого цвета.

В девятом цилиндре наблюдается максимальное уплотнение осадка с 480 мл до 165 мл, вода прозрачная, взвешенного осадка не наблюдается.

Кинетику осаждения сведена в таблицу № 4.2.

Таблица 4.2 – Кинетика осаждения осадка в зависимости от типа и количества применяемого реагента

№ цилиндры/мин		5	10	15	20	25	30
Известковое «молоко»	3,03 (1ц.)	150	145	140	135	135	130
	3,8 (2ц.)	210	220	210	195	180	180
	4,54 (3ц.)	260	215	200	195	185	180
ФХШ	5,12 (4ц.)	10	10	10	10	10	10
	6,4 (5ц.)	25	25	25	20	20	20
	7,7 (6ц.)	50	50	50	45	45	45
ИГП	8 (7ц.)	150	120	15	110	110	110
	10 (8ц.)	250	185	170	155	150	150
	12 (9ц.)	320	225	205	185	175	165

После обезжелезивания пропускаем воду из цилиндров через фильтровальную бумагу с целью удаления взвешенного осадка, для определения рН и количества содержащегося в воде железа.

По степени изменения водородного показателя рН и количеству остаточного железа определяется качество обезжелезивания результаты представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Водородный показатель рН в цилиндрах после использования различных видов реагента и их доз

Наименование реагента	0,8Д <sub>изв</sub>	Д <sub>изв</sub>	1,2Д <sub>изв</sub>
Известковое молоко	1 цилиндр- 5,75	2 цилиндр - 6,17	3 цилиндр - 11,64
Феррохромовый шлак	4 цилиндр - 3,48	5 цилиндр - 4,54	6 пробирка - 5,06
Известково-глинистая пыль	7 цилиндр - 5,86	8 цилиндр - 8,44	9 цилиндр - 11,36



Далее, в связи с неудовлетворительными результатами, полученными в 6 цилиндре, принято решение о введении дополнительной дозы реагента (феррохромовый шлак). После добавления доп. дозы определили кинетику осаждения осадка результаты представлены в таблице № 4.4.

Таблица 4.4 – Кинетика осаждения осадка в 6 цилиндре после добавления дополнительной дозы реагента (феррохромового шлака)

№ цилиндра/мин		5	10	15	20	25	30
ФХШ	(6 ц.)	190	130	110	90	85	85



Рисунок 4.12 – Цилиндр № 6 спустя 5 минут после введения дополнительной дозы реагента

В связи, с неудовлетворительным результатом образца производственного стока, находящегося в цилиндре № 6 после введения первоначальной дозы реагента (феррохромового шлака) добавили дополнительную дозу реагента, что позволило обеспечить протекание реакции нейтрализации в полной мере. После введения дополнительной дозы реагента в цилиндр № 6 и тщательного перемешивания все железо, находящееся в воде, вступило в реакцию, в результате чего цвет образца

сменился с мутного, оранжевого на темно-зеленый цвет. Спустя 5 минут после введения дополнительной дозы рисунок 4.12 часть осадка темно-зеленого цвета осела, благодаря чему стало отчетливо видно, что мелкодисперсные частицы оранжевого цвета, взвешенные в воде и придающие ей мутно-оранжевый оттенок «прореагировали» и выпали в осадок, вода стала прозрачной. Также изменилась структура осадка с мелкодисперсных частиц черного и темно-оранжевого цвета на хлопкообразные более рыхлые частицы болотно-зеленого цвета. Кинетика осаждения осадка, при нейтрализации феррохромовым шлаком после добавления дополнительной дозы представлена на рисунке № 4.13.

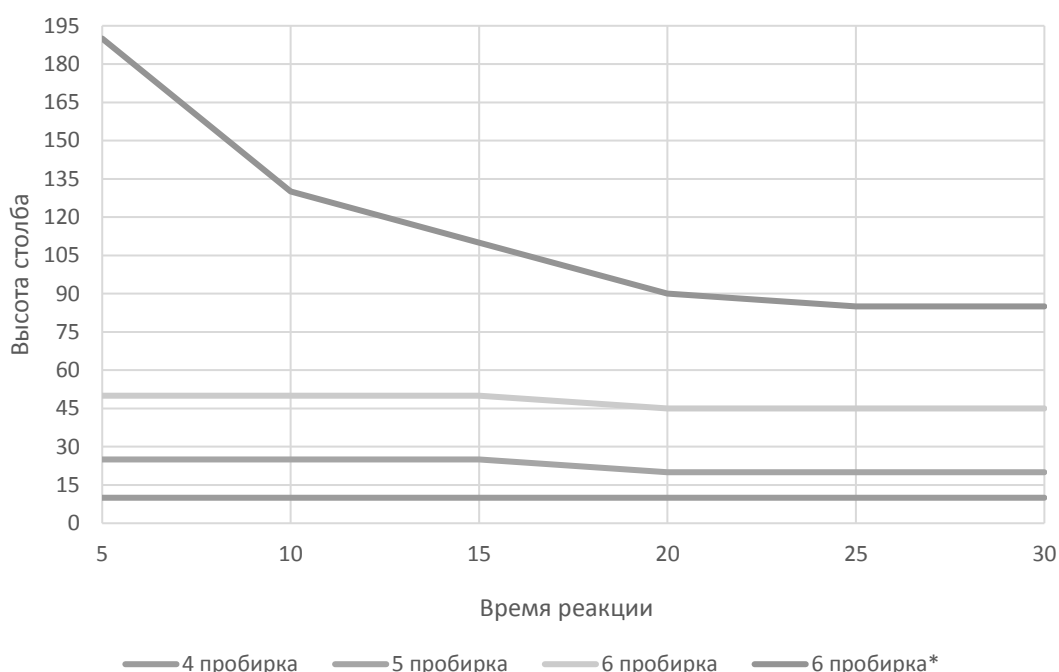


Рисунок 4.13– График зависимости высоты столба от времени реакции, при нейтрализации феррохромовым шлаком после добавления дополнительной дозы

Кинетика осаждения осадка, образовавшегося в результате введения дополнительной дозы реагента (феррохромового шлака) на графике представлена верхней ломаной линией синего цвета .

На рисунке № 4.14 изображен цилиндр № 6 спустя 30 минут естественного отстаивания после добавления дополнительной дозы реагента (феррохромового

шлака), отчетливо видно, что осадок значительно уплотнился со 190 мл до 85 мл. Наличие в воде взвешенных нерастворенных частиц не наблюдалось.

После добавления дополнительной дозы реагента рН в цилиндре № 6 составило 11,8.

Определим остаточное количество железа, содержащегося в образцах после обезжелезивания.

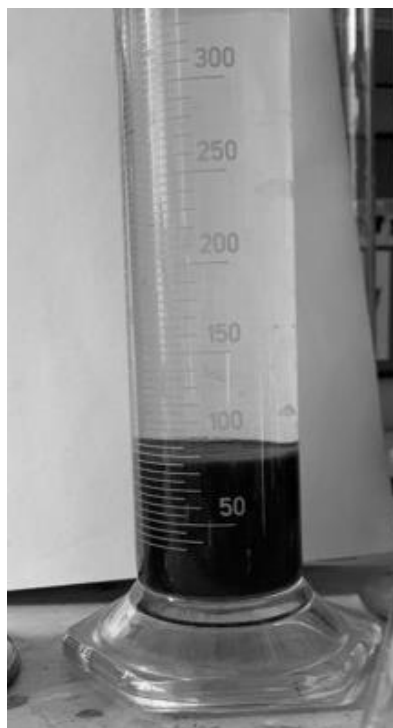


Рисунок 4.14 – Цилиндр №6 спустя 30 минут после добавления дополнительной дозы феррохромового шлака

Из теории известно, что при максимальных значениях рН, количество железа, содержащегося в воде минимально, исходя из этого для определения железосодержания в воде при помощи фотоэлектрического колориметра из цилиндров 1-9 были отобраны пробы необходимого объема. Объем пробы из пробирок для определения оптической плотности отобраны, исходя из показателей рН и основываясь на теоретических сведениях результаты представлены на таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Объем отобранной пробы и его оптическая плотность

№ цилиндра	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V пробы (мл)	0,5	0,5	25	0,1	0,1	25	0,5	25	25
Оптическая плотность	0,608	0,025	0	0,304	0,25	0,032	0,585	0,017	0

Определим количество железа, содержащегося в воде после обезжелезивания по формуле:

$$C_{Fe} = \frac{D}{0,48} \cdot \frac{50}{V_{пр}} \quad (6)$$

$$C_{Fe} = 104,2 \cdot \frac{D}{V_{пр}}$$

где  $D$  – оптическая вязкость ;

$V_{пр}$  – объем пробы.

Тогда  $C_{Fe}$  в первой пробирке равно:

$$C_{Fe} = 104,2 \cdot \frac{0,608}{0,5}$$

$$C_{Fe} = 126,7 \text{ мг/мл}$$

$C_{Fe}$  во второй пробирке равно:

$$C_{Fe} = 104,2 \cdot \frac{0,025}{0,5}$$

$$C_{Fe} = 5,21 \text{ мг/мл}$$

$C_{Fe}$  в третьей пробирке равно:

$$C_{Fe} = 104,2 \cdot \frac{0}{25}$$

$$C_{Fe} = 0 \text{ мг/мл}$$

$C_{Fe}$  в четвертой пробирке равно:

$$C_{Fe} = 104,2 \cdot \frac{0,304}{0,1}$$

$$C_{Fe} = 316,8 \text{ мг/мл}$$

$C_{Fe}$  в пятой пробирке равно:

$$C_{Fe} = 104,2 \cdot \frac{0,25}{0,1}$$

$$C_{Fe} = 260,5 \text{ мг/мл}$$

$C_{Fe}$  в шестой пробирке равно:

$$C_{Fe} = 104,2 \cdot \frac{0,032}{25}$$

$$C_{Fe} = 0,133 \text{ мг/мл}$$

$C_{Fe}$  в седьмой пробирке равно:

$$C_{Fe} = 104,2 \cdot \frac{0,585}{0,5}$$

$$C_{Fe} = 121,9 \text{ мг/мл}$$

$C_{Fe}$  в восьмой пробирке равно:

$$C_{Fe} = 104,2 \cdot \frac{0,017}{25}$$

$$C_{Fe} = 0,0708 \text{ мг/мл}$$

$C_{Fe}$  в девятой пробирке равно:

$$C_{Fe} = 104,2 \cdot \frac{0}{25}$$

$$C_{Fe} = 0 \text{ мг/мл}$$

Таблица 4.6 – Содержание остаточного железа в пробах после нейтрализации и обезжелезивания в зависимости от используемого реагента

Реагент	Известковое молоко			ФХШ			ИГП		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C_{Fe}$	126,7	5,1	0	316,8	260,5	0,133	121,9	0,0708	0

## Вывод по разделу четыре

При исследовании опытных образцов производственных стоков, представленных кислыми железосодержащими водами, образованными в результате осуществления технологического цикла на предприятии черной металлургии – ПАО «ЧТПЗ» использовались товарные реагенты и отходы металлургической промышленности:

- известковое молоко;
- феррохромовый шлак;
- известково-глинистая пыль.

Основываясь на данных полученных в результате лабораторных исследований, теоретическая составляющая об эффективности 80% дозы реагента на практике не нашла подтверждения, в виду того что производственный железосодержащий кислый сток в отличие от его аналога, искусственно подготовленного в лабораторных условиях, содержит в себе множество иных химических элементов (см. таблицу №2.1), ухудшающих течение реакции и не позволяющих протекать реакции в полной мере, чем провоцируют введение дополнительной дозы реагента.

По результатам исследований наибольшую эффективность продемонстрировала известково-глинистая пыль (см. таблицу № 4.2), но ввиду наличия большого количества трудно осаждаемого обводненного осадка, а также относительной дороговизны реагента, признать его фаворитом исследования не представляется возможным. В то время как, феррохромовый шлак демонстрирует лучшую динамику осаждения, а также плотность осадка и отсутствие в воде нерастворимых взвешенных мелкодисперсных частиц, но количество необходимого реагента почти вдвое больше по сравнению с конкурентами: известковое молоко, известково-глинистая пыль (см. таблицу 4.1, 4.3).

При наличии существенных положительных показателей, единственным условным минусом феррохромового шлака является необходимость использования большей дозы, но в виду того что сам феррохромовый шлак аналогично кислым

железосодержащим стокам является отходом производства черной металлургии, требующим надлежащей утилизации, его использование как реагента для нейтрализации кислых стоков полностью оправдывает себя как с экономической, так и с технической точки зрения.

## **5 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАБОТКИ КИСЛЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

Наряду с обезжелезиванием и достижением требуемого рН при очистке кислых железосодержащих стоков необходимо решать проблему утилизации полученного осадка. В зависимости от применяемого реагента, его количества и способа введения зависит объем осадка, его структура, а также динамика осаждения.

Современная очистка сточных вод должна обеспечивать:

- сохранение на местности благоприятного экологического фона, без присутствия запаха и токсичных выделений в воздух, почву и воду;
- получение полезных энергетических, производственных, строительных и остальных ресурсов;
- правильное функционирование системы водоснабжения и локальных очистных конструкций;
- выполнение производственных процессов без риска получить штраф за неправильный утиль грязной жидкости.

На законодательном уровне необходимость обеззараживания и переработки осадков контролируется Федеральным законом «Об отходах производства и потребления». Не соблюдение санитарно-эпидемиологических и экологических требований влечет немалые штрафные санкции.

### **5.1 Естественное отстаивание, как способ обезвоживания осадков**

Обезвоживание осадков выполняется с использованием наилучших доступных технологий и установок. Сегодня одними из наиболее популярных видов такой обработки является отстаивание на иловых площадках. Эта технология требует наличия специальных участков земли (кортов), окруженных по периметру земляными валами. При условии глубокого залегания грунтовых вод и хороших



фильтрующих свойств почвы площадка устраивается в естественных грунтах. Ее глубина может достигать 2 метров. Обязательно сооружаются водонепроницаемые стены и дно. Если глубина прохождения грунтовых вод составляет менее 1,5 метра, создается искусственное основание, а фильтрат отводится с помощью дренажа из труб. Как правило, рабочая глубина иловой площадки составляет 0,7–1 м. Площадь корта зависит от структуры и количества осадка, а также от климатических условий, характеристик грунта и других факторов.

Технология обезвоживания осадка сточных вод с помощью иловых площадок основана на естественном расслоении вещества при длительном отстаивании. В процессе такой обработки жидкость, которая образуется над слоем твердого ила, периодически отводят. Плотный осадок при этом удаляют и уплотняют специальными машинами.

Отстаивание является самым простым, наименее трудоемким и дешевым методом выделения из сточной трубы грубодиспергированных примесей, плотность которых отличается от плотности воды. Под действием силы тяжести загрязнения оседают на дно или всплывают на поверхность.

Отстаивание - выделение из сточных вод взвешенных веществ под действием силы тяжести на песколовках (для выделения минеральных примесей), отстойниках (для задержания более мелких оседающих и всплывающих примесей).

## **5.2 Обезвоживание осадка путем пропекания в печи**

Технология сушки чаще всего применяется в качестве подготовки осадков к дальнейшему использованию (рециклингу). Основным оборудованием, используемым для такого метода обработки, являются конвективные сушилки, которые по своему устройству разделяются на барабанные, распылительные, со встречными струями или специальным кипящим слоем. Сушильным реагентом, как правило, становится топочный газ с температурой +500...+800 °С, горячий воздух или перегретый пар.

Барабанные сушилки состоят из топки, загрузочной трубы, сушильного барабана, устанавливаемого под углом 3–40°, разгрузочной камеры, дымоотсоса, батарейного циклона, скруббера и транспортера. Основным элементом в таких установках – барабан. Его диаметр может составлять 1–3,5 м, длина – 6–27 м, а скорость вращения – 1,5–8 об/мин. Для равномерного распределения илистого осадка на внутренней поверхности сушильного барабана устанавливаются специальные насадки. Газы, образующиеся в процессе очистки в циклоне и скруббере, выпускаются в атмосферу, тогда как высушенный материал перемещается на транспортер.

Производительность барабанных сушилок, которая определяется по влаге, составляет от 0,3 до 15 т/ч. Расход тепла при таком способе обработки достигает 4600–5000 кДж/кг испаряемой влаги. Влажность сырых осадков, составляющая до начала обработки 80 %, снижается в процессе сушки до 30–35 %.

Термическая сушка жидких осадков требует большого расхода теплоты на испарение влаги. Она может быть экономически целесообразна для сушки относительно небольших объемов осадков, например, для сушки активного ила и использования его в качестве кормовой добавки к рациону сельскохозяйственных животных. Для такой сушки обычно применяют распылительные сушилки и сушилки со взвешенным слоем при температуре теплоносителя не более 250 °С.

### **5.3 Криогенная обработка**

Известно применение метода криогенной обработки, т.е. замораживания и оттаивания осадка, что приводит к изменению структуры, переходу части связанной влаги в свободную и к значительному улучшению водоотдачи осадка. При замораживании происходит коагуляция твердых частиц осадка, при оттаивании они образуют зернистую структуру и хорошо отдают воду. Японскими учеными предложен метод обезвоживания осадка с предварительным нагреванием и замораживанием его, а также последующим оттаиванием и обезвоживанием.

Нагревание осадка при температуре более 60<sup>0</sup>С способствует увеличению количества удаляемой воды при оттаивании и обезвоживании. Основным преимуществом этого метода является то, что отделяемая вода не содержит дополнительных загрязнений, как это происходит при реагентных или тепловых методах обработки. Способ и скорость оттаивания не влияет на процесс дальнейшего обезвоживания, но все же рекомендуется как можно более быстрое отделение твердой фазы осадка от воды. Для обезвоживания осадка путем замораживания в искусственных условиях используют аммиачные холодильники трубчатого, капельного, барабанного типа, аппараты непрерывного действия поверхностного типа. После замораживания осадок уплотняется и далее подсушивается на иловых площадках. Для интенсификации процесса искусственного замораживания – оттаивания требуется замораживать осадок тонким слоем. Наиболее экономичной и эффективной является обработка осадка с использованием замораживания и оттаивания, если в схеме установки с внутренней рекуперацией тепла осуществлять промежуточную конденсацию холодильного агента при отводе тепла плавящимся льдом. При использовании теплообменных аппаратов непрерывного действия, появляется возможность тонкослойного промораживания осадка. Недостатком искусственного замораживания осадка является значительный расход и стоимость электроэнергии.

Учитывая региональные условия Сибири и Крайнего Севера при обезвоживании осадка наиболее перспективно использовать метод замораживания в естественных условиях. К недостаткам реализации этого способа относится то, что требуются большие по площади хранилища, так как на большую глубину осадок сточных вод не промерзает, кроме того, невозможно регулировать процесс обезвоживания. Установлено, что на водоотдающие свойства осадков при замораживании значительно влияет температура и скорость ветра.

## **Вывод по разделу пять**

Способы обработки осадка представлены тремя основными методами. Очевидно, что наиболее эффективным способом обработки является искусственное обезвоживание осадка, образованного в результате обезвреживания кислых железосодержащих производственных стоков. Основным преимуществом данного метода является то, что в результате обработки получается добиться полного удаления воды и осадок в таком случае представлен однородной массой, не требующей дополнительной обработки. Такой осадок при альтернативном подходе к его утилизации путем использования в качестве сырья для создания строительных материалов, возможно использовать без дополнительных обработок, что ведет к простоте утилизации и потенциальной экономии средств. Помимо этого, данный способ можно отнести к природосберегающему, так как в результате его реализации возможно добиться энергоэффективного использования ресурсов, что поможет в защите окружающей среды.

К существенному недостатку данного метода можно отнести необходимость использования дополнительного оборудования, что неизбежно приведет к капитальным затратам, а также вызовет необходимость обслуживания данного оборудования и эксплуатационные затраты. При отсутствии альтернативных источников энергии, реализация данного способа обезвоживания приведет к дополнительным затратам предприятия.

Естественное отстаивание наряду с криогенной обработкой осадка, не смотря на их простоту реализации и эксплуатации, также не лишены ряда недостатков, связанных наличием свободных площадей, а также географическим расположением предприятия. Данные методы имеют относительно низкий уровень обработки осадка и не располагают к дальнейшему его использованию без предварительной подготовки.

Целесообразность использования того или иного метода обуславливается рядом факторов, таких как: географическое расположение предприятия, климатические условия, состояние законодательства в сфере экологии и

природопользования, наличия передовых технологий на предприятии, стоимость утилизации осадка сторонними организациями и так далее.

Исходя из вышесказанного, перед выбором способа обработки осадка необходимо комплексно рассмотреть все факторы, способные оказать влияние на качество обработки осадка.

## **6 ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД**

Для определения наиболее оптимального способа утилизации осадка проведены лабораторные изыскания в части касающейся применения этих способов для конкретных видов осадков, в зависимости от реагента, используемого для его образования. Основными показателями осадка являются его плотность, структура хлопка,

Лабораторные исследования проводились следующим образом: для получения необходимого объема осадка, достаточного для проведения опытов, использовалось три сосуда объемом 1л. Далее в каждый из сосудов добавили расчетную дозу используемых реагентов (известковое «молоко», феррохромовый шлак, известковая глинистая пыль). После проведения реакции нейтрализации, образовавшийся осадок отстаивался в течение 30 минут, далее очищенная вода была удалена, а полученный осадок использовался в качестве опытного материала, для рассмотрения вопроса его дальнейшей утилизации.

Так как основным показателем, характеризующим осадок, является его плотность, то одной из задач является определение плотности осадка в зависимости от используемого реагента, а также кинетика его осаждения.

Для обезвоживания осадка использовались мерные стаканы объемом 50 мл.

### **6.1 Анализ образцов после естественного отстаивания**

После естественного отстаивания проб в течении 48 часов при комнатной температуре 21 С, осадок уплотнился и его объем составил: 23мл в 3-м стакане, 22мл в 1-м стакане и 23мл в 9 стакане. Таким образом можно установить, что осадок во всех стаканах уплотнился до одинаковых показателей, объем вытесненной вода примерно одинаковый. Незначительная часть воды (примерно 2-3 мл) подверглась естественному испарению с поверхности.

На рисунке № 6.1 изображен стакан №5, в котором находится осадок полученный в результате обезжелезивания кислых железосодержащих стоков известково-глинистой пылью, подверженный естественному отстаиванию.

По результатам отстаивания на рисунке отчетливо видно, что объем осадка значительно уменьшился с 50 мл до 27 мл, таким образом, объем осадка уменьшился более чем на 50 %.

На рисунке № 6.2 изображены стаканы №1 и №9, в которых находится осадок полученный в результате обезжелезивания кислых железосодержащих стоков феррохромовым шлаком и известковым молоком соответственно, подверженные естественному отстаиванию.



Рисунок 6.1 – Естественное отстаивание осадка после обработки стока известково-глинистой пылью

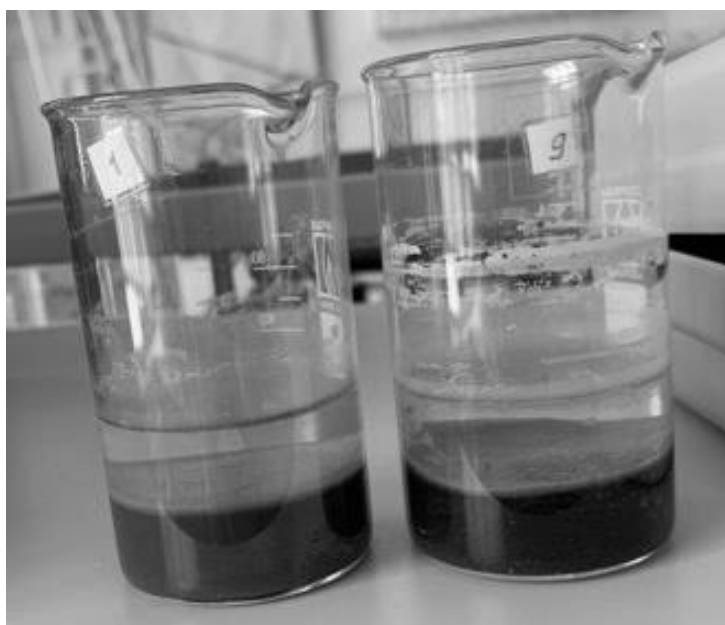


Рисунок 6.2 – Естественное отстаивание осадка после обработки феррохромовым шлаком и известковым молоком соответственно

По результатам отстаивания отчетливо видно, что объем осадка значительно уменьшился с 50 мл до 26 мл и 28 мл соответственно, таким образом, объем осадка уменьшился примерно на 50 %.

Во всех трех стаканах наблюдается выделение воды без визуального наличия взвешенного осадка, объем осадка, используемого для определения эффективности

отстаивания, составил 50 мл. На рисунках № 6.1, 6.2 отчетливо видно, что объем проб незначительно уменьшился, данное явление обусловлено естественным испарением воды с поверхности пробы.

В результате естественного отстаивания более крупные частицы осадка осели на дно стакана, данное явление обусловлено их большей плотностью. Частицы меньшего объема заняли «верхнюю» часть осадка, ввиду их меньшей плотности. Под воздействием силы притяжения пустоты, образованные, неравномерностью распределения частиц осадка постепенно заполнились, что привело к его уплотнению, в следствие чего из-за разности плотностей воды и осадка, первая отделилась и осталась в верхней части стакана.

В связи с относительно небольшой затратой сил и средств на реализацию данного метода обработки осадка можно сделать вывод, что данный метод является достаточно действенным, несмотря на то что он является устаревшим.

На таблице № 6.1 представлена масса осадка, полученная в результате естественного отстаивания.

Таблица 6.1 – Массы осадков после естественного отстаивания

Наименование реагента	Масса стакана ( $m_{ст}$ )	Общая масса ( $M$ )	Масса осадка ( $M - m_{ст}$ )
Известковое молоко (стакан №9)	51,142	98,673	47,531
Феррохромовый шлак (стакан №1)	50,558	100,53	49,968
Известково-глинистая пыль (стакан №5)	47,381	95,089	47,708

Вес стакана № 1 после естественного отстаивания при комнатных условиях составил 96,859 гр с учетом воды испарившейся естественным путем. Вес стакана № 9 составил 95,359 гр. Вес стакана № 5 составил 91,474 гр.

После удаления отстоявшейся воды из стаканов их вес составил: стакан № 5 – 73,958гр при объеме в 27 мл, стакан №9 – 77,902 при объеме 28мл, стакан № 1 – 77,017гр при объеме 26мл. На таблице № 6.2 представлены массы осадков,



образованных в результате нейтрализации кислой железосодержащей производственной воды, после удаления выделившейся из них воды. Осадок представлен в обводненном виде.

Таблица 6.2 – Массы осадков после удаления выделившейся воды в результате естественного отстаивания

Наименование реагента	Масса стакана ( $m_{ст}$ )	Общая масса ( $M'$ )	Масса осадка ( $M' - m_{ст}$ )
Известковое молоко (стакан №9)	51,142	77,902	26,76
Феррохромовый шлак (стакан №1)	50,558	77,017	26,459
Известково-глинистая пыль (стакан №5)	47,381	73,958	26,577

Плотность осадка найдем по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{ гр/мл} \quad (5)$$

Плотность осадка при использовании известкового молока равна:

$$\rho = \frac{26,76}{28}, \text{ гр/мл}$$

$$\rho = 0,956 \text{ гр/мл}$$

Плотность осадка при использовании феррохромового шлака равна:

$$\rho = \frac{26,459}{26}, \text{ гр/мл}$$

$$\rho = 1,018 \text{ гр/мл}$$

Плотность осадка при использовании известково- глинистой пыли равна:

$$\rho = \frac{26,577}{27}, \text{ гр/мл}$$

$$\rho = 0,984 \text{ гр/мл}$$

## 6.2 Анализ образцов после криогенной обработки

Промораживание отобранных образцов осадка в объеме 100 мл, полученных в результате нейтрализации кислых железосодержащих производственных стоков, осуществлялась в пластиковой таре (рисунок № 6.3) в связи с особенностью воды расширяться при замораживании, что могло привести к разрушению емкости из хрупкого материала (стекло, керамика). Оттаивание образцов осуществлялось естественным способом в комнатных условиях, после оттаивания образцы из пластиковой тары были помещены в стеклянные цилиндры объемом 100 мл.

После промораживания и оттаивания структура осадка изменилась с хлопко-образного в мелкодисперсный с наибольшей плотностью, структура осадка представлена на рисунке № 6.3. После оттаивания осадок вместе с выделившейся водой перелили в мерные цилиндры и дали немного отстояться, затем удалили лишнюю воду. Затем определили объем оставшегося осадка и его вес, в целях дальнейшего определения его плотности. Для определения веса осадка использовалась предварительно взвешенная посуда. Вес первого стакана составил 32,297 гр, вес третьего стакана 37,214 гр, вес четвертого стакана 30,687 гр. Объем осадка в первом цилиндре составил 3 мл, объем осадка в цилиндре № 3 составил 21 мл, объем осадка в цилиндре № 4 составил 10 мл. Вес стаканов с осадком: стакан № 1 – 37,052 гр, стакан № 3 – 54,082 гр, стакан № 4 – 38,615 гр.

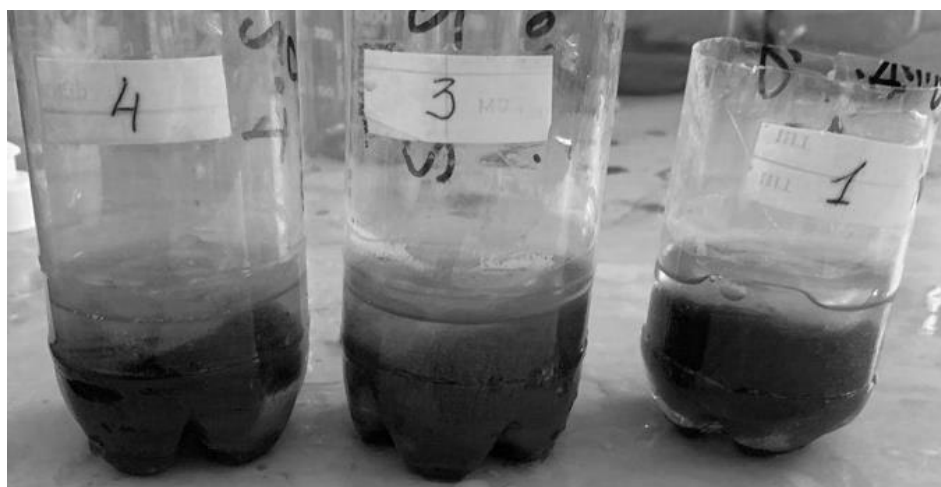


Рисунок 6.3 – Пробы осадка после промораживания

После отстаивания пробы из пластиковой тары были перелиты в цилиндры объемом 100 мл, пробы представлены на рисунке № 6.4.

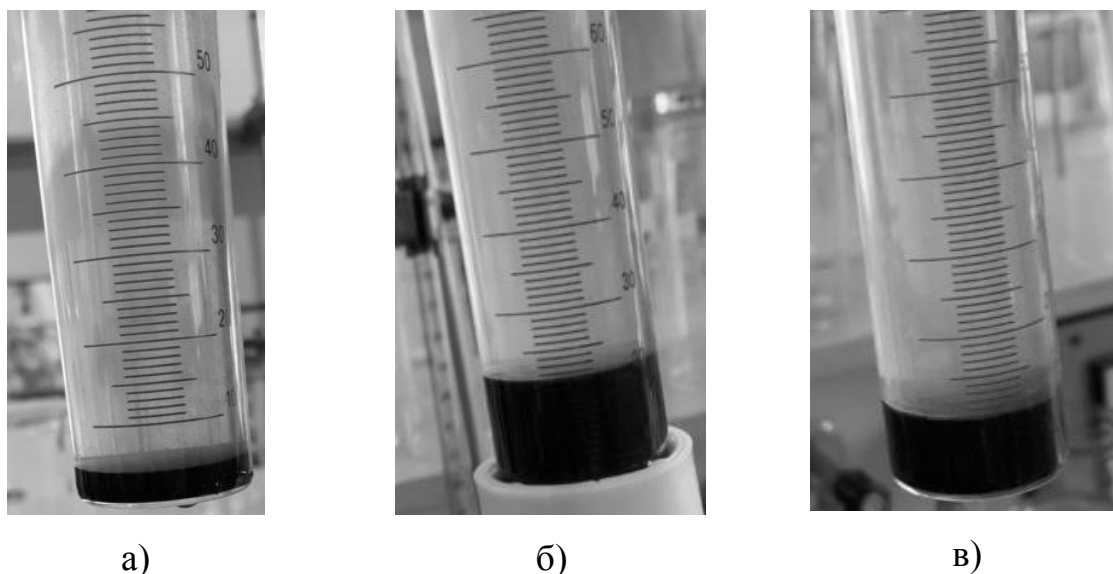


Рисунок 6.4 – Осадок после промораживания  
а) после нейтрализации производственных стоков известково-глинистой пылью;  
б) после нейтрализации производственных стоков известкового молока; в) после  
нейтрализации производственных стоков феррохромовым шлаком

Плотность осадка при использовании пыли феррохромового шлака равна:

$$\rho = \frac{37,052 - 32,297}{3}, \text{ гр/мл}$$
$$\rho = 1,585 \text{ гр/мл}$$

Плотность осадка при использовании известково-глинистой равна:

$$\rho = \frac{54,082 - 37,214}{21}, \text{ гр/мл}$$
$$\rho = 0,803 \text{ гр/мл}$$

Плотность осадка при использовании известкового молока равна:

$$\rho = \frac{38,615 - 30,687}{10}, \text{ гр/мл}$$
$$\rho = 0,793 \text{ гр/мл}$$

Одной из особенностей оттаивания замороженного осадка является то, что в первую очередь из замороженного осадка выделяется свободная вода, визуалью не имеющая загрязнений, процесс оттаивания такой воды, согласно наблюдению,

продолжается до тех пор, пока в замороженном состоянии не останется лишь «связующая» осадок-вода. Также интересной особенностью оттаивания осадков производственных стоков, как и любых иных загрязнений, физически связанных с водой, является то, что на момент промораживания данные загрязнения равномерно расположены по всему объему замораживаемой и замороженной воды, но в момент оттаивания происходит некое «кучкование» загрязнителя. Обильного выделения частиц осадка из замороженной части в оттаявшую воду не наблюдается до тех пор, пока количество оттаянной воды не превышает количеств «связующей» воды, после чего начинается обильное выделение осадка с измененной структурой в оттаявшую воду.

В результате промораживания и оттаивания осадка меняется его структура, что приводит к его значительному уплотнению, в результате которого около 80% обводненного осадка составляет вода без наличия в ней нерастворимых частиц и только 20% составляет «новоструктурированный» осадок. Также иная структура осадка, обусловленная его значительным уплотнением, позволяет ему осаждаться с большей скоростью. В заключение вышесказанного можно сделать вывод, что промораживание является достаточно эффективным способом утилизации осадка при этом данный способ подходит только для регионов с холодным климатом, что делает его невозможным для повсеместного использования.

### **6.3 Анализ образцов осадков после термообработки в печи**

В связи с тем, что в результате данного метода весь объем воды, содержащейся в осадке, удаляется путем принудительного испарения, целесообразности в измерении исходного объема обводненного осадка не имеется. Осадок образовавшийся в результате использования реагентов (известкового молока и известково-глинистой пыли) поместили в специальные термоустойчивые чаши и отправили в печь до полного испарения влаги. После пропекания обводненного осадка вся вода была удалена, в результате чего получили осадок в сухом виде, результаты после пропекания представлены на рисунках № 6.5, № 6.6.



Рисунок 6.5 – Осадок после просушивания в печи (известковое молоко)



Рисунок 6.6 – Осадок после просушивания в печи (известково-глинистая пыль)

В дальнейшем осадок образовавшийся после полного удаления влаги упакован в пронумерованные герметичные целлофановые пакеты и отправлен на рентгеновское дифракционное исследование для получения структурных данных, таких как химический состав, рисунок № 6.7.



Рисунок 6.7 – Осадок после пропекания подготовленный для рентгенографического исследования

Во взаимодействии с химическим факультетом Института естественных и точных наук при поддержке НОЦ «Нанотехнологии» удалось провести спектральный анализ полученных осадков и используемы реагентов. Результаты анализа приведены в сводных таблицах.

Таблица 6.3 – Химический состав осадка полученного в результате нейтрализации кислых железосодержащих производственных стоков известковым молоком после пропекания в печи

Металл	Масса
Na	1,4991
Mg	7,2466
Al	1,1459
Si	2,3301
P	0,2161
S	10,5451
Cl	0,3955
K	0,1007
Ca	32,6281
Cr	0,7885
Mn	0,4092
Fe	41,7954
Ni	0,3371
Cu	0,0949
Zn	0,4245
As	0,0212
Sr	0,0222

Таблица 6.4 – Химический состав осадка полученного в результате нейтрализации кислых железосодержащих производственных стоков известково-глинистой пылью после пропекания в печи

Металл	Масса
Na	2,1497
Mg	4,0742
Al	4,5076
Si	12,3967
P	0,1837
S	10,7612
Cl	0,4542

Окончание таблицы № 6.4

K	0,7165
Ca	25,4666
Ti	0,3568
Cr	0,3068
Mn	0,3501
Fe	37,7139
Ni	0,1997
Zn	0,2388
Sr	0,0632
Mo	0,0604

Таблица 6.5 – Химический состав реагента (известково-глинистой пыли) используемого для нейтрализации кислых железосодержащих производственных стоков

Металл	Масса
Mg	2,5224
Al	4,4910
Si	13,8030
P	0,0980
S	3,4877
Cl	0,0268
K	0,5253
Ca	70,7091
Cr	0,0968
Mn	0,1524
Fe	3,9057
Cu	0,0647
Sr	0,1171
Mg	2,5224

Таблица 6.6 – Химический состав реагента (феррохромового шлака) используемого для нейтрализации кислых железосодержащих производственных стоков

Металл	Масса
Na	1,7867
Mg	3,4115
Al	15,1263
Si	54,1222
P	0,1660
S	0,5844

## Окончание таблицы №6.7

Cl	0,2688
K	3,2592
Ca	14,5073
Ti	0,9719
Cr	0,0926
Mn	0,1937
Fe	5,4299
Sr	0,0483
Mo	0,0312

### Выводы по разделу шесть

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что принудительное обезвоживание методом термообработки наиболее эффективный метод утилизации обводненного осадка, так как в результате образуется сухой порошкообразный осадок малого объема и высокой плотности, который в дальнейшем можно использовать в качестве вторсырья. Существенный недостаток данного метода обусловлен значительными экономическими затратами на обработку осадка, так как для нагревания и испарения воды, содержащейся в обводненном осадке необходимо большое количество энергии. Данный метод целесообразно применять на предприятиях технологический процесс которых включает в себя выделение попутных газов в процессе производства продукции.

Вторым по эффективности методом утилизации осадка является промораживание. Эффективность метода обусловлена тем, что в результате промораживания и оттаивания структура осадка меняется с малоплотной рыхлой хлопкообразной на плотную мелкодисперстную легко осаживающуюся взвесь. Основным достоинством промораживания является уменьшение объема осадка в виду его уплотнения вызванного деструктуризацией, что приводит высокой скорости осаждения осадка, относительно малой обводненности и простоте его дальнейшей утилизации. Основным недостатком данного метода является невозможность его использования в регионах с теплым климатом, а также



необходимость наличия больших площадей для обработки осадка, что в настоящее время является проблематичным, в связи с плотной застройкой. Организация площадок промораживания на значительном удалении от производства, также приводит к дополнительным логистическим затратам.

Метод обезвоживания осадка (естественное отстаивание) зарекомендовал себя как наиболее экономичный, но при этом менее эффективный чем два предыдущих метода. В результате отстаивания наблюдается естественное уплотнение осадка и незначительное испарение влаги. Данный метод аналогично методу промораживания требует наличие специально подготовленных площадей.

## 7 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО КОМПЛЕКСНОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

В результате нейтрализации кислых железосодержащих стоков, образованных технологическим процессом производства, выделяется большое количество осадка, содержащего в себе множество различных химических элементов и соединений. Потенциальными источниками загрязнения окружающей среды отходами производства являются осадки, образующиеся в результате очистки указанных выше сточных вод, а также отработанные вспомогательные материалы.

Отходы предприятия могут быть различного состава на примере ПАО «ЧТПЗ», которые приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Химический состав отходов производства

Наименование отхода	Состав, %	Значение, кг/сут	Значение, кг/нед	Значение, т/год	Влажность	Класс опасности
1. Осадки, образующиеся в результате очистки сточных вод						
Осадок нейтрализации известковым молоком смешанных (кислотно-щелочных и хромсодержащих) стоков гальванических производств обводненный (Обезвоженный осадок с фильтр-пресса поз. ФП1)	$Na^+$	- 0,002				70%
	$Ca^{2+}$	- 0,003				
	$Mg^{2+}$	- 0,002				
	$Cl^-$	- 0,003	75,63	530	27,61	
	$SO_4^{2-}$	- 0,005				
	$HCO_3^-$	- 0,014				сухой
	$Al(OH)_3$	- 12,541				
	$Fe(OH)_3$	- 0,876	22,69	159	8,283	
	Нефтепродукты	- 0,286				
	Взвеш. в-ва	- 14,30				
	ПАВ	- 0,019				
Флокулянт	- 1,977				4	
Вода	-70,00					

Продолжение таблицы 7.1

Осадок нейтрализации известковым молоком смешанных (кислотно- щелочных и хромсодержащих) стоков гальванических производств обводненный (Обезвоженный осадок с фильтр- пресса поз. ФПЗ/1-3)	$Na^+$	- 0,093	12061,1	84427,6	4402,3	65%	4
	$NH_4^+$	- 0,001					
	$K^+$	- 0,001					
	$Si$	- 0,001					
	$Cl^-$	- 0,051					
	$NO_3^-$	- 0,01					
	$F^-$	- 0,001					
	$SO_4^{2-}$	- 0,109					
	$HCO_3^-$	- 0,02					
	Нефтепродукты	- 0,024					
	Взвеш. в-ва	- 2,268					
	СПАВ	- 0,001					
	$Fe(OH)_3$	- 8,499					
Смесь осадок нейтрализации известковым молоком кислотно- щелочных и хромсодержащих стоков гальванических производств (соли с узла выпаривания)	$CaSO_4$	- 8,791	4221,4	29549,7	1540,8	сухой	4
	$CaCO_3$	- 2,759					
	$CaF_2$	- 0,663					
	$Mg(OH)_2$	- 0,909					
	$Cu(OH)_2$	- 0,034					
	$Zn(OH)_2$	- 0,74					
	$Pb(OH)_2$	- 0,006					
	$Cr(OH)_3$	- 0,185					
	$Mn(OH)_4$	- 0,032					
	$Ni(OH)_2$	- 0,061					
	Флокулянт	- 0,023					
Вода	-64,7						
ИТОГО 3 КЛАСС	Соли	-80,00	5201,53	36410,7	1898,6	20%	3
	Вода	- 20,00	4161,2	29128,6	1518,85	сухой	
ИТОГО 4 КЛАСС			5201,53	36410,7	1898,6	20%	
			4161,2	29128,6	1518,85	сухой	
<b>2. Отработанные вспомогательные материалы</b>							
Фильтрующие элементы мембранные на основе полимерных	Полиамид	-14,20			60шт/3г (918кг/ 3года)		4
	Полотно х/б	-31,50					
	Винипласт	-14,00					
	Полиэтилен	-4,10					
	Полиуретан	-32,00			64шт/3г (979кг/		

Окончание таблицы 7.1

мембран, утратившие потребительские свойства	Полистирол Резина	-1,10 -0,10			3года) 18шт/3г (275кг/ 3 года)		
Ткани фильтровальные из натуральных и синтетических волокон, загрязненная соединениями тяжелых металлов и нефтепродуктами (суммарное содержание не более 6%) (фильтрующий элемент мешочного типа гофрированный)	Полиэфир Загрязнение	-95,00 -5,00			80кг/г		4
Уголь, активированный отработанный загрязненный оксидами железа и нефтепродуктами	Уголь Нефтепродукты	-86,00 -14,00			4,2т/год		4
Отходы минеральных масел гидравлических, не содержащих галогены	Масло	-100,00			560л/г		3
Тара из разнородных полимерных материалов, не содержащих галогены не загрязненные (Упаковка: канистры, мешки)	Полимер Загрязнение	-99,00 -1,00			16,82 т/год		4
Всплывающие нефтепродукты из нефтеловушек и аналогичных сооружений	Нефтепродукты Вода	-90% -10%			215 кг/год		3

В связи со значительным различием качественных и количественных характеристик отходов, необходимо прорабатывать комплексные варианты их обработки и утилизации с учетом местных условий.

На ПАО «ЧТПЗ» еврокубы относятся к возвратной таре, поэтому в отходах не учитываются. Канистры так же относятся к возвратной таре, но 10% учитывается в отход из-за возможной потери потребительских свойств.

Отходы очистных сооружений: обезвоженный осадок после фильтр-прессов, соли с узла выпаривания загружаются в контейнеры типа биг-бег. Используются контейнеры типа биг-бег вместимостью 1т. Контейнеры утилизируются вместе с отходами очистных.

Обезвоженные осадки от фильтр-прессов с помощью ленточных транспортеров загружаются в биг-беги. Соли с центрифуги также загружаются в биг-беги. В здании очистных предусмотрено нахождение суточного количества отходов.

Один раз в сутки предусматривается вывоз отходов из здания очистных и с территории предприятия. Вывоз отходов осуществляется автотранспортом специализированной организации, имеющей лицензию на транспортировку, размещение и утилизацию опасных отходов.

В случае невозможности ежедневного вывоза отходов, предусмотрено временное накопление отходов на первом этаже здания купоросной установки. Помещение отремонтировано и оснащено системой дренажа и необходимыми грузоподъемными механизмами.

Транспортировка биг-бегов к месту временного хранения предусмотрена погрузчиком.

Вывоз отходов из здания купоросной осуществляется автотранспортом специализированной организации, имеющей лицензию на транспортировку, размещение и утилизацию опасных отходов.

Анализируя ситуацию с переработкой отходов можно сделать вывод, что привлекается в основном специализированные организации, осуществляющие

вывоз и утилизацию этих отходов, что ведет к дополнительным затратам в то же время эти отходы следует рассматривать как вторичное сырье товарных продуктов.

В результате отстаивания отработанных щелочных растворов образуются отходы нефтепродуктов с содержанием воды до 10%. Характеристика жидких отходов представлена на таблице № 7.2. Предложения по утилизации отходов представлены на таблице № 7.3.

Таблица 7.2 – Характеристика жидких отходов

Наименование отхода	Состав, %	Количество, кг/год	Класс опасности
Нефтепродукты	Нефтепродукты – 90 Вода - 10	215 кг/год	3

Таблица 7.3 – Предложения по утилизации отходов

№	Наименование отхода	Объем образования на объекте, т/год	Описание мест временного хранения	Организации, осуществляющие вывоз отходов
Отходы, образующиеся в процессе работы очистных сооружений				
1	Осадок нейтрализации известковым молоком смешанных (кислотно-щелочных и хром-содержащих) стоков гальванических производств обводненный (Обезвоженный осадок с фильтр пресса)	27,61-70% влажности  8,283 - сухой	Выгрузка в контейнеры типа биг-бег с последующим их транспортированием на площадку размещения контейнеров для обезвоженного осадка. Вывоз грузовым автомобилем.	ООО «ОМЕГА-ЭКО»
2	Осадок нейтрализации известковым молоком смешанных (кислотно-щелочных и хром-содержащих) стоков гальванических производств обводненный (Обезвоженный осадок с фильтр пресса)	4402,3-65% влажности  1540,8 - сухой	Выгрузка в контейнеры типа биг-бег с последующим их транспортированием на площадку размещения контейнеров для обезвоженного осадка. Вывоз грузовым автомобилем.	ООО «ОМЕГА-ЭКО»
3	Осадки нейтрализации кислых и хром-содержащий стоков гальванических производств	1898,6-20% влажности  1518,85 - сухой	Выгрузка в контейнеры типа биг-бег с последующим их транспортированием на площадку размещения	ООО «ОМЕГА-ЭКО»

Окончание таблицы 7.3

	гидроксидом натрия в смеси		контейнеров для обезвоженного осадка. Вывоз грузовым автомобилем.	
4	Фильтрующие элементы мембранные на основе полимерных мембран, утратившие потребительские свойства (элемент рулонный обратноосмотический )	60шт/3года (918кг/3года)  64шт/3года (979кг/3года)  18шт/3года (275кг/3 года)	Площадка для складирования мусора в контейнер. Складирование в контейнеры 0,75 м <sup>3</sup> , вывоз грузовым автомобилем	ООО «ОМЕГА-ЭКО»
5	Ткань из натуральных и смешанных волокон, загрязненная нефте-продуктами (содержание нефте-продуктов менее 15%) (фильтрующий элемент мешочного типа)	80кг/год	Площадка для складирования мусора в контейнер. Складирование в контейнеры 0,75 м <sup>3</sup> , вывоз грузовым автомобилем.	ООО «ОМЕГА-ЭКО»
6	Уголь активированный отработанный, загрязненный нефтепродуктами (содержание нефтепродуктов менее 15 %)	4,2 т/год	Выгрузка в полимерные мешки с последующим размещением на площадке складирования отходов, вывоз грузовым автомобилем	ООО «ОМЕГА-ЭКО»
7	Отходы минеральных масел гидравлических, не содержащих галогены	560л/год	Площадка для накопления отработанных масел, хранение в герметично закрытой емкости. Вывоз грузовым автомобилем	ООО «ОМЕГА-ЭКО»
8	Тара из прочих полимерных материалов, загрязненная лакокрасочными материалами	16,85т/год	Площадка для складирования мусора в контейнер. Складирование в контейнеры 0,75 м <sup>3</sup> , вывоз грузовым автомобилем.	ООО «ОМЕГА-ЭКО»

Проектом установки предусмотрены мероприятия, направленные на ликвидацию собственных стоков от технологических процессов очистки, а именно:

- концентрат водоподготовки направляется в усреднитель на очистку;
- вода от промывки оборудования перерабатывается на очистных сооружениях вместе с основным потоком сточных вод;

– для приготовления растворов реагентов, моющих растворов и для промывки оборудования используется очищенная на установке вода, а не техническая вода «чистого» оборотного цикла;

– случайные проливы собираются в приемки и дренажными насосами направляются в усреднитель.

На ПАО «ЧТПЗ» товарные реагенты один раз в неделю подвозятся грузовым автотранспортом. Сыпучие реагенты в мешках располагаются на паллетах. Жидкие реагенты поступают в еврокубах (ABS-контейнеры) массой до 1,4т на паллетах, канистрах по 20 л. и пластиковых бочках по 200 л. Разгрузка автотранспорта осуществляется погрузчиком.

Перемещение еврокубов внутри здания выполняется с помощью погрузчика. Еврокубы, из которых происходит раздача реагентов, установлены на поддоны-контейнеры для локализации токсичных жидкостей. Подъем и замена пустого еврокуба на еврокуб с реагентом осуществляется с помощью погрузчика.

Транспортировка и загрузка сыпучих веществ из мешков в реагентные емкости или в бункер автоматической установки приготовления раствора флокулянта осуществляется при помощи подъемного стола с рольгангом. В комплекте с реагентной емкостью предусмотрено загрузочное устройство, которое представляет собой загрузочный лоток (столик) с воронкой. Подъемный стол устанавливается в минимальное положение, укладывают на платформу мешки, и транспортируют к месту загрузки. Платформа поднимается на высоту загрузочного лотка. Мешки сдвигаются на загрузочный лоток, разрезаются и реагент сыпается через воронку в емкость.

Таблица 7.4 – Периодичность операций загрузки сыпучих реагентов

Реагент	Расход на одну загрузку	Периодичность загрузок
Флокулянт	1 мешок	2 раза в неделю
Коагулянт Аква - Аурат30	5 мешков	1 раз в сутки
Триполифосфатнатрия	1 мешок	1 раз в сутки
Соль таблетированная	6 мешков	1 раз в месяц



Собственными исследованиями, отраженными в ВКР установлена и подтверждена на практических образцах, зависимость качества нейтрализации кислых железосодержащих производственных стоков от количества вводимого реагента как товарной извести, так и отходов производства (феррохромового шлака и известково-глинистой пыли). Данные результаты позволяют рекомендовать отходы производства для эффективной обработки кислых железосодержащих сточных вод, что приведет к экономии денежных средств, затрачиваемых на очистку. Благодаря использованию оптимального количества отходов в качестве реагентов возможно получить максимально плотный осадок, утилизация которого в дальнейшем намного дешевле и технически проще (извлечение железа и производство стойких материалов). При этом освобождаются площади отвалов, где находятся эти отходы.

Во взаимодействии с химическим институтом ЮУрГУ проведен спектральный анализ обезвоженного осадка, результаты которого приведены в таблицах 6.3, 6.4, 6.5, 6.6. В дальнейшем основываясь на полученных результатах совместно с кафедрой строительных материалов ЮУрГУ рассмотрены и предложены пути наиболее рационального использования осадка. Так например, осадок полученный в результате нейтрализации производственных сточных вод возможно использовать:

- в качестве добавок, вводимых в цементную сырьевую смесь. В их состав входит большое количество кремнезема и железа, что позволяет снизить расход глины, а при повышенное содержание оксида кальция — части карбонатного компонента - извести. Наличие в их составе соединений цинка, серы и магния способствует интенсификации процессов клинкерообразования и повышению качества цемента;

- в качестве добавки в технологии производства керамических строительных материалов и изделий: при производстве кирпича;

- за счет высокого содержания железистых можно использовать в качестве корректирующих добавок в технологии производства теплоизоляционных изделий – керамзита.

Второе направление использования осадка, образованного в результате нейтрализации кислых железосодержащих стоков с использованием феррохромового шлака, заключается в извлечении входящего в состав осадка железа, так как его содержание в процентном соотношении близко к содержанию железа в железных рудах, и составляет порядка 43%.

На основании литературного обзора современных приемов обезвреживания железосодержащих сточных вод, проведенных исследованиях в лаборатории ГИСИС на искусственно приготовленных растворах и натуральных стоках для совершенствования существующих систем водного хозяйства и проектирования новых можно рекомендовать мероприятия:

1) изучение основной технологии промышленного предприятия, технологических процессов, где образуются кислые железосодержащие сточные воды;

2) сбор материалов и определение их количественно качественных показателей, а также режима его образования;

3) проведение лабораторных испытаний по обработке этого стока товарными щелочными реагентами и отходами производства, содержащими известь;

4) изучить количество и качество отходов производства условия доставки до места использования;

5) выполнить сбор исходных данных для проектирования установки обезвреживания кислых железосодержащих сточных вод с использованием доступного отхода;

6) провести исследования по определению товарной ценности образующихся осадков, выбрать доступный отход, как реагент;

7) выполнить технико-экономическое сравнение вариантов обезвреживания кислых железосодержащих сточных вод отходами производства с учетом возврата воды в производство;

8) выполнить проект провести его экспертизу;

9) выполнить строительномонтажные и пусконаладочные работы комплекса обезвреживания кислых железосодержащих сточных вод отходами, с учетом

подготовки отхода, как реагента и комплекса по сбору переработки и утилизации осадка.

### **Вывод по разделу семь**

В результате обезвреживания кислых железосодержащих стоков образуется большое количество обводненного осадка, который после обезвоживания должен быть утилизирован надлежащим образом в установленном законом порядке. В настоящее время утилизация осадка осуществляется при помощи сторонних лицензированных предприятий, что в свою очередь подразумевает под собой дополнительные экономические затраты для предприятия.

С учетом вышесказанного данная проблематика так же рассмотрена в выпускной квалификационной работе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках выпускной квалификационной работы изучены и разобраны технические и эксплуатационные характеристики схем очистки сточных вод предприятия черной металлургии и технология их работы на примере ПАО «ЧТПЗ». Проведен литературный обзор современных методов обезвреживания кислых железосодержащих вод.

Получены и проанализированы количественные и качественные характеристики производственных стоков, степень и качество их очистки, представленные. На основании полученных результатов разработаны ресурсосберегающие решения методы решения проблемы нейтрализации кислых железосодержащих стоков.

На примере ПАО «ЧТПЗ» выявлены и проанализированы слабые места реализуемых методов и способов нейтрализации производственных стоков, а также утилизации сопутствующих осадков. На натурном стоке ПАО «ЧТПЗ» разобраны и проанализированы химические составы осадков в зависимости от способа нейтрализации стоков. Предложены альтернативные варианты утилизации осадка.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ульрих Д.В., Арканова И.А. Обоснование проектных ресурсосберегающих решений в водохозяйственном комплексе промышленных предприятий. Часть 1. Современные технологии и аппаратурное оформление в системе промышленного водоснабжения – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. 2016. – 119с.
2. Arkanova I.A., Denisov S.E., & Knutarev D.Y.(2017). Ecological Aspects of Condition of Ground Deposits in Shershnevsky Reservoir. MS&E, 262(1).
3. Арканова И.А., Носков А.А., Реконструкция береговой насосной станции, совмещенной с водозабором, без остаовки работы ПАО «Челябинский металлургический комбинат»// Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2016. – Т.16. - №4
4. Аксенов В.И. Замкнутой системе водного хозяйства Верх- Исетского металлургического завода – 40лет //Сталь. 2014.№8 С.104
5. Лихачев Н.И., Ларин И.И., С.А. Хаскин и др. канализация населенных мест промышленных предприятий// 4-е изд. перераб. И доп. – М.: Стройиздат. 2011. – 639с.
6. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. 5-е изд., перераб и доп. – М.: Металлургия. 2012. – 225с
7. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка. – М.: ДеЛи плюс.2013. – 680с.
8. Арканова И.А., Марков П.А., Маркова Е.А. Очистка сточных вод грязелечебных комплексов с применением коагулянта //Научоемкие исследования как основа инновационного развития общества. сборник статей Международной научно-практической конференции. 2019. С. 48-52
9. Аксенов В.И., Шеклеин С.Е., Подберезный В.Л. Травильно-регенерационные комплексы//М.: Теплотехник.2006. – 237с.
10. Dalan J.A., Duke D.K.Things to know about zero liquid//Chemical Engineering Progress . 2000. V.96. Is.11.P.71-76

11. Сватовская, Л.Б. Новый строительный материал из осадка сточных вод // Экология и промышленность России, №10, 2005, 20-21 с
12. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия. Учебник для вузов 6-изд., – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 768 с.
13. Л.И. Леонов, Ю.С. Юсфин, П.И. Черноусов. Отходы: Воздействие на окружающую среду и пути утилизации // Экология и промышленность России, 2003, №3, 32-35 с.
14. Кляйн, С.Э. Экологические проблемы в металлургии. Сточные воды / С.Э. Кляйн, В.В. Воронов, В.И. Аксенов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 441 с.
15. Яковлев С.В., Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод/Учебник для вузов: - М.: АСВ, 2004. – 704 с.
16. Алиев А.Ф. Безотходная технология обезжелезивания кислых вод . – Химия и технология воды, Киев, Национальная Академия Наук Украины, 2007, № 6
17. Ульрих, Д. В., Арканова И.А. Обоснование проектных ресурсосберегающих решений в водохозяйственном комплексе промышленных предприятий. Часть 2. Современные технологии и аппаратурное оформление в системе промышленного водоотведения. – Челябинск: Издательский Центр ЮУрГУ, 2016. – 132 с.
18. Гладун В.Д., Андреева Н.Н. Неорганические сорбенты из техногенных отходов для очистки сточных вод промышленных предприятий// Экология и промышленность России, 2000, №5. С. 17-20.
19. ГОСТ Р 56828.32-2017 Национальный стандарт Российской Федерации «Наилучшие доступные технологии», 2017.- 101 с.
20. Хванг С.Т., Каммермейер К., Мембранные процессы разделения / пер. с англ. – М.: Химия, 1981.
21. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. М.: Мир, 1999.- 513 с.
22. Гарин В.М., Обращение с опасными отходами: учебное пособие, изд-во Проспект, 2006.-224 с.
23. Градостроительный кодекс Российской Федерации.

24. СП 31.13330.2012. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения/Минстрой России.-М.: ГП ЦПП, 1996. – 128 с.

25. Приказ МПР РФ от 15.06.2001 № 536. Об утверждении критериев отнесения отходов к первому-пятому классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду.

26. Приказ Ростехнадзора от 27.12.2012 № 784 Об утверждении Руководства по безопасности «Рекомендации по устройству и безопасной эксплуатации технологических трубопроводов».

27. СП 32.13330.2012 Канализация. Наружные сети и сооружения/Госстрой СССР.-М.:ЦИТП Госстроя СССР, 1986. – 76 с.

28. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (1356 наименования). М., Минздрав России, 2007.

29. ГН 1.1.701-98. Гигиенические критерии для обоснования необходимости разработки ПДК и ОБУВ вредных веществ в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест, воде водных объектов. М., Минздрав России, 1998, 15 с.

30. СанПин 2.1.7.1322-03. Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления.