

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОКУЛЯЦИИ ПРИ ОЧИСТКИ ШЛАМОВ МОКРОЙ ГАЗООЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ

Шкоп А. А., Брянкин А. С., Шестопалов А. В., Пономарева Н. Г.

## 1. Введение

Металлургическое производство сопровождается образованием огромного количества промышленных отходов (ПО), достигающих 30 % объёма выпуска стали. Около 80 % из них составляют шлаки, примерно 20 % пыли и шламы газоочисток [1].

Сегодня предприятия Украины сбрасывают в водные объекты свыше 2 млрд. м<sup>3</sup>/год неочищенных и недостаточно очищенных сточных вод, что приводит к ухудшению экологического состояния водоемов и окружающей природной среды в целом. Наиболее опасными являются сточные воды металлургических предприятий, содержащие в своем составе тяжелые металлы, токсичные для биоты.

Объем сточных вод, сбрасываемых предприятиями черной и цветной металлургии и предприятиями машиностроения Украины, достигает 500 млн. м<sup>3</sup>/год.

Существующие системы оборотного водоснабжения работают с продувкой, которая составляет около 10 % от расхода циркулирующей в системах воды. Главной причиной продувки и сброса недоочищенных сточных вод во внешние шламонакопители является низкая эффективность очистных сооружений водооборотного цикла.

Использование сточных вод и шламов газоочистки плавильных цехов в системе водооборотного цикла предприятий из-за высокого содержания химических соединений в недопустимых по существующим нормам для концентрациях нуждается в значительных расходах на их очистку.

Поэтому, повышение эффективности очистки воды водооборотных циклов металлургических предприятий является актуальным.

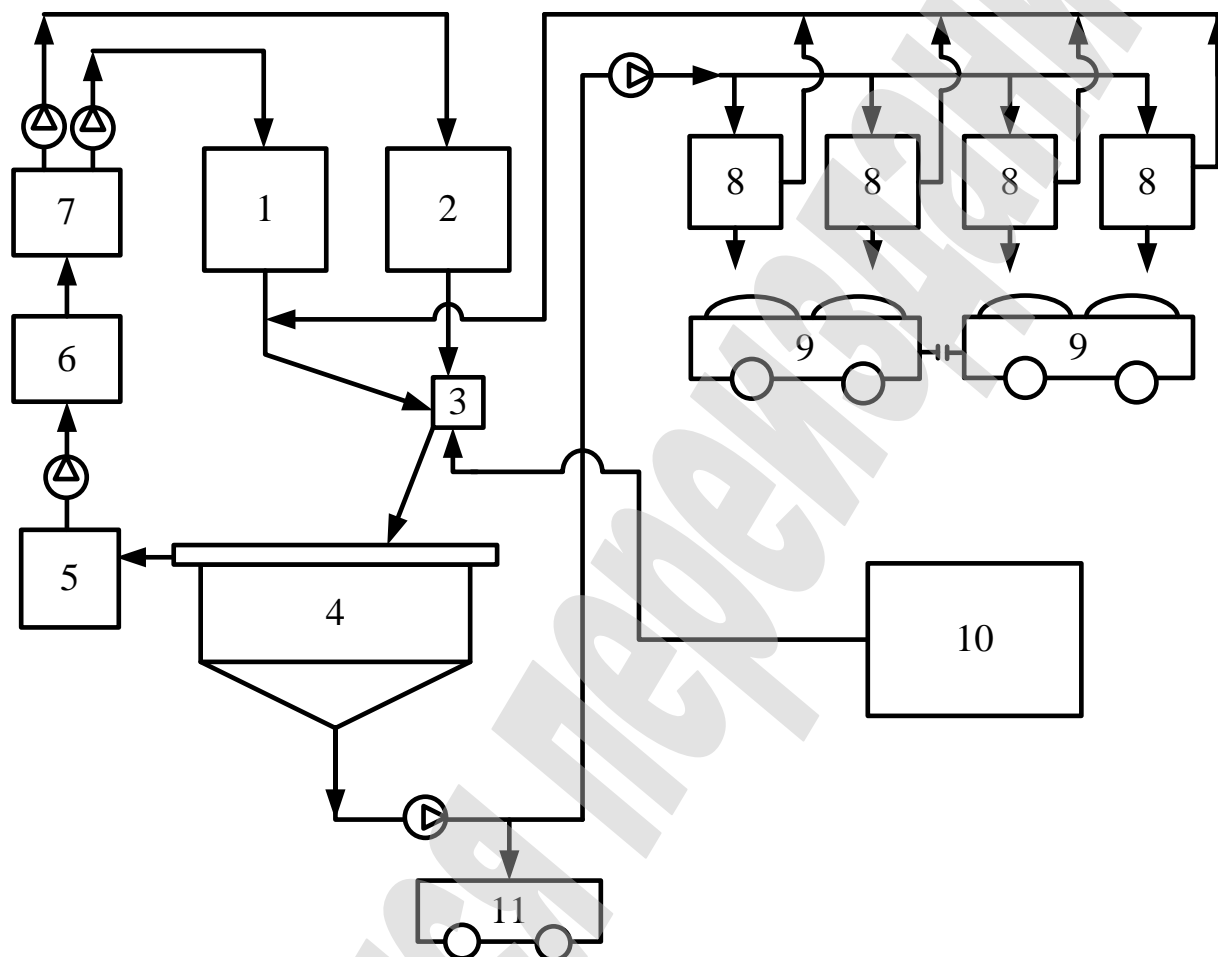
## 2. Объект исследования и его технологический аудит

*Объектом данного исследования* является процесс очистки сточных вод от взвешенных веществ, образующихся в результате мокрой газоочистки отходящих газов цеха производства ферросплавов одного из металлургических предприятий. Действующая схема оборотного водоснабжения газоочисток представлена на рис. 1.

Продукты горения плавильных цехов (1), (2) с верхней части свода подвергаются сухой газоочистке, а из-под сводового пространства направляются на аппараты мокрой газоочистки. Состав доменных газов зависит от шихты в печах, которая включает: железосодержащие брикеты, кварциты, известь, древесную щепу, кокс, каменный уголь марки «ДО», электродную массу. После мокрого пылеулавливания дымовых газов образуются шламовые воды со средней температурой  $\approx +50^{\circ}\dots+70^{\circ}\text{C}$ .

От цехов шламовые воды мокрой газоочистки самотёком поступают по наклонным трубопроводам Ду 700 мм в распределительный колодец (3).

В сливной трубопровод цеха производства ферросилиция врезаны трубопроводы фильтра фильтра-прессов. Максимальное поступление шламовых вод в радиальный сгуститель (4) на момент проведения технологического аудита составляет 850 м<sup>3</sup>/час.



**Рис. 1.** Существующая водно-шламовая схема производства ферросплавов:  
 1, 2 – плавильные цеха производстве ферромарганцевых сплавов и ферросилиция;  
 3 – смешивательная емкость; 4 – радиальный сгуститель; 5 – сборник горячей осветленной воды; 6 – градирня; 7 – сборник охлажденной воды; 8 – фильтр прессы;  
 9 – железнодорожные вагоны; 10 – станция приготовления флокулянтов;  
 11 – железнодорожная цистерна

Температура шламовых вод, измеренная в трубопроводах возле распределительного колодца, представлена в табл. 1.

По внешнему виду:

- шламовые воды цеха производства ферроманганцевых сплавов – однородная оранжево-коричневая жидкость;
- цеха производства ферросилиция – серо-зеленая жидкость с отдельно плавающими агрегатами чёрного цвета;
- смеси – серая жидкость с видимыми агрегатами чёрного цвета размерами до 1,5 мм.

Таблица 1

## Температура шламовых вод цехов ферросплавов

Шламовые воды	Температура воздуха, °С	Температура шлама при работающей градирне, °С	Температура шлама при неработающей градирне, °С
Цех производства ферроманганцевых сплавов	7–15	42–44	52–55
Цех производства ферросилиция		53–55	62–65

На дне трубопровода обнаружен слой высотой около 200 мм из отложений различного цвета, формы и размера. Размер отдельных конгломератов колеблется от 0,5 до 80 мм в поперечном сечении. Цвет большей части элементов чёрный, встречаются конгломераты белого и зеленоватого цвета.

Перед поступлением в радиальный сгуститель шламовые воды обоих цехов смешиваются в распределительном колодце. В точке смешения потоков вводится раствор катионного флокулянта с концентрацией 0,025–0,05 %. Далее поток шламовых вод по наклонному трубопроводу поступает в загрузочное устройство радиального сгустителя.

Раствор флокулянта приготавливается в отдельно стоящем здании в 2-х емкостях объемом 12–13 м<sup>3</sup>. При этом одна емкость является расходной, а во второй в это время идёт приготовление нового раствора флокулянта. Раствор флокулянта начальной концентрацией 0,05 % работники готовят 2 раза в сутки (1 раз в смену). Перемешивание раствора флокулянта происходит путём барботажом воздухом в течение 12 часов.

Осветлённая вода (слив радиального сгустителя) самотёком поступает в сборник (5) на вход насосов «горячей группы», которые качают осветленную воду на охлаждение на градирню (6). После градирни осветленная вода поступает в сборник (7) на вход насосов «холодной группы», подающих пульпу на аппараты мокрой газоочистки.

Радиальный сгуститель выполнен в виде цилиндрической чаши с коническим днищем. Объём радиального сгустителя 1500 м<sup>3</sup>. Поступление шламовых вод и отвод осветлённого продукта производится непрерывно. Откачивание сгущённого продукта из радиального сгустителя производится в периодическом режиме: по циклу работы камерных фильтр-прессов.

Содержание взвешенных веществ в осветлённой воде колеблется от 25 мг/л до 1,5 г/л. В отдельные дни содержание взвешенных веществ в осветлённой воде достигало 22 г/л. Пробы сгущённого осадка и осветлённой пульпы показаны на рис. 2.



**Рис. 2.** Пробы осветлённой воды и сгущённого шлама радиального сгустителя

По данным лабораторного анализа содержание взвешенных веществ в осветлённой воде, представленной на рис. 2, составило – 66 мг/л, в сгущённом продукте – 111,5 г/л.

Сгущённый продукт с содержанием твёрдого 95 г/л – текучая жидкость, а с содержанием твёрдого 111,5 г/л – пастообразный продукт.

Сгущённый осадок центробежным насосом подаётся в цех обезвоживания фильтр-прессах (8). Обезвоженный продукт фильтр-прессов выгружается в думпкары (9). Вагоны вывозят твердые отходы на полигон для захоронения в количестве 18 т/сутки.

Фильтрат по трубопроводу поступает в трубопровод шламовых вод цеха производства ферросилиция и далее на радиальный сгуститель согласно схемы (рис. 1).

Вследствие частичной замены кокса на угли марки «ДО» в шихте плавильного цеха производства ферросилиция привело к увеличению концентрации взвешенных веществ в шламовых водах. Участок очистки шлама

с увеличившейся нагрузкой не справляется. Поэтому избыточная часть шлама радиального сгустителя вывозится цистернами (11) на полигон жидких отходов в количестве до 34 т/сутки.

Одним из наиболее проблемных мест в данном процессе является недостаточная очистка шламов от взвешенных веществ, что приводит к существенному загрязнению осветленной воды и необходимости дополнительного разбавления шлама (подпитки) чистой водопроводной водой. А также затратного вывоза части шлама в жидком виде. Это связано с тем, что флокуляция шламов на входе в радиальных сгуститель не происходит с должной эффективностью, несмотря на подачу раствора флокулянта. По результатам изучения действующей системы приготовления и дозирования флокулянта установлено, что дозирование флокулянта производится в одну точку трубы шламовых вод, без корректировки дозы флокулянта при изменении концентрации шламов и их химического состава.

С целью разработки эффективной технологии очистки шламовых вод и проверки высокопроизводительного оборудования по обезвоживанию шламов проведены лабораторные и опытно-конструкторские работы по исследованию способов подбора, смешения и дозирования флокулянтов.

### **3. Цель и задачи исследования**

*Цель исследования* – выявление особенностей флокуляции шлама газоочисток производства ферросплавов.

Для достижения поставленной цели необходимо:

1. Провести лабораторные исследования состава и свойств реальных шламов мокрой газоочистки производства ферросплавов.
2. Исследовать влияние ввода и перемешивания флокулянтов на эффективность агрегатообразования и осаждения твердой фазы шламов.
3. Провести промышленные испытания по очистке шлама и определить эффективность работы обезвоживающего оборудования в зависимости от особенностей подачи флокулянта и шлама.

### **4. Исследование существующих решений проблемы**

Условия образования сточных вод газоочисток влияют и в значительной степени определяют химический состав и физико-химические свойства сточных вод. Эти свойства формируются в зависимости от особенностей технологии металлургического производства, используемого сырья и температуры для плавки, типа шихты и других факторов. Изменение свойств загрязненной в производственном цикле воды приводит к снижению эффективности применяемых в оборотной схеме очистных сооружений.

Классической схемой очистки шламов является их осветление в радиальных сгустителях и других отстойных сооружениях. Для повышения скорости осаждения взвешенных веществ применяют различные методы химической интенсификации процесса агломерации частиц, например, с помощью флокулянтов и коагулянтов, а сгущенный шлам отправляют на обезвоживание фильтрованием.

Кроме того, на многих предприятиях не уделяют внимание на эффективность смешивания флокулянта и особенности процессов его адсорбции на частицах твердой фазы и агрегатообразования.

Последнее время все большее применения находят полимерные флокулянты для очистки промышленных сточных вод [2]. По сравнению с коагуляцией, органические полимеры используются в меньших дозах, не несут дополнительной ионной нагрузки и имеют меньшую стоимость [3, 4].

В современной литературе описаны возможности интенсификации процесса флокуляции шламов путем сочетания и последовательного ввода неионогенных, анионных или катионных флокулянтов [5, 6]

Последнее время развивается новые реагенты для агрегации частиц, считающие гибридные свойства неорганических коагулянтов и флокулянтов на органической основе [7, 8]

Гранулометрический состав шламов играет основную роль в процессах их улавливания, обезвоживания и дальнейшего использования. Вопрос о связи воды с твердой фазой обуславливает исходную влажность и водоотдающую способность осадка и позволяет определить возможность применения конкретных методов его подготовки и обезвоживания.

Своеобразие строения молекул воды, обладающих дипольным моментом, водородными связями, оригинальностью структуры, требует внимательного изучения поведения шламовой воды в существующих технологических процессах. Тонкие пленки жидкости на поверхности пор твердого тела и в капиллярах обладают аномальными свойствами, отличающимися от свойств жидкости в объеме. Плотность зарядов на границе твердой фазы при переходе в жидкость падает. Данное падение можно рассматривать как функцию положения границы скольжения между твердым телом и жидкостью, которое характеризуют электрокинетическим  $\xi$ -потенциалом твердой фазы и приводит к изменению pH среды [9, 10].

Таким образом, процесс очистки высокодисперсных шламов, особенно с применением реагентов для интенсификации процессов осаждения твердой фазы, является многофакторным и не до конца изученным. Сложность учета изменения множества параметров, от которых зависит эффективность флокулообразования, приводит к снижению эффективности работы очистных сооружений и необходимости проводить дополнительные исследования.

## **5. Методы исследования**

### **5.1. Методика лабораторных исследований шламов мокрой газоочистки**

Лабораторные исследования шламовых вод проводились на предмет:

- измерения кинетики осаждения твердой фазы в зависимости от дисперсного состава;
- химического анализа и определение водородного показателя шламовых вод;
- подбора флокулянтов для очистки и обезвоживания шламов в центрифуге;
- исследования влияния особенностей смешения раствора флокулянта и шламовых вод на эффективность флокулообразования;

– разработки технологических тестов для оперативного анализа качества флокуляции и содержания взвешенных частиц в осветленной воде.

Исследования проводили на реальных шламах цехов производства ферросплавов.

Определение взвешенных частиц и солей в шламовых водах выполнялись по ГОСТ 6687.8-87 и ОСТ 34-70-953.13-90. Уровень pH измерялся прибором рХ–150МИ (Россия).

Измерение кинетики осаждения проводилась в лабораторном мерном цилиндре диаметром 50 мм, без применения химических реагентов (флокулянтов) в поле земного тяготения.

При лабораторном исследовании процесса флокуляции шламовых вод использовались катионные флокулянты РС-5045, ТФК-18 и ТФК-7. Растворы флокулянтов приготавливались концентрацией 0,05 % и дозировались в мерный цилиндр шприцом.

Для приготовления 500 мл 0,5 % раствора взято 500 мл водопроводной воды и 0,5 г порошка флокулянта. Порошок флокулянта всыпали в воду непрерывно перемешивания магнитной мешалкой. После 2 часов перемешивания 100 мл приготовленного раствора флокулянта смешали с 900 мл водопроводной воды и приготовили 1 л 0,05 % раствора флокулянта.

При определении кинетики отстаивания замеряли положение границы раздела фаз «взвешенные вещества – осветлённая вода» во времени с интервалом 15 секунд. В каждом интервале рассчитывалась скорость осаждения. При этом определялось положение границы фазораздела, при которой скорость начинала уменьшаться, т. е. когда осаждение взвешенных веществ в жидкости переходило в уплотнение осадка на дне цилиндра. Положение этой границы взято для расчёта усреднённой скорости осаждения.

Скорость осаждения рассчитывалась как отношение расстояния, на которое сместилась граница раздела фаз к интервалу времени, затраченному на это смещение.

Содержание взвешенных веществ в уплотнённом осадке рассчитывалось по соотношению объёмов осветлённой жидкости и осадка. При этом было известно общее содержание взвешенных веществ в пробе и принималось, что все взвешенные вещества перешли в осадок.

С целью определения оптимального режима флокулообразования были проведены следующие способы смешивания раствора флокулянта с шламовыми водами:

– подача флокулянта единоразовая и гидростатическое перемешивание (действующая схема на данном предприятии);

– подача флокулянта единоразовая и гидродинамическое перемешивание в мешалке в течении 15 сек;

– подача флокулянта равными дозами через 10 сек, при гидростатическом перемешивании;

– подача флокулянта равными дозами, но после первого дозирования гидродинамическое перемешивание в мешалке в течении 15 сек, после второго дозирования гидростатическое перемешивание в течении 10 сек.

При проведении флокуляции определялась скорость осаждения флоккул шлама до и после механических воздействий по методике лабораторных тестов, подробно описанных в [11, 12].

## **5.2. Методика промышленных испытаний**

Промышленные испытания по очистке и обезвоживанию шламов проводили на модернизированной [10] центрифуге типа ОГШ производства НТЦ «Экомаш» (Харьков, Украина). В ходе испытаний исследовались различные способы подачи и смешения подобранных в ходе лабораторных исследований флокулянтов и режимов.

*Способ № 1.* Исследование возможности очистки шламов цеха производства ферросилиция, взятых перед радиальным сгустителем, с подачей флокулянтов в две точки «в поток» с последующей очисткой и обезвоживанием шламов на центрифугальной установке. Испытания проведены по технологической схеме, представленной на рис. 3.

Согласно схемы шламовые воды цеха производства ферросилиция (2) взяты непосредственно перед подачей в смесительный колодец и насосом поданы в расходно-измерительную ёмкость (7). Из ёмкости шламовые воды самотёком через смеситель (11) поступают на обезвоживание в центрифугальную установку (8). В поток шламовых вод движущихся через смеситель в две точки (12) подавался раствор флокулянта и отбирались соответствующие пробы.

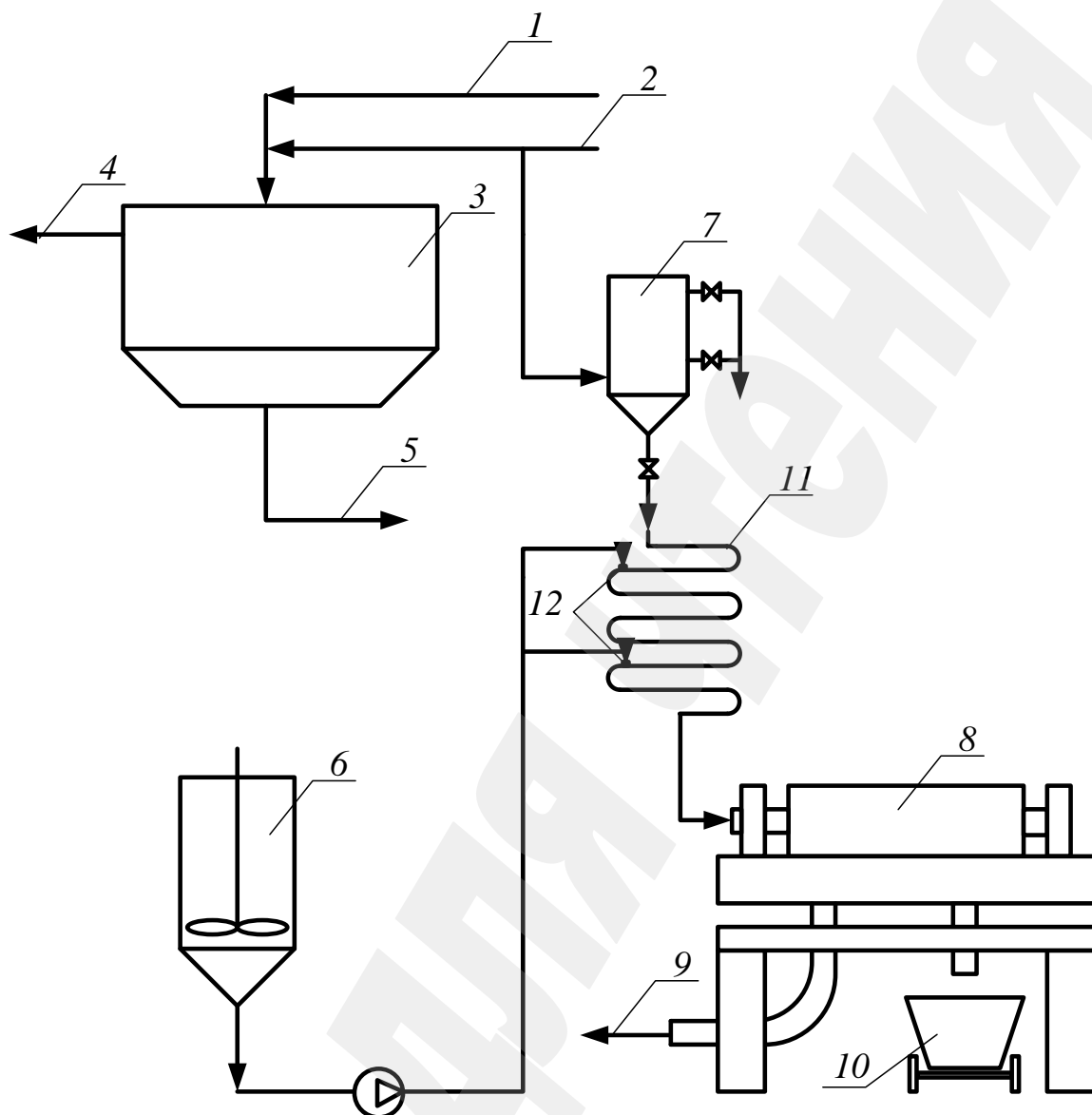
*Способ № 2.* Исследование возможности очистки шламов, взятых перед радиальным сгустителем, с подачей флокулянтов в одну точку «под мешалку». Испытания проведены по технологической схеме, представленной на рис. 4.

Согласно схемы шламовые воды цеха производства ферросилиция (2) взяты непосредственно перед подачей в смесительный колодец и насосом поданы в ёмкость с мешалкой (11). В эту же ёмкость подан раствор флокулянта. Шламовые воды, смешанные с флокулянтом самотёком поступают в расходно-измерительную ёмкость (7) при закрытом нижнем сливе (имитация отстойника). В расходно-измерительной ёмкости происходит разделение шламовых вод. Осветленный продукт самотёком сливается через штуцера слива ёмкости. Осаждённые взвешенные вещества накапливаются на дне ёмкости. После заполнения ёмкости сгущённым шламом подача питания и флокулянта была прекращена, и сгущенные шламы самотёком поданы на обезвоживание в центрифугальную установку (8).

*Способ № 3.* Исследование возможности очистки смеси шламов: сгущённого шлама радиального сгустителя и шламов цеха производства ферросилиция с подачей катионного флокулянта в одну точку «под мешалку».

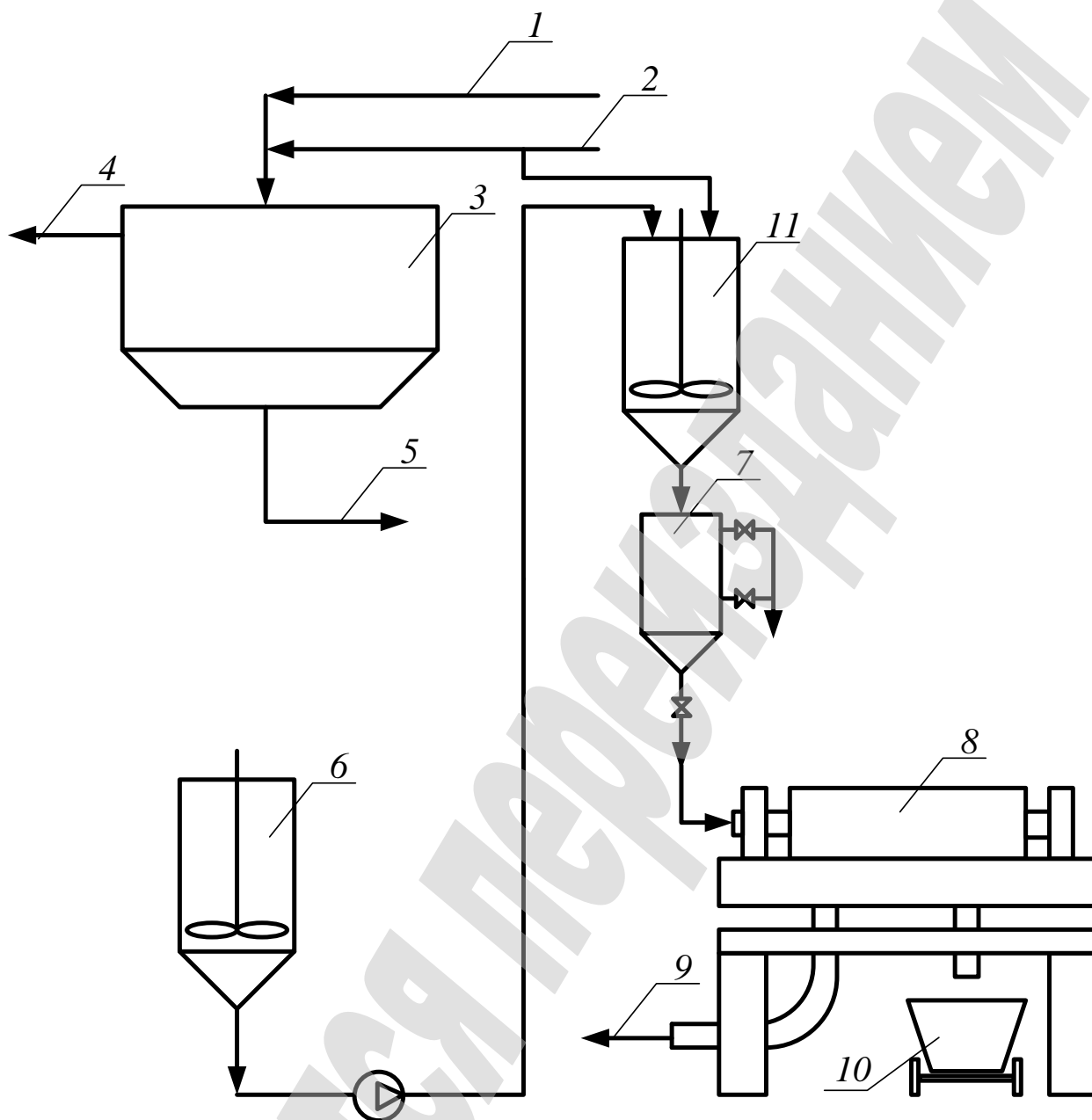
Исследования выполняли по схеме (рис. 4) со следующими изменениями: шламовые воды цеха производства ферросилиция (2) взяты непосредственно перед подачей в смесительный колодец и насосом были поданы в ёмкость с мешалкой (11).





**Рис. 3.** Технологическая схема очистки шламов с подачей флокулянтов в две точки «в поток» и обезвоживание на центрифугальной установке: 1 – трубопровод шлама цеха производства ферромарганцевых сплавов; 2 – трубопровод шлама цеха производства ферросилиция; 3 – радиальный сгуститель, 4 – отвод осветленной воды; 5 – отвод сгущенного шлама; 6 – станция приготовления флуккуланта; 7 – расходо-измерительная емкость; 8 – центрифугальная установка; 9 – отвод фугата центрифуги; 10 – тачка для выгрузки осадка центрифуги; 11 – змеевик для гидростатического смешения флокулянтов; 12 – точки ввода флокулянта

Сгущенные шламы радиального сгустителя (5) насосом поданы в накопительную ёмкость. Из накопительной ёмкости насосом сгущённые шламы поданы в ёмкость с мешалкой (11). В эту же ёмкость подан раствор флокулянта. Расходы шламовых вод цеха и сгущенных шламов радиального сгустителя регулировали ручными задвижками для получения требуемой концентрации взвешенных веществ.



**Рис. 4.** Технологическая схема очистки шламов с подачей флокулянтов в одну точку «под мешалку»: 1–10 – то же, что и в описании рис. 3; 11 – емкость с мешалкой

Шламовые воды, смешанные с флокулянтom самотёком поступают в расходно-измерительную ёмкость (7) (без организации слива из расходно-измерительной ёмкости), а затем на обезвоживание в центрифугальную установку (8).

## 6. Результаты исследования

### 6.1. Результаты лабораторного исследования проб шлама ферросплавного завода

Для измерения кинетики осаждения взвешенных частиц была взята проба шламовых вод на входе в радиальный сгуститель с содержанием взвешенных частиц в размере 2 г/л.

На дне мерного цилиндра объемом 500 мл по мере осаждения шламов наблюдалось увеличение толщины осадка, которое практически остановилось через 20 мин. Результаты измерений кинетики осаждения приведены в табл. 2.

**Таблица 2**

Кинетика осаждения твердой фазы питания радиального сгустителя

Время, минут	Высота осветленного слоя, мм	Скорость падения частиц мм/сек	Размер частиц (расчетный), мм	Температура, °С	Масса осадка, г/л	Содержание взвешенных частиц в осветленной фазе, г/л
1,5	235	2,611	0,07	60	1,2	0,8
2	230	1,917	0,05	59		
3	228	1,267	0,045	58		
5	227	0,757	0,035	57	1,6	0,4
10	229	0,382	0,03	55		
15	229	0,254	0,015	53		
20	230	0,192	0,015	51		
30	230,5	0,128	0,013	48		
45	230,5	0,085	0,01	46	1,75	0,25
60	231	0,064	0,005	44		
90	231	0,043	0,004	42		
150	231,5	0,026	0,003	40		
180	232	0,021	0,002	38		
360	232	0,011	0,001	30		

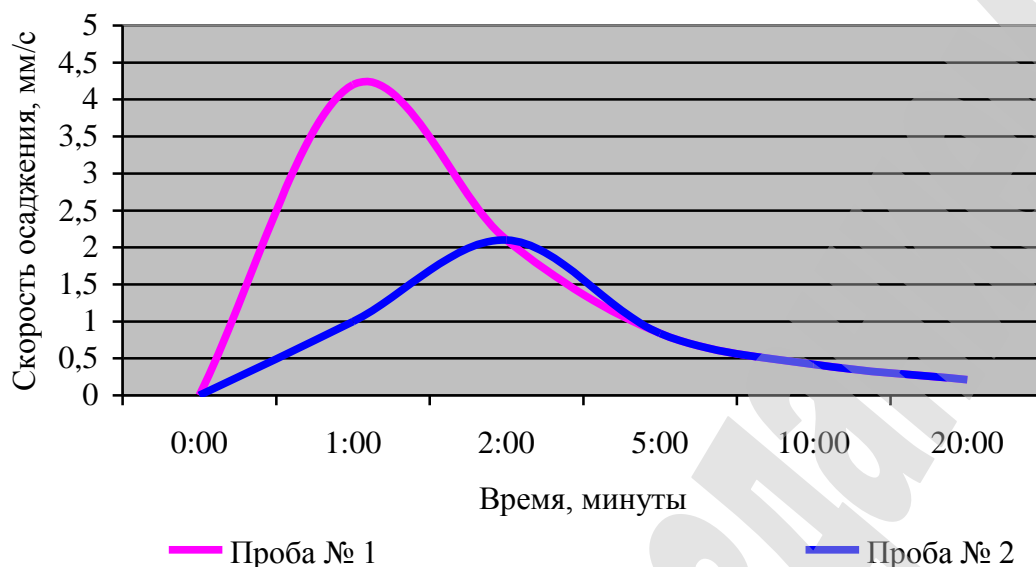
Дополнительно проведена лабораторная проверка проб шламовых вод цеха производства ферросилиция (непосредственно на выходе из цеха – Проба № 1), перед радиальным сгустителем (до смешивания шламовых вод – Проба № 2). Результаты кинетики осаждения проб приведены в табл. 3.

**Таблица 3**

Гранулометрический состав и концентрация твердой фазы образцов шлама

Место отбора проб	Выход класса, мкм				Концентрация твердой фазы, г/л
	меньше 20	20...40	60...40	больше 60	
Питание радиального сгустителя	16	20	60	4	2,0
Шлам на выходе из цеха производства ферросилиция (Проба № 1)	11,1	6,7	82,2		2,21
Шлам смешивания шламовых вод (Проба № 2)	15	25	60	0	1,4

Сравнение скорости осаждения взвешенных веществ в пробах 1, 2 возле цеха и в трубопроводе от цеха возле РС приведено на рис. 5, сравнение дисперсного состава в табл. 3.



**Рис. 5.** График сравнения скорости осаждения взвешенных веществ: *Проба № 1* – шлам, отобранный непосредственно на выходе из цеха производства ферросилиция; *Проба № 2* – шлам, отобранный в трубопроводе перед подачей в радиальный сгуститель

Анализ табл. 2, 3 и рис. 5 свидетельствует о наличии в пробе № 1 большей доли грубодисперсных частиц с размером более 40 мкм, чем в пробе № 2.

Результаты анализа шламов мокрой газоочистки на содержание взвешенных веществ и солей, отобранных в различные периоды времени (интервал между отбором каждой пробы 2–4 недели) представлены в табл. 4.

**Таблица 4**

Содержание взвешенных частиц и солей в пробах шламовых вод

Номер отбора пробы	Содержание взвешенных частиц в пробе, г/л	Содержание солей в пробе, г/л	pH
1	2,9	14,3	8,4
2	2,6	24,3	10,13
3	8,4	23	10
4	3,8	17,4	9
5	4,6	21,4	10,1
6	7,25	18,6	10,16
7	3,4	26,4	8,2

Химический анализ проб осветленной воды радиального сгустителя, отобранных с интервалом примерно 1 месяц, приведен в табл. 5.

Таблица 5

## Химический анализ осветленных вод радиального сгустителя

Контролируемый параметр состава шлама, мг/дм <sup>3</sup>	Значение параметров шлама		
	Отбор № 1	Отбор № 2	Отбор № 3
Взвешенные вещества	637	1060	580
рН	10,1	10,16	10,13
Железо	0,55	0,2	0,8
Цинк	0,5	0,45	0,1
Кальций	18	12	120
Марганец	<0,01	0,002	0,01
Магний	41	<5	80
Кремний	30	69	275
Хлориды	205	147	2100
Сульфаты	1574	4320	5680
Карбонаты	2800	8050	8400
Фенол	2,05	18	34,5
Калий	6100	5890	4800

Результаты лабораторных исследований по подбору флокулянтов представлены в табл. 6.

Таблица 6

## Подбор вида флокулянта

Концентрация твердой фазы, г/л	Температура шлама, °С	рН	Объем и вид флокулянта вводимого в пробу			Скорость осаднения флокул, мм/сек	Скорость осаждения флокул после механического воздействия, мм/сек		
			РС-5045 (0,05 %) мл	ТФК-18 (0,05 %) мл	ТФК-7 (0,05 %) мл				
1	2	3	4	5	6	7	8		
1,5	20	8,15	1	–	–	3,5	–		
			1,6	–	–	4,6	2,6		
2,5			2	–	–	3	1,9		
			2,6	–	–	3,5	2,3		
3,5			3	–	–	2,7	1,5		
			4,2	–	–	3,1	1,8		
4,5			5	–	–	3,2	1,7		
1,5			50	8,34	1,6	–	–	6,17	4,6
2,5					1	–	–	4,4	2,9
3,5					2	–	–	4	2,75
4,5	3	–			–	2,3	1,5		
	3,6	–			–	2,3	1,5		
1,5	20	8,16	–	3	–	3,3	2,4		
			–	5	–	4,5	3,3		
2,5			–	5	–	3,14	2,3		
			–	7	–	3,4	2,7		
3,5			–	8	–	2,8	2,2		
			–	10	–	2,9	2,5		
4,5			–	10	–	2,18	1,8		
			–	12	–	2,18	1,8		

Продолжение таблицы 6

Подбор вида флокулянта

1	2	3	4	5	6	7	8
1,5	50	8,37	–	5	–	3,14	2,7
2,5			–	5	–	3,7	3,0
3,5			–	7	–	3,7	2,95
4,5			–	10	–	4,2	1,6
1,5			–	12	–	2,3	2
1,5	20	8,3	–	–	1	5	3
2,5			–	–	1	4,18	2,5
3,5			–	–	1,2	3,8	2,38
4,5			–	–	1,3	2,18	2,2
1,5			–	–	1,5	2,7	1,7
1,5	50	8,45	–	–	1	4,7	2,1
2,5			–	–	1	3,8	1,5
3,5			–	–	1,6	3,4	1,9
4,5			–	–	2,8	2,75	1

Анализ табл. 6 показывает высокую эффективность флокулянтов РС-5045 и ТФК-7. Также наблюдается увеличение качества флокуляции при повышении температуры и снижение скорости осаждения флокул при увеличении концентрации твердой фазы в шламе.

Результаты определения оптимального режима флокулообразования в зависимости от способов смешивания раствора флокулянта ТФК-7 с шламовыми водами представлены на рис. 6 (удельный расход флокулянта во всех опытах 375 г/т, температура шлама 50 °С).

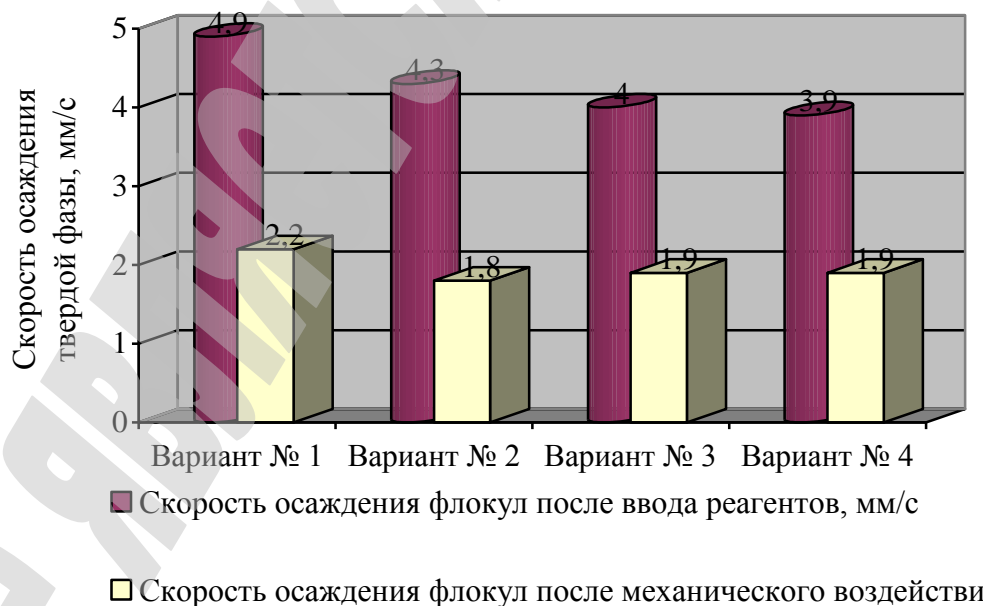


Рис. 6. Результаты вариантов смешения флокулянтов ос шламами

На рис. 6:

*Вариант № 1* – подача флокулянта единоразовая и гидростатическое перемешивание (действующая схема на данном предприятии).

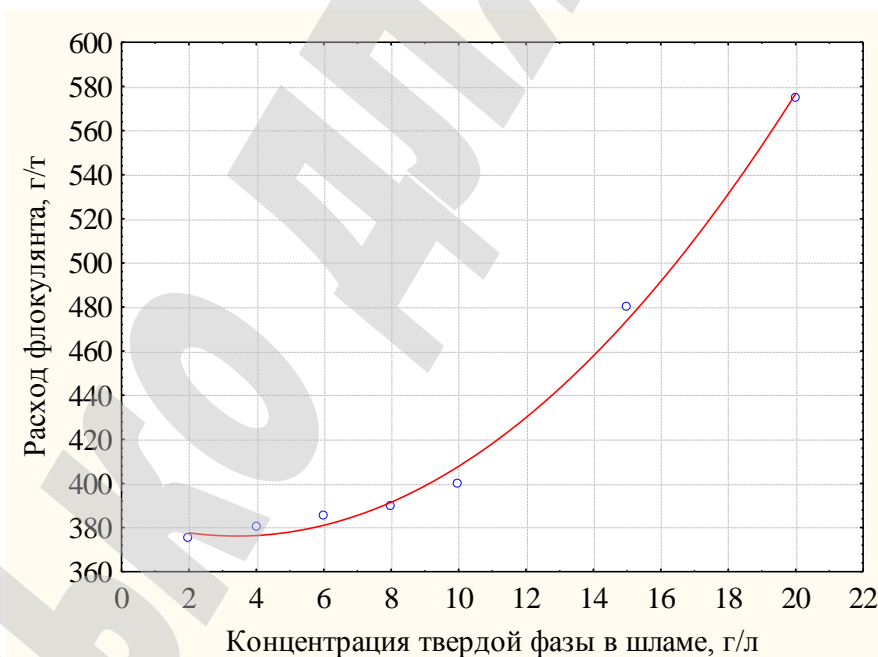
*Вариант № 2* – подача флокулянта единоразовая и гидродинамическое перемешивание в мешалке в течении 15 сек.

*Вариант № 3* – подача флокулянта равными дозами через 10 сек, при гидростатическом перемешивании.

*Вариант № 4* – подача флокулянта равными дозами, но после первого дозирования гидродинамическое перемешивание в мешалке в течении 15 сек, после второго дозирования гидростатическое перемешивание в течении 10 сек.

Осветленная фаза после определения скорости осаждения флокул в первом и втором варианте содержала не более 0,25 г/л, в остальных от 0,25 до 0,5 г/л. После определения скорости осаждения флокул после механического воздействия содержание взвешенного в осветленной воде составляло во всех случаях до 0,3...0,4 г/л.

На следующем этапе определяли зависимости расхода флокулянта от концентрации твердой фазы в интервале 2–20 г/л. Флокуляция проводилась в две точки с гидростатическим перемешиванием, с дозировками 50/50 в первой и второй точке. Тестовый флокулянт? используемый в лабораторных исследованиях? – ТФК-7 (0,05 %). На рис. 7 приведены результаты опытов при удельном расходе флокулянтов, соответствующему скорости осаждения флокул 5 мм/с.

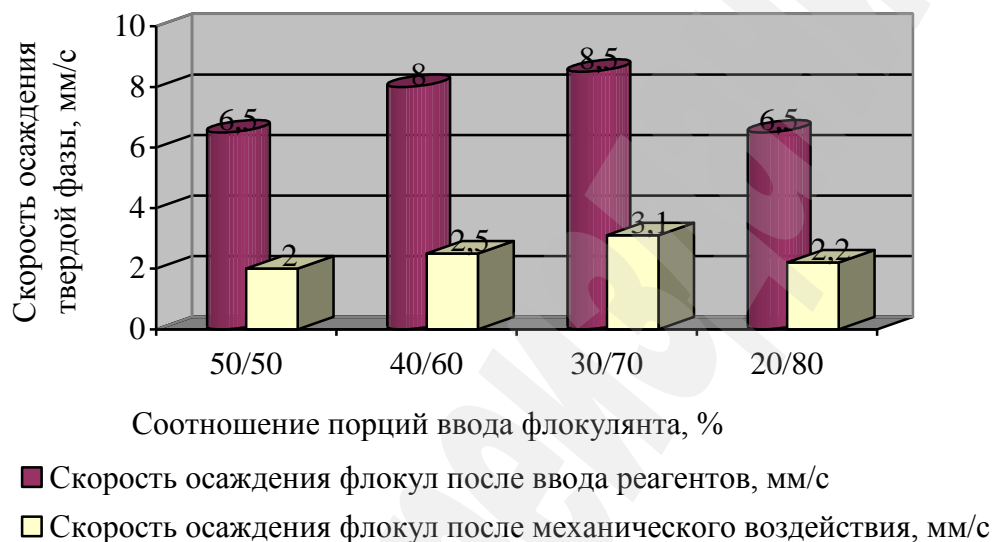


**Рис. 7.** Зависимость расхода флокулянта от концентрации твердой фазы

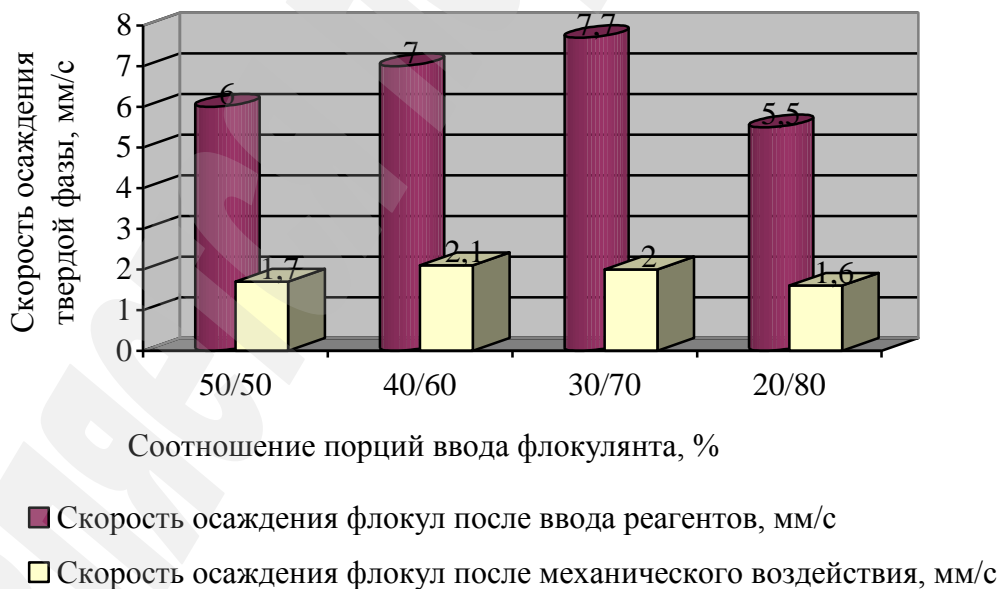
Возрастание удельного расхода флокулянта при росте концентрации свыше 6–10 г/л объясняется началом стесненного осаждения, за счет этого увеличивается удельный расход флокулянта.

Результаты определения времени перемешивания и соотношения флокулянтов на первой и второй точке флокуляции (введения первой и второй порции флокулянта) представлены на рис. 8. Перемешивание в первой точке

осуществляли с помощью 4-х лопастной винтовой мешалки с режимом перемешивания 730 об/мин и временем 20 и 60 секунд (рис. 8, а, б). При введении второй порции флокулянта осуществляли гидростатическое перемешивание (10–15 сек), с различными дозировками (% от общего объема) флокулянта. Удельный расход флокулянта составлял 650 г/т.



а



б

**Рис. 8.** Влияние времени перемешивания и соотношения ввода флокулянтов на агрегатообразование: а – перемешивание на первой точке 20 с; б – перемешивание на первой точке 60 с

Дополнительные лабораторные пробы шламовых вод смешаны с раствором флокулянта ТФК–7 при  $t_n=45-65$  °С.



Флокулянт вводился в два приема (дробная флокуляция), первая порция – 35 % дозировки, вторая – 65 % дозировки. После первой точки дозирования в исследованиях под номером 1–4 (табл. 7) производилось перемешивание за счет переворачивания мерного цилиндра в течении 20–30 сек, в исследованиях под номером 5–6 переворачиваний в течении 60 сек. После второй точки дозирования перемешивание происходило в течении 10–20 сек. Результаты приведены в табл. 7.

**Таблица 7**

**Повторные исследования по флокуляции**

№ п/п	Концентрация твердой фазы, г/л	t, °С	Расход флокулянта г/т	Скорость осаждения флокул, мм/сек	Скорость осаждения флокул после механического воздействия, мм/сек	Источник шлама
1	2,25	65	625	8,2	3,3	Проба 1
2		45	250	4,2	2,2	
3	1,4	50	417	3,8	2,3	Проба 2
4	0,75	50	714	4,5	2	Смесь проб № 1 и № 2
5		45	500	3,5	2,1	
6		55	571	3,6	1,9	

После определения скорости осаждения содержание взвешенных веществ в осветленном продукте составляло: в пробе 1 – 0,3 г/л, в пробе 2 – 0,3–0,4 г/л, а в пробе 3 – 0,35–0,45 г/л.

**6.2. Результаты промышленных испытаний эффективности очистки шлама**

Результаты промышленных исследований способов 1–3, описанных в пункте 5.2, смешения флокулянта со шламом представлены в табл. 8.

**Таблица 8**

**Результаты промышленных испытаний способов смешения флокулянта и шламов**

Марка флокулянта	Технологические параметры			
	Расход флокулянта, г/т	Производительность по очистке, м <sup>3</sup> /час	Концентрация твердой фазы в питании центрифуги, г/л	Концентрация твердой фазы в очищенной воде, г/л
Способ очистки № 1				
ТФК-18	2204	5,2	3,927	0,163
ТФК-7	1742	6,6	3,914	0,67
ТФК-7	895	3,27	3,074	0,758
РС5045	843	3,27	3,263	0,581
Способ очистки № 2				
ТФК-18	2540	4,5	12,022	4,138
РС5045	1470	6,3	34,419	1,214
Способ очистки № 3				
ТФК-7	1236	6,3	19,257	4,006
РС5045	1939	6	12,891	1,069

Анализ табл. 8 показывает, что очистка шламовых вод цеха производства ферросилиция с флокуляцией в две точки в «поток» наиболее приемлема. Данный способ обеспечивает эффективную очистку шламовых вод до требуемой для газоочистки величины  $\leq 0,35$  г/л с использованием осадительных центрифугальных установок типа ОГШ в непрерывном режиме. Также наблюдается достаточно высокая эффективность 0,581–0,758 г/л использования флокулянтов РС5045 и ТФК-7 при минимальном 850–900 г/т их расходе.

### 6.3. Обсуждение результатов исследования

Анализ дисперсного состава и скорости осаждения в поле гравитационных сил показал, что сточные воды цеха производства ферросилиция имеют:

- большую долю крупных частиц (до 82 % размером более 40 мкм);
- перед сгустителем большую долю мелкодисперсных (до 40 % размером менее 40 мкм).

Изменение дисперсного состава частиц в шламе в процессе транспортировки объясняется тем, что в процессе транспортировки шламов газоочистки от цехов до радиального сгустителя (рис. 1) в самотечном режиме происходит осаждение частиц класса 40–100 мкм в трубе. Это, с одной стороны, приводит к засорению трубопроводов, с другой стороны ухудшает кинетику осаждения взвешенных частиц на входе в радиальный сгуститель. Осаждение мелкодисперсных шламов флокуляционным методом осложняется при снижении доли фракции более 40 мкм и требует большего расхода, так как более крупные частицы выполняют функцию центров агрегатообразования. Зависимости скорости оседания частиц от доли фракции более 40 мкм более подробно описаны в [11, 12].

В результате химического анализа (табл. 4) установлено, что шламовые воды мокрой газоочистки, имеют щелочную среду рН 8,5–10,5 и содержат до 26 г/л солей, накопленных в процессе циркуляции. Также и осветленная в радиальном сгустителе вода содержит изменяющийся химический состав со сложной ионной обстановкой (табл. 5). Колебания солености и щелочности воды приводят к изменению кинетики адсорбции и мостикообразования флокулянта, что не учитывается в практике работы очистных сооружений многих предприятий. Подробное рассмотрение закономерностей влияния этих параметров на агрегатообразование требуют дополнительных исследований и практически не описано в современной литературе.

Результаты исследований процесса флокуляции на пробах шлама газоочистки (табл. 6, 7 и рис. 6–8) показали, что для качественной флокуляции шламов необходимо:

- более эффективная флокуляция наблюдается при увеличении температуры шламов (табл. 6, 7), что объясняется интенсификацией диффузионных процессов;
- при увеличении концентрации взвешенных веществ, в шламовых водах более 6 г/л, перед флокуляцией необходимо предусмотреть разбавление осветленной водой из сгустителя для исключения срыва его работы вследствие снижения скорости оседания агрегатов за счет стесненного осаждения;

– необходимо проводить дозирование раствора флокулянта концентрацией 0,05 % дробно, в две точки (двумя порциями). В первой точке необходимо поддерживать расход флокулянта 35–40 % от требуемой дозы и гидродинамически перемешивать в течение 20–30 с. Во второй точке дозировать остаток флокулянта от требуемой дозы с гидростатическим перемешиванием в течение 10 с.

Промышленные испытания подтвердили рациональность ввода флокулянта двумя порциями. Наиболее эффективная очистка шламовых вод цеха наблюдалась при использовании флокулянтов типа Aquator PC-5045 и ТФК-7, температуре шламовых вод выше 50°C и дисперсном составе шламов с выходом доли класса более 40 мкм свыше 80 %. То есть для эффективной очистки необходимо осуществлять забор шлама непосредственно на выходе из цеха производства ферросилиция.

В тоже время, повышенный расход флокулянта, относительно лабораторных исследований, может быть связан с изменением химического (солевого) состава шлама. Выявление особенностей флокуляции в присутствии различных солей требует дополнительных исследований.

## **7. SWOT–анализ результатов исследований**

*Strengths.* В результате проведенного эксперимента было установлено, что эффективная флокуляция, а, следовательно, и очистка шламов газоочистки металлургических предприятий, возможна лишь при учете основных факторов, влияющих на агрегатообразование. Такими факторами являются концентрация твердой фазы и ее дисперсный состав, способ забора и смешения шлама с флокулянтами, температура шлама. Использование наиболее оптимальных условий флокуляции, очистки и обезвоживания шламов позволит снизить расходы дорогостоящих химических реагентов, предотвратить потери воды водооборотной системы и снизить объемы и затраты на вывоз шлама.

*Weaknesses.* Для определения возможности оптимизации процесса флокуляции сложных по химическому составу шламов необходимы дополнительные исследования факторов, влияющих на агрегатообразование и устойчивость дисперсных систем.

*Opportunities.* Следующим этапом исследований станет исследование влияния химического состава шлама на флокулообразование и подбор реагентов для осуществления очистки шлама физико-химическими методами. Это даст возможность управлять процессом флокулообразования, а, следовательно, и эффективностью очистки в более широких пределах изменения факторов.

*Threats.* Учет большего количества факторов при очистке шламов и сточных вод предприятий усложняет процесс проведения технологических операций. А также требует дополнительных усилий (изменения параметров процесса, например, разбавление), оборудования, такого как классифицирующие емкости, дополнительные смесители и резервуары или изменения структуры водооборотного цикла.

## 8. Выводы

1. Лабораторные исследования состава и свойств реальных шламов мокрой газоочистки производства ферросплавов показали высокое содержание растворенных солей до 26 г/л, изменяющийся химический состав и рН, а также высокую долю мелкодисперсных твердых частиц размером менее 40 мкм.

2. Выявлено, что смешение флокулянта со шламом целесообразно проводить двумя порциями. Причем в первой порции поддерживать расход флокулянта 35–40 % от требуемой дозы и гидродинамически перемешивать в течение 20–30 с, а во второй порции добавлять остаток флокулянта с гидростатическим перемешиванием в течение 10 с. Наиболее эффективная очистка шламовых вод производства ферросплавов происходит при использовании флокулянтов типа Aquator PC-5045, ТФК-7, температуре выше 50 °С и содержанием доли фракции твердой фазы с размером больше 40 мкм свыше 80 %.

3. Проведенными опытно-конструкторскими работами установлены возможности эффективной очистки шламовых вод мокрой газоочистки до  $\leq 0,35$  г/л с использованием осадительных центрифугальных установок типа ОГШ в непрерывном режиме по схеме ввода флокулянта двумя порциями.

## Литература

1. Kovalenko, A. About gas purification sludges of domain and steel-smelting manufactures [Text] / A. Kovalenko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2012. – Vol. 2, No. 12 (56). – P. 4–8. – Available at: \www/URL: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/3919/3587>

2. Bolto, B. Organic polyelectrolytes in water treatment [Text] / B. Bolto, J. Gregory // Water Research. – 2007. – Vol. 41, No. 11. – P. 2301–2324. doi:10.1016/j.watres.2007.03.012

3. Ghimici, L. Application of polyelectrolytes in phase separation processes [Text] / L. Ghimici, I. A. Dinu, E. S. Dragan // New Trends in Ionic (Co) Polymers and Hybrids. – NY, USA: Nova Science, Hauppauge, 2007. – P. 31–64.

4. Zeng, D. Application of a chitosan flocculant to water treatment [Text] / D. Zeng, J. Wu, J. F. Kennedy // Carbohydrate Polymers. – 2008. – Vol. 71, No. 1. – P. 135–139. doi:10.1016/j.carbpol.2007.07.039

5. Schwarz, S. Influence of humic acid on the flocculation of clay [Text] / S. Schwarz, G. Petzold, U. Geissler, N. Smolka // Colloid & Polymer Science. – 2004. – Vol. 282, No. 7. – P. 670–676. doi:10.1007/s00396-003-0989-8

6. Mende, M. Destabilization of model silica dispersions by polyelectrolyte complex particles with different charge excess, hydrophobicity, and particle size [Text] / M. Mende, S. Schwarz, G. Petzold, W. Jaeger // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 103, No. 6. – P. 3776–3784. doi:10.1002/app.25573

7. Tzoupanos, N. D. Preparation, characterisation and application of novel composite coagulants for surface water treatment [Text] / N. D. Tzoupanos, A. I. Zouboulis // Water Research. – 2011. – Vol. 45, No. 12. – P. 3614–3626. doi:10.1016/j.watres.2011.04.009

8. Lee, K. E. Flocculation of kaolin in water using novel calcium chloride-polyacrylamide (CaCl<sub>2</sub>-PAM) hybrid polymer [Text] / K. E. Lee, T. T. Teng,

N. Morad, B. T. Poh, Y. F. Hong // Separation and Purification Technology. – 2010. – Vol. 75, No. 3. – P. 346–351. doi:10.1016/j.seppur.2010.09.003

9. Lopez-Maldonado, E. A. Improving the Efficiency of a Coagulation-Flocculation Wastewater Treatment of the Semiconductor Industry through Zeta Potential Measurements [Text] / E. A. Lopez-Maldonado, M. T. Oropeza-Guzman, A. Ochoa-Teran // Journal of Chemistry. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1–10. doi:10.1155/2014/969720

10. Shkop, A. Research of ways to reduce mechanical influence on floccules in a centrifuge [Text] / A. Shkop, M. Tseitlin, O. Shestopalov, V. Raiko // Technology Audit and Production Reserves. – 2017. – Vol. 1, No. 3 (33). – P. 39–45. doi:10.15587/2312-8372.2017.93690

11. Shkop, A. Exploring the ways to intensify the dewatering process of polydisperse suspensions [Text] / A. Shkop, M. Tseitlin, O. Shestopalov // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 6, No. 10 (84). – P. 35–40. doi:10.15587/1729-4061.2016.86085

12. Shkop, A. Study of the strength of flocculated structures of polydispersed coal suspensions [Text] / A. Shkop, M. Tseitlin, O. Shestopalov, V. Raiko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 1, No. 10 (85). – P. 20–26. doi:10.15587/1729-4061.2017.91031