

Тимофеев Константин Леонидович
доцент кафедры металлургии
НЧОУ ВО «Технический университет УГМК»,
кандидат технических наук



k.timofeev@elem.ru

пр. Успенский, 3, г. Верхняя Пышма,
Свердловская обл., Россия, 624091
+7 (932) 120-24-37



Малютин Андрей Юрьевич
Ведущий инженер,
АО «НПП Биотехпрогресс»,
кандидат технических наук

malytin_andrey@bk.ru
Московский пр., 60/129,
г. Санкт-Петербург, РФ, 190013
+7 (966) 757-81-48

Лебедь Андрей Борисович
Зав. кафедрой металлургии
НЧОУ ВО «Технический университет УГМК»,
доктор технических наук, с.н.с.



a.lebed@tu-ugmk.com
пр. Успенский, 3, г. Верхняя Пышма,
Свердловская обл., Россия, 624091
+7 (922) 601-00-02

УДК: 66.067.38:668

ОЧИСТКА ДЕБАЛАНСОВЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Снижение негативного воздействия на окружающую среду и эффективное использование водных ресурсов является ключевым в горно-металлургической отрасли. На предприятиях цветной металлургии образуются дебалансовые воды, загрязненные существенным количеством ионов тяжелых металлов, сульфатов и других примесей. Перспективным направлением для их глубокой доочистки являются мембранные технологии. В настоящей работе представлены результаты пилотных испытаний технологий ультрафильтрации, электродиализа, обратного осмоса и ионного обмена по очистке дебалансовых вод металлургического предприятия Среднего Урала. Показана возможность использования данных технологий для достижения конечного результата – получения очищенной воды, удовлетворяющей нормативам рыбохозяйственных водоемов. Полученную воду рационально использовать на

технические нужды предприятия, что существенно снизит потребление свежей воды и нагрузку на окружающую среду, обеспечив эколого-экономический эффект.

Ключевые слова: дебалансовые воды; глубокая очистка воды; мембраны; электролиз; обратный осмос; ионный обмен.

ЖЕЛ коды: Q53, Q55, Q57

Введение

Для большинства металлургических производств характерно наличие замкнутого водооборота. При работе обогатительной фабрики на оборотной воде технологические показатели обогащения не ухудшаются. Существенно снижен расход флотационных реагентов: ксантогената, сульфида натрия, активированного угля, вспенивателей [1].

Водные растворы обогащаются по металлам, сульфат-ионам, в результате чего образуются дебалансовые воды, которые, как правило, направляются на станцию нейтрализации, где они нейтрализуются известковым молоком, а затем после отстаивания сбрасываются в открытую гидрографическую сеть [2].

Использование известняка (CaCO_3), либо известкового молока (Ca(OH)_2) является наиболее распространенным методом ввиду простоты аппаратного оформления, сравнительно низкой стоимости процесса, возможности комплексной очистки растворов от катионов тяжелых металлов, мышьяка и сульфатов.

Однако полного осаждения металлов не происходит, и концентрация элементов существенно превышает требования ПДК. Установлено, что минимально достижимая остаточная концентрация меди ввиду образования гидроксокомплексов при $\text{pH} = 9-10$ составляет $0,178 \text{ мг/дм}^3$ [3].

Растворимость сульфата кальция в воде составляет около 2 г/дм^3 , что приводит к остаточной концентрации сульфат-ионов до $1,5 \text{ г/дм}^3$ и более [4]. Кроме того, нейтрализация приводит к существенному загрязнению воды ионами жесткости.

Указанные факторы ограничивают возможности сброса указанных вод, а также делают невозможным их повторное использование в технологических циклах предприятий.

Для глубокой очистки от примесей перспективно использование ионообменных процессов, обеспечивающих нормы ПДК [5-10]. Полного извлечения наиболее вредных тяжелых металлов достигают при использовании селективных (хелатных) ионообменников: катионитов, либо амфолитов. Однако, данные методы применимы главным образом там, где отсут-

стствует необходимость в извлечении сульфатов и ионов жесткости, что может объясняться менее строгими ПДК, либо отсутствием возможности вовлечения воды в оборот.

Наиболее рациональна же качественная подготовка воды с кондиционированием по ионам жесткости, сульфатам и сухому остатку, что позволит использовать ее в обороте, в качестве питательной воды котельных. Это существенно сократит потребление свежей природной воды, и снизит нагрузку на окружающую среду.

Для достижения указанной цели применимы методы деионизации с использованием сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов. Однако их недостатком является образование существенных объемов регенерационных растворов (до 50 % от исходных объемов воды), громоздкость аппаратного оформления ввиду необходимости приобретения значительных объемов ионообменных смол [11-15].

Наибольшую перспективу для глубокой очистки сточных вод представляют мембранные процессы: обратного осмоса и электродиализа, позволяющие проводить операции на получение очищенного пермеата, и минимизировать количество концентрата, направляемого на выпаривание, путем многократного концентрирования обратным осмосом [16-18].

Целью настоящей работы была оценка показателей работы комбинированных схем электродиализ/обратный осмос при проведении пилотных испытаний по очистке дебалансовых вод металлургического предприятия по выпуску черновой меди до требований, предъявляемых к водоемам рыбохозяйственного назначения. Актуальность исследований обусловлена необходимостью снижения негативного воздействия на окружающую среду и сохранением природных водных ресурсов.

Научная новизна заключается в получении уникальных данных по использованию мембранных технологий для глубокой очистки вод указанного типа.

1. Методология исследования

Исследования проводили на пилотной установке, производительностью 1 м³/ч, включавшей в себя следующие стадии:

- Ультрафильтрация с погружными полимерными мембранами(UF);
- Реверсивный электродиализ (EDR);
- Обратный осмос (RO);
- Селективный ионный обмен (IE);
- Выпаривание (EVP).

Ультрафильтрация основана на использовании погружных мембран из полимерных материалов. Технология предназначена для удаления взвешенных веществ и трудноосаждаемых коллоидов, которые задерживаются на полупроницаемой мембране, а ионы и органические вещества с низкой молекулярной массой вместе с водой проходят через поры мембраны в область очищенной воды. Данная операция необходима для исключения зарастания наномембран диализа и обратного осмоса [19].

Электродиализ - это процесс переноса ионов через ионообменные (анионообменные и катионообменные) мембраны под действием внешнего электрического тока. Общий результат процесса заключается в увеличении концентрации ионов в чередующихся камерах при одновременном уменьшении их концентрации в других камерах. Из-за чередования катионообменных и анионообменных мембран в электродиализном блоке появляются концентратные и дилуатные области (“рис.1”).

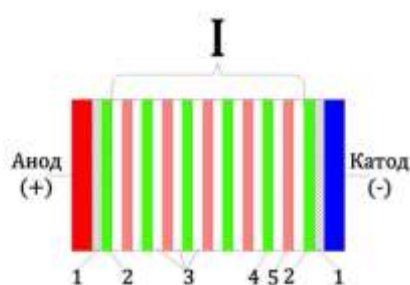


Рисунок 1 – Схема камеры мембранного блока ED

1-приэлектродные спейсеры; 2-приэлектродные мембраны (катионообменные мембраны); 3- спейсеры; 4- катионообменные мембраны; 5-анионообменные мембраны; I –Рабочая зона.

Обратный осмос (RO) позволяет удалить из воды низкомолекулярные соединения, как органической, так и неорганической природы (“рис.2”). От ультрафильтрации обратный осмос отличается размером удаляемых частиц, а от электродиализа, тем, что может удалять не только заряженные, но и электронейтральные частицы. Из установки RO выходит два потока концентрат и частично обессоленная вода (пермеат).

Ионный обмен был исследован в качестве дополнительной ступени для более глубокого удаления меди и цинка. В качестве реагента был использован амфотерный амфолит Lewatit TP 207.

Вакуумная установка выпаривания была предназначена для переработки концентрата с получением солей сульфата натрия и дистиллята, пригодного для использования взамен технической воды.



Рисунок 2 – Пилотная установка обратного осмоса

Предварительные испытания схем проводили в течение одной недели с контролем химического состава исходных вод и очищенных вод, выполненного гравиметрическим методом, методом титрования и атомно-адсорбционным способом на приборе Percin Elmer AAnalyst-800.

Различие в схемах заключалось в порядке электродиализа и осмоса, а также дополнительным подключением ионного обмена (“рис. 3-5”).

После выбора оптимальных схем проводили их длительные испытания в течение месяца работы.

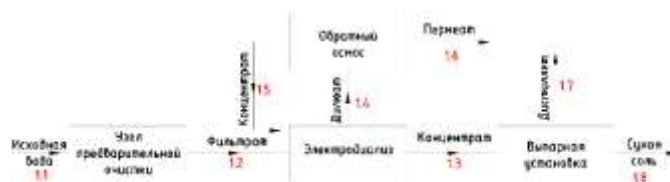


Рисунок 3 – Схема №1 UF-EDR-RO-EVP



Рисунок 4 – Схема №2 UF-RO-EDR-EVP



Рисунок 5 – Схема №3 UF-RO-IE-EV

2. Результаты и обсуждение

Результаты очистки дебалансовых вод по трем исследованным схемам представлены в “табл. 1”.

Таблица 1 - Результаты очистки дебалансовых вод по различным схемам очистки

Показатель	Ед. изм.	Исходная вода (поток 1.1-3.1)	Очищенная вода			ПДК
			Схема № 1	Схема №2	Схема №3	
pH		8,3-9,8	4,5	6	11,1	6,0-9,0
Мутность	FAU	18-50	0	0	0	-
Ca	мг/дм ³	145-150	3,1	3,2	<0,1-3,0	180
Mg	мг/дм ³	9,0-20,0	1,5	2,2	1,2-1,5	40
Взвесь	мг/дм ³	8,0-12,0	не обн.	не обн.	не обн.	10
Сух. ост.	мг/дм ³	1900-2050	<50	<50	<50	-
As	мг/дм ³	0,035-0,05	<0,005	<0,005	<0,005	0,05
Fe	мг/дм ³	0,6-3,6	<0,05-0,07	<0,05	<0,05	0,1
Cu	мг/дм ³	0,07-0,75	<0,001	<0,001	<0,001	0,001
Zn	мг/дм ³	0,26-1,35	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Cl	мг/дм ³	62-65	1,9	4,7	3,5	300
SO ₄	мг/дм ³	1250-1450	10,4	16	<10-23	100
K	мг/дм ³	21-22	0,3	0,6	-	50
Na	мг/дм ³	355-380	2,1	6,7	-	120

Из представленных данных следует, что содержание примесей в исходной воде колеблется незначительно. Изменение содержания тяжелых металлов связано с непостоянством pH при нейтрализации и эффективностью работы промышленного кварцевого фильтра перед подачей воды на пилотную установку.

Все три схемы обеспечили получение очищенной воды, соответствующей нормативу ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Фактически очищенная вода близка по составу к обессоленной и может быть использована как в качестве подпиточной воды оборотных систем охлаждения предприятия, так и для получения питательной воды котельных (котлов-утилизаторов).

Для предотвращения забивания мембран ультрафильтрации использовали коагулянт гидрооксихлорид алюминия, что повышает их надежность и стойкость, уменьшая забивание коллоидами.

Для корректировки pH пермеата необходимо использование раствора едкого натра. Также рекомендуется для повышения стабильности пермеата по pH предусмотреть линию дозирования карбоната натрия (кальцинированная сода). ПДК по карбонат-иону и гидрокарбонат-иону для водных объектов рыбохозяйственного значения не нормируются, а ПДК ионов натрия 120 мг/дм³, что существенно выше концентрации (20-30 мг/дм³), получаемой при дозировании щелочных растворов до pH 6,5.

На основании полученных данных схема №3 с использованием ионного обмена признана избыточной, поскольку для получения воды требуемого качества достаточно использования мембранных технологий.

Результаты промышленных испытаний схем №1 и №2 представлены в табл. 2-3. Кроме того, выполнен расчет потоков промышленных установок по предложенным схемам на производительность 285 м³/час (рис. 6-7).

Таблица 2 - Результаты промышленных испытаний по очистке дебалансовых вод по схеме №1 UF-EDR-RO-EVP

Наименование показателя	Ед. изм.	Значения					
		Исходная вода	Фильтрат UF	Концентрат EDR	Дилюат EDR	Концентрат RO	Пермеат RO (очищенная вода)
Электропроводность	мкСм/см	2440	2660	9750	804	2310	6
pH		8,77	8,53	7,8	7,89	8,1	6,76
Мутность	FAU	59	0	0	0	0	0
Взв.	мг/дм ³	18,3	<3,0	Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д
Сух. Ост.	мг/дм ³	2048	Н/Д	9383	527	Н/Д	<50
As	мг/дм ³	0,07	0,013	Н/Д	<0,005	Н/Д	<0,005
Fe	мг/дм ³	4,8	0,130	Н/Д	-	Н/Д	<0,050
Cu	мг/дм ³	0,15	0,011	Н/Д	0,0072	Н/Д	<0,001
Zn	мг/дм ³	0,71	<0,005	Н/Д	0,0170	Н/Д	<0,005
K	мг/дм ³	25,56	23,89	147,9	5,09	16,24	<0,5
Na	мг/дм ³	360,4	403,1	2636	108,3	371,9	3,2
Mg	мг/дм ³	10,93	10,20	73,75	3,17	8,64	0,6
Ca	мг/дм ³	157,8	140,6	1146	39,8	139,5	0,9
Cl	мг/дм ³	63,57	84,2	375,0	20,18	64,8	2,61
SO4	мг/дм ³	1306	1215	6829	337,6	1029	7,89
F	мг/дм ³	3,35	2,8	10,71	0,86	2,72	<0,1

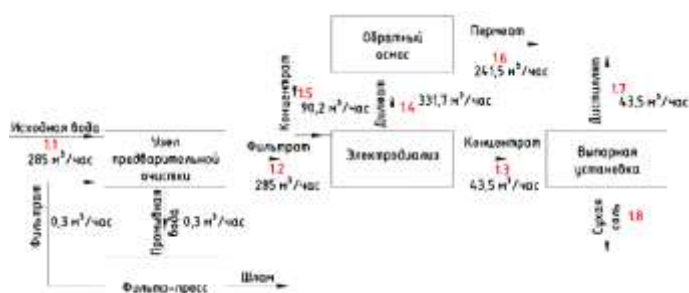


Рисунок 6 – Схема № 1 глубокой очистки дебалансовых вод

В процессе промышленных испытаний получены устойчивые показатели по извлечению компонентов из дебалансовых вод, а качество очищенной воды позволяет направлять ее как на сброс в природные водоемы, так и использовать в качестве питающей воды.

Таблица 3 - Результаты промышленных испытаний по очистке дебалансовых вод по схеме №2 UF-RO-EDR-EVP

Наименование показателя	Ед. изм.	Значения					
		Исходная вода	Фильтрат UF	Пермеат RO (очищенная вода)	Концентрат RO	Дилюат EDR	Концентрат EDR
Электропроводность	мкСм/см	2390	2400	122	7990	2440	9520
pH		9,23	7,61	7,24	7,76	8,04	7,85
Мутность	FAU	61	1	0	1	1	2
Взв.	мг/дм ³	21,5	<3,0	Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д
Сух. Ост.	мг/дм ³	1901	Н/Д	77	Н/Д	1695	9120
As	мг/дм ³	0,12	0,0079	<0,0050	Н/Д	0,0180	<0,005
Fe	мг/дм ³	6	0,1300	<0,0500	Н/Д	Н/Д	<0,05
Cu	мг/дм ³	0,13	0,0100	<0,0010	Н/Д	0,0085	<0,001
Zn	мг/дм ³	0,64	0,0980	<0,0050	Н/Д	0,0330	<0,005
K	мг/дм ³	26,72	25,73	1,31	126,9	22,70	158,3
Na	мг/дм ³	381,8	376,3	17,20	1932	448,3	2096
Mg	мг/дм ³	12,31	12,10	0,622	61,33	6,97	66,53
Ca	мг/дм ³	176,9	173,1	4,23	896,8	90,52	1031
Cl*	мг/дм ³	65,2	71,2	4,7	Н/Д	Н/Д	Н/Д
SO4*	мг/дм ³	1350	11300	19,9	Н/Д	Н/Д	Н/Д
F*	мг/дм ³	3,3	2,9	<0,1	Н/Д	Н/Д	Н/Д

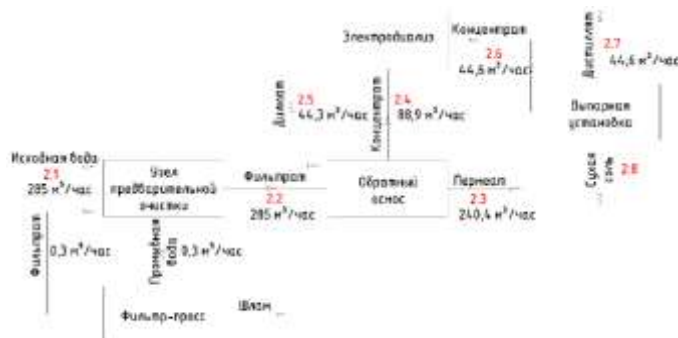


Рисунок 7 - Схема № 2 глубокой очистки дебалансовых вод

Следует отметить, что качество пермеата при схеме электродиализ-осмос несколько выше по содержанию ионов натрия и сульфат ионов, что объясняется большей эффективностью диализа при работе на воде после ультрафильтрации, нежели на концентрате обратного осмоса.

В качестве первой ступени после ультрафильтрации предпочтительно использовать электродиализ, так как при попадании большого количества взвешенных веществ и коллоидов вероятность необратимого повреждения мембран EDR значительно меньше, чем для мембран обратного осмоса. Кроме того последние в 2-3 раза дороже.

Ориентировочная стоимость 1 м³ очищенной воды составляет 20-25 руб.

Заключение (Выводы)

Охрана окружающей среды и снижение потребления природных ресурсов являются ключевыми факторами успешной деятельности предприятия.

Для горно-металлургических компаний цветной металлургии характерно образование существенных объемов сточных вод, сбрасываемых в природные водные объекты, а также значительное водопотребление (1-3 млн. м³/год) свежей технической воды.

При комплексном подходе к решению данной задачи возможно существенное сокращение водопотребления и практически предотвращение сброса путем реализации современных эффективных технологий.

В представленной работе была рассмотрена проблема очистки дебалансовых вод металлургического предприятия Среднего Урала. При использовании мембранных систем: электродиализ и обратный осмос возможно фактически стократное снижение солевого фона и получение очищенной воды, пригодной, как для сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения, так и для подпитки оборотных циклов и котельных (котлов-утилизаторов) предприятия.

По результатам пилотных испытаний рекомендована схема с предварительной ультрафильтрацией воды, электродиализом, обратным осмосом и выпариванием концентрата. Данная схема обеспечивает получение воды наилучшего качества, менее трудоемка и затратна в эксплуатации ввиду извлечения основной доли примесей на менее «чувствительных» мембранах электродиализа.

При годовом объеме сброса дебалансовых вод на уровне 2,5 млн. м³/год возможно фактически полное замещение потребляемой технической воды.

Дальнейшая оптимизация технологии будет направлена на сокращение объемов концентрата путем проведения испытаний ступенчатого обратного осмоса с целью снижения капитальных затрат.

Литература:

1. Справочник по обогащению руд. Специальные и вспомогательные процессы, испытания обогатимости, контроль и автоматика / Под ред. О.С. Богданова, В.И. Ревнивцева. 2-е изд. перераб. и доп. М., Недра, 1983, с. 376

2. Комин А.В. Защита водных объектов от загрязнения стоком с отвалов медно-цинковых руд (на примере Левихинского рудника): автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Екатеринбург, 2000. – 18 с.

3. Извлечение меди (II) из промышленных стоков с помощью композиционного сорбента сильнокислотный катионит–гидроксид железа / В.Ф. Марков и [др.] // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2007. №3 (47).
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 6-ое изд., перераб. и доп. / Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1989. 448 с.
5. А.с. 2071947 (РФ). Способ очистки сточных вод от цветных металлов / Н.В. Пузей. 1993.
6. А.с. 2049073 (РФ). Способ ионообменной очистки сточных вод и технологических растворов от ионов меди и никеля / Т.Е. Митченко, Л.Е. Постолов, П.В. Стендер, В. Монтевски. 1992.
7. Захаров С.В., Зверев М.П. Очистка питьевой воды хемосорбционными волокнистыми материалами ВИОН // Экология и промышленность России. 1997. Ноябрь. С.18–20.
8. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review // J. Hazard. Mater. – 2008. – V. 157, N 2–3. – P. 220–229.
9. Yonger P.L. Mine water: hydrology, pollution, remediation / P.L. Yonger, S.A. Bawart, Hedin R.S. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 442 p.
10. Removal of copper ions from electroplating waste water by weakly basic chelating anion exchange resins: Dowex 50 X 4, Dowex 50 X 2 and Dowex M-4195. /R. S. Dave [et al.] // Der Pharma Chemica. 2010. V. 2. P. 327–335.
11. Водоподготовка: Справочник. / Под ред. С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
12. Селицкий Г.А., Галкин Ю.А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов методом натрий-катионирования / Г.А. Селицкий, Ю.А. Галкин // Metallurgia и Машиностроение. № 2 (11). 2008.
13. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin / Ayhan Demirbas [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. 2005. V. 282. P. 20–25.
14. А.с. 948891 (СССР). Способ обработки стоков катионитных фильтров в процессе обессоливания и умягчения воды / Г.К. Фейзиев. 1980.
15. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М: Изд-во ДеЛи Принт, 2004 г. 328 с.
16. Пилат Б.В. Основы электродиализа. М.: Аввалон, 2004. 456 с.

17. Мигалатий Е.В., Бряловский Г.Б., Применение ультрафильтрационных мембран УПМ-20 для доочистки сточных вод // Водочистка, 2011, № 2, с. 28-30
18. Ozaki H., Sharma K. Saktaywin W. Performance of an ultra-lowpressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters. // Desalination. 2002. - №144. - с. 287-294.
19. Дыгнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М., Химия, 1978. – 362 с.

Konstantin L. Timofeev

**Assistant professor of Department of Metallurgy
«Technical university of UMMC», Ph. D. of Techniques
Verchnya Pyshma, Russia**

Andrei J. Maliutin

**Principal Engineer of R&D Department, PhD
NPP "Biotechprogress"
Saint-Petersburg, Russia**

Andrei B. Lebed

**Head of Department of Metallurgy
«Technical university of UMMC», Ph. D. of Techniques
Verchnya Pyshma, Russia**

PURIFICATION OF THE RESIDUAL WATERS BY MEMBRANE TECHNOLOGIES

Abstract. Reducing the negative impact on the environment and efficient use of water resources is key factor in the mining industry. At the enterprises of non-ferrous metallurgy the residual waters contaminated by a substantial amount of ions of heavy metals, sulphates and other impurities are formed. A promising direction for them for deep treatment is membrane technologies. This paper presents the results of pilot testing of ultrafiltration, electro dialysis, reverse osmosis and ion exchange technologies for purification residual waters of metallurgical enterprise of the Middle Ural. The possibility of using these technologies to achieve the final result – obtaining treated water, that meets the standards for fishery water bodies, is presented. It's reasonable to use the receive-

ing water for technical needs of the enterprise, which will significantly reduce the fresh water consumption and the environmental load, providing ecological and economic benefits.

Key words: residual waters; deep water purification; membranes; electro dialysis; reverse osmosis; ion exchange.

Contact

Konstantin L. Timofeev

Uspenskiy av., 3, Verchnya Pyshma, Russia, 624091

+7 (932) 120-24-37

k.timofeev@elem.ru

Andrei Maliutin

60/129, Moskovskiy pr., St. Petersburg, 190013, Russia,

+7 (966) 757-81-48

malytin_andrey@bk.ru

Andrei B. Lebed,

Uspenskiy av., 3, Verchnya Pyshma, Russia, 624091

+7 (922) 601-00-02

a.lebed@tu-ugmk.com