

Проблемы очистки кислых промышленных сточных вод их нейтрализацией щелочными реагентами

Л.Г. Баратов*, В.О. Бобков**, Л.А. Воропанова***



Л.Г. Баратов



В.О. Бобков



Л.А. Воропанова

Предложены технологические схемы извлечения компонентов, которые могут быть осуществлены без сбросов, что весьма существенно не только для реализации ресурсосберегающих технологий, но и для охраны окружающей среды.

Очистка кислых промышленных растворов, содержащих серную кислоту и катионы цветных металлов, основана на нейтрализации щелочным реагентом свободной кислоты и осаждении металлов в виде малорастворимых соединений – основных карбонатов и гидроксидов.

Например, исходными продуктами для очистки сточных вод (СВ) медного завода (МЗ) ОАО «ГМК «Норильский никель» [1] являются кислые сульфатные растворы:

- сточные воды цехов электролиза меди (ЦЭМ);
- сточные воды мокрой газоочистки печей (МГО).

Их химический состав приведен в *таблице 1*.

В качестве нейтрализующего реагента для очистки сточных вод МЗ используется известь техническая.

В настоящее время на нейтрализацию из МГО и ЦЭМ поступает до 250 м³ стоков. Масса кислоты составляет до 60 тонн в сутки. В мешалках-нейтрализаторах объемом 10 м³ происходит постадийное смешивание пульпы и известкового молока. Из-за высоких скоростей протока снижается эффективность нейтрализа-

ции. В результате на входе в осветлители снижается величина рН- растворов, что приводит к коррозии металлоконструкций и оборудования, гипсованию переливного лотка, трубопроводов и выводу из строя насосного оборудования.

Остаточная концентрация катионов металлов в растворе определяется, главным образом, величиной рН и ионной силой раствора, величина которой зависит от концентрации посторонних ионов, например сульфат-ионов.

Необходимо помнить, что введение избыточного реагента вместо полного осветления, очищаемого промышленного раствора, может привести к его помутнению. Это объясняется тем, что между избытком введенной извести и диоксидом углерода воздуха протекает реакция образования более труднорастворимого в воде карбоната кальция.

Таблица 1

Сточные воды	Максимальное содержание компонентов, г/дм ³				рН
	серная кислота	медь	никель	железо	
ЦЭМ	1,55	0,58	0,31	0,07	1,0-2,0
МГО	20,0	0,45	0,03	0,15	-

* Баратов Л.Г. – к. т. н., Северо-Кавказский горно-металлургический институт (СК ГМИ) (ГТУ).

** Бобков В.О. – аспирант СК ГМИ (ГТУ).

*** Воропанова Л.А. – д. т. н. СК ГМИ (ГТУ).

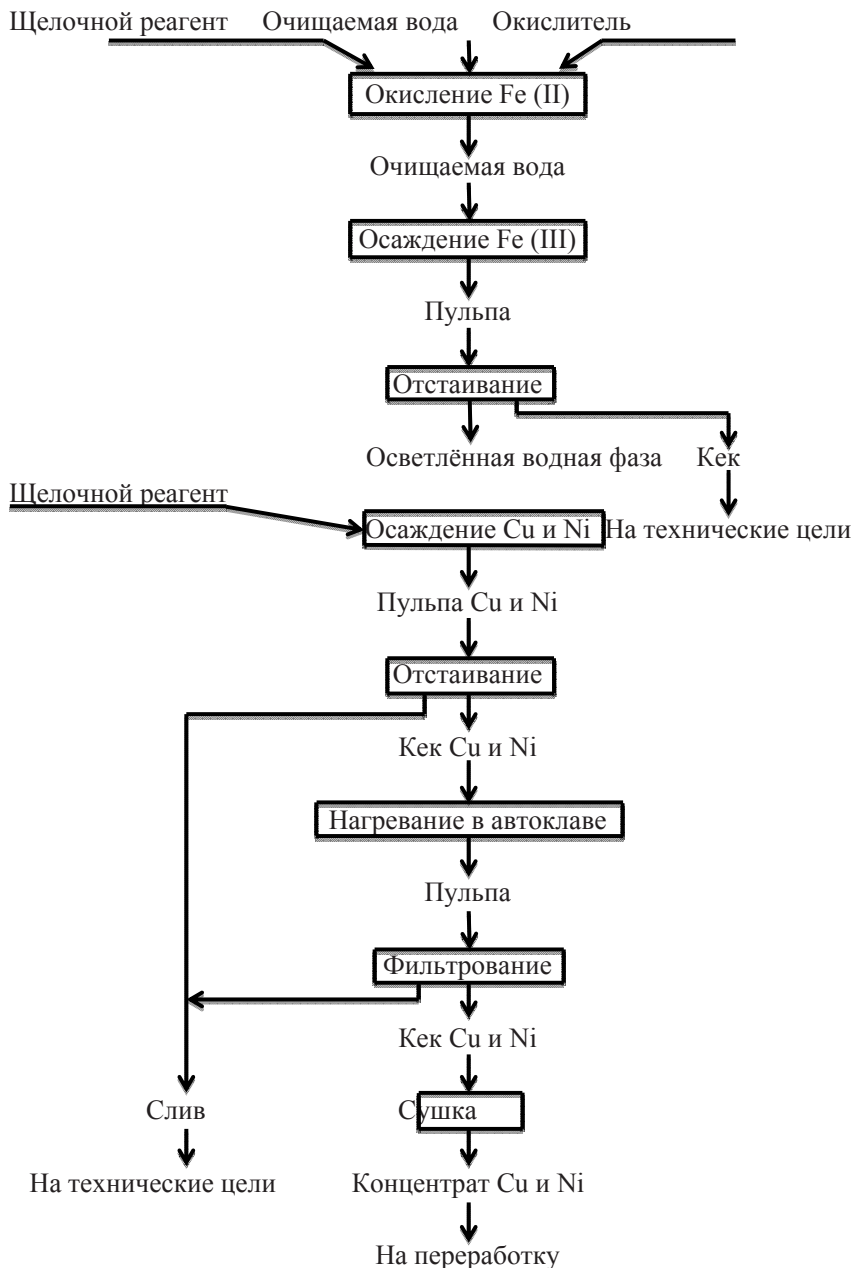


Рис. 1. Предлагаемая технологическая схема очистки сточных вод

Произведение растворимости CaCO_3 равно $4,8 \times 10^{-9}$, а Ca(OH)_2 равно $5,5 \times 10^{-6}$. Вследствие этого CaCO_3 выпадает в осадок, что приводит к помутнению очищаемого промышленного раствора.

На процесс очистки сточных вод от меди отрицательное влияние оказывает значение pH, выше 11, т. к. в этом случае гидроксид меди начинает растворяться, образуя сине-фиолетовые растворы купритов, содержащих комплексный ион $[\text{Cu(OH)}_4]^{-2}$.

С увеличением содержания

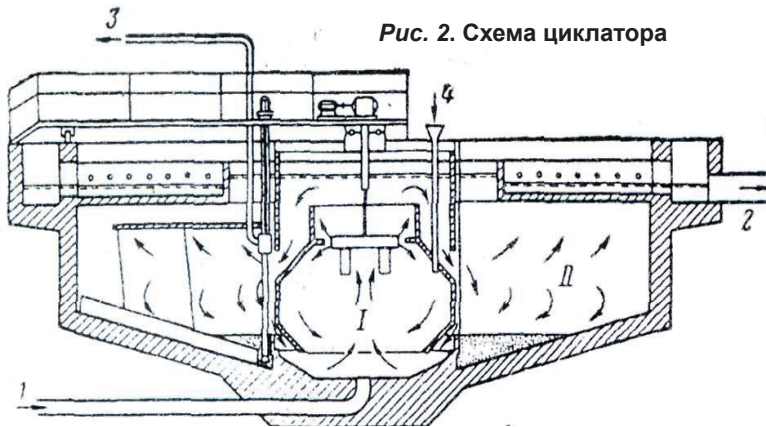
кислоты в пульпах мокрой газоочистки до $12-15 \text{ г/дм}^3$ процесс нейтрализации проходит неэффективно, при использовании в качестве реагента извести с активностью 55–63 % растет количество кека, происходит коррозионный износ оборудования, растут трудозатраты на очистку. В результате процесса нейтрализации образуется труднорастворимый карбонат кальция, что, как уже было отмечено, приводит к гипсованию трубопроводов.

Целью работы является устранение отмеченных недостатков и снижение их отрицательного влияния на окружающую среду.

На рис. 1 дана предлагаемая технологическая схема очистки сточных вод. В качестве нейтрализаторов можно использовать соду, гидроксид кальция, щелочь и другие щелочные реагенты.

Технологическая схема содержит две стадии осаждения кеков. На первой стадии осаждается гидроксид железа (III).

При наличии в очищаемом стоке ионов Fe (II) путем их окисления хлором, гипохлоритом натрия или кальция, пиролюзитом, анодным шламом цеха электролиза и другими окислителями до Fe (III) с последующим осаждением гидроксида Fe (III) можно перевести в осадок те ионы цветных металлов, у которых величина pH гидратообразования ниже таковой для Fe(OH)_3 , в то время как в очищаемом растворе



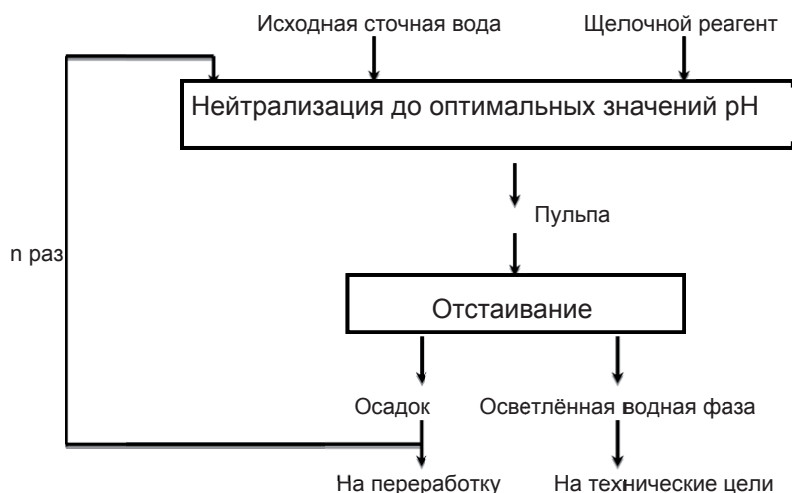


Рис.3. Способ очистки сточных вод при многократном контакте осадка с новыми порциями исходного раствора

остаются те ионы цветных металлов, у которых величина pH гидратообразования больше, чем у гидроксида Fe(III), при этом соосаждение последних гидроксидом Fe(III) можно уменьшить разбавлением раствора. Таким образом, окислившееся железо (III) является коагулянт. При недостатке ионов железа их можно специально добавлять в раствор.

Если щелочным реагентом является гидроксид кальция, то вместе с гидроксидом Fe (III) осаждается гипс. Такой кек после отстаивания можно использовать как составную часть для изготовления твердеющих закладочных смесей с закладкой выработанного пространства при разработке рудных, нерудных и россыпных месторождений полезных ископаемых подземным способом или для других технических целей.

Чтобы избежать гипсования переливного лотка, трубопроводов и выхода из строя насосного оборудования, предусматривается имеющиеся отстойники переоборудовать в циклоторы с внутренней реакционной зоной и внешним отстойным кольцевым пространством.

На рис. 2 дана схема циклотора по данным авторов [2].

Циклотор состоит из внутренней реакционной зоны I и внешнего отстойного кольца II. Кроме очищаемой воды 1 с известью и хлором 4 в реакционную зону насосами возвращают небольшую часть уже осажденного и сгущенного шлама из зоны осаждения, который

играет роль «зародыша флокуляции». В зоне осаждения выпадающие гидроксиды отделяются от осветленной воды 2. Разгрузка шлама 3, сгущенного до концентрации твердого 35 г/дм³, производится насосами, которые одновременно перекачивают его к фильтр-прессам. К сливам первого циклотора перед подачей его в реакционную зону второго циклотора добавляют известковое молоко из дозирующей известь установки, регулируемой по показателю pH, до тех пор, пока значение pH не станет равным 9. Слив второго циклотора направляется в водоприемник. На второй стадии осаждаются

гидроксиды цветных металлов – меди и никеля. Для улавливания ионов этих металлов будут использованы эффективные разработки по извлечению металлов сорбцией, экстракцией, реагентным осаждением.

К полному осаждению никеля в составе преимущественно гидроксида и получению осветленной водной фазы, практически не содержащей соединений никеля, приводит применение способа [3] повторного использования осадка при повышенных температурах (>35°C). На последующих стадиях отстаивания осадка он уплотняется, занимает значительно меньший объем по сравнению с отстаиванием при комнатной температуре. В дополнение к предлагаемой технологической схеме очистки сточных вод для получения плотных осадков можно рекомендовать разработанный способ [3] очистки сточных вод при многократном контакте осадка с новыми порциями исходного раствора. Сущность способа дана на схеме рис. 3.

ВЫВОДЫ

1. Предлагаемая технология максимально использует имеющееся оборудование.
2. Ликвидируются шламовые площадки. Медно-никелевый и железный концентраты предназначены для дальнейшей переработки.
3. Существенно снижаются энергетические затраты.
4. Техничко-экономические расчеты свидетельствуют об экономической эффективности разработанной схемы переработки стоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Технологическая инструкция сушильного цеха Медного завода «ГМК «Норильский никель».** Раздел: Очистка промышленных растворов медного завода. ТИ 44577806.14.55-28-2000. г. Норильск, 2000 г. 35 с.

2. **Бергман А.** Извлечение товарных продуктов из шахтной воды на руднике «Мегген» / Глюкауф. 1972. № 9.

3. **Воропанова Л.А.** Методы извлечения компонентов из слабоконцентрированных растворов. – Владикавказ: Изд-во ВНЦ, 2002. 271 с.