

**Кожемякін Геннадій Борисович**, кандидат технічних наук, доцент, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-2960-1331

**Белоконь Каріна Володимирівна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-2000-4052

**Румянцев Владислав Ростиславович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-4404-3454

### **ЗНЕШКОДЖЕННЯ ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД МЕТАЛУРГІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ НА ПРОМІЖНОМУ ТВЕРДОМУ ТЕПЛОНОСІЇ**

Одним із головних джерел забруднення навколишнього середовища на металургійних підприємствах є високомінералізовані стічні води. Підвищення вмісту солей у цих водах спричинене використанням розчинних речовин у металургійних процесах, хімічною обробкою води в замкнених системах охолодження обладнання, очищенням стічних травильних розчинів і промивних вод у прокатних цехах. Крім того, мінеральні домішки потрапляють у стоки під час контакту рідин із твердими або розчиненими солевмісними матеріалами. Одним із ключових завдань екологічної безпеки металургії є ефективне очищення таких стічних вод від розчинених мінералів.

Найпоширенішими технологіями видалення солей із води є методи зворотного осмосу, електродіалізу, іонного обміну та термічного знесолення. Проте в більшості випадків результатом таких процесів є концентровані розсоли. Раціональнішим варіантом є видалення солей у твердій формі, що значно полегшує їх подальше транспортування, утилізацію або захоронення. З огляду на це, перспективними вважаються термічні методи очищення.

Випарювання мінералізованих стоків на металургійних підприємствах призводить до накопичення в них високих концентрацій солей. При цьому, окрім традиційного карбонатного та сульфатного накипу, можуть утворюватися також силікатні, залізисті й інші відкладення на теплообмінних поверхнях. Щоб уникнути цих проблем, доцільно застосовувати тверді матеріали як проміжний теплоносіє. У таких установках зазвичай використовуються металеві кулі, нагріті гарячими газами, на поверхні яких кристалізуються солі, що потім видаляються.

Проаналізовано теплотехнічні особливості процесу випарювання із застосуванням твердого теплоносія та встановлено залежності коефіцієнта тепловіддачі від основних параметрів процесу. На основі експериментальних досліджень розроблено метод утилізації високомінералізованих стічних вод, який дозволяє ефективно використовувати низькопотенційні вторинні енергетичні ресурси.

Ключові слова: знешкодження, стічні води, мінеральні домішки, безпека, зворотній осмос.

Одними з основних та досить поширених забруднювачів навколишнього природного середовища на металургійних підприємствах є так звані високомінералізовані стічні води (ВМСВ). Даний вид рідких відходів забруднений такими мінеральними речовинами як солі кальцію, натрію, магнію та ін. На металургійних підприємствах підвищення концентрації солей у воді відбувається за рахунок застосування розчинних речовин у металургійній технології, хімічної підготовки води в оборотних системах охолодження металургійних агрегатів, очищення стічних відпрацьованих травильних розчинів та промивних вод у прокатних виробництвах. Крім того, мінеральні забруднення надходять у стічні води при контакті рідин з різними продуктами, що містять солі

у твердому стані або в розчині (наприклад, при очищенні різних газів). Незважаючи на широке впровадження оборотного водопостачання та нових маловідходних технологій, обсяг забруднених стічних вод залишається значним. Тому важливою проблемою є чищення стічних вод металургійних підприємств від мінеральних забруднень.

Значна різноманітність солявого складу ВМСВ, а також відмінності у потужності та призначенні установок для їх знешкодження унеможливають застосування єдиного універсального методу очищення, який би забезпечував максимальну економічну ефективність за будь-яких умов. Найбільш поширеними методами є знесолення методом зворотного осмосу, електродіаліз, іонний обмін та термічне знесолення. Але майже всі вони передбачають видалення забруднень у вигляді концентрованих розсолів. Оптимальним рішенням для очищення ВМСВ є не отримання висококонцентрованих розсолів, а вилучення солей у твердому стані, що значно зручніше як для транспортування, так і для подальшого захоронення. Перспективними з цієї точки зору є термічні методи.

Можна виділити три методи термічного знешкодження ВМСВ: випар на поверхні теплообміну; адіабатний випар; випар при контакті з теплоносієм. Установки для випарювання можна розділити на установки, в яких розчин контактує з поверхнею нагріву і установки, в яких розчин не контактує з нею.

Мінералізовані стічні води металургійних виробництв характеризуються великою різноманітністю компонентів і різним їх вмістом. Їх випарювання призводить до утворення відносно великих концентрацій солей. У цих випадках, окрім найбільш поширених карбонатного і сульфатного накипу, на поверхні, що передають тепло, можуть також відкладатися силікатні, залізисті і інші накипи. Наявність в деяких ВМСВ масл і нафтопродуктів створює також додаткові труднощі при їх знешкодженні.

Рівень концентрації стічних вод в установках миттєвого адіабатного випарювання має свої обмеження, оскільки його підвищення спричиняє інтенсивніше осадження солей на нагрівальній поверхні. Значно вищого ступеня концентрації можна досягти у випарних установках, де рідина не контактує безпосередньо з нагрівальною поверхнею. У таких апаратах тепло передається контактним способом без дотику розчину до нагрівальної поверхні.

Контактні установки класифікуються залежно від типу теплоносія – газоподібного, рідкого чи твердого. Установки з контактними теплообмінниками, що не допускають утворення відкладень на поверхні нагріву, поділяються на одноступінчасті та багатоступінчасті.

До одноступінчастих належать установки, де випарювання відбувається або безпосередньо в теплоносії, або шляхом попереднього нагріву розчину у контактному апараті з подальшим його надходженням у зону адіабатного випарювання. Недоліком їх є відносно великої питома витрата тепла  $\sim (2800-8000)$  кДж/кг випаруваної води.

У багатоступінчастих установках, питома витрата тепло складає порядку  $(1000-1500)$  кДж/кг в залежності від параметрів установки.

Одним з напрямів підвищення ефективності термічного знешкодження концентрованих розчинів є створення установок, в яких розчин нагрівається або випаровується при контакті з рідким гідрофобним теплоносієм. Як теплоносії використовуються парафін, мінеральні масла та ін. Проте у них є ряд недоліків, таких як: необхідність використання великої кількості гідрофобної рідини; труднощі сепарації теплоносія і стічної води; складнощі відділення кристалів солей і інших твердих часток від в'язкого теплоносія; низька інтенсивність теплообміну внаслідок малих відносних швидкостей руху рідини і малої теплопровідності гідрофобного теплоносія.

Для усунення вище викладених недоліків, як проміжний теплоносіє, доцільно використовувати тверді матеріали [1]. Витрати енергії в цих установках випарювання розчинів про застосуванні твердого теплоносія можуть складати близько 500-550 кДж/кг.

У таких установках в якості твердого теплоносія використовуються, як правило, нагріті гарячими газами металеві кулі, с наступним зануренням їх у випаровуваний розчин. У результаті на поверхні куль випадають солі, які відділяються в барабанному млині при безперервній циркуляції. До недоліків такої системи відносяться низька

ефективність випарювання в зануреному шарі внаслідок ефекту Лейденфроста і велика витрата електроенергії на циркуляцію куль в системі.

У установці для сушки і концентрації рідких розчинів [2] розчин безперервно подають на поверхню елементів, які продуваються гарячим газом. У результаті розчин висихає, а твердий продукт разом з елементами виводиться і очищається. Недоліки такої установки полягають у великій енергоємності при безперервній циркуляції і низькій інтенсивності випарювання при безперервній подачі розчину.

Вищезгадані недоліки значною мірою можуть бути усунені при періодичній подачі розчину на інертний теплоносій. Внаслідок цього збільшується інтенсивність випарювання через зменшення шару рідини на теплоносії. При цьому після висушування завантаження гарячим газом процес можна повторити, нарощуючи тим самим шар продукту на елементах завантаження, що зменшує енергоємність при її циркуляції.

Як проміжний інертний теплоносій використовуються металеві кулі. Вони зручні при обробці в кульовому млині, мають хорошу теплопровідність, маса відкладених солей складає (8 – 10) % від маси завантаження.

Процес випарювання ВМСВ можна розділити на три етапи:

1. Нагрів куль гарячим газом;
2. Зрошування куль, що призводить до їх охолодження і часткового випару ВМСВ;
3. Випар розчину з поверхні проміжного теплоносія. Лімітуючі стадії за часом і умовам теплопередачі являються перша і третя.

На початку випарювання температура куль після зрошування дорівнюватиме температурі мокрого термометра.

Критерій Нуссельта :

$$Nu = 0,61 \cdot Re^{0,67} \quad (1)$$

Критерій Рейнольдса по газу:

$$Re = \frac{w_z \cdot d_z}{\nu_z} \quad (2)$$

Коефіцієнт теплопередачі газу до теплоносія:

$$\alpha_z = \frac{Nu \cdot A}{d_z}, \quad (3)$$

де  $A$  – коефіцієнт теплопровідності.

Тепловий потік при нагріві:

$$Q_l = K \cdot \Delta t \cdot F_{\text{тепл}} \quad (4)$$

де  $F_{\text{тепл}}$  – поверхня теплообміну.

Коефіцієнт теплопередачі при нагріві :

$$K_l = \alpha_l \cdot \mu_l \quad (5)$$

де  $\alpha_l$  – коефіцієнт тепловіддачі при нагріві;  $\mu$  – поправка на кондукцію, залежна від критерію Біо,  $Bi = \frac{\alpha_l \cdot R}{\lambda}$ ,  $R$  – радіус куль (при  $Nu \leq 0,1$  нею нехтують).

Час нагріву куль:

$$\tau_n = Q_l / q_l \quad (6)$$

Коефіцієнт тепловіддачі при сушці [3]:

$$Nu = 3,97 \cdot 10^{-2} \cdot Ar^{0,438} \cdot Re^2 \cdot Cu^{0,61} (H_0/d)^{-1} \quad (7)$$

де  $H_0$  – висота шару куль;  $d$  – діаметр куль;  $Cu$  – коефіцієнт, залежний від температури сухого і мокрого термометра,  $Cu = (T_c + T_m)/T_m$ .

Коефіцієнт тепловіддачі від куль до рідини:

$$\alpha_{\text{ж}} = \frac{Nu \cdot \lambda}{\nu \cdot \varepsilon} \quad (8)$$

Тепловий потік:

$$Q_2 = K_2 \cdot \Delta t \cdot F_{\text{менл}} \quad (9)$$

Коефіцієнт теплопередачі при нагріві:

$$K_2 = \alpha_2 \cdot \mu \quad (10)$$

де  $\alpha_2$  – коефіцієнт тепловіддачі при сушці;

Таким чином, коефіцієнт тепловіддачі при сушці змоченого теплоносія визначається з (8) як:

$$\alpha' = 3,97 \cdot 10^{-2} \frac{g^{-0,438} d_{\text{ш}}^{-1,314}}{v^{0,438}} \frac{w^2 d_{\text{ш}}^3}{v^2} \left( \frac{T_c + T_m}{T_c} \right) \frac{d}{H_0} \quad (11)$$

Коефіцієнт тепловіддачі при нагріві куль з (7) як:

$$\alpha'' = 0,61 \left( \frac{w_c d_{\text{ш}}}{v} \right)^{0,67} \frac{\lambda}{d_{\text{ш}}} \quad (12)$$

Коефіцієнт тепловіддачі усього процесу :

$$\alpha = \alpha' \frac{\tau_c}{\tau_{\text{ш}}} + \alpha'' \frac{\tau_{\text{н}}}{\tau_{\text{ш}}} \quad (13)$$

де  $\tau_c$ ,  $\tau_{\text{ш}}$ ,  $\tau_{\text{н}}$  – відповідно час сушки, нагріву і повного циклу.

Експериментальні дослідження процесу знешкодження ВМСВ на проміжному твердому теплоносії проводилися на лабораторній установці, зображеній на рис. 1.

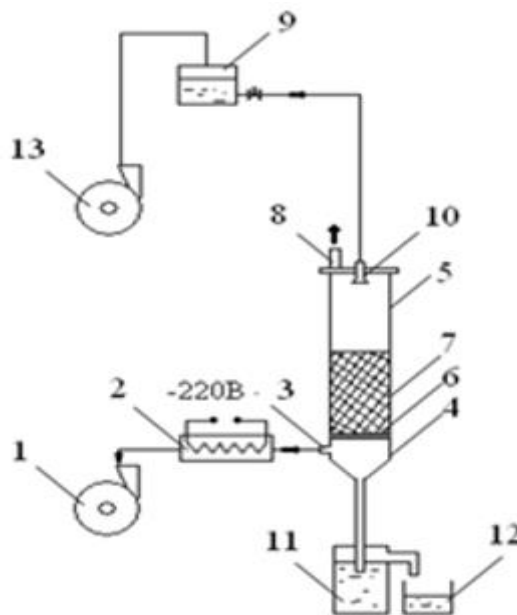


Рисунок 1 – Лабораторна установка для випаровування мінералізованих стічних вод

Вона складається з пристрою для подачі повітря 1, електрообігрівача 2, і випарної колони 3, в якій знаходиться інертний теплоносій 7, у вигляді металевих куль діаметром (8-15) мм. Хід експерименту складається з трьох стадій: нагріву куль, зрошування насадки і випару вологи. Повітря, що подається вентилятором 1 нагрівається у нагрівачі 2 і через патрубок 3 і грати 6 подається в камеру 5 і відводиться через патрубок 8. Розчин з резервуару 9 під тиском, створюваним компресором 13, подається в колону 3, де частина його випаровується, а частина стікає через розподільну камеру 4 і гідро-

затвор 11 в мірну посудину 12. Вода, що залишилася на теплоносії, випаровується нагрітим повітрям, що поступає.

Отримані експериментальні дані дозволяють визначити коефіцієнт тепловіддачі.

Теоретичний коефіцієнт тепловіддачі ( $\text{Вт/м}^2\cdot\text{К}$ ) визначається по формулах (9) – (11). Дані розрахунків показані в таблиці 1.

Контрольовані параметри:  $V$  – витрата повітря,  $\text{м}^3/\text{год}$ ;  $t_0$  – температура повітря перед вентилятором,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{1\text{н}}$  – температура повітря на вході у випарник на початку циклу,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{2\text{н}}$  – температура повітря на виході на початку циклу,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$t_{3\text{н}}$  – температура нижнього шару куль на початку циклу,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{4\text{н}}$  – температура верхнього шару куль на початку циклу,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{4\text{к}}$  – температура нижнього шару куль у кінці циклу,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{3\text{к}}$  – температура верхнього шару куль у кінці циклу,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{1\text{к}}$  – температура повітря на вході у випарник у кінці циклу,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$t_{2\text{к}}$  – температура повітря на виході у кінці циклу,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau_{\text{с}}$  – час сушки куль, хв;  $\tau_{\text{н}}$  – час нагріву куль, хв.

Як розчин використовувалася стічна вода газоочищення титаномангнієвого виробництва з солевмістом близько 100 г/л.

Таблиця 1 – Дослідження технологічних параметрів процесу випаровування ВМСВ

| №  | $t_{1\text{н}}$ | $t_{1\text{к}}$ | $t_{2\text{н}}$ | $t_{2\text{к}}$ | $t_{3\text{н}}$ | $t_{3\text{к}}$ | $t_{4\text{н}}$ | $t_{4\text{к}}$ | $t_0$ | $V$  | $\tau_{\text{с}}$ | $\tau_{\text{н}}$ | $\alpha$ | $\alpha'$ | $\alpha''$ | $\alpha_{\text{т}}$ |
|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|------|-------------------|-------------------|----------|-----------|------------|---------------------|
| 1  | 182             | 181             | 92              | 121             | 55              | 149             | 40              | 110             | 20    | 18   | 8                 | 3                 | 101      | 85        | 113        | 106                 |
| 2  | 180             | 181             | 80              | 129             | 42              | 157             | 54              | 110             | 21    | 18   | 7,5               | 3                 | 95       | 94        | 121        | 11                  |
| 3  | 190             | 202             | 101             | 126             | 37              | 153             | 99              | 110             | 22    | 16   | 6                 | 4                 | 80       | 85        | 134        | 114                 |
| 4  | 204             | 204             | 85              | 132             | 40              | 170             | 45              | 115             | 21    | 16   | 6,5               | 3,5               | 84       | 85        | 126        | 115                 |
| 5  | 205             | 202             | 90              | 130             | 47              | 154             | 40              | 110             | 21    | 16   | 8                 | 3                 | 77       | 57        | 103        | 93                  |
| 6  | 193             | 210             | 87              | 130             | 40              | 157             | 40              | 110             | 21    | 16   | 8,5               | 2,5               | 77       | 84        | 126        | 118                 |
| 7  | 205             | 205             | 83              | 122             | 40              | 152             | 45              | 110             | 22    | 16   | 8                 | 3                 | 82       | 57        | 100        | 90                  |
| 8  | 205             | 206             | 98              | 130             | 66              | 155             | 54              | 110             | 22    | 15,5 | 6,5               | 3,5               | 82       | 100       | 106        | 102                 |
| 9  | 202             | 210             | 99              | 128             | 69              | 155             | 59              | 110             | 23    | 15   | 7,5               | 3                 | 81       | 57        | 102        | 80                  |
| 10 | 208             | 204             | 105             | 125             | 82              | 154             | 65              | 110             | 21    | 14,8 | 6                 | 4                 | 87       | 64        | 116        | 101                 |
| 11 | 189             | 189             | 110             | 127             | 90              | 142             | 66              | 110             | 20    | 14,8 | 5,5               | 1,5               | 88       | 98        | 132        | 124                 |
| 12 | 192             | 210             | 103             | 130             | 66              | 154             | 69              | 110             | 20    | 14,8 | 6,5               | 2                 | 82       | 98        | 128        | 121                 |
| 13 | 214             | 208             | 105             | 131             | 73              | 153             | 64              | 110             | 21    | 13,5 | 7                 | 3                 | 74       | 106       | 94,2       | 103                 |
| 14 | 185             | 185             | 90              | 125             | 77              | 143             | 66              | 110             | 20    | 14,8 | 8                 | 3                 | 95       | 134       | 99         | 132                 |
| 15 | 175             | 200             | 95              | 120             | 99              | 153             | 73              | 110             | 20    | 14,8 | 5,5               | 3                 | 101      | 136       | 99         | 122                 |
| 16 | 200             | 199             | 98              | 123             | 80              | 154             | 75              | 110             | 20    | 14,8 | 5,5               | 3,5               | 97       | 132       | 94         | 120                 |

На основі лабораторних досліджень розроблений спосіб [4] і принципова схема (рис. 2) установки по знешкодженню ВМСВ.

У пристрої шар твердого проміжного теплоносія у вигляді металевих куль розміщується на ґратах 2 нагрівальної камери 1. Ґрати встановлені на пружинах 3 і механічно зв'язані з віброприводом для забезпечення вібраційного руху. Рухома частина камери жорстко з'єднана з нерухомою компенсаторами 4. Через патрубок 5 подається гарячий газ, який проходить крізь шар твердого теплоносія 6, забезпечуючи його нагрів, після чого газ виводиться через патрубок 7. Подача робочого розчину здійснюється насосом 9 через форсунки 8 періодично, залежно від ступеня висихання шару куль. Завершення процесу випаровування стічної води визначається підвищенням температури відхідного газу вище 100  $^{\circ}\text{C}$ .

Подача розчину на шар теплоносія викликає часткове випаровування рідини, що призводить до охолодження металевих куль. На поверхні куль утворюється плівка кристалізованих солей, покрита вологою. По мірі висихання волога випаровується, а товщина кристалічного шару збільшується.

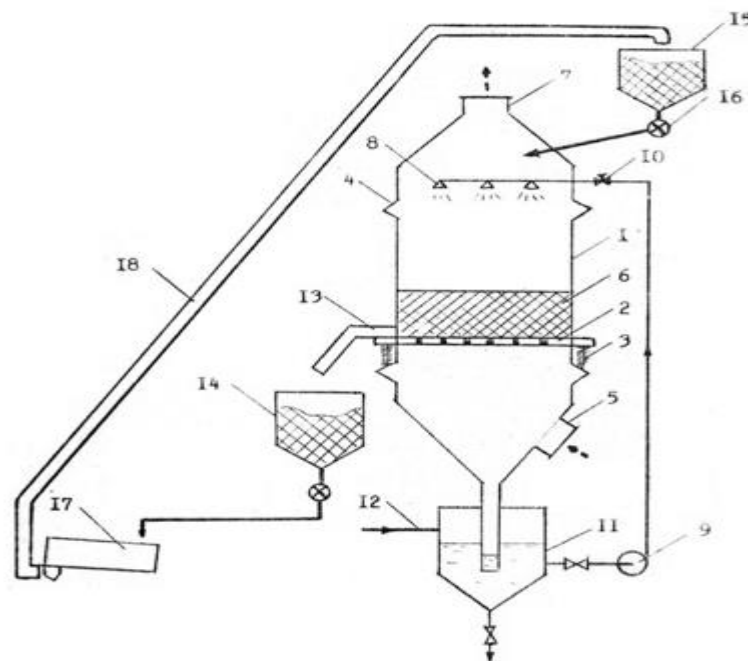


Рисунок 2 – Принципова схема установки для знешкодження високомінералізованих стічних вод металургійних виробництв

Оскільки кількість відкладених солей за один цикл невелика, процес подачі розчину повторюють багаторазово. Після накопичення критичної товщини кристалічного шару кульки у камері 1 замінюють. Зібрані в бункері 14 кульки очищаються від сольових відкладень у барабанному млині 17 для утилізації.

Отримані значення коефіцієнта тепловіддачі лежать в межах (80 -120) Вт/(м<sup>2</sup>·К), що порівняно з установками з киплячим шаром, коефіцієнт тепловіддачі яких знаходиться в межах (65-100) Вт/м<sup>2</sup>·К. Витрати енергії в досліджуваному процесі складає порядку (1600-1800) кДж/кг випаруваної вологи.

Знизити витрати на випарювання можливо за рахунок використання вторинних низькопотенційних ресурсів с температурою 180-300оС, більшість з яких наразі не використовуюється. До них відносяться гази, які відходять від металургійних агрегатів, ТЕЦ, методичних та нагрівальних печей, газоочисток та ін.

### Бібліографічний перелік

1. Design and experiment on solid heat carrier heating device heated by high temperature flue gas for pyrolysis of biomass: Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering/W. Shaoqing, etc. Transactions of the CSAE, 2017, 33(4) : 89-95S.
2. Procédé et appareil pour sécher ou concentrer des suspensions ou solutions liquides: pat. FR2458301 France ; décl. 05.06.1980 ; publ. 02.01.1981.
3. Коломієць Р.В. Конвективний теплообмін в аерофонтанній сушарці: Збагачення корисних копалин: Науково- технічний збірник. Дніпро: НГУ, 2014. – Вип. 58(99) – 59(100).
4. Спосіб знешкодження високомінералізованих стічних вод випарюванням: пат. 10997 Україна. U200503375 ; заявл. 11.04.2005 ; опубл. 15.12.2005, Бюл. № 12.

### References

1. Design and experiment on solid heat carrier heating device heated by high temperature flue gas for pyrolysis of biomass: Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering/W. Shaoqing, etc. Transactions of the CSAE, 2017, 33(4) : 89-95S.
2. Procédé et appareil pour sécher ou concentrer des suspensions ou solutions liquides: pat. FR2458301 France ; décl. 05.06.1980 ; publ. 02.01.1981.
3. Kolomiets R.V. Convective Heat Transfer in an Aerofountain Dryer. Mineral Processing: Scientific and Technical Bulletin. Dnipro: National Mining University, 2014. – Issue 58(99) – 59(100).
4. Method for the Neutralization of Highly Mineralized Wastewater by Evaporation: Patent No. 10997 Ukraine. U200503375; filed April 11, 2005; published December 15, 2005, Bulletin No. 12.

**Kozhemiakin Gennadii**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-2960-1331

**Belokon' Karina**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-2000-4052

**Rumyantsev Vladislav**, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-4404-3454

#### **NEUTRALIZATION OF HIGHLY MINERALIZED WASTEWATER FROM METALLURGICAL PRODUCTION USING AN INTERMEDIATE SOLID COOLANT**

One of the main sources of environmental pollution at metallurgical plants is highly mineralized wastewater. The increase in the salt content in these waters is due to the use of soluble substances in metallurgical processes, chemical water treatment processes in closed equipment cooling systems, cleaning of waste pickling solutions and wash water in rolling shops. In addition, mineral impurities enter the wastewater when liquids come into contact with solid or dissolved salt-containing materials. One of the key tasks of environmental protection in metallurgy is the effective purification of such wastewater from dissolved minerals.

The most common technologies for removing salts from wastewater are reverse osmosis, electrodialysis, ion exchange and thermal desalination. However, in most cases, concentrated brines are formed as a result of such processes. A more rational option is to isolate salts in solid form, which significantly facilitates their further transportation, disposal or burial. Given this, thermal methods of wastewater treatment are considered promising. Evaporation of mineralized wastewater at metallurgical plants leads to accumulation of high concentrations of salts in them. In addition to traditional carbonate and sulfate scale, silicate, ferrous and other deposits can also form on heat exchange surfaces. To avoid these problems, it is advisable to use solid materials as an intermediate heat carrier. Such installations usually use metal balls heated by hot gases, on the surface of which salts crystallize, which are then removed. The heat engineering features of the evaporation process using a solid heat carrier are analyzed and the dependences of the heat transfer coefficient on the main process parameters are established. Based on experimental studies, a method for neutralizing highly mineralized wastewater is proposed, which allows for the effective use of low-potential secondary energy resources.

Keywords: neutralization, wastewater, mineral impurities, safety, reverse osmosis