

УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВЕННЫМИ ОТХОДАМИ ФЛЮСО-ДОЛОМИТНОГО КОМБИНАТА

С. Е. Гулько, д.т.н., профессор; Д. В. Мачикина

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка

Аннотация. В статье рассмотрена актуальная проблема поиска альтернативных способов снижения жёсткости воды для потребностей предприятий Донецкого региона. Изучена возможность применения отходов флюсо-доломитного комбината для умягчения воды, подаваемой в котельные и теплосети региона. Приведены результаты экспериментальных исследований возможности и эффективности применения отходов флюсо-доломитного комбината для умягчения воды. Приведены результаты исследования и сравнительный анализ применения сырья и отходов флюсо-доломитного комбината для умягчения воды.

Ключевые слова: жёсткость воды, умягчение воды, карбонатные породы, отходы ФДК, сорбент



*Гулько
Сергей
Евгеньевич*



*Мачикина
Дарья
Владимировна*

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Для очистки сточных вод от неорганических и органических загрязнителей применяют разные методы: механические, химические, физико-химические (коагуляционные, сорбционные, флотационные, ионообменные, экстракционные, мембранные и биохимические) [1-4]. Вода, подаваемая в котельные, – сложная динамическая экогеохимическая система, в составе которой присутствуют растворённые газы, минеральные и органические вещества [1]. Для уменьшения концентрации газов и различных веществ вода проходит различные этапы предварительной водоподготовки. Несмотря на большое количество методов водоподготовки, в воде присутствуют остаточные содержания компонентов, что в процессе работы теплотехнического оборудования приводит к образованию накипи и коррозии металлов [11]. Основным компонентом низкотемпературных отложений, образующихся на поверхностях нагрева водогрейного оборудования, является карбонат кальция. При использовании воды в подогревателях горячего водоснабжения без предварительной подготовки может образовываться значительное количество накипных отложений. Кроме карбоната кальция в составе таких отложений могут присутствовать оксиды железа, сульфат кальция, силикаты, фосфаты и др. [7, 8, 11].

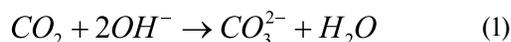
Отложения, обладая низкой теплопроводностью, приводят к значительному перерасходу энергии, необходимой на поддержание температурного режима в теплосетях. Как следствие, происходит перерасход топлива и увеличение объёмов образования выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, что ухудшает санитарно-гигиеническое качество воздуха и приводит к ухудшению здоровья населения урбанизированных территорий. Кроме вышеизложенного, применение воды с повышенной жёсткостью приводит к ускорению процесса износа оборудования теплосетей и увеличению затрат на капитальный и текущий ремонт [5,6].

Для предотвращения вышеизложенного существует и применяется ряд методов предварительной водоподготовки. Однако, в современных условиях Донецкого региона, существует еще один существенный недостаток: высокая стоимость реагентов и дорогостоящий импорт необходимого сырья для потребностей местных предприятий.

Целью исследования является изучение возможности и эффективности применения сырья и производственных отходов флюсо-доломитного комбината для умягчения воды.

Изложение основного материала. Для умягчения воды и, как следствие, для минимизации негативного воздействия соединений кальция и магния на тепловые сети и теплогенерирующее оборудование, разработан ряд способов умягчения воды: реагентный, термический и катионитовый. Реагентный способ используется при общей жёсткости исходной воды 5-35 ммоль/дм³, катионитовый –

до 15 ммоль/дм³, а термический, если карбонатная жёсткость определяется в основном гидрокарбонатом кальция, а некарбонатная только гипсом CaSO₄. Из реagentных методов умягчения воды наиболее распространён известково-содовый [4, 12, 13]. Он заключается в переводе растворимых солей Ca²⁺ и Mg²⁺ в малорастворимые соединения CaCO₃ и Mg(OH)₂ действием гашёной извести Ca(OH)₂. Введение Ca(OH)₂ в воду вызывает реакцию с растворённым в воде диоксидом углерода (1):



Карбонат-ион с ионом кальция образует осадок (2):



Если ввести в воду избыток извести, то проходит реакция с гидрокарбонат-ионами (3):



а также образуется малорастворимый гидроксид магния (4):



Известково-содовый метод характеризуется высокой эффективностью. Но его применение для умягчения воды на предприятиях водоподготовки Донецкой Народной Республики осложняется необходимостью импорта reagentов. В связи с этим изучение возможности применения местного сырья и продукции местных предприятий для снижения жесткости воды представляет собой актуальную научную задачу, решение которой даст в перспективе положительный экономический и социальный эффект для развивающегося региона.

Объектом исследования была выбрана продукция Докучаевского флюсо-доломитного комбината: известняк (класс крупности 50-80 мм, обозначен «№ 1»), известняк (класс крупности 0-10 мм, обозначен «№ 2»), доломит (класс крупности 10-50 мм, обозначен «№ 3»), доломитизированный известняк (класс крупности 10-50 мм, обозначен «№ 4»), строительный щебень (обозначен «№ 5»), отходы производства (обозначен «№ 6»).

Продукция Докучаевского флюсо-доломитного комбината характеризуется следующими показателями: массовая доля окислов кальция и магния в известняках составляет 53-55 %, массовая доля нерастворимого остатка – от 1,3 до 4 %. Массовая доля фосфора в пределах 0,01 %, серы – 0,03-0,07-0,15 %. Массовая доля оксида магния в доломите от 15 до 18,5 %, оксида кремния 0,6-1,2 %, доля оксидов алюминия и железа в сумме 0,5-0,8 %.

Доломит – порообразующий минерал класса карбонатов. По своей химической формуле представляет собой CaCO₃·MgCO₃. До настоящего времени основными областями применения доломита являлось дорожное и жилищное строительство (доломит как наполнитель для асфальтобетонного покрытия и основа шлакоблоков для низкоэтажного строительства). Кроме того, доломитовая мука традиционно используется в сельском хозяйстве в качестве удобрения для известкования почв. Внесение в почву известняковых удобрений устраняет ее избыточную

кислотность, вредную для многих сельскохозяйственных культур.

Анализ современных разработок в области применения доломита показал, что данное сырьё применяется для локализации проникновения техногенной меди в почву [18] как фильтрующий материал (для очистки воды от железа, марганца, фтора, сероводорода) [18]. Также, на основании свойств доломита был изобретён способ бездамбового хранения и утилизации отходов золотодобычи в условиях муссонного климата и горного рельефа [18]. Способ позволяет повысить эффективность складирования и хранения «хвостов» обогатительной фабрики, снизить опасность техногенного загрязнения экосистем в процессе освоения минеральных ресурсов. Способ включает смешивание «хвостов» обогатительной фабрики с карбонатами, с последующим их хранением без строительства дамбы. Наряду с вышеперечисленными способами имеется целый ряд разработок применения доломита в сельском хозяйстве [18] и в строительной сфере [18].

Также, доломит и аналогичные ему карбонатные породы были изучены в качестве сорбентов для очистки воды от тяжелых металлов [19]. Физико-химические особенности карбонатных пород позволили сделать вывод о перспективности применения доломита в качестве перспективного сорбенто-ионообменника для очистки воды от растворимых соединений тяжелых металлов, однако, в работе [19] была изучена эффективность улучшения процесса сорбции, был применен метод воздействия ультразвуковыми волнами на кипящий слой доломита. Исследования показали, что создание «кипящего слоя» под действием ультразвуковых колебаний приводит к значительному усилению сорбционной активности, связанной с активированием поверхности доломита, сокращением кристаллизацией, соосаждением растворимых примесей с продуктами соударения частиц доломита. За 10 с. воздействия ультразвука концентрация меди (II) понизилась в 4,8 раза, что даёт существенные преимущества по отношению к механическому воздействию на доломит в кипящем слое.

Несмотря на широкий спектр применения карбонатных пород в различных сферах ранее не была изучена возможность применения доломита в качестве сорбента для умягчения воды, что позволило сделать вывод о перспективности изучения и проведения исследований. Также, ранее не были изучены полезные свойства и способы применения отходов флюсо-доломитного производства.

Оценку эффективности карбонатных пород как сорбентов проводили для поверхностных вод.

Для умягчения исследуемой воды использовали карбонатные породы, являющиеся сырьем, продукцией и отходами Докучаевского флюсо-доломитного комбината, предварительно измельчали с помощью ударно-дисковой электромельницы (Тип 214, VEB Spezialmaschinenbau) и рассеивали по классам крупности с использованием вибрационного грохота (ANALYSETTE 3 PRO). Для исследования использовали образцы с классом крупности 2-3 мм. Масса навески 0,522 г (рис. 1). Класс крупности образцов для исследования был выбран на основании изучения литературных источников [18-24].



Рис. 1. Подготовка образцов доломита

Элементный состав карбонатных пород определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии (рис. 2) с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) (спектрометр IRIS Intrepid II XSP Duo). Навески образцов обрабатывали раствором соляной кислоты (1:1), нерастворенный остаток отфильтровывали. Условия ИСП-АЭС определения элементов в кислотных минерализатах следующие: радиальное наблюдение ИСП, мощность ИСП – 1 150 Вт, скорость вспомогательного потока аргона – 0,5 л/мин. скорость подачи раствора пробы – 2,0 мл/мин.



Рис. 2. Определение элементного состава карбонатных пород

Для определения элементного состава карбонатных пород в качестве внутреннего стандарта использовали кадмий, длины волн аналитических линий приведены в таблице 1.

Таблица 1. Длины волн аналитических линий

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Определяемый элемент	Длина волны, нм
Al	396,152	Na	589,592
Ca	317,933	S	180,731
Fe	239,562	V	292,464
K	766,491	Zn	213,618
Mg	280,271	Cd*	214,438; 228,802
Mn	257,610		

* – внутренний стандарт

Исследование карбонатных пород как сорбентов проводили в статических условиях, в качестве испытуемой воды была взята водопроводная вода г. Донецка. В конические колбы помещали навески образца, добавляли исследуемую воду объемом 250 см³ и оставляли на 12 ч. без перемешивания (рис. 3).

После этого воду фильтровали через фильтр «красная лента» и определяли жесткость методом комплексонометрического титрования [15, 16].

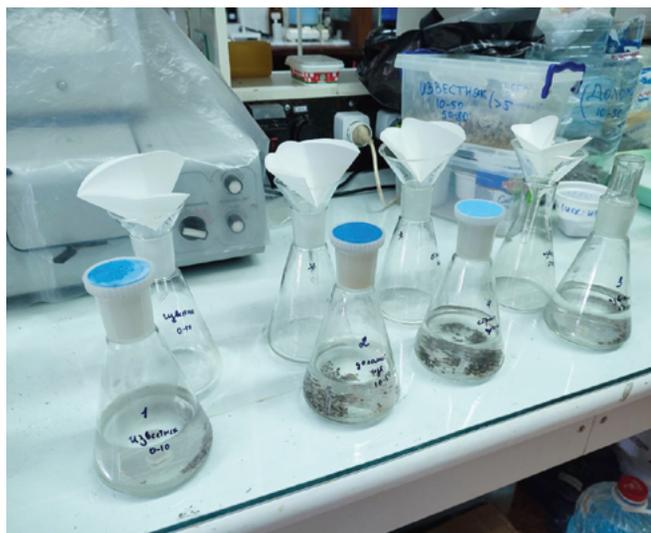


Рис. 3. Исследование карбонатных пород как сорбентов

Расчет навески образцов карбонатных пород проводили согласно эмпирической формуле (5) [16]:

$$D_{CaO} = (Ж_k + [Mg^{2+}] + [CO_2] + 0.5) \cdot 28 \quad (5)$$

где D_{CaO} – необходимое количество CaO, мг/дм³; $Ж_k$ – жесткость карбонатная, ммоль/дм³; $[Mg^{2+}]$ – магниевая жесткость, ммоль/дм³; $[CO_2]$ – содержание двуокси углерода, ммоль/дм³; 0.5 – избыток реактива; 28 – молярная масса эквивалента CaO.

Результаты определения элементного состава методом атомно-эмиссионной спектрометрии карбонатных пород представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты ИСП-АЭС анализа кислотных минерализатов карбонатных пород

Определяемый элемент	Массовая доля в образцах, %					
	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Al	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06
Ca	36,2	37,5	27,1	29,4	34,7	24,7
Fe	0,005	0,008	0,04	0,04	0,02	0,07
K	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,04
Mg	0,18	0,19	6,50	4,0	0,88	7,68
Mn	0,003	0,004	0,02	0,009	0,005	0,03
Na	0,06	0,10	0,12	0,10	0,12	0,12
S	0,80	0,78	0,52	0,79	0,14	0,36
V	< 0,001	< 0,001	0,002	0,003	< 0,001	0,002
Zn	< 0,001	< 0,001	0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Для уменьшения жёсткости исследуемой воды (воды источников поверхностных водоемов) использовали как исходные образцы карбонатных пород, так и продукты их обжига. Обжиг карбонатных пород проводили в муфельной печи Isotemp 550-58 Muffle Furnace (Fisher Scientific) при температуре 900 °С в течение 2 ч. Величина обгара (разница массы образца до и после обжига, выраженная в %) составила соответственно: № 1 – 30, № 2 – 30, № 3 – 47, № 4 – 34, № 5 – 33, № 6 – 46. При обжиге в атмосфере воздуха происходит превращение кальций-магниевого карбоната в соответствующие оксиды. С учетом результатов элементного анализа образцов можно сделать заключение, что основным продуктом обжига образцов № 1, № 2 и № 5 является CaO, а образцов № 3, № 4 и № 6 – смесь CaO и MgO.

Результаты определения показателей качества водопроводной воды, необходимых для расчета количества обожженных образцов карбонатных пород, следующие: карбонатная жёсткость – 4,92 ммоль/дм³, содержание свободного углекислого газа – 0,02 ммоль/дм³, магниевая жёсткость – 2,88 ммоль/дм³. Определение показателей проводили стандартными методами [15-17], магниевую жёсткость рассчитывали по результатам ИСП-АЭС определения магния.

Таблица 3. Результаты комплексонометрического определения жёсткости вод после очистки карбонатными породами

Образец	Жёсткость воды (ммоль/дм ³) после контакта с образцами		Снижение общей жёсткости воды после контакта с образцами, %	
	до обжига	после обжига	до обжига	после обжига
Исходная вода	6,25		100	
№ 1	6,05	4,20	3,20	32,80
№ 2	6,05	4,47	3,20	28,48
№ 3	6,05	4,46	3,20	28,64
№ 4	6,02	4,46	3,68	28,64
№ 5	6,06	4,38	3,04	29,92
№ 6	6,06	4,61	3,04	26,24

ВЫВОДЫ

Карбонатные породы широко применяются в различных сферах. Однако, ухудшение экологической обстановки и высокая потребность в чистой воде заставляет искать всё новые перспективные способы умягчения воды.

В ходе исследования была изучена возможность применения карбонатных пород Донецкого региона (продукция и сырьё флюсо-доломитного комбината) в качестве сорбентов для очистки поверхностных вод. Анализ элементного состава показал, что основным компонентом изучаемых образцов является Ca, что характерно для доломитов. Массовая доля остальных определяемых элементов (Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, V, Zn) не превышает 1 %. Исходные образцы показали невысокую эффективность в умягчении воды. Образец № 4 (доломитизированный известняк) снизил жёсткость воды на 3,68 %. Эффективность остальных (не обожжённых) образцов не превысила 3,20 %, что говорит о неэффективности их применения для умягчения воды.

Установлено, что обожженные образцы более эффективны для умягчения воды: образец № 1 (известняк) снизил общую жёсткость воды на 32,80 %, образцы № 2-4 – в среднем на 28,60 %. Производственные отходы флюсо-доломитного комбината (образец № 6) снизили общую жёсткость на 26,24 %. Применение производственных отходов для умягчения воды позволит решить проблему складирования и хранения отходов флюсо-доломитных комбинатов, сократить расходы на дорогостоящий импорт реагентов, применяемых в процессе умягчения воды для нужд предприятий Донецкого региона. Предполагается применения изученных карбонатных пород в процессе предварительной очистки воды перед ионно-обменными фильтрами, что позволит сократить частоту регенерации ионно-обменных смол, применяемых для умягчения воды, подаваемой в котельные и теплосети региона. Таким образом, применение продукции и производственных отходов флюсо-доломитного комбината даст положительный экологический и экономический эффекты.

Список литературы

1. Кульский, Л. А. Основы химии и технологии воды/ Киев, Наук. думка, 1991. – 568 с.
2. Латопышкина, Н. П. Водоподготовка и водно-химический режим тепловых сетей/ М., Энергоиздат, 1982. – 200 с.
3. Кострикин, Ю. М. Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления/ М., Энергоатомиздат, 1990. – 252 с.
4. Фрог, Б. Н. Водоподготовка/ М., Изд-во ассоциации строительных Вузов, 2007 – 655 с.
5. Мачикина, Д. В. Проблемы экологической безопасности предприятий тепловой энергетики угледобывающих регионов / Д. В. Мачикина // Научный вестник НИИГД «Респиратор» – 2021. – №4. – С. 52–60.
6. Высоцкий, С. П., Мачикина, Д. В. Проблемы накипеобразования и энергосбережения/ С. П. Высоцкий,

- Д. В. Мачикина // *Научный журнал Строитель Донбасса* – 2021. – №15 – С. 25 – 29.
7. Лифшиц, О. В. *Справочник по водоподготовке котельных установок* / М., Энергия, 1976. – 288 с.
 8. Стерман, Л. С., Покровский, В. Н. *Химические и термические методы обработки воды на ТЭС* / М., Энергия, 1981. – 232 с.
 9. Кульский, Л. А. *Технология очистки природных вод* / Киев, Высшая школа, 1986. – 352 с.
 10. Хохрякова, Е. А. *Водоподготовка: Справочник* / М., Аква-Терм, 2007. – 240 с.
 11. Акользин, П. А. *Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования*. / М., Энергоиздат, 1982. – 303 с.
 12. Claude E. Boyd *Water Quality: An Introduction* / Springer Science & Business Media, 2020. – p. 330.
 13. Frederic P. Miller, Agnes F. Vandome, John McBrewster. *Hard Water* / Springer Science & Business Media, 2009. – p.178.
 14. Другов, Ю. С. *Анализ загрязненной воды* / М., Лаборатория знаний, 2020. – 680 с.
 15. СанПиН 2.1.4.1074–01. *Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества* / М., Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. – 103 с.
 16. ГОСТ 31954 – 2012. *Вода питьевая. Методы определения жесткости* / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2013 – 16 с.
 17. ГОСТ 31957 – 2012. *Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов* / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2013. – 30 с.
 18. База данных Федерального государственного бюджетного учреждения «Федеральный институт промышленной собственности». – Электронные дан. – Режим доступа: <https://www.fips.ru/vse-uslugi/patentno-informatsionnye-produkty/>.
 19. Ильин, А. П., Милушкин, В. М., Назаренко, О. Б., Смирнова, В. В. *Разработка новых методов очистки воды от растворимых примесей тяжелых металлов* / А. П. Ильин, В. М. Милушкин, О. Б. Назаренко, В. В. Смирнова // *Известия Томского политехнического университета* – 2010. – № 3. С.40–45.