

На правах рукописи

Клюев Сергей Анатольевич

**Предотвращение загрязнения природных водоемов  
хлоридами в процессах умягчения воды**

**Специальность: 03.00.16 – Экология (Химические науки)**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук**

**Санкт-Петербург  
2008**

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна” на кафедре инженерной химии и промышленной экологии.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор  
Панов Виктор Петрович.

Официальные оппоненты – доктор технических наук, профессор  
Дмитревский Борис Андреевич,  
кандидат химических наук, доцент  
Тинус Александр Михайлович.

Ведущее предприятие - Санкт-Петербургский государственный Морской университет

Защита состоится 24 июня 2008 г. в 11 часов  
в аудитории № 241 на заседании диссертационного совета Д 212.236.03 в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Санкт-Петербургском государственном университете технологии и дизайна” по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна.

Автореферат разослан 23 мая 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Сашина Е.С.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТ**

### **Актуальность работы**

Заключительным этапом водоподготовки для технологических нужд на предприятиях текстильной, целлюлозно-бумажной промышленности, в энергетике и других отраслях промышленности, является умягчение воды. Наиболее распространенный метод, позволяющий эффективно удалять ионы жесткости метод ионного обмена с применением различных типов катионитов. Для регенерации катионитов в основном используют 6 – 10 %-ые растворы поваренной соли, как наиболее доступного и дешёвого реагента. Ежегодно, с отработанными солевыми растворами в природные водоемы сбрасываются сотни тысяч тонн хлорида натрия. Концентрация хлоридов в подобных стоках может в десятки и сотни раз превышать ПДК. Предложенные способы восстановления растворов NaCl по тем или иным причинам до сих пор не реализуются в промышленности. Поэтому поиск новых методов восстановления солевых растворов, позволяющих предотвратить загрязнение природных водоёмов залповыми сбросами хлоридов, безусловно, актуален.

### **Цель и основные задачи работы**

Основной целью диссертационной работы явилась разработка физико-химических и технологических основ рециркуляции отработанных растворов хлорида натрия, позволяющей существенно снижать сброс хлоридов в процессах умягчения воды.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- выявление современных материалов и природоохранных технологий, направленных на снижение сброса хлоридов в процессах умягчения воды;
- изучение влияния концентрационных и температурных параметров на растворимость соединений, образующихся в технологии восстановления растворов NaCl;
- исследование основных закономерностей выделения  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  из растворов NaCl в зависимости от общего солесодержания с использованием щелочных реагентов и определения состава твердых фаз;
- изучение влияния наличия солей кальция и магния в растворах NaCl на полноту регенерации катионитов;
- на основе полученных данных разработка технологии восстановления отработанных регенерационных растворов NaCl и технико-экономическая оценка ее эффективности.

### **Научная новизна работы**

- получены новые данные по растворимости соединений  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$  в растворах NaCl концентрацией до 10 % масс. при температурах 25 – 55 °С;
- изучено влияние примесей кальция и магния в растворах NaCl, щелочности растворов на рабочую обменную емкость катионитов КУ-2-8, Lewatit, сульфуголь в циклических процессах умягчения воды;

- экспериментально определены технологические режимы осаждения солей жесткости, концентрации, дозы реагентов-осадителей в воде, обеспечивающие восстановление солевых растворов и тем самым приводящие к резкому снижению сброса хлоридов;
- установлен состав осадков, образующихся в результате выделения солей жесткости при использовании соды, выявлено образование твердых растворов  $(Ca, Mg)CO_3$ , следовые количества полиморфной модификации карбоната кальция – ватерита, охарактеризованы пути утилизации осадков.

#### **Практическая значимость работы.**

Разработана технология восстановления регенерационных растворов NaCl ионообменного способа умягчения природных вод, позволяющая более чем в 5 раз сократить сброс хлоридов. Разработанная технология выделения солей жесткости из растворов NaCl проверена в промышленных масштабах.

#### **Апробация работы и публикации.**

Материалы диссертационной работы докладывались на международной научно-практической конференции «Экология и безопасность жизнедеятельности», Пенза, 2004, а также на Межвузовских научно-технических конференциях “Дни науки”, СПГУТД г. Санкт-Петербург, 2005 и 2007 г).

Работа выполнялась в рамках Федеральной программы “Развитие научного потенциала высшей школы” грант № 49059, 2005.

По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей, одна из которых в журнале, рекомендованном ВАК.

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, 7 глав, общих выводов, приложения и списка литературы имеющего 127 наименований. Работа изложена на 138 страницах, содержит 46 рисунков, 25 таблиц.

### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.**

**Во введении** обоснована актуальность проблемы предотвращения сбросов хлоридов в природные водоемы в процессах водоподготовки, сформулирована цель и основные задачи диссертационной работы.

#### **Первая глава**

Проведен анализ существующих методов умягчения природных вод, указаны технико-экономические особенности каждого из них. Особое внимание уделено физикохимии и технологиям регенерации катионитов, восстановления регенерационных растворов поваренной соли, т.е. вопросам уменьшения общего сброса хлоридов. Показана перспективность утилизации осадков, образующихся при реагентном умягчении отработанных растворов хлорида натрия, в том числе в бумажной промышленности.

#### **Вторая глава**

Изложены методы постановки экспериментальных исследований и анализа состава растворов, твердых фаз.

Для анализа состава осадков использовались ИК-спектрометрический, термографический, рентгенофазовый (РФА) методы анализа. Проведена статистическая оценка достоверности полученных результатов.

### Третья глава

Изучено влияние температурных и концентрационных параметров на растворимость соединений кальция и магния в растворах NaCl. Растворимость изучалась в многокомпонентных системах:  $\text{CaCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  при концентрации хлорида натрия до 10 % масс. и температурах 25 – 55<sup>0</sup>С.

Согласно экспериментальным данным растворимость  $\text{CaCO}_3$  увеличивается в 2.5 – 4 раза (до 140 – 160 мг/дм<sup>3</sup>) с ростом концентрации NaCl до 10 % масс. по сравнению с растворимостью в воде и уменьшается с повышением температуры при аналогичных концентрационных условиях (рисунок 1).

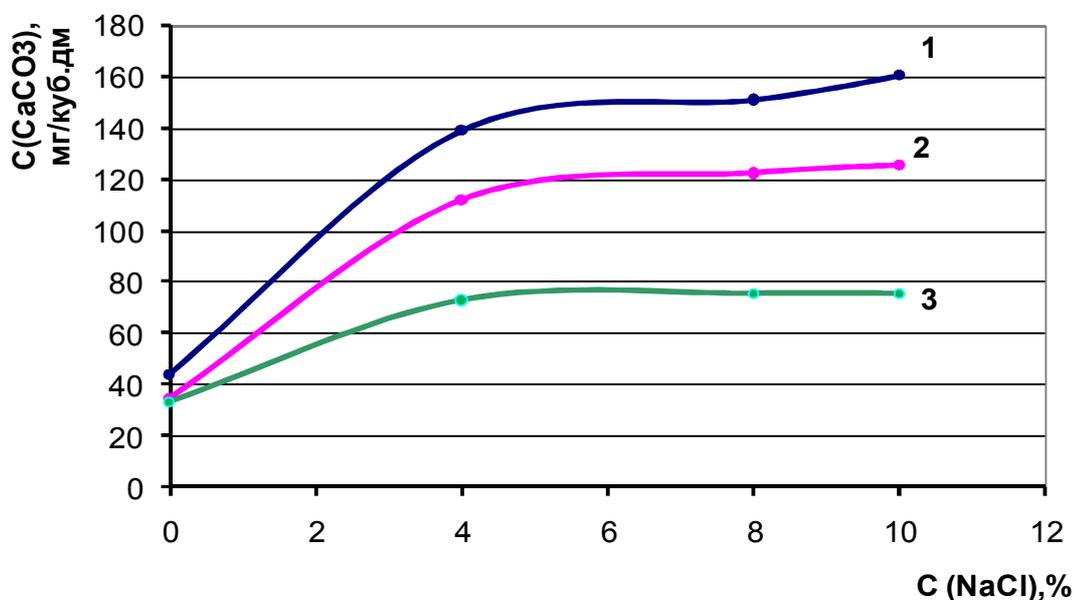


Рисунок 1 – Зависимость растворимости  $\text{CaCO}_3$  от концентрации хлорида натрия при температурах, <sup>0</sup>С: 1 – 25, 2 – 35, 3 – 55.

Закономерности изменения растворимости соединений магния в зависимости от температуры и концентрации NaCl аналогичны кальциевым соединениям, однако абсолютная растворимость в 7 – 10 раз меньше в сравнении с растворимостью карбоната кальция (таблица 1, 2).

Таблица 1 – Растворимость в системе NaCl – Mg(OH)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O.

Жидкая фаза					Твердая фаза
NaCl, % масс.	Mg (OH) <sub>2</sub> , мг/дм <sup>3</sup>				Mg (OH) <sub>2</sub>
	T, °C				
	25	35	45	55	
0	4,8	4,3	4,2	3,5	
1	6,0	5,4	4,9	4,0	
2	7,5	6,5	5,8	4,5	
3	8,8	7,6	6,4	5,0	
4	10,1	8,8	7,4	5,7	
5	11,0	9,9	8,0	6,4	
6	11,8	10,9	8,8	7,2	
7	12,7	11,4	9,5	8,0	
8	13,7	11,8	10,4	8,8	
9	13,9	12,2	10,8	9,1	
10	14,0	12,4	11,2	9,3	

Таблица 2 – Растворимость в системе NaCl – (MgOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O.

Жидкая фаза					Твердая фаза
NaCl, % масс.	(MgOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , мг/дм <sup>3</sup>				(MgOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	T, °C				
	25	35	45	55	
0	7,0	6,6	6,2	5,7	
1	8,0	7,5	6,5	6,1	
2	9,4	8,6	7,0	6,7	
3	10,8	9,9	7,5	7,0	
4	12,2	11,0	8,2	7,7	
5	13,4	12,0	9,2	8,4	
6	14,5	13,3	10,8	9,4	
7	15,3	14,1	12,2	10,9	
8	16,0	15,0	13,4	12,5	
9	16,5	15,4	14,0	13,0	
10	17,0	15,7	14,3	13,3	

Полученные экспериментальные данные согласуются с теоретическими представлениями о влиянии солей, не содержащих ионов общих с труднорастворимыми электролитами CaCO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, (MgOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и

позволяют оценить максимально возможную степень выделения солей жесткости из растворов NaCl с использованием соды.

#### Четвертая глава

Представлены результаты исследования закономерностей выделения  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  из регенерационных растворов NaCl методом реагентного осаждения. В качестве реагентов использовались растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с концентрацией 5 – 15% и NaOH с концентрацией 10%. Показано влияние на параметры осаждения (степень, скорость, остаточная щелочность) периодического и непрерывного режимов подачи реагентов, их дозы и концентрации NaCl.

Процесс выделения изучали на модельных растворах NaCl концентрацией 0 – 8% масс. при содержании солей жесткости 426 мг-экв/л, в том числе  $\text{Ca}^{2+}$  - 349 мг-экв/л,  $\text{Mg}^{2+}$  - 77 мг-экв/л. Избранный концентрационный интервал по содержанию  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  и их соотношению обусловлен технологическими режимами производственных процессов умягчения воды и соотношением кальция и магния в природных водах. Доза  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  составляла 100 – 250 % от стехиометрической нормы на осаждение кальция.

Степень осаждения кальция практически не зависит от концентрации NaCl и составляет около 80% при дозе соды 100% от стехиометрии. При увеличении концентрации NaCl степень осаждения магния увеличивается до 60%, причем магний выпадает в осадок в виде твердого раствора  $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$ , что подтверждает рентгенофазовый анализ. Остаточная жесткость модельного раствора после обработки содой уменьшается до ~ 100 – 155 мг-экв/л в зависимости от концентрации NaCl. Режим подачи соды (непрерывный и периодический) не оказывает влияния на степень осаждения кальция и магния из раствора (рисунок 2), однако величины степени осветления суспензий существенно отличаются друг от друга.

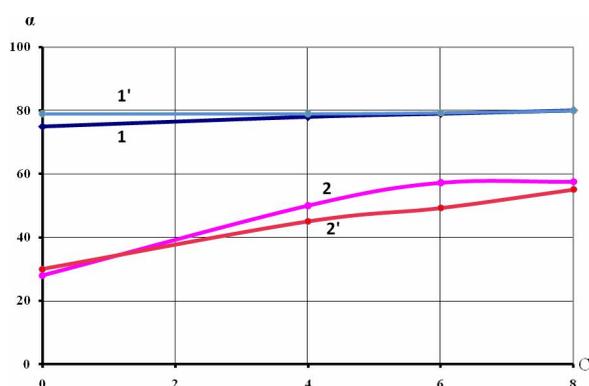


Рисунок 2 – Зависимость степени осаждения  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\alpha$ , %) от концентрации NaCl ( $C$ , %). Осаждение: при периодическом дозировании 1 –  $\text{Ca}^{2+}$ , 2 –  $\text{Mg}^{2+}$ , при непрерывном дозировании 1' –  $\text{Ca}^{2+}$ , 2' –  $\text{Mg}^{2+}$ .

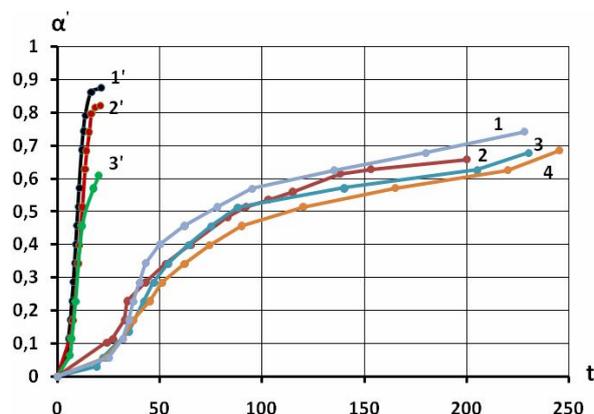


Рисунок 3 – Зависимость степени осветления суспензии ( $\alpha'$ , %) от продолжительности ( $t$ , мин). Степень осветления при концентрации NaCl, % масс.: для периодического дозирования 1 – 0, 2 – 4, 3 – 6, 4 – 8, для непрерывного дозирования 1' – 0, 2' – 4, 3' – 8. Доза соды 100% от стехиометрии.

При периодическом дозировании раствора соды степень осветления суспензии достигает 65 – 75% через 3.5 – 4.0 часа, в то время как при непрерывном дозировании скорость осветления практически на порядок выше, а степень осветления суспензии достигает 60 – 98% уже через 15 – 20 минут после введения реагента (рисунок 3).

Более глубокое осаждение солей жесткости достигается при введении значительного избытка реагента – соды до 150 – 250% от стехиометрической нормы. Следует отметить, что избыток реагента позволяет осажать из раствора именно магний. При этом наблюдается изменение фазового состава осадка по сравнению с осадком, образующимся при введении дозы соды 100% от стехиометрии. Термографический анализ осадка при дозе соды 150% от стехиометрии подтверждает образование магниевого соединения, разлагающегося при более низких температурах (360 – 450<sup>0</sup>С) в отличие от основного компонента осадка – карбоната кальция. Удалось установить, что этим соединением является тригидрат карбоната магния  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  (рисунок 4, 5).

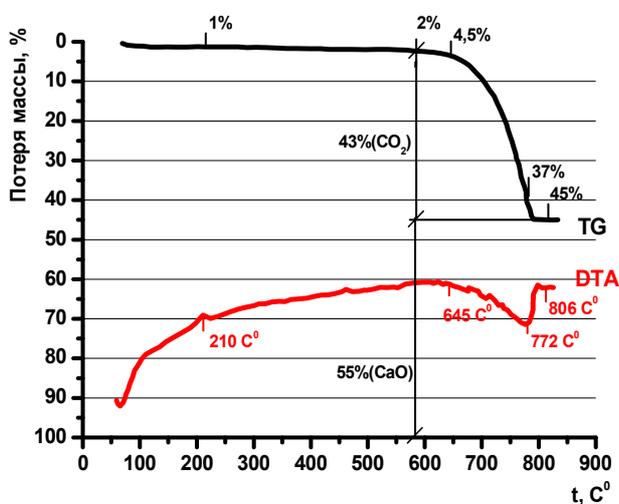


Рисунок 4 – Дериватограмма осадка образующегося при эквивалентной дозе соды (100%)

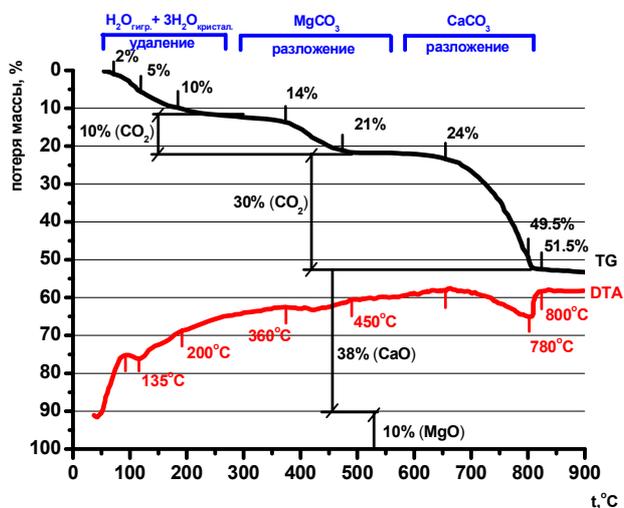


Рисунок 5 – Дериватограмма осадка образующегося при сверхэквивалентной дозе соды (150%)

Общая жесткость осветленного раствора после введения избытка реагента находится в пределах от 22,4 до 47,6 мг-экв/л. Степень осаждения кальция возрастает с 75 до 99 %, магния с 29 до 82 %.

Независимо от концентрации раствора хлорида натрия и от величины дозы введенной соды (до 150%) средняя скорость осветления суспензии остается примерно на одном и том же уровне – 0,024 мм/с. Увеличение дозы соды до 250% приводит к резкому пересыщению обрабатываемого раствора и образованию тонкодисперсных частиц осадка, что существенно отражается на скорости осветления, которая составляет 0,007 мм/с (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние нормы соды и концентрации NaCl на среднюю скорость осветления суспензии при периодическом введении реагента.

Концентрация NaCl, %	Норма соды (N) на кальций, %	Скорость осветления (W), мм/с	Остаточная жесткость, мг-экв/л
0	100	0,024	157,0
	150	0,023	50,4
	200	0,022	47,6
	250	0,021	22,4
4	100	0,020	111,0
	150	0,022	50,4
	200	0,017	44,8
	250	0,017	25,2
6	100	0,018	104,0
	150	0,022	50,4
	200	0,010	39,2
	250	0,010	22,4
8	100	0,016	103,0
	150	0,020	47,6
	200	0,007	36,4
	250	0,007	22,4

При использовании щелочных растворов NaOH с дозой 25, 50, 75, 100% на общее содержание солей жесткости, увеличение концентрации NaCl в модельном растворе от 4 до 8% практически не оказывает влияния на степень осаждения. При 25% норме щелочи магний выделяется достаточно полно (71 – 83%) в исследованном диапазоне концентрации NaCl. В тех же условиях степень осаждения кальция составляет 12%. По мере дальнейшего увеличения дозы щелочи (50% и более) наблюдается постепенное увеличение степени осаждения кальция, сопровождающееся ростом pH среды. При введении 100% от стехиометрии дозы реагента, остаточная жесткость раствора составляет 38 – 25 мг-экв/л, а pH среды достигает 10 – 11.

Следует отметить важность для процесса восстановления отработанных растворов NaCl соотношение содержания  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в природных умягчаемых водах, которое весьма значительно отличается для разных регионов. При большом содержании магния в воде затраты щелочи могут возрастать. На ряде производств имеются отработанные щелочные растворы, которые можно использовать для восстановления растворов NaCl после катионитовых фильтров.

Обработка растворов хлорида натрия раствором NaOH в количестве 120 – 145% от стехиометрической дозы на осаждение магния на первой стадии, отделение осадка и дозирование  $Na_2CO_3$  на остаточную жесткость на второй стадии, позволил добиться нейтрального значения pH и высокой степени осаждения солей жесткости. Уровень остаточной жесткости составляет 14 – 35

мг-экв/л. Следует отметить, что при рН в интервале 7,4 – 8,0 происходит образование двойной соли  $Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3$ .

Уменьшить остаточное содержание соды в осветленном растворе, значительно увеличить скорость отстаивания суспензии позволяет осуществление процесса с разделением отработанного раствора NaCl на две части при двухстадийном способе обработки: введение избытка реагента-осадителя ( $Na_2CO_3$ ) в первую половину раствора на первой стадии с последующим смешением с оставшейся частью модельного раствора на второй стадии.

Экспериментально установлено, что разделение раствора по стадиям должно проводиться в строго определенных соотношениях. На первой стадии от 57 до 80 % раствора NaCl обрабатывается избытком реагента-соды. Остаточная жесткость при этом составляет 42 мг-экв/л, средняя скорость осветления суспензии – 0,010 мм/с, щелочность – 7,5 г/л (по  $Na_2CO_3$ ). Сформировавшийся гелеобразный осадок не отделяется, а вместе с жидкой фазой поступает на вторую стадию, что способствует в дальнейшем увеличению скорости осветлению суспензии. На второй стадии, образовавшаяся суспензия смешивается с оставшейся частью 20 – 29% раствора NaCl. Избыточное содержание  $Na_2CO_3$  снижается до 3,1 – 2,0 г/л, остаточная жесткость раствора NaCl составляет 50 – 68 мг-экв/л, а скорость осветления суспензии увеличивается до 0,08 – 0,15 мм/с, что приблизительно в 10 – 15 раз лучше, чем при одностадийном осаждении (таблица 4).

Таблица 4 – Осаждение солей жесткости на второй стадии.

Доля раствора NaCl		Ж <sub>общ</sub> , мг-экв/л	Mg <sup>2+</sup> , мг-экв/л	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , г/л	Скорость осветления (W), мм/с
подаваемого на 2-ю стадию	обработанного на 1-й стадии				
0.20	0.80	50	23	3.1	0.08
0.29	0.71	68	31	2.0	0.15
0.32	0.68	80	42	1.8	0.20
0.39	0.61	106	64	1.2	0.24
0.43	0.57	139	93	0.8	0.26

Достигнуть полного удаления кальция и магния из жидкой фазы не удастся из-за образования весьма устойчивых пересыщенных растворов, содержащих микро- и субмикрочастицы вещества осадка с размером частиц до 5 мкм. Растворимость частицы подобного размера гораздо больше растворимости более крупных частиц. Частицы также не удаляются и с помощью физических методов разделения (отстаивание, фильтрация) суспензий, поэтому остаточное содержание кальция и магния в восстановленных растворах хлорида натрия выше, по сравнению с установленной выше величиной растворимости солей.

## Пятая глава

Оценка влияния содержания примесей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в растворах  $\text{NaCl}$  на процесс регенерации катионитов проводилась по степени изменения рабочей обменной емкости (РОЕ) катионита в фильтроциклах. Эксперименты проводились на катионитах КУ-2-8, Lewatit, сульфуголь с использованием растворов  $\text{NaCl}$ , содержащих от 10 до 200 мг-экв/л  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Согласно экспериментальным данным влияние наличия примесей кальция и магния при их суммарной концентрации в регенерационном растворе до 60 мг-экв/л на величину рабочей обменной емкости регенерированного катионита незначительно. Уменьшение РОЕ не превышает 3.1 %. Величина снижения РОЕ для катионита Lewatit приблизительно в 1.5 раза больше, чем для КУ-2-8 и достигает 4.7% при тех же условиях. Дальнейшее увеличение концентрации примесей кальция и магния приводит к более существенному уменьшению РОЕ, а, следовательно, к уменьшению количества воды, умягчаемой за один фильтроцикл (таблица 5).

Для сульфуголя, обладающего более низкой ионообменной емкостью (400 – 500 г-экв/м<sup>3</sup>) снижение РОЕ существеннее. Уже при регенерации раствором хлорида натрия, содержащим 20 – 30 мг-экв/л, РОЕ уменьшается на 2 – 4% (таблица 6).

Таблица 5 – Изменение рабочей обменной емкости катионита КУ-2-8 и Lewatit в зависимости от концентрации примесей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в исходном регенерационном растворе.

Суммарная концентрация $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+}$ в исходном регенерационном растворе, мг-экв/л	РОЕ катионита, мг-экв/л	Уменьшение РОЕ, %	РОЕ катионита, мг-экв/л	Уменьшение РОЕ, %
	КУ-2-8		LEWATIT	
0	1620	-	1660	-
10	1620	0	-	-
20	1610	1.0	1630	1.6
30	1590	2.0	1610	2.9
60	1570	3.1	1580	4.7
100	1440	11.0	-	-
200	1180	27.1	-	-

Таблица 6 – Изменение рабочей обменной емкости катионита сульфуголь в зависимости от концентрации примесей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в исходном регенерационном растворе.

Суммарная концентрация $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+}$ в исходном регенерационном растворе, мг-экв/л	РОЕ катионита, мг-экв/л	Уменьшение РОЕ, %
0	480	-
10	475	1
20	470	2

30	460	4
60	405	16
100	300	38
200	225	53

Экспериментально изучено влияние остаточной щелочности на РОЕ катионита при регенерации растворами NaCl содержащими до 1 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с жесткостью 20 мг-экв/л.

Щелочность регенерационных солевых растворов не должна превышать 0,2 – 0,3 % (таблица 7).

Таблица 5.4 – Изменение рабочей обменной емкости катионита Lewatit в зависимости от щелочности регенерационного раствора.

№ п/п	Щелочность (в пересчете на Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), %	РОЕ катионита, мг-экв/л	Уменьшение РОЕ, %
1	-	1600	0
2	0.1	1590	1
3	0.2	1540	4
4	0.5	1380	14
5	1.0	860	46

Результаты исследований свидетельствуют о возможности повторного применения растворов NaCl для регенерации катионитов, даже при наличии в них достаточно высоких остаточных концентраций солей жёсткости и щёлочности. Для предотвращения экранирования поверхности ионита твердыми частицами при промывке отработанного катионита необходимо увеличить скорость подачи раствора NaCl до 15 м/ч с учетом индукционного периода образования твердой фазы.

### Шестая глава

Посвящена изучению состава осадков, образующихся при восстановлении растворов хлорида натрия. В качестве объектов исследования взяты образцы осадков, полученные в лабораторных и промышленных условиях. Определены составы и свойства осадков, получаемых при использовании различных доз (100, 150, 250% от стехиометрической нормы на кальций в растворе) реагента-осадителя – соды.

ИК – спектрометрический анализ подтвердил содержание в осадках основного вещества – карбоната кальция в модификации кальцит. Содержание кальцита в осадке 56 – 90% в зависимости от дозы соды (рисунок 6). Выяснить состав примесей осадка, количественно определить их содержание не представилось возможным, из-за совпадения характерных областей поглощения молекул примесных соединений с областью поглощения основного компонента.

Полученные ИК-спектры позволили установить количество молекул кристаллизационной воды в составе. В области 3400 см<sup>-1</sup> (рисунок 7)

наблюдается увеличение интенсивности поглощения ИК излучения, характерное для кристаллогидратных соединений. Причем, увеличение влажности твёрдой фазы вызвано введением сверхэквивалентной дозы реагента-осадителя в раствор за счет увеличения содержания тригидрата карбоната магния, идентифицированного с помощью РФА.

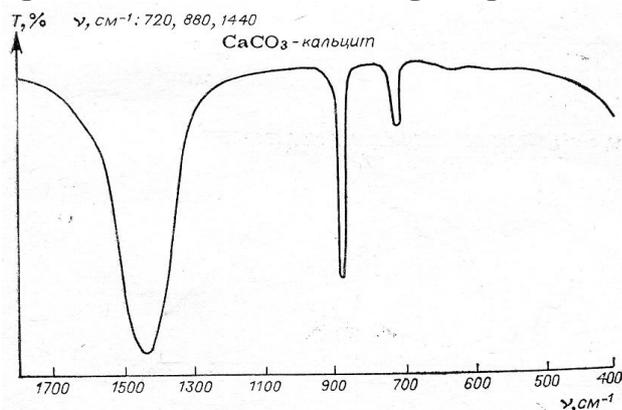


Рисунок 6 – ИК-спектр карбоната кальция, кристаллическая модификация – кальцит (справочные данные).

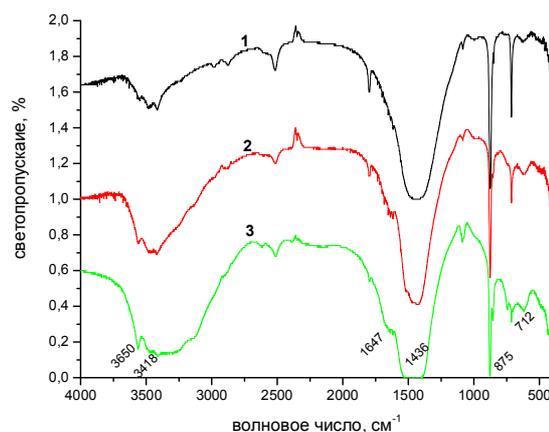


Рисунок 7 – ИК-спектр осадка при дозе соды, % от стехиометрии: 1 – 100, 2 – 150, 3 - 250.

Анализ осадков, полученных при проведении промышленных испытаний, позволил установить, что содержание основного вещества – карбоната кальция достигает 90%. Образующийся осадок может быть использован в качестве наполнителя бумаги на целлюлозно-бумажных производствах.

Установлено, что совместное осаждение карбоната кальция и тригидрата карбоната магния, благоприятно сказывается на свойствах осадков. Выпадающие в осадок частицы обладают высокой дисперсностью и пониженной абразивностью.

Показатель белизны промышленного осадка 45 %, в то время как белизна природного мела используемого на производстве 60 – 65 %. Низкий уровень белизны промышленных осадков связан, прежде всего, с использованием технической соды, содержащей разного рода примеси. При использовании соды более высокой чистоты можно получить осадок, степень белизны которого будет на уровне 95%, что подтверждено исследованиями в лабораторных условиях.

**Седьмая глава** посвящена промышленным испытаниям предложенной технологии восстановления отработанных растворов хлорида натрия. Разработана модернизированная технологическая схема процесса умягчения воды на базе Котласского ЦБК, позволяющая существенно уменьшить сброс хлоридов.

Технологический режим, заключается в разделении усредненного отработанного раствора NaCl на два потока, при котором большая часть раствора ~ 70% обрабатывается избытком соды на первой стадии и смешивается с оставшейся частью раствора NaCl на второй стадии (рисунок 8).

Такой режим обеспечивает высокие скорости осаждения осадка – около 1 мм/с, что примерно в 5 – 7 раз лучше, чем в лабораторных условиях при остаточной жесткости растворов NaCl 56 – 66 мг-экв/л. С учётом корректировки состава регенерационных растворов NaCl свежими растворами вследствие потери части NaCl с промывными водами и влажным осадком карбонатов, остаточная жесткость рециркулируемых растворов уменьшится до величин, приемлемых для регенерации катионита.

На основе результатов промышленных испытаний предложена модернизированная технологическая схема цеха водоподготовки Котласского ЦБК, позволяющая повторно использовать отработанные растворы хлорида натрия и примерно в 5 раз сократить сброс хлоридов в природные водоемы. ООО «СТИМ-Техснаб» выполнил проект модернизации схемы. При замене части соды на отработанные производственные щелочные растворы технология экономически выгодна.

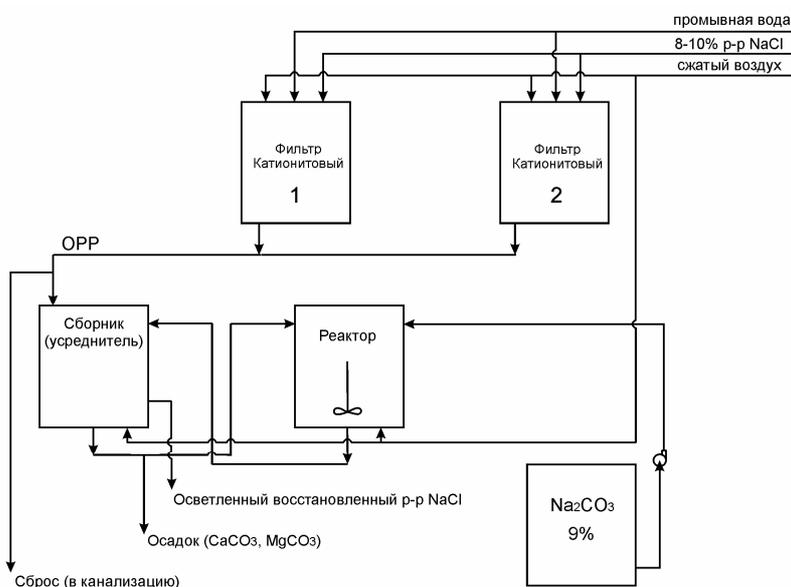


Рисунок 8 – Технологическая схема опытно-промышленной установки испытаний технологии восстановления отработанных растворов хлорида натрия.

### Выводы

1. Изучена растворимость  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$  в растворах NaCl в интервале концентраций и температур, применительно к процессам солевой регенерации катионитов, используемых для умягчения природной воды. Показано увеличение растворимости солей с ростом концентрации NaCl до 10% масс. в 2,5 – 4 раза и уменьшение растворимости с повышением температуры с 25 до 55 °С примерно в 2 раза. Растворимость  $\text{CaCO}_3$  при прочих равных условиях в 7 – 10 раз выше растворимости магниевых солей. Полученные данные позволяют определять теоретически возможные остаточные концентрации солей жесткости при выделении последних из солевых растворов с использованием содовых растворов.

2. Обоснована целесообразность восстановления солевых растворов в процессах умягчения воды путем выделения из них солей жесткости содовыми растворами с целью предотвращения сброса хлоридов в природные водоемы. Экспериментально изучены основные закономерности процесса осаждения катионов и гидроксидов кальция и магния при введении в растворы NaCl, содержащие до 500 мг-экв солей жесткости, растворов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Определены остаточные концентрации Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в зависимости от дозы вводимой соды, порядка введения ее и режима проведения процесса. Лучшие показатели достигнуты при непрерывном дозировании растворов соды, осуществлении процесса в две стадии: на первой стадии при обработке 70 – 80 % солевого раствора содой в избытке и смешивании суспензии с оставшимся количеством солевого раствора. Остаточная жесткость не превышает 50 – 60 мг-экв/дм<sup>3</sup> при содержании соды в 1 – 2 г/дм<sup>3</sup>. Скорость осветления суспензии в лабораторных условиях 0,15 – 0,25 мм/с.

3. Выявлены основные закономерности и влияние на кинетику и полноту выделения солей жесткости соотношения концентраций Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в исходной воде. Показана возможность более полного выделения солей магния при замене части соды на щелочные растворы, в том числе возможность использования отработанных щелочных растворов.

4. Экспериментально доказана возможность регенерации катионитов в процессах умягчения воды растворами NaCl, содержащими до 60 мг-экв/дм<sup>3</sup> солей жесткости. При использовании подобных растворов рабочая обменная емкость уменьшается для катионитов КУ-2-8 всего на 3%, а для Lewatit примерно на 4,5%. Для предотвращения экранирования поверхности катионита с учетом индукционного периода образования твердой фазы скорость пропускания регенерата должна превышать 15 м/ч., при щелочности 0,2 – 0,3 % и остаточной жесткости не более 50 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

5. Методами ИК – спектроскопии, термографического и рентгенофазового анализа установлен состав осадков, выделяющихся при осаждении солей жесткости из растворов NaCl. Показано образование в твердой фазе, в основном кальцита, присутствие в осадке твердого раствора (Ca,Mg)CO<sub>3</sub>, тригидрата карбоната магния. Охарактеризованы дисперсность, белизна, абразивность осадков, показана возможность использования полученных осадков в качестве наполнителя бумаги.

6. На Котласском ЦБК проведены промышленные испытания разработанной технологии восстановления солевых растворов процесса водоподготовки. При расходах около 10 м<sup>3</sup>/ч доказана возможность выделения солей жесткости при использовании соды в двухстадийном процессе до остаточной жесткости 50 – 60 мг-экв/дм<sup>3</sup> при скорости осветления суспензии около 1 мм/с. С учетом частичных потерь NaCl с промывными водами, с выделяемым осадком и восполнение NaCl введением свежего раствора жесткость солевых растворов, подаваемых на регенерацию катионита понижается до 30 – 40 мг-экв/дм<sup>3</sup>, что приемлемо для осуществления процесса.

Разработанный метод позволяет более чем в 5 раз сократить сброс хлоридов в природные водоемы, т.е. решить одну из экологических проблем процессов водоподготовки. Проведена технико-экономическая оценка предложенной технологии. На основе результатов данной работы ООО «СТиМ – Техснаб» выполнен проект модернизации цеха водоподготовки Котласского ЦБК.

**Опубликованные работы по теме диссертации:**

1. Ключев, С.А. Предотвращение загрязнений водоемов хлорид-ионами / С.А. Ключев, В.П. Панов, П.П. Власов // Экология и Безопасность жизнедеятельности: сборник материалов IV Международной научно-практической конференции. – Пенза: РИО ПГСХА. – 2004. – с. 57.
2. Ключев, С.А. Регенерация растворов хлорида натрия в процессах водоподготовки. Сборник трудов аспирантов / С.А. Ключев, В.П. Панов, П. П. Власов // Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности. Вып.8. – СПб: СПГУТД. – 2005. – с.148 – 149.
3. Ключев, С.А. Рекуперация хлорида натрия из отработанных регенерационных растворов в процессах водоподготовки / С. А. Ключев, Н. А. Низовцева // Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности: Всероссийская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Дни науки». – СПб: СПГУТД. – 2005. – с. 146
4. Ключев, С. А. О перспективах утилизации осадка солей жесткости, выделенных при регенерации NaCl в процессах водоподготовки / С.А. Ключев, П.П. Власов, Н. Е. Панова // Вестник ДИТУД. № 4 (30). – Димитровград: ДИТУД. – 2006. – с. 22 – 24.
5. Панов, В. П. Исследование влияния примесей кальция и магния на регенерацию ионитов в процессах водоподготовки / В.П. Панов, С.А. Ключев // Вестник СПГУТД. Вып. 14. – СПб: РИО СПГУТД. – 2007. – с. 91 – 92.

**Статьи в журналах ВАК РФ:**

6. Ключев, С.А. Снижение затрат и сброса в стоки хлоридов в процессах умягчения воды / С.А. Ключев, П.П. Власов, В.П. Панов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности, №1С. – Иваново: ИГТА. – 2007. – с. 159 – 161.

Подписано в печать 20.05.2008. Печать трафаретная

Усл. Печ. Л. 1,0. Формат 60 x 84 1/16.

Тираж 100 экз. Заказ

Отпечатано в типографии СПГУТД

191028 Санкт-Петербург, ул. Моховая, д.26