

С. П. Высоцкий, д-р техн. наук, Е. Л. Головатенко

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

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАБОТКИ ШАХТНЫХ ВОД ДЛЯ ПОДПИТКИ ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ

Системы теплоснабжения оказывают существенное влияние на состояние окружающей среды в результате сбросов засоленных стоков в поверхностные водные источники. Проанализированы существующие технологии обработки шахтных вод. Выполнен анализ альтернативных технологий обработки воды с учетом возможности использования шахтных вод. Приведены данные о сокращении эксплуатационных затрат от внедрения технологии подготовки вод для установки 100 т/ч.

Ключевые слова: тепловые сети, шахтные воды, умягчение, натрий-катионирование, поваренная соль, экономия реагентов, эксплуатационные затраты

Введение

В соответствии с выводами мирового экономического форума 2018 г. нехватка чистой пресной воды будет представлять самую большую глобальную, социальную и экономическую проблему в течение следующего десятилетия [1]. К 2030 г. количество населения планеты достигнет 8,5 млрд человек, а дефицит пресной воды составит 40 %. Осталось совсем мало времени для решения проблемы этого дефицита. В одной из основных загрязнителей поверхностных пресных вод – угольной промышленности, необходимо предпринять усилия для защиты имеющихся ресурсов пресной воды [2, 3]. Одним из таких направлений является применение очищенных шахтных вод в качестве теплоносителя в оборотных циклах промышленных предприятий в качестве исходной воды для водоснабжения самих горных предприятий (душевые, прачечные и т. д.), а также для систем теплоснабжения [4].

В регионе существует значительный дефицит воды питьевого качества. В то же время значительная часть ее на предприятиях расходуется неэффективно, особенно в технических системах, например на подпитку сетей систем оборотного водоснабжения и т. д. Предприятия заинтересованы не только в стабилизации цен за получаемую воду, но и прежде всего в их снижении. Альтернативным и дешевым источником воды могут стать сбрасываемые шахтные воды после перевода их в состояние, соответствующее требованиям потребителей.

Как известно, в общем виде решение проблемы использования промышленных сточных вод (в том числе шахтных) возможно различными путями:

- предотвращением образования накипи при их использовании в оборотных циклах промышленных предприятий на принципах создания безотходных производств, что является приоритетным направлением будущего. Однако внедрение таких технологий требует значительных капиталовложений;

- сбросом шахтных вод в водные объекты с соблюдением условия, что концентрация загрязняющих веществ в водных объектах, которая создается сточными водами, вместе с фоновой концентрацией загрязняющих веществ не образует после смешения превышения предельно допустимых концентраций;

- очисткой шахтных вод. В современных условиях в большинстве случаев этот путь пока неизбежен. Как правило, он реализуется в несколько этапов, что позволяет достигать необходимой степени очистки;

- использованием очищенных шахтных вод с целью их утилизации. Данное направление необходимо рассматривать как важное природоохранное мероприятие, так как оно способствует предотвращению загрязнения гидросферы и уменьшает истощение природных

водных ресурсов.

Так как шахтные воды, как правило, минерализованы и обладают повышенной жесткостью, их нельзя применять в оборотных циклах без предварительной водоподготовки (таблица 1).

Таблица 1 – Показатели качества шахтных вод

Шахты ДНР (35 шт.), из которых откачивается вода	Показатель качества воды	Содержание в воде
40 %	Общая концентрация солей	1,5–3,0 г/дм ³
	Жесткость	10–12 мг · экв/дм ³
	Щелочность	8–10 мг · экв/дм ³
30 %	Общая концентрация солей	3,0–3,5 г/дм ³
	Жесткость	10–12 мг · экв/дм ³
30 %	Общая концентрация солей	более 3,5 г/дм ³
	Жесткость	более 12 мг · экв/дм ³

Целью работы является оценка экологических и экономических проблем использования вод повышенной минерализации, в частности шахтных вод для систем теплофикации.

Изложение основного материала исследований

Одним из наиболее вероятных и целесообразных методов использования вод повышенной минерализации для подпитки оборотных циклов промышленных предприятий является их глубокая очистка от взвешенных веществ и минеральных примесей.

Основным потребителем воды в коммунальной сфере народного хозяйства являются котельные установки при приготовлении воды для обогрева помещений [5]. В тепловых сетях основной проблемой является предотвращение накипеобразования и сброса засоленных стоков. Накипь – это твердые отложения солей жесткости, которые формируются главным образом структурами кристаллов карбоната кальция. Карбонат кальция обладает свойствами полиморфизма – образует кристаллы трех модификаций, растворимость которых значительно отличается (рисунок 1).

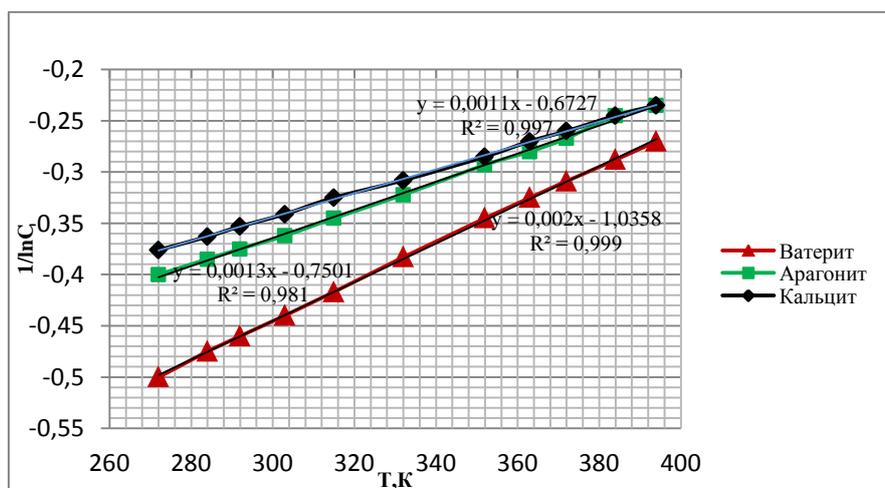


Рисунок 1 – Зависимость изменения модификаций кристаллов карбоната кальция от температуры

Основными загрязнителями шахтных вод являются взвешенные вещества, минеральные соли и соединения тяжелых металлов. На ТЭС, работающих с подпиткой в оборотные системы воды с повышенной жесткостью и минерализацией, возникают проблемы агрессивного воздействия минерализованной воды на металлические конструкционные материалы, а также отложений карбоната кальция в конденсаторах турбин [6].

Отложения карбоната кальция имеют низкую теплопроводность, что усложняет работу тепловых сетей вследствие увеличения как затрат топлива, так и коррозии тепловых коммуникаций. Для подготовки воды для подпитки тепловых сетей применяется умягчение в натрий-катионитных фильтрах.

Для снижения жесткости воды (умягчения) могут применяться декарбонизация известкованием или водород-катионитное умягчение с «голодной» регенерацией катионита, а также известково-содовое, натрий-катионитное или водород-натрий-катионитное умягчение. Для снижения щелочности воды до нормируемых значений могут применяться декарбонизация с обработкой воды водород-катионированием с «голодной» регенерацией, а также с использованием карбоксильных катионитов. [6].

В большинстве котельных применяют метод натрий-катионирования для очистки воды. Схема натрий-катионирования связана со сбросом засоленных стоков в водоем в связи с тем, что при генерации фильтров удельный расход регенеранта составляет 2,5–3 г·экв/г·экв вытесняемых катионов жесткости.

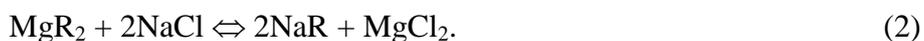
Этот процесс умягчения воды имеет самостоятельное значение при подготовке добавочной воды для котлов низкого давления и подпиточной воды для тепловых сетей, если исходная вода имеет малую щелочность. Обработка воды путем натрий-катионирования заключается в фильтровании ее через слой катионита, содержащего в качестве обменных ионов катионы натрия. При этом катионит поглощает из воды ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , обуславливающие ее жесткость, а в воду переходит из катионита эквивалентное количество ионов Na^+ .

При Na-катионировании:

- жесткость воды снижается,
- анионный состав не изменяется,
- щелочность остается постоянной.

Недостаток процесса: карбонатная жесткость в процессе ионного обмена переходит в гидрокарбонат натрия и обуславливает высокую натриевую щелочность котловой воды, так как в котле NaHCO_3 превращается в кальцинированную соду и едкий натр. К достоинствам относятся простота метода и дешевизна реагентов.

Регенерация истощенного Na-катионита достигается фильтрованием через него раствора поваренной соли NaCl концентрацией 6–10 %. Протекающие реакции можно записать в следующей схеме:



Использование технологии умягчения воды в натрий-катионитных фильтрах было оправдано в прошлом веке, когда существенно отличались экономическая и экологическая ситуация. В наше время цены на реагенты, поступающие на очистку воды, и платежи за сброс засоленных стоков выросли в несколько раз. Изменение ситуации вынуждает искать новые технические решения при выборе технологий очистки воды. Требуется оценка необходимости реконструкции рассмотренных схем. В таблице 2 приведено сравнение схем обработки воды по затратам реагентов и по эмиссии загрязнителей.

Таблица 2 – Сравнение схем обработки воды по затратам реагентов и по эмиссии

Наименование технологии	Качество исходной воды, жесткость мг·эquiv/л	Эмиссия загрязнителей	
		г·эquiv/т	кг/т
Умягчение воды в натрий-катионитных фильтрах	4	12	0,7
	7	21	1,23
	10	30	1,75
Водород-катионирование с голодной регенерацией	4	4	0,27
	7	4,5	0,31
	10	5	0,34
Обработка воды дисперсантами (фосфонатами)	4	0	0
	7	0	0
	10	0	0
Обработка воды в фильтрах с карбоксильным катионитом	4	2,4	0,16
	7	3,5	0,24
	10	5,0	0,34
Обработка воды в нанофильтрационных аппаратах	4	4	0,25
	7	7	0,43
	10	10	0,61

Решение проблемы поиска альтернативных технологий очистки воды при уменьшении применения поваренной соли актуально. Одна из таких технологий – умягчение воды на карбоксильных катионитах. Достоинством карбоксильных катионитов является то, что они практически не чувствительны к повышению концентрации противоиона (натрия). Это особенно важно при очистке вод повышенной минерализации. Качество воды нормируется по так называемому карбонатному индексу – произведение концентраций ионов кальция в воде, поступающей на подпитку, на щелочность воды (таблица 3).

Таблица 3 – Нормативные значения карбонатного индекса I_k , в воде доля подпитки тепловых сетей

Тип оборудования	Температура подогрева воды в сети, °С	I_k мг·эquiv/дм ³ для систем теплоснабжения	
		Открытой	Закрытой
Водогрейные котлы	70–100	3,2	3,0
	101–120	2,0	1,8
	121–130	1,5	1,2
	131–140	1,2	1,0
Сетевые подогреватели	70–100	4,0	3,5
	101–120	3,0	2,5
	121–140	2,5	2,0
	141–150	2,0	2,0
	151–200	1,0	0,5

При предварительной очистке воды мембранными методами (обратный осмос, нанофильтрация, электродиализ) натрий-катионитные фильтры работают в режиме умягчения пермеата при кислотности последнего до 0,40 мг·эquiv/дм³. Длительность фильтроцикла составляет 20–24 часа.

Целесообразно оценить экономические показатели традиционных и новых систем очистки воды. Для традиционных систем умягчения в натрий-катионитных фильтрах при расходе обрабатываемой воды 100 т/ч суточный расход соли составит:

$$G = Q \cdot \tau \cdot d \cdot ж \cdot \text{Э} \cdot 10^{-6} = 100 \cdot 24 \cdot 7 \cdot 3 \cdot 58,5 \cdot 10^{-6} = 2,95 \text{ т/сут}, \quad (3)$$

где Q – расход обрабатываемой воды, т/ч;

τ – время работы фильтров, час;

d – удельный расход поваренной соли, г·экв/г·экв;

$ж$ – жесткость исходной воды, мг·экв/дм³;

Э – эквивалентная масса поваренной соли.

Например, при умягчении воды на Горловском коксохимическом заводе при современном состоянии мембранных элементов при обработке 100 т/ч исходной воды расход соли составляет 305 кг/сут, а после замены элементов ~ 40 кг/сут.

В современных условиях при работе на мембранных элементах, потерявших селективность, при использовании таблетированной соли затраты составляют 1,38 млн руб/год, а при использовании технической соли – 374 тыс. руб/год.

Экономия реагентов составляет примерно 1 млн руб/год. При жесткости пермеата 0,2 мг·экв/дм³ экономия сокращается и составит 133,3 тыс. руб/год.

Выбор технологий основан на знании закономерностей образования накипи. Известно, что в тепловых сетях, так называемых закрытых циклах, интенсивность накипеобразования зависит от произведения кальциевой жесткости на гидрокарбонатную щелочность воды, а в оборотных циклах с прямым контактом воды с атмосферой – от произведения кальциевой жесткости на квадрат гидрокарбонатной щелочности воды.

Необходимо также правильно учитывать экономическую и экологическую составляющую технологического процесса. Так, при оценке стоимости реагентов необходимо учитывать цену эквивалентной массы вещества и его удельный расход на технологический процесс. Из наиболее распространенных широко применяемых реагентов: кислоты, поваренной соли и извести количество активного продукта в тонне реагента (при 100 % концентрации) составляет 20,4, 17,09 и 35,7 кг·экв/т. Кроме того, кислота и известь расходуются в стехиометрических количествах, а при расходе поваренной соли удельные затраты на снижение жесткости воды составляют 2,5–3,2 г·экв/г·экв.

Для текущей стоимости реагентов в Российской Федерации выполнена оценка стоимости обработки воды применительно к условиям Донецкой Народной Республики.

При карбонатном индексе исходной воды – 20 (г·экв/м³)²;

Na-катионировании – 0,2 (г·экв/м³)²;

подкислении – 2,5 (г·экв/м³)²;

известковании – 1,44 (г·экв/м³)².

Цена снижения карбонатного индекса (Ки) за 100 м³ воды:

$Z_{\text{NaCl}} = 100 \cdot 7 \cdot 2,5 \cdot 0,263 = 460,25 \text{ руб.};$

$Z_{\text{уд}} = 23,24 \text{ руб/Ки};$

$Z_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100 \cdot 3,5 \cdot 0,319 = 111,65 \text{ руб.};$

$Z_{\text{уд}} = 6,38 \text{ руб/Ки};$

$Z_{\text{CaO}} = 100 \cdot 4 \cdot 0,099 = 39,6 \text{ руб.};$

$Z_{\text{уд}} = 2,13 \text{ руб/Ки}.$

Стоимость снижения карбонатного индекса в оборотных циклах за 100 м³ воды.

Na-катионит – 0,8 (г·экв/м³) 1,04 руб.

Подкисление – 1,25 (г·экв/м³) 0,34 руб.

CaO – 1,152 (г·экв/м³) 0,11 руб.

В последние годы в отечественной и зарубежной практике для предотвращения накипеобразования начали широко использовать дисперсанты. Возможность реализации применения этих соединений появилась после разработки рядом фирм особых соединений, обеспечивающих стабилизацию гидрокарбоната кальция в обработанной воде даже при относительно высоких температурах.

Наиболее широко применяются два типа соединений: дисперсанты и стабилизаторы солей жесткости [7]. Дисперсантами являются поверхностно-активные вещества, куда входят как природные органические соединения (гуматы, таниды и лигносульфонаты), так и синтетические полиэлектролиты (полиакрилаты, карбоксилцеллюлоза). Механизм действия этих соединений заключается в создании поверхностного барьера, препятствующего росту ультрамикророзродышей карбоната кальция.

Стабилизаторы солей жесткости (неорганические и органические фосфаты, а также фосфонаты) образуют на поверхности микрокристаллов адсорбционно-химические соединения. Эти соединения затрудняют агломерацию зародышей, что препятствует их росту.

Выводы

1. Выполнено сопоставление экономических и экологических показателей различных технологий обработки воды для снижения ее карбонатного индекса. При этом по снижению удельной величины затрат с учетом цен в Российской Федерации технологии располагаются в следующем порядке: натрий-катионирование – подкисление – известкование – обработка дисперсантами.

2. С экономической и экологической точки зрения предпочтительно использование карбоксильных катионитов, несмотря на повышенную стоимость этих ионообменных материалов.

3. При использовании тех или иных реагентов для очистки воды необходимо учитывать стоимость эквивалентных масс соответствующих реагентов. С этой точки зрения приоритетным реагентом является негашеная известь, на втором месте – серная кислота и на третьем – товарная поваренная соль.

Список литературы

1. Fleming, H. Defining Our Water Future / H. Fleming. – Текст : электронный. – URL: <https://www.angloamerican.com/futuresmart/stories/our-world/environment/defining-our-water-future>.
2. Cauchi, R. Sustainable Waste Water Management – Treatment and Re-Use / R. Cauchi // Environmental Technology, 2006. – 350 p.
3. Abhay Kumar Soni. Mine Water: Policy Perspective for Improving Water Management in the Mining Environment With Respect to Developing Economies / Abhay Kumar Soni, Christian Wolkersdorfer // International Journal of Mining, Reclamation and Environment. – Volume 30, 2016 – Issue 2. – Pages 115–127.
4. Высоцкий, С. П. Очистка, кондиционирование и использование вод повышенной минерализации / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько. – Донецк : Каштан, 2014. – 316 с.
5. Высоцкий, С. П. Выбор альтернативных решений для подготовки воды для подпитки тепловых сетей / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько // Энергосбережение и водоподготовка. – 2016. – № 4(102). – С. 77–87.
6. Vysotsky, S. P. Calcium Carbonate Formation in the Water Treatment Systems and on the Heading Surfaces / S. P. Vysotsky, A. V. Fatkulina // Проблемы экологии. – 2013. – № 1. – Р. 3–13.
7. Grau, P. Mathematical Modeling of Wastewater Treatment Technologies in Industrial Water Circuits / P. Grau, I. Lizarralde, L. Sancho. – Midterm Conference : 14 of June 2013, Oviedo.

С. П. Высоцкий, Е. Л. Головатенко

**ГОУВПО «Донбасская национальная академия строительства
и архитектуры», г. Макеевка**

Эколого-экономические аспекты обработки шахтных вод для подпитки тепловых сетей

Системы теплоснабжения оказывают значительное влияние на состояние окружающей среды селитебных территорий в результате газовых выбросов и сбросов засоленных стоков в поверхностные водные источники. Наряду со значительным дефицитом воды питьевого качества имеет место неэффективное использование воды в технических системах. Рассмотрено решение проблемы дефицита воды питьевого качества за счет использования альтернативных источников – шахтных вод после очистки до показателей, соответствующих требованиям потребителей.

Для очистки подпиточной воды тепловых сетей в отечественной практике используется в основном технология умягчения воды в натрий-катионитных фильтрах. Существенным недостатком этой технологии

является необходимость использования для регенерации фильтров повышенных удельных расходов поваренной соли 2,3–3 г·экв на г·экв поглощенных катионов жесткости. Это вызывает загрязнение поверхностных водных источников. Существует, по крайней мере, 11 альтернативных технологий подготовки подпиточной воды водогрейных котлов, позволяющих уменьшить сброс засоленных стоков: умягчение воды в натрий-катионитных фильтрах с противоточной регенерацией, водород-катионирование с «голодной» регенерацией средне-кислотных катионитов, водород-катионирование на карбоксильных катионитах, умягчение воды методом известкования, использование натрий-хлор-ионирования, подкисление воды, магнитная обработка воды, уменьшение времени пребывания воды в зоне нагрева, двухконтурная схема подогрева воды, подогрев воды с непосредственным контактом продуктов сгорания топлива с подогреваемой водой, применение противонакипных присадок и использование концентрата испарителей (при их наличии) для регенерации фильтров.

Учет стоимости реагентов по величине их эквивалентной массы, приходящейся на тонну товарного продукта, также позволяет значительно улучшить экономические показатели процесса обработки воды. Приведены показатели эмиссии загрязнителей при использовании наиболее широко используемых технологий обработки воды для разного качества исходной воды.

Приведены показатели удельной стоимости снижения карбонатного индекса обработанной воды для существующей в Российской Федерации стоимости реагентов.

ТЕПЛОВЫЕ СЕТИ, ШАХТНЫЕ ВОДЫ, УМЯГЧЕНИЕ, НАТРИЙ-КАТИОНИРОВАНИЕ, ПОВАРЕННАЯ СОЛЬ, ЭКОНОМИЯ РЕАГЕНТОВ, ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ЗАТРАТЫ

S. P. Vysotskiy, E. L. Golovatenko

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeevka

Ecological and Economic Aspects of Mining Water Treatment for District Heating System

Heat supply systems have a significant impact on the environment of residential areas as a result of gas emissions and discharges of saline wastewater into surface water sources. Along with a significant shortage of drinking water, there is an inefficient use of water in technical systems. Considered is the solution to the problem of deficit of drinking water through the use of alternative sources - mine water after purification to indicators that meet the requirements of consumers.

To purify the make-up water of heating networks in domestic practice, the technology of water softening in sodium cationic filters is mainly used. A significant disadvantage of this technology is the need to use increased specific consumption of potable salts for filter regeneration, 2.3–3 g · eq per g · eq of absorbed hardness cations. This causes pollution of surface water sources. There are at least 11 alternative technologies for the preparation of make-up water for hot water boilers, which make it possible to reduce the discharge of saline effluents: water softening in sodium cation exchange filters with countercurrent regeneration, hydrogen cationization with «hungry» regeneration of medium acid cation exchangers, hydrogen cationization on carboxyl cation exchangers, water softening by liming, the use of sodium-chlorine ionization, water acidification, magnetic water treatment, reduction of the water residence time in the heating zone, double-circuit water heating, water heating with direct contact of fuel combustion products with heated water, the use of anti-scale additives and the use of evaporator concentrate (if any) for filter regeneration.

Accounting for the cost of reagents in terms of their equivalent weight per ton of marketable product also significantly improves the economic performance of the water treatment process. Indicators of pollutant emission when using the most widely used water treatment technologies for different quality of source water are given.

Indicators of the specific cost of reducing the carbonate index of treated water for the existing cost of reagents in the Russian Federation are given.

DISTRICT HEATING SYSTEM, MINE WATER, SOFTENING, SODIUM CATIONIZATION, SODIUM CHLORIDE, REAGENT SAVING, OPERATING COSTS

Сведения об авторах:

С. П. Высоцкий

SPIN-код: 7497-0100
Scopus Author ID: 7004891012
ORCID ID: 0000-0002-2988-7245
Телефон: +38 (071) 391-35-97
Эл. почта: sp.vysotsky@gmail.com

Е. Л. Головатенко

Телефон: +38 (071) 391-35-97

Статья поступила 15.09.2020

© С. П. Высоцкий, Е. Л. Головатенко, 2020

Рецензент: М. В. Коновальчик, канд. техн. наук, АДИ ГОУВПО «ДОННТУ»