

И.В. Крепышева, Л.В. Рудакова, С.Г. Козлов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЛАМА СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Описаны стадии образования твердых отходов при производстве кальцинированной соды аммиачно-солевым способом на ОАО «Березниковский содовый завод». Размещение отходов требует существенных дополнительных затрат и масштабного отчуждения территории. В связи с этим перед предприятием стоит вопрос утилизации отходов. Для анализа возможных направлений утилизации отходов содового производства были изучены их физико-химические и токсикологические свойства, впервые был проведен рентгенофазовый анализ шлама, в результате чего было установлено, что основной фазой в образце является CaCO_3 (минерал – Calcite, пространственная группа – R-3c). Так же в образце в небольшом количестве содержится SiO_2 (минерал – Quartz, пространственная группа – R3221). Рассмотрены возможные направления утилизации отходов Березниковского содового производства и предложено использовать шлам в качестве материала дорожного покрытия, так как это позволит расширить сырьевую базу компонентов, значительно утилизировать отходы и удешевить дорожное покрытие.

Ключевые слова: шлам содового производства, утилизация отходов, дорожное покрытие.

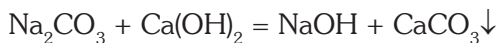
В настоящее время мировое производство кальцинированной соды основывается на четырех способах ее получения. Первым по значимости является аммиачный способ. Второй способ – это получение кальцинированной соды из природного содосодержащего сырья. Третий способ – это комплексная переработка нефелинов на глинозем, кальцинированную соду, поташ и цемент. Четвертый способ заключается в карбонизации гидроксида натрия в карбонат [1].

Березниковский содовый завод является родоначальником содовой промышленности России и выпускает свою продукцию уже 130 лет. Производство кальцинированной соды на предприятии осуществляется аммиачно-солевым способом. В технологических процессах образуются твердые отходы и промышленные сточные воды, которые поступают в шламовый коллектор и в виде пульпы подаются в отстойник – шламонакопитель.

По данным за 2009 г. объем промышленных сточных вод, поступающих в отстойник – шламонакопитель № 2 составляет 5 792 326 м³/год, из них 13 805 м³/год твердых веществ и 5 778 000 м³/год жидкости [2].

Согласно технологическому регламенту производства кальцинированной соды, твердые отходы производства образуются на стадиях обжига известняка и рассолоочистки. Рассол хлористого натрия, применяемый в производстве, кроме основного вещества содержит примеси кальциевых и натриевых солей, которые при поглощении аммиака и двуокиси углерода образуют труднорастворимые соединения – карбонаты кальция и магния, что приводит к загрязнению готового продукта и отложению их на стенках аппаратуры и трубопроводов, поэтому рассол подвергается предварительной очистке содово-известковым способом. Предварительно готовят каустифицированный реактив путем

смешения содового раствора и извещкового молока:

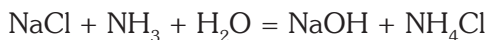


При введении реактива в рассол и в результате протекающих реакций образуются малорастворимые соединения: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 .

Рассолоочистка протекает в реакторе, образующаяся суспензия из реактора самотеком поступает в отстойник с механическим перемешиванием.

По мере накопления осадка в отстойнике он периодически выводится из аппарата путем откачки в сборник шламовых вод, поступающих в шламонакопитель.

Осветленный рассол подается на стадию абсорбции:



Необходимая для производства соды двуокись углерода образуется при термическом разложении природного известняка в известково-содовых печах:



Газ, очищенный от пыли, подается на стадию карбонизации, CaO используется для известкового молока, используемого на стадии дистилляции для регенерации хлорида аммония и рассолоочистки. Негашенная известь CaO поступает в гаситель для обработки горячей водой. Образующиеся при термическом разложении известняка отходы также поступают в сборник шламовых вод.

Основными жидкими отходами производства кальцинированной соды являются сточные воды станции дистилляции – регенерации аммиака и углекислого газа из маточного раствора, образующегося на станции фильтрации осадка бикарбоната натрия, и из «слабых жидкостей».

Таким образом, в шламовый коллектор предприятия поступают:

- твердые отходы, образующиеся на стадии рассолоочистки;

- твердые отходы, образующиеся на стадии обжига известняка;

- дистиллерная жидкость, образующаяся при регенерации аммиака и углекислого газа из маточного раствора, формирующегося на стадии фильтрации при выделении осадка гидрокарбоната натрия на вакуум-фильтрах.

Твердые отходы смешиваются с дистиллерной жидкостью в отношении 1:139, образуя промышленные сточные воды (шламовые воды) содового производства, которые подаются на шламовую станцию перекачки промышленных стоков и далее в отстойник – шламонакопитель. Отстойник – шламонакопитель предназначен для осветления промышленных сточных вод, складирования шлама содового производства путем осаждения взвешенных частиц, сброса осветленной фазы через сифонный отсек отстойника в водоотводной промканал с последующим сбросом через рассеивающий выпуск в Камское водохранилище.

Усредненный состав промышленных сточных вод по результатам технологического контроля за 2009 г., поступающих в отстойник – шламонакопитель, представлен в табл. 1.

Отстойник – шламонакопитель № 2 является гидротехническим сооружением (ГТС), по классу основных гидросооружений, способу возведения и типу грунтов относится к 3 классу капитальности. Тип по рельефу – пойменный, т.к. расположен на затопляемой Камским водохранилищем пойме р. Кама. Тип по способу заполнения – наливной.

По данным на 2009 г. степень заполнения отстойника – шламонакопителя достигает 95% [2], что определяет необходимость увеличения срока его эксплуатации. Наиболее перспективным способом увеличения срока эксплуатации отстойника – шламонакопи-

Таблица 1

**Усредненный состав промышленных сточных вод,
поступающих в отстойник – шламонакопитель**

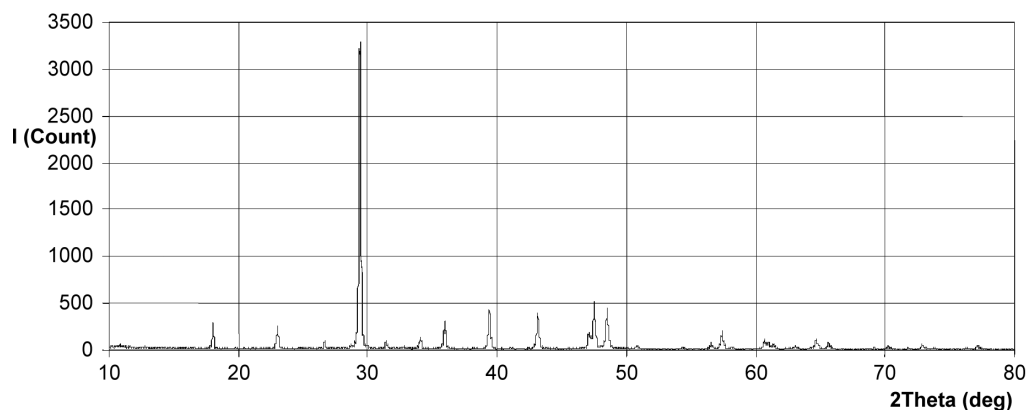
Показатель	Значение показателя, мг/дм ³		
	среднее	минимум	максимум
pH	10,9 ед. pH	7,3 ед. pH	11,9 ед. pH
Хлориды	34 028	23 539	47 114
Аммоний – ион	35,2	11,5	58,64
Железо	0,5	менее 0,1	1,5
Сульфаты	189	287	665
Кальций	12 170	8900	14 600
Натрий	8345	5000	13 590
Калий	349	64	750
Нитраты	264	204	334
Магний	66	12,2	243
Сухой остаток	57 425	40 010	78 255
Взвешенные вещества	7797	4303	16 760
Нефтепродукты	0,07	0,02	0,23
ХПК	181,7	66,7	400

теля является разработка схемы эффективной утилизации твердых отходов, обеспечивающей снижение экологической нагрузки на окружающую среду и получение экономических выгод от их повторного использования [3].

Для анализа возможных направлений утилизации отходов березниковского содового производства был

проведен рентгенофазовый анализ шлама.

Исследование фазового состава образца проводилось с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 японской фирмы «Shimadzu». Обработка рентгенограмм производилась с использованием программного обеспечения «XRD

**Рис. 1. Необработанная рентгенограмма**

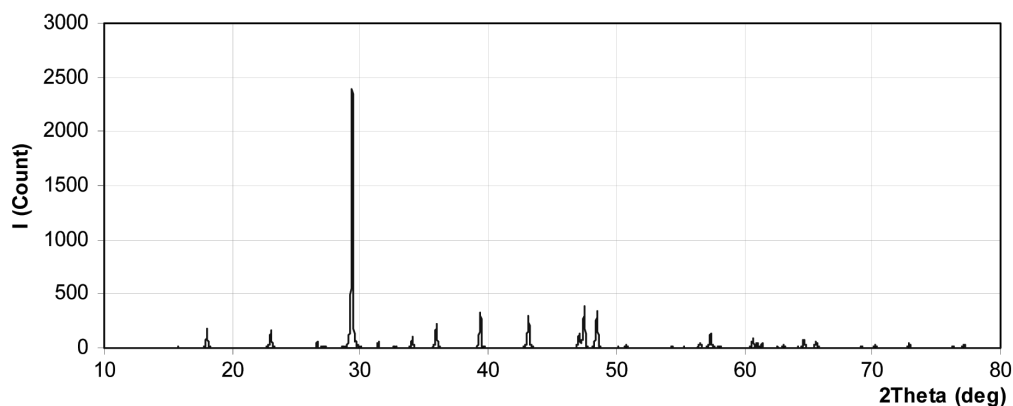


Рис. 2. Рентгенограмма после полной обработки

6000/7000 Ver. 5.21». Определение фазового состава анализируемых образца проводилось с использованием базы данных «ICDD PDF-4+ 2013».

Для отделения К β составляющей рентгеновского излучения при проведении анализов использовался монохроматор.

На рис. 1 и 2 представлены необработанная рентгенограмма и рентгенограмма после полной обработки (сглаживание, вычитание фона и отделение К α 2 рентгеновского излучения). Информация о пиках на рентгенограмме после полной обработки представлена в табл. 2.

В таблице: No – порядковый номер пика, <2Theta> – угол дифракции рентгеновского луча в градусах, <d> – межплоскостное расстояние в ангстремах, <I> – интенсивность пика в импульсах, <I/Io> – отношение интенсивности данного пика к интенсивности максимального пика в %.

Пики № 2, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 характерны для вещества CaCO₃ (минерал – Calcite, пространственная группа – R-3c).

Пик № 3 характерен для вещества SiO₂ (минерал – Quartz, пространственная группа – P3221).

Пики № 1, 4, 7, 14 не относятся ни к CaCO₃, ни к SiO₂. Однозначно

определить каким веществам соответствует данный пик с использованием данного метода анализа нельзя, так как данные пики характерны для ряда веществ сложного состава. Учитывая малую интенсивность данных пиков можно сказать, что содержанием данных веществ является незначительным, на уровне примесей.

Следовательно, в результате рентгенофазового анализа было установлено, что основной фазой в образце является CaCO₃ (минерал – Calcite, пространственная группа – R-3c). Так же в образце в небольшом количестве содержится SiO₂ (минерал – Quartz, пространственная группа – P3221). Помимо этого в образце присутствуют вещества с малым содержанием (примеси), определить фазовый состав которых с использованием данного метода анализа достоверно нельзя.

С целью определения класса опасности отхода для обоснования направлений его утилизации с получением товарных продуктов специалистами Пермского национального исследовательского политехнического университета был проведен экологический аудит процессов образования и размещения шлама содового производства ОАО «Березниковский содовый завод» [2].

Результаты экологического аудита показали, что шлам, представляя со-

Таблица 2

Информация о пиках на рентгенограмме после полной обработки

№ пика	<2Theta>	< d >	< I >	<I/Io>
1	18,0952	4,89841	179	7
2	23,0768	3,85103	158	7
3	26,6824	3,33825	53	2
4	29,0046	3,07605	27	1
5	29,4204	3,03351	2390	100
6	31,4516	2,84208	55	2
7	34,1045	2,62683	100	4
8	35,9791	2,49414	219	9
9	39,4135	2,28436	320	13
10	43,1646	2,09413	291	12
11	47,128	1,92684	134	6
12	47,5214	1,91181	389	16
13	48,5142	1,87498	344	14
14	50,792	1,79611	29	1
15	56,5755	1,62545	46	2
16	57,4053	1,60391	134	6
17	60,6856	1,52483	83	3
18	61,02	1,51727	51	2
19	61,3876	1,50906	40	2
20	63,0758	1,47267	28	1
21	64,6774	1,44002	81	3
22	65,6225	1,42155	54	2
23	70,2578	1,33868	24	1
24	72,9104	1,29638	40	2
25	77,1726	1,23506	32	1

бой смесь карбонатов магния, кальция и сульфата кальция, характеризуется высоким ресурсным потенциалом и может найти применение в различных отраслях промышленности. Препятствием для широкого использования шламов содового производства является высокое значение pH водной вытяжки, которая обуславливает токсикологическую опасность отхода, кроме того возможна экстракция из него водорастворимых токсичных элемен-

тов за счет инфильтрации атмосферных осадков, что приводит к рискам повышения минерализации поверхностных и подземных вод, нарушения водно-солевого режима почв.

Экологическая и токсикологическая опасность шлама содового производства обусловлена содержанием в поровом пространстве слоя осадка раствора, аналогичного по составу промышленным сточным водам, поступающим в сооружение, кото-

рый вымывается при контакте с водой.

В процессе экологического аудита было проведено определение класса опасности обезвоженных и необезвоженных образцов шлама содового производства.

Биотестирование водной вытяжки из отхода осуществляли на двух тест-объектах из разных систематических групп с использованием низших ракообразных *Ceriodaphnia affinis* и инфузорий *Paramecium caudatum* по утвержденным методикам количественно-токсикологического анализа [4].

Токсическое действие шлама содового производства на *Paramecium caudatum* определяли по хематоксической реакции на приборе – спектрофотометре «Биотестер-2» [5].

По результатам биотестирования установлено, что шлам содового производства (шлам карбоната кальция) после завершения процессов самоуплотнения и обезвоживания в отстойнике – шламонакопителе относится к 5 классу опасности (практически неопасные) для окружающей природной среды и не оказывает токсического воздействия на живые организмы [6].

Анализ физико-химических и токсикологических свойств отхода содового производства показал возможность различных способов его утилизации. Для освобождения шламонакопителей и карьеров от завалов могут использоваться известные способы утилизации отходов содового производства. Подсохшие шламы и глина могут быть востребованы в сельском хозяйстве для обработки почв, в горнодобывающей промышленности для нейтрализации шахтных вод угольных шахт и восстановления ландшафтов в местах добычи серосодержащих полезных ископаемых, в строительстве для производства различных стройматериалов и конструкций, на газо-нефтедобывающих предприятиях, для получения бу-

ровых растворов, а также в дорожной отрасли для получения заполнителя для асфальтобетонных смесей [7].

Изучение возможных направлений утилизации отходов Березниковского содового производства показало, что большинство технологий требуют определенной очистки шламов, поэтому актуальными являются направления разработки утилизации отходов без дополнительной обработки. Например, приемлемым в этом плане является использование содовых отходов в дорожном строительстве. Это направление утилизации отходов предусматривает их масштабное извлечение из карьеров и шламохранилищ, и дальнейшее непосредственное использование без какой-либо очистки. Основная идея работы заключается в разработке основ технологии приготовления покрытия для грунтовых дорог, в составе которого традиционно используемые глины будут заменены шламом содового производства.

С этой целью было выполнено сравнение гранулометрического состава шлама и глины, традиционно используемой в дорожном строительстве. Оказалось, что их грансостав схож, особенно в части мелких фракций. Именно мелкие фракции, будучи смоченными водой, заполняют полости в дорожном покрытии. Также для улучшения прочностных характеристик дорожного материала было предложено использовать стабилизатор грунта – полимерную эмульсию ENVIROSEAL M 10÷50 на акриловой основе. Подобные стабилизаторы на различной основе широко применяются для закрепления дорожных одежд в США и странах Европы.

Данное решение относительно недорогое и достаточно простое с технико-технологических позиций. Это позволит расширить сырьевую базу компонентов, значительно утилизировать отходы и удешевить дорожное покрытие [8].

1. Ткач Г.А., Шаповрев В.П., Титов В.М. Производство соды по малоотходной технологии: монография. – Харьков: ХГПУ, 1998. – 429 с.

2. Вайсман Я.И. Экологический аудит процессов образования и размещения шлама содового производства ОАО «Березниковский содовый завод». Определение класса опасности шлама содового производства: отчет о НИР. – Пермь: ПНИПУ, 2010. – 85 с.

3. Безрук В.М. Укрепленные грунты. – М.: Транспорт, 1982. – 231 с.

4. ФР.1.39.2007.03221. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости периодической Биологические методы контроля. – М.: Акварос, 2007. – 56 с.

5. ФР.1.39.2005.01883. Методика определения токсичности почвы и донных осад-

ков экспресс-методом с применением прибора «Биотестер».

6. Самутин Н.М., Вайсман Я.И., Рудакова Л.В., Калинина Е.В., Глушанкова И.С., Батракова Г.М. Санитарно-гигиеническая оценка отходов содового производства // Гигиена и санитария. – 2013. – № 2. – С. 30–33.

7. Калинина Е.В. Утилизация шламов карбоната кальция в производстве товарных продуктов строительной отрасли // Градостроительная и отраслевая экология – Вестник ПНИПУ. Урбанистика. – 2012. – № 1. – С. 97–113.

8. Козлов С.Г., Вязовикова И.В., Черный С.А., Крепышева И.В. Использование отходов содового производства в дорожном строительстве // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10. – С. 2604–2611. **ПЛАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Крепышева Ирина Вадимовна – старший преподаватель, e-mail: krepisheva@mail.ru,
Рудакова Лариса Васильевна – доктор технических наук, профессор,
Козлов Сергей Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент,
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Березниковский филиал.

UDC 661.333+67.08+625.8

PHYSICOCHEMICAL AND TOXICOLOGICAL PROPERTIES OF SLIME AT SODA ASHPRODUCTION

Krepysheva I.V., Senior Lecturer, e-mail: krepisheva@mail.ru,
Rudakova L.V., Doctor of Technical Sciences, Professor,
Kozlov S.G., Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor,
Perm National Research Polytechnic University, Berezniki Branch.

The article is devoted to the stages of solid-state waste formation by ammonically-watered method in the soda ash production at «Berezniki Soda Works» public corporation. Wastes disposal requires considerable additional expenditure and large-scale territory alienation. In this connection the manufacturer faces with the question of waste reclamation. To analyze feasible directions of waste reclamation in the soda ash production-physicochemical and toxicological properties of slime have been studied, its radiography phase analysis has been conducted, and as a result it has been determined that the main phase in the sample is CaCO_3 (Calcite mineral, R-3c space group). The sample also contains a small amount of SiO_2 (Quartz mineral, P3221 space group). Feasible direction of waste reclamation at «Berezniki Soda Works» have been analyzed and it has been suggested to utilize the lime as a material for road surface, so it makes possible to increase the component raw materials base, considerably reclaim wastes and reduce the price of the road surface.

Key words: sodium carbonate production slime, waste disposal, road surfacing.

REFERENCES

1. Tkach G.A., Shaporev V.P., Titov V.M. *Proizvodstvo sody po malootkhodnoi tekhnologii: monografiya* (Soda ash production using low-waste technology: monograph), Kharkov: KhGPU, 1998, 429 p.

2. Vaisman Ya.I. *Ekologicheskii audit protsessov obrazovaniya i razmeshcheniya shlama sodovogo proizvodstva* ОАО «Березниковский содовый завод». *Opreделение klassa opasnosti shlama sodovogo proizvodstva: otchet o NIR* (Environmental audits of the process of slime formation and disposal in the soda ash production

at «Berezniki Soda Works» public corporation. Determination of soda ash slimehazard class: research report), Perm': PNIPU, 2010, 85 p.

3. Bezruk V.M. *Ukreplennyye grunty* (Stabilized soils), Moscow, Transport, 1982, 231 p.

4. FR.1.39.2007.03221. *Metodika opredeleniya toksichnosti vody i vodnykh vytiazhek iz pochv, osadkov stochnykh vod, otkhodov po smertnosti i izmeneniyu plodovitosti tseriodafnii Biologicheskie metody kontrolya* (FR.1.39.2007.03221. The technique of toxicityassessment of water and soil-water extract, sludge, and wastes according to their death-rate and prolificacy change of ceriodaphnia. Biologicalinspection methods), Moscow, Akvaros, 2007, 56 p.

5. FR.1.39.2005.01883. *Metodika opredeleniya toksichnosti pochvy i donnykh osadkov ekspress-metodom s primeneniem pribora «Biotester»* (FR.1.39.2005.01883. The technique of toxicityassessment of soils and bottom sediments by express method using Biotester device).

6. Samutin N.M., Vaisman Ya.I., Rudakova L.V., Kalinina E.V., Glushankova I.S., Batrakova G.M. *Gigiena i sanitariya*. 2013, no 2, pp. 30–33.

7. Kalinina E.V. *Gradostroitel'naya i otraslevaya ekologiya Vestnik PNIPU. Urbanistika*. 2012, no 1, pp. 97–113.

8. Kozlov S.G., Vyazovikova I.V., Chernyi S.A., Krepyшева I.V. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2013, no 10, pp. 2604–2611.



ОТДЕЛЬНЫЕ СТАТЬИ ГОРНОГО ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКОГО БЮЛЛЕТЕНЯ (ПРЕПРИНТ)

СТРАТЕГИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ ГОСУДАРСТВЕННО-ЧАСТНОГО ПАРТНЕРСТВА В КРАСНОДАРСКОМ КРАЕ

Агазарян Нерсес Варданович – аспирант, e-mail: ners88@mail.ru,
Институт экономической политики им. Е.Т. Гайдара.

Проведен анализ эффективности применения системы государственно-частного партнерства в различных отраслях экономики Краснодарского края. Акцент сделан на анализе ключевых направлений для развития государственно-частного партнерства в Краснодарском крае (крупные инфраструктурные проекты, создание аналога Еврорегиона с участием Краснодарского края и Республики Абхазии, развитие сельского хозяйства, промышленно-производственных и научно-технологических кластеров). Рассмотрены недостатки в системе интеграции проектов государственно-частного партнерства на территории Краснодарского края. Сделан ряд ключевых выводов о том, что в Краснодарском крае реализуется всего лишь несколько проектов по системе государственно-частного партнерства, в большинстве случаев носящих характер серьезных образующих инфраструктурных проектов, а остальные задекларированные проекты условно (только по нестандартным отечественным трактовкам понятия государственно-частного партнерства) можно отнести к ГЧП, требуется конкретизация краевого законодательства о ГЧП, разграничения системы государственно-частного партнерства.

Ключевые слова: государственно-частное партнерство, инновации, инвестиции, инфраструктура, особая экономическая зона, кластер, внешнеэкономический потенциал.

STRATEGIC ISSUES OF PUBLIC-PRIVATE PARTNERSHIP IN KRASNODAR REGION

Agazaryan N.V., Graduate Student, e-mail: ners88@mail.ru, Gaidar Institute for Economic Policy.

Public-private partnership is a collection of forms of interaction between government and business solutions for socially significant problems on mutually beneficial terms. PPP projects of the most important way to have an impact on the effectiveness of the use of regional resources to achieve meaningful goals – improving external economic potential of the region. The article examines the effectiveness of the system of public-private partnerships in various sectors of the Krasnodar Territory. This work focuses on the analysis of the key areas for the development of public-private partnership in the Krasnodar region (large-scale infrastructure projects, the creation of analog Euroregion with Krasnodar Krai and the Republic of Abkhazia, the development of agriculture, industrial production and scientific-technological clusters). Also highlights the shortcomings in the system integration of public-private partnership in the Krasnodar region. The article made a number of key findings that in the Krasnodar region is realized only a few projects in public-private partnerships, in most cases, having a character of serious infrastructure projects, and the rest of the declared projects conditionally (only for domestic non-standard interpretation of the concept of public-private partnerships) can be attributed to the PPP requires specification of the regional legislation on PPPs, separation of public-private partnerships.

Key words: public-private partnerships, innovation, investment, infrastructure, special economic zone, cluster, foreign economic potential.