

Министерство образования и науки
Донецкой Народной Республики
Государственное учреждение «Донгипрошахт»

На правах рукописи
Гулько

Гулько Сергей Евгеньевич

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ШАХТНЫХ ВОД**

05.23.19 – Экологическая безопасность строительства и городского хозяйства

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный
консультант:
д.т.н., профессор
Высоцкий С.П.

Идентичность всех экземпляров диссертации заверяю:
Ученый секретарь диссертационного совета Д-01.023.03

Башевая

Т.С. Башевая



Донецк – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| РАЗДЕЛ 1 НЕГАТИВНОЕ ВЛИЯНИЕ ШАХТНЫХ ВОД | |
| НА ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ | 25 |
| 1.1 Уменьшение вредного влияния шахтных вод на окружающую среду | 25 |
| 1.2 Технологические риски при эксплуатации и закрытии угольных шахт | 31 |
| 1.3 Риски затопления шахт и использование шахтных вод | 35 |
| 1.4 Совершенствование технологии очистки шахтных вод от взвешенных частиц | 52 |
| 1.5 Анализ состава и состояния гидротехнических сооружений угольных шахт | 60 |
| РАЗДЕЛ 2 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ШАХТНЫХ ВОД ДЛЯ ПОДПИТКИ ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ..... | |
| 80 | |
| 2.1 Выбор альтернативных решений для подготовки воды для подпитки тепловых сетей..... | 80 |
| 2.2 Экологические риски и особенности использования шахтных вод для подпитки тепловых сетей | 87 |
| 2.3 Экономические и экологические особенности очистки воды на слабокислотных катионитах для теплофикационных систем | 95 |
| 2.4 Условия карбонат- и сульфат-кальциевого накипеобразования..... | 105 |
| РАЗДЕЛ 3 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШАХТНЫХ ВОД В ОБОРОТНЫХ ЦИКЛАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ..... | |
| 119 | |
| 3.1 Использование шахтных вод при генерации и добыче энергоносителей... | 119 |
| 3.2 Особенности и надежность работы оборотных систем охлаждения при использовании минерализованных вод..... | 128 |
| 3.3 Подготовка воды и основные параметры обработки воды для оборотных систем..... | 141 |
| 3.4 Технико-экономические характеристики схем обработки | |

| | |
|--|------------|
| подпиточной и оборотной воды..... | 148 |
| 3.5 Факторы, влияющие на кристаллизацию карбоната кальция на оросителях градирен | 156 |
| 3.6 Определение предельной скорости накипеобразования и требований к качеству охлаждающей воды | 173 |
| 3.7 Применение коррекционной обработки воды для предотвращения коррозии и накипеобразования..... | 180 |
| РАЗДЕЛ 4 ОЧИСТКА ШАХТНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ..... | 186 |
| РАЗДЕЛ 5 ПРИМЕНЕНИЕ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОБЕССОЛИВАНИЯ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД | 195 |
| 5. 1 Исследование параметров работы мембранных элементов | 195 |
| 5.1.1 Потоки через мембранные элементы | 196 |
| 5.1.2 Исследование коэффициента проницаемости мембран для мембранных элементов фирмы «Filmtec» | 201 |
| 5.1.3 Оптимизация рабочего давления в мембранных элементах..... | 205 |
| 5.1.4 Разработка математической модели массопереноса через обратноосмотическую мембрану..... | 209 |
| 5.2 Выбор оптимальной конфигурации обратноосмотической установки..... | 217 |
| 5.3 Расчет экономического эффекта в результате изменения конфигурации установки..... | 228 |
| 5.4 Исследование установок разной конфигурации на максимальную производительность | 231 |
| 5.5 Сравнительная характеристика использования элементов разного типа с вычислением технико-экономических показателей | 235 |
| РАЗДЕЛ 6 ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ КОНЦЕНТРАТА (РЕТЕНТАТА) | 243 |
| 6.1 Концентрирование и переработка шахтных вод..... | 243 |
| 6.1.1 Концентрирование солей в мембранных аппаратах с рециркуляцией потока концентрата | 244 |
| 6.1.2 Концентрирование и переработка рассолов с использованием | |

| | |
|---|------------|
| процессов испарения..... | 247 |
| 6.1.3 Усовершенствование концентрирования высокоминерализованных стоков методом выпаривания | 249 |
| 6.1.4 Характеристика испарительных установок используемых для переработки рассолов | 263 |
| 6.1.5. Расчет материальных потоков испарительной установки для переработки рассола после обратного осмоса | 273 |
| 6.2 Использование вымораживания для переработки концентратов | 276 |
| 6.2.1 Исследование процессов вымораживания концентратов, которые получены после обратноосмотической технологии | 280 |
| 6.2.2 Исследование процесса вымораживания минерализованных растворов. | 284 |
| ВЫВОДЫ..... | 293 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 296 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А Объем шахтных вод, сбрасываемых в гидрографическую сеть шахтами на территории Донецкой Народной Республики..... | 317 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт внедрения результатов проектных и научно-исследовательских работ по технологии очистки шахтных вод на шахте УК «Краснолиманская»..... | 322 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт внедрения результатов проектных и научно-исследовательских работ по технологии очистки шахтных вод на шахте «Щегловская-Глубокая» Ш/У «Донбасс» | 323 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Г Поручение Управления делами Совета министров Донецкой Народной Республики..... | 324 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Д Поручение Аппарата Правительства Донецкой Народной Республики | 325 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Е Расчет экономической эффективности от применения новых схем для подпитки тепловых сетей (одной установки)..... | 326 |

ВВЕДЕНИЕ

В Донецкой Народной Республике практически во всех регионах ощущается нехватка воды для населения и предприятий. Особенно остро эта проблема стоит в угледобывающих регионах, где на базе предприятий угольной промышленности получили широкое развитие металлургия, тяжелое машиностроение, коксохимия, химия, сельское хозяйство, высокая степень урбанизации [1].

В тоже время, в процессе добычи угля из шахт на поверхность откачиваются значительные объемы шахтных вод. В связи с закрытием шахт общий водоприток шахтных вод существенно уменьшился. В настоящее время общий водоприток стабилизировался приблизительно на уровне 300 млн. м³/год в течение длительного периода в связи с завершением физической ликвидации большинства предприятий, намеченных к закрытию [2, 3].

Сегодня на большинстве ликвидированных шахт вынуждены постоянно откачивать шахтные воды для недопущения затопления соседних предприятий и подтопления поверхности, что требует затрат огромных ресурсов. Кроме того, шахтные воды характеризуются повышенной природной минерализацией (от 2,0 до 10,0 г/дм³, в отдельных случаях свыше 20 г/дм³), бактериальной загрязненностью, значительным содержанием взвешенных веществ (от 20 до 500 мг/дм³), наличием нефтепродуктов и микрокомпонентов – тяжелых металлов, опасных и токсичных химических элементов, и соединений, что делает невозможным их использование без специальной очистки и деминерализации [4-7].

Объем сбрасываемых шахтных вод зависит от коэффициента водообильности. Последний зависит от гидрогеологических условий угольных месторождений, полноты мероприятий по предварительному осушению шахтных полей, принятых систем разработки и добычи угля, способов управления кровлей и других факторов и составляет по Центральному району Донбасса – 14,5 м³/т угля [8].

Шахтные воды загрязняются на всех стадиях технологического процесса производства. В составе загрязнителей наиболее характерными являются

взвешенные вещества. Они образуются и поступают в шахтные воды в процессе разрушения горного массива, при погрузке и транспортировке горной массы, её орошения, при дренаже вод через выработанные пространства. Содержание взвешенных веществ в выдаваемой на поверхность воде в среднем 232 мг/дм^3 , что в два раза выше нормативного, так как мало внимания уделяется предварительной очистке шахтной воды в подземных условиях и своевременной чистке канавок и водосборников околосвольных дворов [9].

Выдаваемая на поверхность шахтная вода кроме взвешенных веществ в значительной степени загрязнена минеральными солями. Минерализация шахтных вод по отдельным шахтам и городам изменяется в пределах $2 \div 4 \text{ г/дм}^3$, что выше нормативных значений [10, 11].

В настоящее время очистка шахтных вод практически на всех действующих и ликвидированных предприятиях угольной промышленности производится только от механических примесей (взвешенные вещества, нефтепродукты) и бактериальных загрязнений [12, 13].

Сброс шахтных вод производится в гидрографическую сеть бассейнов морей: Азовское море – реки Дон, Северский Донец, Миус, Кальмиус; Черное море – реки бассейна Днепра. При этом основными приемниками шахтных вод являются реки бассейна Азовского моря, на долю которых приходится 79,3% общего объема сбрасываемых шахтных вод, реки бассейна Черного моря – 16,5% [14, 15].

Для обеспечения своей производственной деятельности шахты потребляют воду питьевого качества, шахтную и техническую. Питьевая вода используется как по-своему прямому назначению на хозяйственно-питьевые нужды, так и на производственные. В Донецкой, Луганской и Днепропетровской областях на производственные нужды расходуется соответственно 24,9%, 23,2% и 21,4% потребляемой питьевой воды, в Львовской и Волынской областях соответственно – 46,7% и 30,6%. Такое различие объясняется наличием ресурсов питьевой воды в регионах и её стоимостью [16, 17].

К основным потребителям передаваемой шахтной воды относятся обогатительные фабрики и специализированные управления по тушению

породных отвалов и рекультивации земель, на балансе которых имеются очистные сооружения. В Донецкой области из всего объема переданной шахтной воды на обогатительные фабрики поступает 32,4%, в Луганской – 17%. В ГП «Львовуголь» и ПАО «ДТЭК Павлоградуголь» весь объем передаваемых шахтных вод поступает на очистные сооружения (земляные отстойники, пруды-отстойники, пруды накопители) откуда она в паводковые периоды сбрасывается в гидрографическую сеть [18].

К основным водопотребляющим процессам на предприятиях угольной промышленности относятся: пылеподавление, предварительная дегазация угольных пластов вакуум-насосами, выработка сжатого воздуха, кондиционирование воздуха, гидромеханизация горных работ, обогащение угля мокрым способом, хозяйственно-бытовые нужды, выработка теплоэнергии в котельных. При этом основными потреблениями шахтной воды в настоящее время, являются процессы пылеподавления и мокрого обогащения угля, где предъявляются наименее жесткие требования в используемой воде. Мокрыми способами обогащения угля являются флотация, отсадка, обогащение в тяжелых средах и др. [19, 20]. В технологических процессах кондиционирования воздуха, дегазации угольных пластов вакуум-насосными установками, выработки сжатого воздуха компрессорными станциями вода используется как охлаждающий агент [13, 21].

Для выработки тепловой энергии в шахтных котельных применяются водотрубные паровые и водогрейные котлы. Водный режим котельных установок должен обеспечить работу водотрубных и водогрейных котлов питательной водой без повреждения их конструкций вследствие отложений накипи, коррозии, без повышения относительной щелочности до опасных пределов при условии обеспечения получения пара соответствующего качества [22].

Хозяйственно-бытовые нужды предприятий угольной промышленности включают хозяйственно-питьевые и коммунально-бытовые нужды. Коммунально-бытовые нужды предприятий угольной промышленности включают: мытье в душевых и умывальниках, стирку спецодежды, мокрую уборку помещений, полив территории промплощадки, тротуаров, обеспечения водой санузлов, моек [23, 24].

В угольной отрасли были отдельные попытки решения проблемы деминерализации шахтных вод [17, 25]. Так экспериментальная опытно-промышленная выпарная деминерализационная установка производительностью 30 м³/сут испытывалась в 80-х годах на шахте «Терновская» ПО «Павлоградуголь». Технологической схемой установки предусматривалось только опреснение шахтной воды без переработки рассолов [4, 26].

В это же время на шахте «Петровская» ПО «Донецкуголь» испытывалась опытно-промышленная электродиализная опреснительная установка циркуляционного типа ЭДУ-50 производительностью 50 м³/сут. Технологической схемой установки также предусматривалось только опреснение шахтной воды без переработки рассолов [27].

На опытном полигоне Зуевской ТЭЦ ВТИ проводились испытания опреснительных установок: электродиализных аппаратов и обратноосмотической установки с рулонными модулями ЭРО-Э-6,5/900. На установках производились опыты по опреснению воды Зуевского водохранилища, которая по своему химическому составу аналогична шахтным водам шахт этого региона. Переработка рассолов на установках также не производилась.

Первая попытка создания деминерализационной установки шахтных вод с законченным технологическим циклом была сделана в Польше, где в 1971 г. была введена в эксплуатацию выпарная деминерализационная установка производительностью 100 м³/ч на шахте «DEMBENSKA» с переработкой рассолов до сухих товарных продуктов – поваренной соли и гипса [15, 28].

В промышленных масштабах использование шахтных вод осуществляется на шахте «Щегловская-Глубокая» ПАО «ДОНБАСС» где общий приток шахтных вод формируется из притока шахтных вод ликвидированных шахт им. Орджоникидзе и «Красногвардейская» (700 м³/ч, содержание взвешенных веществ – до 10 мг/дм³; сухой остаток – до 1500 мг/дм³) и собственного притока шахты «Щегловская-Глубокая» (230 м³/ч, содержание взвешенных веществ – 100÷150 мг/дм³, сухой остаток – 250÷3000 мг/дм³). Общий приток шахтных вод составляет 930 м³/ч,

содержание взвешенных веществ – $36\div40 \text{ мг/дм}^3$, сухой остаток – $1750\div1870 \text{ мг/дм}^3$.

Комплекс очистных сооружений шахтных вод размещается в существующем здании многоканатного подъема ствола № 1 на отметке 0,000 (насосная установка шахтных вод) и на отметке 19,800 (комплекс фильтровальной и умягчительной установок) [29].

Опыт эксплуатации комплекса очистных сооружений показал, что произошло снижение объемов сброса шахтных вод с 22320 до 21820 $\text{м}^3/\text{сут}$, при незначительном росте величины сухого остатка в сбрасываемых шахтных водах (на $10\div40 \text{ мг/дм}^3$), уменьшились валовые сбросы солей в гидрографическую сеть района, а очищенная вода соответствует требованиям нормативных документов [30].

Практический опыт ликвидации угольных предприятий показал, что после стабилизации гидрогеологических процессов при затоплении горных выработок качественные показатели шахтных вод ликвидированных шахт значительно улучшаются, снижается содержание взвешенных веществ, уменьшается минерализация, бактериальная загрязненность [31, 32].

Экономия эксплуатационных затрат по шахте, обусловленная работой комплекса очистных сооружений шахтных вод, возникает за счет снижения затрат, связанных с использованием природных ресурсов (снижение размеров сбора за загрязнение водного бассейна и затрат, связанных с использованием природных ресурсов (спецводопользование), а также уменьшение затрат на оплату воды и услуг по канализации.

Для снижения потребления питьевой воды на технические нужды «ГП «УК «Краснолиманская» использует шахтную воду, поступающую из погашенных выработок пласта l_7 . Приток шахтной воды, образующейся в погашенных выработках, составляет $60 \text{ м}^3/\text{ч}$. По данным лабораторных анализов шахтных вод исходное содержание взвешенных веществ составляет от 5 до 15 мг/дм^3 .

Основное направление использования очищенных и обеззараженных шахтных вод – технические нужды предприятия (орошение горных выработок, приготовление эмульсии, нужды котельной и др.) взамен питьевой воды, получаемой из сетей Горводоканала и Федоровского водозабора, имеющей повышенную жесткость до $27,2 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$. Объем водопотребления на технические и бытовые нужды шахты составляет до $1200 \text{ м}^3/\text{сут}$ [33, 34].

Комплекс очистных сооружений предназначен для механической очистки шахтных вод от взвешенных веществ и обеззараживания. Общая расчетная производительность фильтровальной установки составляет $1428 \text{ м}^3/\text{сут}$ ($1220 \text{ м}^3/\text{сут}$ – полезная, $228 \text{ м}^3/\text{сут}$ – на промывку фильтров).

Механическая очистка шахтной воды осуществляется на скорых напорных осветительных песчаных фильтрах, обеззараживание – на бактерицидной установке «Sanitron» модель S25000B фирмы «Atlantic Ultraviolet», паспортной производительностью $94,62 \text{ м}^3/\text{ч}$ (на 10 ламп), которая включает: камеры облучения ультрафиолетовыми лучами, блоки питания и контроля [35].

Работа очистных сооружений шахтных вод осуществляется в соответствии с «Регламентом качества воды внутришахтного источника «ГП «УК «Краснолиманская», которая может использоваться для пылеподавления в шахте, мытья шахтеров в бане и хозяйственно-бытового водоснабжения», разработанного специалистами Института гигиены и медицинской экологии им. Марзеева АМН Украины [36, 37].

Указанным «Регламентом...» установлены следующие допустимые показатели качества воды: сухой остаток – не более $2900 \text{ мг}/\text{дм}^3$; хлориды – не более $750 \text{ мг}/\text{дм}^3$; сульфаты – не более $950 \text{ мг}/\text{дм}^3$; жесткость – не более $10 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$; ОМЧ – не больше $100 \text{ КОЕ}/\text{см}^3$; индекс БГКП – менее 3 КОЕ/ дм^3 ; число колифагов ($\text{БОЕ}/\text{дм}^3$) – отсутствие; число патогенных кишечных простейших (клетки/ 25 дм^3) – отсутствие; число кишечных гельминтов ($\text{яйца}/\text{дм}^3$) – отсутствие; соли тяжелых металлов, фенолы – отсутствие; нефтепродукты, токсичные элементы – отсутствие [38, 39].

Принятые технические решения обеспечивают, как снижение объемов потребления питьевой воды на технические нужды, так и улучшение работы котельного оборудования, систем оборотного водоснабжения из-за снижения коррозии и обрастания трубопроводов и оборудования [40].

По данным шахты количество очищенной шахтной воды в 2007 г. составило 163163 м³, в 2008 г. – 170983 м³, в 2009 г. – 205553 м³, в 2010 г. – 277849 м³, в 2011 г. – 234503 м³. Итого за пять лет 1052051 м³.

Стоимость 1 м³ очищенной шахтной воды в 2007-2008 гг. составляла 2,79 грн., в 2009-2010 гг. – 4,47 грн. Стоимость питьевой воды, поставляемой горводоканалом в январе-декабре 2011 г. составляла 7,9 грн. Таким образом, шахта получила прямой экономический эффект [41-43].

ЗАО «Аквасервис» в 2006 г. на ликвидированной шахте «Брянцевская» Луганской обл., где имелись самые худшие показатели исходной воды по сравнению с другими угольными предприятиями, провело испытания пилотной мобильной установки очистки шахтной воды производительностью 3 м³/ч. Испытания в течение года показали, что очищенная вода полностью отвечает требованиям стандарта даже из такого источника [44].

Кроме того, ЗАО «Аквасервис» в г. Алчевске построило единственный в Украине завод по производству питьевой воды производительностью 500 м³/ч. Завод использует воду из Исаковского водохранилища, в которое поступают поверхностные и шахтные воды. Исходная вода проходит восемь степеней очистки, по технологии разработанной GE Osmonics, в т. ч. с помощью систем обратного осмоса. Завод обеспечивает Алчевский металлургический комбинат своевременно и в полном объеме технической и питьевой водой, а также может осуществлять поставку питьевой воды в водопровод города.

В связи с развитием ЗАО «Донецксталь» – металлургический завод» и имеющимся дефицитом водных ресурсов институтом «Донгипрошахт» осуществлены проектные проработки перевода технического водоснабжения металлургического комплекса на шахтную воду шахты им. М. Горького [21, 45, 46].

Основными потребителями производственной воды из общезаводской сети являются циклы оборотного водоснабжения металлургических и энергетических агрегатов. Объемы откачиваемых шахтных вод ($31872 \text{ м}^3/\text{сут}$) могут полностью покрыть потребность ДМЗ в технической воде, которая составляет – $28752 \text{ м}^3/\text{сут}$.

Так как шахтная вода отличается от воды из канала «Северский Донец-Донбасс» по количеству взвешенных веществ и жесткости, проектными проработками предусматривается дополнительная очистка исходной шахтной воды в цехе водоочистки для обеспечения возможности ее использования.

Технико-экономические расчеты показали, что использование шахтной воды шахты им. М. Горького для циклов оборотного водоснабжения металлургических и энергетических агрегатов Донецкого металлургического завода (ДМЗ) потребует капитальных вложений на строительство резервуаров, подводящих водопроводов и насосной станции перекачки шахтных вод – 19678 тыс. грн. При этом численность обслуживающего персонала не увеличивается, сокращение эксплуатационных расходов по технической воде составит 1022 тыс. грн., или $0,129 \text{ грн./м}^3$. Сокращение годовых эксплуатационных расходов по технической воде составит 707,3 тыс. грн. или $0,202 \text{ грн./м}^3$. При использовании шахтной воды шахты им. М. Горького для нужд ДМЗ в количестве – 11388 тыс. м^3 в год общая экономия затрат по себестоимости технической воды составит 1729,3 тыс. грн., или $0,152 \text{ грн./м}^3$ (в ценах 2005 г.).

Следует отметить, что шахтная вода является надежным источником водоснабжения, качество воды в котором не зависит от сезонов года, как например, в водоемах, которые являются в настоящий момент источником технического водоснабжения ДМЗ. Большинство металлургических предприятий находится в непосредственной близости от закрытых шахт. Например, Енакиевский металлургический завод, оставшиеся цеха Макеевского металлургического завода. Поэтому целесообразно использование шахтных вод для нужд metallurgии [26, 47].

В регионах, которые испытывают острый дефицит питьевой воды и где отсутствуют другие надёжные источники хозяйственно-питьевого водоснабжения целесообразно использовать шахтную воду, имеющую стабильные высокие

качественные показатели. Одним из таких регионов является г. Антрацит Луганской области.

Хозяйственная целесообразность строительства пилотной установки обусловлена необходимостью обеспечения питьевой водой г. Антрацита, испытывающего систематический недостаток воды для водоснабжения, что характерно для всей северо-восточной части Луганской и Донецкой областей и отсутствием альтернативного традиционного источника питьевого водоснабжения достаточной производительности в этом регионе [48].

Институтом «Донгипрошахт» выполнены ТЭО и проект «Строительства комплекса по очистке и обессоливанию шахтных вод для питьевого водоснабжения г. Антрацит» с использованием при нормальном режиме 800 м³/ч исходной воды действующего водозабора бывшей шахты «Центральная» и 250 м³/ч воды, получаемой из затопленных работ бывшей шахты 7-7 бис.

Очистка шахтной воды планируется комплексом системы фильтрации UFP Selective (разработка итальянской компании «Culligan»), в котором используется высокоэффективное оборудование для очистки воды с высоким содержанием замутняющих и взвешенных веществ. Удаление тяжелых металлов и окисленных органических веществ, большие циклы фильтрации позволяют достичь показателя мутности 1NTU по Европейскому стандарту (до 1,0 мг/дм³). Система работает полностью в автоматическом режиме, компактная и обеспечивает стабильные показатели очищенной воды при колебаниях качественных показателей исходной воды [49, 50].

Система UFP Selective представляет блок из четырех фильтров. Каждый фильтр содержит трехслойную каталитическую засыпку из минералов: Caflsin, Pirulosite и CuUcite. Эти минералы подобраны специальным образом и выборочно задерживают железо и марганец. Слои располагаются по мере уменьшения размера частиц и увеличения их плотности сверху вниз. Благодаря такому расположению засыпки осуществляется глубокая фильтрация и высокоэффективное удаление и задержание загрязняющих частиц. Под фильтрующей засыпкой находятся поддерживающие слои из красного гравия и кремния, увеличивающиеся в размере сверху вниз. Цель такого

тщательно продуманного размещения минералов, а также специально разработанного донного распределителя, – обеспечить равномерное распределение воды, как в цикле очистки воды, так и при обратной промывке фильтра.

Особые характеристики процесса фильтрации системы UFP позволяют использовать ее для удаления мутности, природных красящих веществ (гумусовых, фульвовых, дубильных кислот), фосфора, железа, марганца, мышьяка и т. д. [51-53].

Для надежного поддержания высоких качественных показателей очищенной воды по факторам: цветность, вкус, запах, содержание микрокомпонентов и др. дополнительно предусмотрена система фильтрации UFP Special. В качестве фильтрующей загрузки фильтров используется активированный уголь. Вода после фильтров UFP Special с загрузкой активированного угля подается в два резервуара чистой воды, вместимостью 5000 м³ каждый [54-56].

Отфильтрованная вода для снижения минерализации и жесткости направляется на установки орошения по методу «обратного осмоса». ТЭО предусмотрено два блока «обратного осмоса» фирмы «Culligan» (модель – Aqua-Cleer JW 120 Special) производительностью по 200 м³/ч каждый. Блок включает в себя узел глубокой очистки от взвешенных веществ на патронных фильтрах FGX 3400 Special производительностью 200 м³/ч, который обеспечивает улавливание частиц размером до 5 микрон. Каждый блок «обратного осмоса» включает высоконапорные насосы, устройства промывки микрофильтров и мембран, запорную и регулирующую арматуру, комплекс контрольно-измерительных приборов для автоматизации работы установки.

В настоящее время ведется строительство комплекса, который после ввода в эксплуатацию станет своеобразным полигоном для отработки технических и технологических решений. Опыт его работы определит целесообразность использования шахтных вод для питьевого водоснабжения и послужит примером для других регионов.

Шахтерский и Торезо-Снежнянский регионы также являются наиболее нуждающимся в альтернативном источнике водоснабжения. Фактическая подача питьевой воды по сетям ГП «Вода Донбасса» осуществляется в следующих объемах: г. Шахтерск – 13,8; г. Торез – 26,1; г. Снежное – 15,9; г. Кировское – 6,5 тыс. м³/сут, что

явно недостаточно. Например, в г. Торез подача питьевой воды промпредприятиям и населению осуществляется по графику – в утренние и вечерние часы (ориентировочно с 5⁰⁰ до 10⁰⁰ и с 16⁰⁰ до 22⁰⁰). В прилегающих поселках – через сутки по такому же графику. В тоже время в городах Шахтерск, Торез и Снежное осуществлена ликвидация ряда шахт с переводом их в водоотливный режим работы.

Институтом «Донгипрошахт» разработаны эскизные проекты, целью которых является укрупненная технико-экономическая оценка возможности использования шахтных вод закрытых шахт «Миусская» (г. Снежное), «Лесная» и № 3-бис (г. Торез), «Московская» (г. Шахтерск) для хозяйственно-питьевого водоснабжения Шахтерского и Торезо-Снежнянского региона Донбасса, испытывающего дефицит в питьевой воде.

Основными критериями в выборе объекта для рассмотрения возможности использования шахтных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения являются следующие факторы:

- наличие реального дефицита питьевой воды в регионе;
- наличие потенциального источника водоснабжения, отвечающего требованиям нормативных документов;
- достаточно большой дебит источника водоснабжения;
- наличие инфраструктуры для подачи питьевой воды потребителям;
- возможность минимизации негативного воздействия на окружающую природную среду сбрасываемых производственных сточных вод от комплекса очистных сооружений.

Таким образом, к настоящему времени в Донецкой Народной Республике уже созданы предпосылки для крупномасштабного внедрения установок комплексной переработки шахтных вод. Это позволит расширить круг потребителей очищенной шахтной воды, как на шахтах, так и на смежных предприятиях и предприятиях других отраслей промышленности, а также решить проблему предотвращения загрязнения природных водных объектов, что в итоге благоприятно скажется на экономике и экологии регионов.

Необходимо повсеместно использовать шахтные воды самими угледобывающими предприятиями с максимальным использованием существующих зданий, сооружений и инфраструктуры. В районах с острым дефицитом питьевой воды и где отсутствуют другие надёжные источники хозяйственно-питьевого водоснабжения, использовать шахтную воду в качестве питьевой [51, 52].

Следует также рассмотреть возможность, после предварительной очистки, использования шахтной воды для орошения, рыборазведения и создания зон рекреации.

При планировании направлений использования шахтной воды необходимо учитывать в первую очередь требования потребителей к очищенной воде и качество шахтной воды, а выбор экономически выгодных и технически осуществимых и достаточных методов очистки осуществлять в зависимости от поставленных целей (техническая, питьевая вода, орошение, рекреация).

Актуальность темы исследования. Эксплуатируемые и закрытые шахты создают мировую проблему загрязнения окружающей среды. К вредным воздействиям относятся подтопление территорий и их заболачивание, размыв почв, загрязнение поверхностных вод и неблагоприятное воздействие на здоровье населения.

Многие загрязнители шахтных вод являются биологически активными веществами. Высокоактивные в биологическом отношении химические соединения могут вызвать эффект отдаленного влияния на здоровье человека: хронические воспалительные заболевания различных органов, изменение нервной системы, действие на внутриутробное развитие плода, приводящее к различным отклонениям у новорожденных.

В центре дискуссий или напряженностей, возникающих в мировой практике проблем до 60% находятся именно проблемы с водой. Возникает необходимость научного обоснования выбора направлений очистки шахтных вод и их использования. Основные направления организации устойчивого менеджмента приведены на диаграмме.

Виды менеджмента использования шахтных вод приведены на рисунке [58].

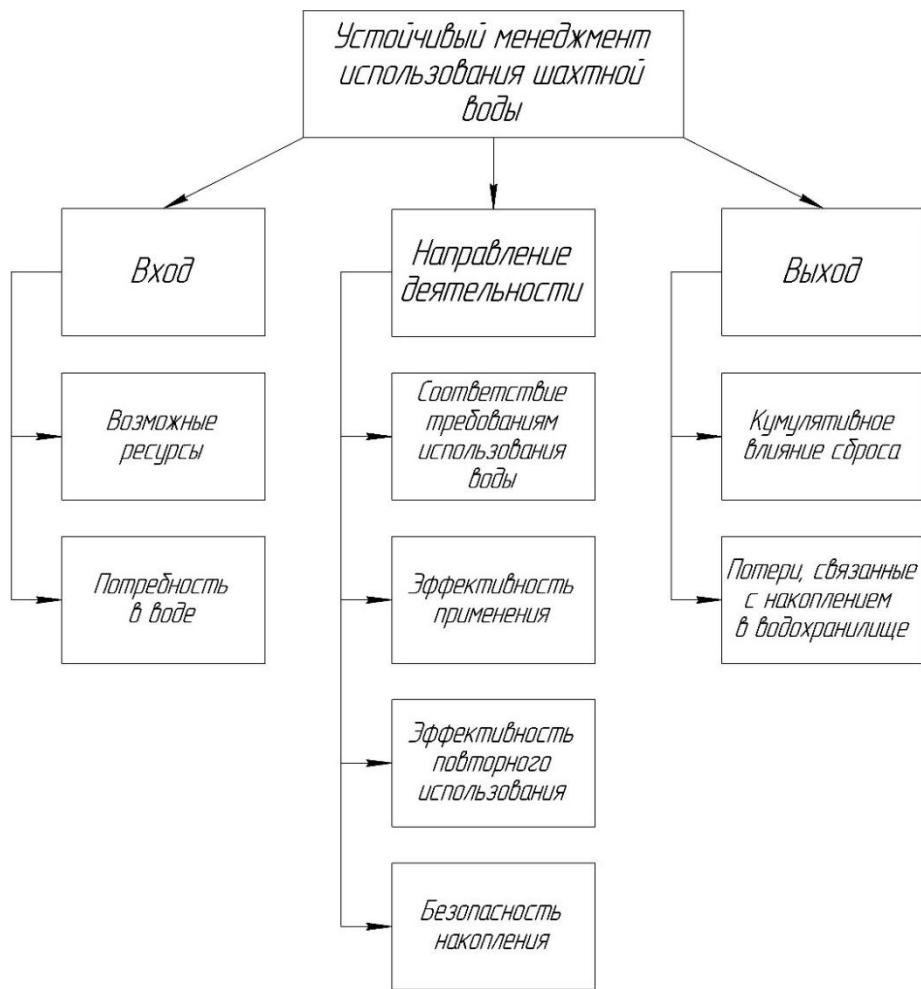


Рисунок – Виды менеджмента использования шахтных вод.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Основные исследования теоретического и прикладного характера выполнены в соответствии с:

– НИОКТР № 01170000277. «Снижение рисков возникновения опасных ситуаций на промышленных объектах» п. 3 «Разработать перспективные направления очистки сточных вод с использованием факторов, работа которых приближена к режимам идеального вытеснения и идеального смешения с учетом реализации процессов в промышленных условиях»;

– поручением Департамента анализа и стратегического развития Донецкой Народной Республики «Разработка технического задания на использование

шахтных вод промышленными предприятиями как альтернативного источника водоснабжения»;

– заданием Правительства Донецкой Народной Республики «Выполнить технико-экономическое обоснование использования шахтных вод закрытых угледобывающих предприятий для дополнительного водоснабжения г. Снежное».

Степень разработанности экологической безопасности темы.

Теоретической основой выполнения исследований в области использования вод повышенной минерализации, в частности шахтных вод, для промышленных и коммунальных потребителей являются работы Апельцина И.Э., Брика М.Т., Высоцкого С.П., Голубцова В.А., Горновского И.Т., Громогласова А.А., Дрозда Г.Я., Душкина С.С., Запольского А.К., Карелина Ф.Н., Клячко В.А., Когановского А.М., Кострикина Ю.И., Куликова Н.И., Кульского Л.А., Мартыновой О.И., Найманова А.Я., Нечаева А.П., Николадзе Г.И., Нывлта Я., Стермана М.А., Шевченко М.А., Шкроба М.С., Яковлева С.В., Jinshuai Guo, Robert Kleinmann, Langelier W.F., Connor Newman, Kristian Wolkendorfer и др.

Несмотря на большой объем исследований в данной области следует отметить, что недостаточно полно сформулированы теоретические положения влияния основных факторов, обеспечивающих экологическую безопасность использования шахтных вод в качестве подпиточной воды и теплоносителя в системах теплоснабжения, в качестве охлаждающей воды в оборотных циклах тепловых электростанций. При очистке шахтных вод от соединений жесткости и тяжелых металлов отсутствуют приоритеты технологических решений в выборе предпочтительных реагентов, обеспечивающих уменьшение загрязнения окружающей среды. При традиционном умягчении воды в натрий-калионитных фильтрах в поверхностные водные источники сбрасывается более 2,5 г·экв солей на каждый г·экв удаленной жесткости, что увеличивает поступление вредных примесей в окружающую среду. Кроме того, при использовании традиционных сильнокислотных катионитов для умягчения вод повышенной минерализации значительно снижается емкость поглощения вследствие противоионного эффекта, что также приводит к увеличению сброса засоленных стоков. При использовании

мембранных технологий для обессоливания шахтных вод нерешенной является проблема сбросов ретентата (концентрата), загрязнения мембранны и переработки ретентата путем его испарением или вымораживанием.

Целью исследования является теоретическое и экспериментальное обоснование способов повышения экологической безопасности технологических процессов использования шахтных вод в системах теплоснабжения и водоснабжения, в промышленности и коммунальной сфере.

Объект исследования – шахтные воды Донбасса и их влияние на экологическую обстановку в Донецкой Народной Республике.

Предмет исследования – процессы и явления, определяющие закономерности экологической безопасности за счет применения в народном хозяйстве шахтных вод после реализации разработанных технологий их обработки.

Задачи исследования:

- обосновать использование шахтных вод как ресурса, позволяющего заменить пресные воды или сократить их использование;
- определить влияние компонентов шахтных вод, ограничивающих возможность их использования в качестве теплоносителя в тепловых сетях и обратных системах водоснабжения;
- обосновать экологически безопасные способы очистки шахтных вод, позволяющих снизить отрицательное воздействие на окружающую среду, как в процессе очистки, так и при сбросе воды в поверхностные водные источники;
- описать аналитическими зависимостями влияние составляющих компонентов шахтной воды и её температуры, а также показателя pH на растворимость карбоната кальция, гипса и соединений тяжелых металлов, позволяющих выбрать экологически безопасный режим обработки, обеспечивающий снижение сбросов загрязнений в поверхностные водные источники;
- обосновать использование мембранных методов поперечной фильтрации для обессоливания шахтных вод, определение методов повышения производительности мембранных установок, увеличения эффективности их

эксплуатации и сокращения сбросов засоленных стоков путем использования установок с фазовым переходом;

– обосновать влияние индукционного периода кристаллизации изоморфных соединений карбоната кальция и гипса на процессы использования и очистки шахтной воды.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

– обосновано использование шахтных вод, как недооценённого ресурса, позволяющего решить проблему дефицита пресной воды и обеспечить экологическую безопасность аридных регионов;

– для повышения экологической безопасности систем теплоснабжения разработаны теоретические положения использования шахтных вод для подпитки тепловых сетей с закрытым водоразбором, заключающиеся в определении: величины снижения карбонатного индекса с применением карбоксильных катионитов; растворимости полиморфных соединений карбоната кальция; а также индукционного периода кристаллизации гипса, что обеспечивает безопасные условия регенерации фильтров;

– впервые установлены граничные значения карбонатного индекса и получены аналитические зависимости индукционного периода кристаллизации карбоната кальция, что обеспечивает условие надежной работы оборотных систем водопользования при использовании шахтной воды в качестве теплоносителя;

– обоснованы экологически безопасные инновационные технологии противонакипной отработки воды в оборотных системах через снижение карбонатной жесткости известью, а также определены приоритетные реагенты с учетом оценки эффективности очистки от накипеобразователей;

– впервые установлены условия кристаллизации карбоната кальция на различных материалах, используемых в качестве оросителей градирен, заключающиеся в получении аналитической зависимости интенсивности осаждения от угла смачивания поверхности;

– впервые установлена критериальная зависимость переноса пермиата через обратноосмотическую мембрану в зависимости от скорости потока ретентата,

концентрации солей, коэффициентов диффузий соли и вязкости потока, длины хода потока и расстояния между мембранами, что позволяет количественно установить влияние отдельных факторов и выбрать оптимальные условия эксплуатации установок поперечной фильтрации;

– установлено влияние различных рабочих схем подключения обратноосмотических модулей на степень обессоливания исходной воды и производительность обратноосмотической установки по пермииату;

– впервые обосновано использование режима близкого к идеальному вытеснению при термической переработке ретентата за счет использования секционированного потока выпариваемой жидкости;

– впервые разработаны теоретические положения выбора экологически безопасной технологии вымораживания ретентата и обоснованы причины относительно низкой степени обессоливания – перехода солей в лед за счет дискретной молекулярной структуры воды;

– установлены аналитические зависимости остаточного содержания тяжелых металлов в шахтной воде в зависимости от уровня pH и обоснована необходимость ступенчатого осаждения соединений тяжелых металлов, что обусловлено их амфотерными свойствами.

Практическое значение полученных результатов:

– с целью повышения экологической безопасности разработаны положения по выбору технологических параметров применения шахтных вод в качестве теплоносителя в циркуляционных системах и тепловых сетях, установлены индукционный период кристаллизации, тип фильтров и объем их загрузки для обработки шахтной воды, выбор типа реагентов, определены оптимальные условия обратноосмотического обессоливания;

– разработаны руководящие указания по экологически безопасному использованию шахтных вод в оборотных циклах промышленных предприятий, для подпитки тепловых сетей в коммунальных системах водопользования и при подготовке питьевой воды;

– разработаны новые экологически безопасные технологии очистки шахтных вод, позволяющие получить альтернативный источник водоснабжения, что особенно важно для условий Донбасса;

– результаты исследований внедрены на промышленных предприятиях Донбасса.

Положения, выносимые на защиту:

– методологические принципы разработки экологически безопасных технологий, теоретически обоснованных технологий очистки шахтных вод от соединений жесткости и тяжелых металлов, позволяющие уменьшить загрязнение поверхностных водных источников;

– ресурсосбережение в регионах с дефицитом пресной воды в результате исключения или вытеснения её использованием шахтной воды для подпитки тепловых сетей с закрытым водоразбором и оборотных систем водоснабжения;

– энерго- и ресурсосберегающие, и экологически безопасные технологии очистки шахтных вод на карбоксильных катионитах с теоретическим обоснованием карбонатного индекса и определением необходимой загрузки фильтров по снижению щелочности и эквивалентной величины жесткости обрабатываемой воды;

– теоретическое и экспериментальное обоснование технологий и реагентов для очистки минерализованных вод в оборотных циклах водоснабжения энергетических, химических и металлургических предприятий с использованием известкования подпиточной воды;

– теоретическое и экспериментальное обоснование использования экологически безопасной технологии обратного осмоса с разработкой критериального уравнения описания процесса с применением принципа Хантли;

– теоретическое и экспериментальное обоснование многоступенчатой технологии и реагентов для очистки шахтных вод от тяжелых металлов, позволяющие снизить загрязнение поверхностных водных источников тяжелыми металлами;

- использование разработанных экологически безопасных технологий концентрирования ретентата обратноосмотических технологий с применением секционированного упаривания и вымораживания. Теоретическое обоснование необходимости секционирования ретентата с учетом структуры потоков при упаривании и дискретных свойств водных растворов;
- республиканский и отраслевой документ: «Руководящие указания по использованию и совершенствованию процессов очистки шахтных вод на предприятиях народного хозяйства».

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается: сходимостью экспериментальных данных с достоверной вероятностью $\Phi(D) = 0,95$, полученных на современных приборах: электрофотоколориметре ФЭК-М, фотометре Photolab Spectral, WTW (Германия), анализаторе ионов AI-123 (*pH*), Konduktometer LF-318 с ячейками TetraCon 325, микроскопе МБС-10, вискозиметре ПВР-2, *pH*-метре И-101М; адекватностью статистических математических модулей описания процессов с использованием аналогий и принципа Хантли.

Апробация результатов. Основные положения диссертационной работы доложены автором на: I-м международном научно-практическом форуме «Технологии и процессы в горном деле и строительстве» (Донецк, 2013 г.); первом международном форуме «Зеленый город: взгляд в будущее» (Горловка, 2013 г.); II Международной научно-практической конференции «Возрождение, экология, ресурсосбережение и энергоэффективность инженерной инфраструктуры урбанизированных территорий Донбасса: традиции и инновации» (Луганск, 2017 г.); XII международной научно-практической конференции «Безопасность жизнедеятельности предприятий в промышленно развитых регионах» (Кемерово, 2017 г.); Международном совещании «Развитие строительства и жилищно-коммунального хозяйства в ДНР» (Макеевка, 2018 г.); 14-ой Международной конференции по проблемам горной промышленности, строительства и энергетики «Социально-экономические и экологические проблемы горной промышленности,

строительства и энергетики» (Тула, 2018 г.); международной научно-практической конференции «22 марта – всемирный день водных ресурсов» (Луганск, 2019 г.).

Публикации. Основные научные результаты диссертации опубликованы автором самостоятельно и в соавторстве в 23 научных изданиях, общим объемом 44,66 п. л., лично автором – 22,74 п. л., в том числе шесть работ в специализированных научных изданиях, рекомендованных МОН Украины, четыре работы в специализированных научных изданиях, рекомендованных МОН РФ, четыре работы в специализированных научных изданиях, рекомендованных ВАК МОН ДНР, четыре публикации по материалам научных конференций, пять публикаций в других изданиях, в т. ч. в монографии «Очистка, кондиционирование и использование вод повышенной минерализации», а также «Руководящие указания по использованию и совершенствованию процессов очистки шахтных вод на предприятиях народного хозяйства», утвержденные Председателем Государственного комитета по науке и технологиям Донецкой Народной Республики Аноприенко А.Я.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести разделов, выводов, списка использованных источников и шести приложений. Материалы диссертации изложены на 328 страницах, в том числе на 219 страницах основного текста, 76 полных страницах с рисунками и таблицами, 21 странице списка источников, 12 страницах приложений.

РАЗДЕЛ I
НЕГАТИВНОЕ ВЛИЯНИЕ ШАХТНЫХ ВОД
НА ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

1.1 Уменьшение вредного влияния шахтных вод на окружающую среду

Горная промышленность оказывает значительное неблагоприятное влияние на окружающую среду. На рисунке 1.1 показаны области влияния горных предприятий на три сферы деятельности человечества: социальную, экономическую и экологическую [59].

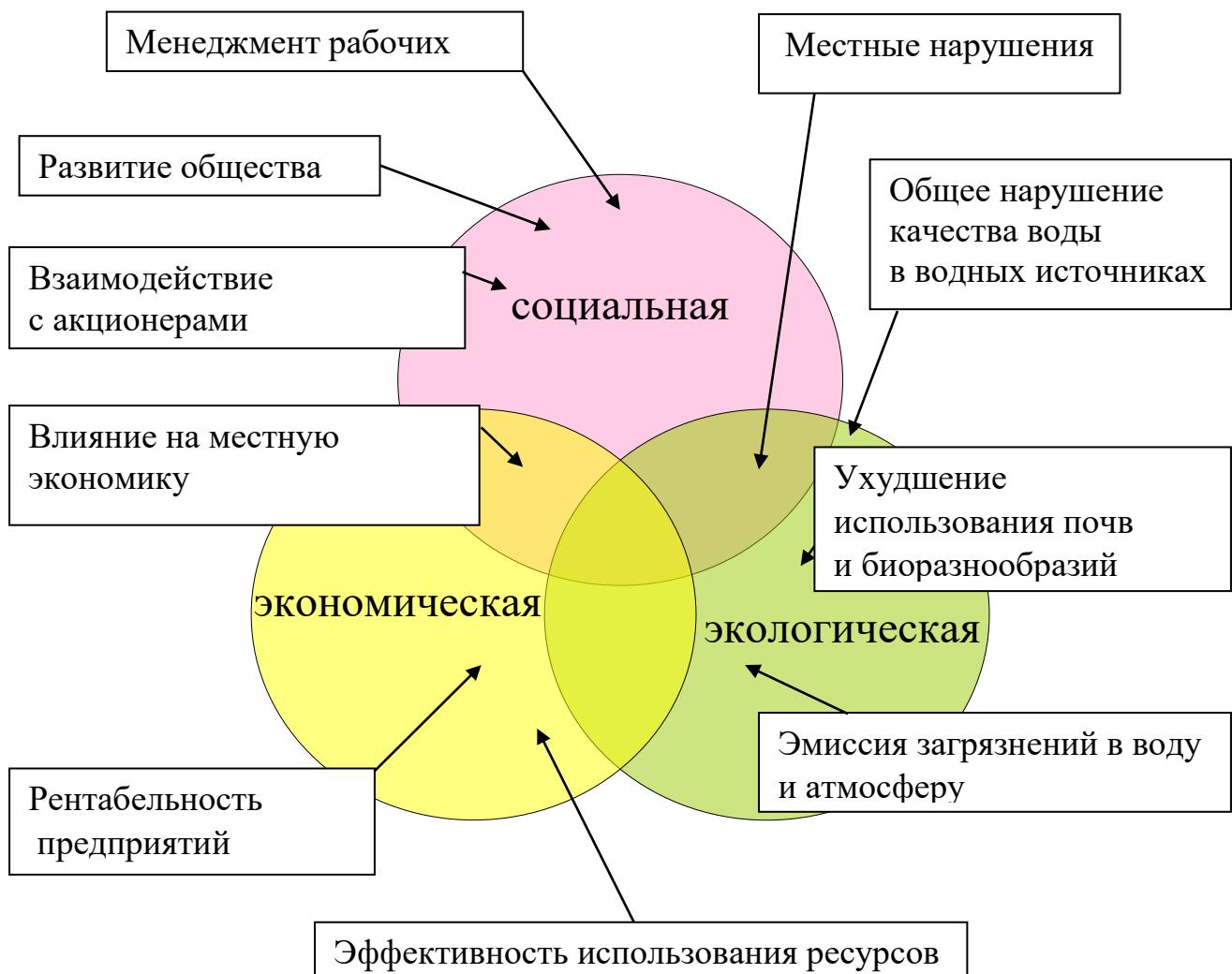


Рисунок 1.1 – Сфера влияния горных предприятий на окружающую среду.

Даже в такой стране как Соединенные Штаты Америки (США), которая устанавливает технологические стандарты для многих стран мира, экологические показатели горнодобывающей промышленности далеки от совершенства. В результате закрытия шахт более 19,3 тыс. км рек и ручьев и более 730 км² озер и водохранилищ загрязнены шахтными водами, откачиваемыми из закрытых шахт. Для северных штатов США: Пенсильвании, Западной Вирджинии и Мериленд загрязнение окружение шахтными водами является весьма серьезной проблемой. Однако в настоящее время ситуация значительно, примерно на 50% лучше, чем это было 30 лет назад [30, 61].

Для решения проблемы очистки поверхностных вод от загрязнения промышленные предприятия затрачивают более миллиона долларов в день. Эти затраты позволяют ориентироваться в уровнях расходов при соответствующем уровне валового внутреннего продукта.

Правильно организованная система менеджмента шахтных вод может быть прибыльной для шахт, особенно в районах, испытывающих дефицит пресной воды. Баланс поступления шахтных вод необходимо учитывать на ранней стадии низменного цикла шахт. Кроме рисков, связанных с загрязнением окружающей среды и, соответственно, экологических издержек, экономический выигрыш может быть получен за счет оптимизации объемов емкостей накопления шахтных вод и выбора технологии их очистки в зависимости от состава шахтной воды и оптимизации использования шахтной воды на собственные нужды. Кроме этого, соответствующее экологическое осуществление мероприятий обеспечивает социальную восприимчивость шахтных систем, как среды обитания [30, 61].

Менеджмент шахтных вод является непрерывным процессом, который должен осуществляться на весь период жизненного цикла, даже тогда, когда шахта прекращает свою основную деятельность по добыче угля или другого ископаемого продукта. Изменение эксплуатационного цикла, например, после закрытия шахт влияет на баланс потоков воды, и в некоторой степени, их состав. Это вызывает необходимость изменений программы менеджмента. Каждый из циклов имеет свои особенности. Необходимо учитывать изменение экологической ситуации,

например, прогрессирующее повышение температуры и даже политические ситуации, а также как они скажутся на изменении водного баланса [30].

Основой менеджмента шахтных вод является моделирование процессов количественного поступления – прихода, изменения качества воды и ее использования. На основании собранных данных по количественному и качественному составу воды, количеству работающих и закрывающихся шахт прорабатываются законодательные акты, разрешающие параметры и уровни налогообложения за загрязнения окружающей среды [27, 63].

Учитывая широкое развитие компьютерной техники, использование компьютерных моделей позволяет осуществлять обработку больших массивов табличных данных по шахтным водам, обеспечить их хранение и оценить динамику развития процесса.

Сложность процессов, происходящих в шахтных системах, связанных с загрязнением воды при ее поступлении в шахтные выработки, изменением ее качества при транспортировке по водосборникам, ставам, в прудах-накопителях или водосточных сооружениях вызывает необходимость правильной оценки происходящих процессов. Для выбора систем очистки шахтных вод необходимо учитывать технологические и экономические (стоимостные) параметры применения различных технологий [64, 65].

Шахтные воды образуются за счет фильтрации поверхностных вод в подземные горизонты. Загрязнения шахтных вод включает следующие процессы:

Основной причиной ухудшения качества воды является процессы окисления сульфидов до сульфатов, а также окисление и гидролиз двухвалентного железа по схеме:



Железоокисляющие бактерии ускоряют процесс окисления пирита по двум

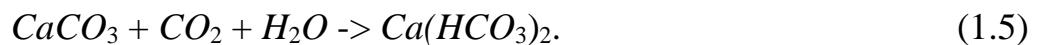
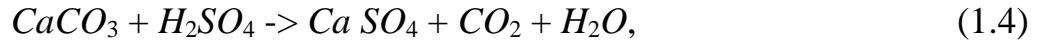
механизмам прямое окисление пирита и окисление двухвалентного железа до трехвалентного, которое, в свою очередь, может окислять пирит. Однако процесс образования $Fe(OH)_3$ является очень быстрым, что не позволяет активно участвовать в процессе окисления пирита трехвалентным железом. При снижении уровня pH шахтной воды окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} замедляется по уравнению (1.3) [27]:

$$\frac{d(Fe^{2+})}{d^+} = \frac{k(O_2)_{\text{вод}}(Fe^{2+})}{(H^+)^2} \quad (1.3)$$

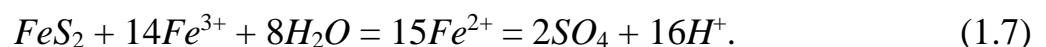
где Fe^{2+} , $(O_2)_{\text{вод}}$, H^+ – активности соответствующих компонентов реакций;

k – константа скорости реакций.

В результате реакции (1.3) и серии вторичных реакций шахтные воды что содержат высокие концентрации сульфатов, а в результате реакции с карбонатами кальция и магния – гидрокарбонаты [27, 66]. Последние находятся в равновесии с углекислым газом:



Несмотря на то, что реакции 1.1 и 1.2 стехиометрически одинаковые, изменение уровня pH обеспечивает переход от абиотического процесса к биологической стадии по схеме:



При увеличении кислотности шахтной воды до $pH < 3$ происходит увеличение

растворимости железа и снижение скорости образования $Fe(OH)_4$, сопровождаемое увеличением активности двухвалентного железа. Окисление пирита трехвалентным железом по реакции (1.7) примерно на порядок быстрее реакции окисления кислородом по реакции (1.1).

При движении шахтной воды через слои почвы концентрация ионов железа снижается и происходит увеличение концентрации других катионов. При контакте с кальцитами, магнезитом, люмосиликатами глины происходит повышение концентрации ионов кальция, магния, алюминия, натрия, калия и др.

Таким образом, химический состав шахтных вод зависит от количества пирита, подвергнувшемуся окислению, расхода воды, степени ее аэрации и серии вторичных реакций.

Понижение гидростатического давления шахтной воды при ее откачке через ставы приводит к снижению парциального давления углекислого газа и сдвигу равновесия в реакции (1.5) влево, что сопровождается кристаллизацией карбоната кальция в ставах. Это сопровождается снижением их пропускной способности и существенным увеличением перепада давления и, соответственно, увеличением расхода электрической энергии на откачку шахтной воды.

По реакциям (1.1) и (1.2) окисление каждого моля пирита приводит к образованию двух молей кислоты. Шахтные воды на большей части шахт должны иметь кислую реакцию. Однако реакция шахтной воды в большинстве случаев близка к нейтральной. Причина этого состоит также в следующем. Пруды-накопители шахтных вод расположены вблизи шахт и фильтруют воду. Происходит многократная циркуляция воды между поверхностными водоемами и подземными выработками. При этом кислые воды выщелачивают соли из пород, что приводит к увеличению минерализации воды.

Для сокращения расхода энергии на откачку шахтных вод и уменьшению их минерализации целесообразно обеспечить даже простейшую гидроизоляцию прудов накопителей, например, за счет укладки слоя глины [67-69].

Кроме рассмотренных загрязнителей шахтных вод ионной и молекулярной степени дисперсности, указанные воды содержат большое количество взвешенных

частиц относительно с высокоразвитой поверхностью. Они представляют собой частицы угля и породы. Учитывая то, что твердость пустой породы и углей как по шкале Ф. Мооса так и М.М. Протодьяконова отличаются на несколько единиц (уголь существенно мягче), при добыче угля шахтная вода обогащается частицами угля. Поэтому эти частицы целесообразно удалять, сепарировать из шахтных вод. Они могут использоваться после обезвоживания как бытовое топливо. Очистка шахтных вод от указанных соединений может быть осуществлена в относительно компактных осветителях или тонкослойных отстойниках.

Вследствие больших площадей, занимаемых эксплуатируемыми и закрытыми шахтами предотвращение поступления шахтных вод в выработки и предотвращение их откачивания практически нереально. Предотвращение откачивания приводит к ряду неблагоприятных ситуаций [70, 71]. Поэтому основным направлением деятельности является выбор технологий обработки шахтных вод.

Существуют несколько активных и пассивных методов обработки, рисунок 1.2. Пассивные методы очистки шахтных вод с учетом реакций (1.2, 1.6, 1.7) могут быть реализованы по технологическим схемам, приведенным на рисунке 1.3 [72].

При использовании шахтных вод для технологических процессов: в оборотных циклах охлаждения оборудования, подпитки тепловых сетей, при использовании сверхчистой воды для подпитки современных парогенераторов и применении воды в коммунальной сфере возникает необходимость глубокой очистки шахтной воды от примесей ионной степени дисперсности или корректировки ионного состава воды. Очистка высокоминерализованных шахтных вод традиционными реагентными методами с использованием мембранных процессов обратного осмоса или электродиализа, испарительных методов являются достаточно дорогими технологиями, поэтому их использования ограничено [69-73].

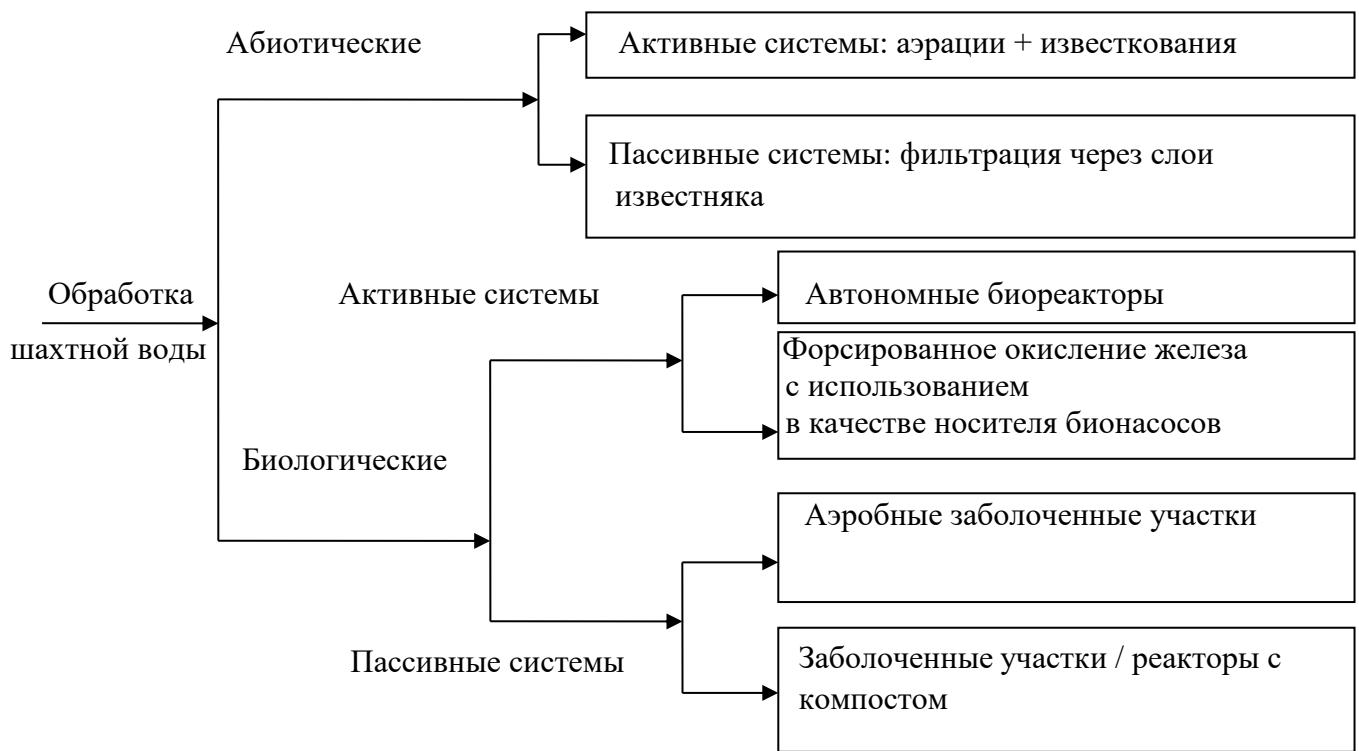


Рисунок 1.2 – Технологические схемы очистки шахтных вод.

1.2 Технологические риски при эксплуатации и закрытии угольных шахт

В настоящее время основная часть угольных месторождений уже открыта. Мировые запасы всех видов углей оцениваются в 8620 млрд. т. При этом извлекаемыми считаются запасы каменного угля в пластах мощностью более 0,3 м, залегающих на глубине не более 2000 м. Угли, не соответствующие этим требованиям, относятся к потенциальным запасам. Запасы угля на Земле расположены весьма неравномерно. В странах СНГ, примерно 6000 млрд. т – это запасы угля на территории бывшего СССР. На втором месте по запасам, примерно 4150 млрд. т – Северная Америка, а на третьем с 1600 млрд. т – Азия (без стран СНГ).

Уровень жизни населения угледобывающих районов, обеспечивающего добычу около 30% всех твердотопливных энергоносителей и почти 60% всех видов энергоносителей в мире, является довольно низким. А если учесть ещё и экологическую составляющую, то оказывается, что население таких регионов, к которым относится и Донбасс, оказалось в неблагоприятной ситуации.

Бассейн аэробного окисления

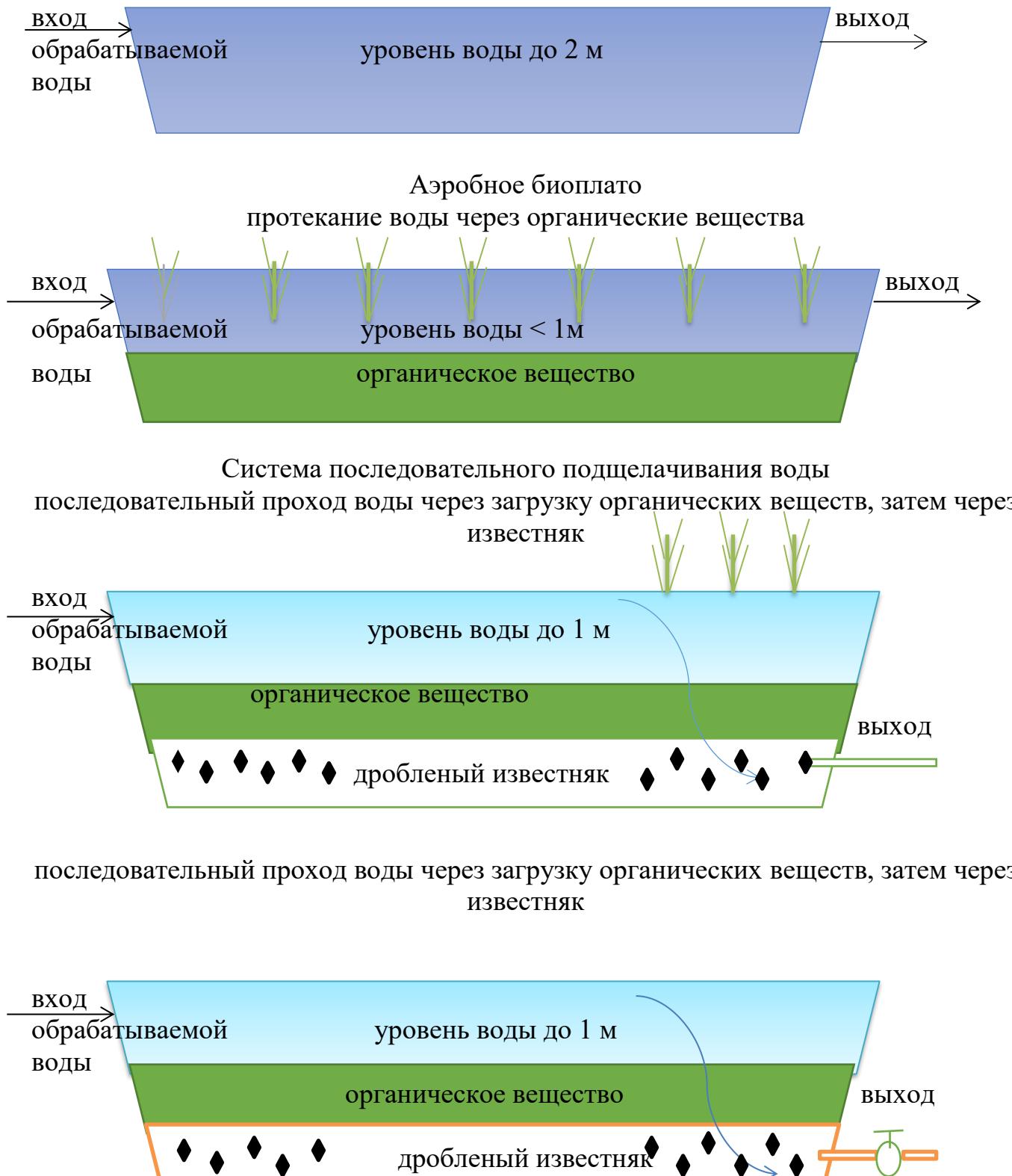


Рисунок 1.3 – Схематическая диаграмма обработки шахтной воды в бассейнах очистки шахтных вод.

Эксплуатация шахт оказывает целый ряд неблагоприятных воздействий на окружающую среду. Причём неблагоприятное воздействие не прекращается даже после закрытия шахт. Прослеживается подобная ситуация и с другими энергетическими монстрами АЭС. Их неблагоприятное воздействие на окружающую среду продолжается и после вывода их из эксплуатации. В связи с необходимостью финансирования природоохранных мероприятий, объем которого бывает столь значителен, что это сказывается на экономике целых стран [32, 74]. Требуется оценка неблагоприятных воздействий при эксплуатации и закрытии шахт и обоснование применения мероприятий по их минимизации.

Неблагоприятное воздействие шахт на окружающую среду включает:

- загрязнение атмосферы парниковым газом – метаном, который в 21 раз интенсивнее действия диоксида углерода, при расчете на единицу массы компонента;
- загрязнение атмосферы соединениями серы: сероводородом и диоксидом серы в результате горения породных отвалов [79-81];
- загрязнение атмосферы пылью в результате уноса высокодисперсных частиц пыли из терриконов [33];
- загрязнение поверхностных водных источников высокоминерализованными шахтными водами [35, 40];
- отчуждение больших территорий под золоотвалы [37, 82];
- загрязнение подземных вод в результате выщелачивания токсичных компонентов (в основном соединений тяжелых металлов) под воздействием осадков [41];
- разрушение зданий, сооружений и подземных коммуникаций при их размещении над территориями подрабатываемых шахтных полей [81, 83].

В пределах Донецкой Народной Республики макропористые лессовидные грунты подстилаются глинистыми практически водонепроницаемыми грунтами, поэтому образование водоносного горизонта из местных скоплений грунтовых вод практически неизбежно. Питание таких горизонтов в последнее время обеспечивается утечками из водонесущих коммуникаций, изношенность которых

в ряде городов дошла до 80%. При малой естественной влажности лесс достаточно прочен, но с увеличением влажности, особенно при обводнении, лессовидные грунты склонны к значительным просадкам в результате возникновения тиксотропного эффекта. Просадки обуславливают возникновение уступов на земной поверхности, которые вызывают деформации трубопроводов и, в свою очередь, еще большее обводнение. Просадочные деформации зданий и промышленных сооружений отмечаются в городах: Донецке, Горловке, Енакиево, Запорожье, Днепропетровске, Херсоне, Краматорске и многих других городах.

Уступ на земной поверхности представляет террасообразную локальную сдвижку соседних блоков горных пород с выпукло-вогнутым профилем (рисунок 2) из-за наличия на коренных скальных породах чехла четвертичных отложений, чаще всего, суглинков. Высота уступов достигает 50-60 см, они разрушают любые сооружения, под которыми образовались (рисунок 1.4). На 1 км створа вкрест простирания на подработанной территории в среднем приходится около 60 уступов, 78% из них – малые, меньше 10 см [23, 84], практически безопасные для сооружений и коммуникаций. Но 22% уступов – большие, на километр створа вкрест простирания это около 13 уступов. Строительство любых сооружений не допускается без особых мероприятий, если ожидаемая высота уступов 25 и более сантиметров.

В г. Горловка теряется 40÷60% очищенной питьевой воды. Причиной является изношенность водопроводных сетей и подработанность территорий их размещения.

Согласно информации из официальных источников, в городах Донбасса огромные потери очищенной воды вызваны износом сетей. Так, в г. Горловке теряется около двух третьих воды, подаваемой из фильтровальных станций в разводящую сеть.



Рисунок 1.4 – Уступ высотой 52 см на улице Матросова (г. Горловка)

Для устранения потерь необходимы огромные масштабы работ по реконструкции сетей. На западе разработаны передовые технологии реконструкции сетей водоснабжения без разрытия улиц. Их применение очень перспективно, но требует больших капиталовложений. Для повышения надёжности эксплуатации водных коммуникаций необходима замена разводящих сетей малого диаметра, среди которых еще много чугунных водопроводов с раструбным соединением, на полиэтиленовые трубопроводы. Сравнивая стоимости трубопроводов полиэтиленовых и стальных, можно отметить, что для диаметров до 400 мм и давления 0,6 МПа (6 атм.) они примерно одинаковы.

Оценка неблагоприятного воздействия сброса шахтных вод на состояние поверхностных водных объектов приведена авторами в [8].

1.3 Риски затопления шахт и использование шахтных вод

На протяжении последних лет формирование экологической обстановки в Донбассе непосредственно связано с социальными процессами, происходящими в обществе, а именно, с проведением военных действий на значительной территории нашего региона.

Руководители региона не учитывают влияние этих действий на природную

среду и долгосрочных последствиях, которые могут произойти во всех ее компонентах, в том числе оказывать непосредственное влияние на здоровье ныне живущих и будущих поколений людей. О развитии событий можно судить по некоторым малозаметным сегодня проявлениям. Другие негативные моменты еще не реализованы, но продолжение боевых действий резко увеличивает вероятность воплощения негативных сценариев. Риски техногенных аварий и катастроф возрастают многократно. Высокая концентрация потенциально опасных объектов в регионе еще более усложняет ситуацию [86, 87].

На предприятиях, с особо опасным химическим производством, повреждение технологического оборудования и инфраструктуры которых сулит явную угрозу (концерн «Стирол» и др.), влияние боевых действий на угледобывающие предприятия не столь очевидно. Но повсеместное размещение таких производств, развитая сеть взаимосообщающихся ныне действующих и отработанных горизонтов шахт создает условия для развития техногенных ситуаций регионального масштаба. Продолжение деструктивных процессов в отрасли способно сказаться как на биосфере региона в целом, так и на ее компонентах [88].

Отключение угледобывающих предприятий от электроснабжения, повреждение наземных инфраструктурных объектов, проблемы с финансированием и поставкой необходимых материалов и оборудования, обеднение кадрового потенциала ведут к нарушениям в общей управляемости системы. На первый план сегодня выходит проблема затопления шахт. Эта ситуация характерна для большинства угледобывающих предприятий Донбасса [88].

Так, из четырех работающих до начала боевых действий в г. Горловка Донецкой области подразделений ГП «Артемуголь» худшая ситуация сложилась по шахте им. В.И. Ленина. По состоянию на начало августа 2015 г. вода дошла до глубины 969 м (в абсолютных отметках -753,6 м), это соответствует общей высоте затопления до зумпфа ствола № 6 – 307 м, объем затопления составил 3040713 м³. С начала марта 2015 г. не откачивается горизонт 1080 м, в результате за 154 дня уровень воды поднялся на 113 м, что эквивалентно притоку воды 2797872 м³. Уже

к концу сентября 2015 г. уровень воды переместился к абсолютной отметке -746 м. На подходе к горизонту 860 м. выровнялись уровни воды в объемах выработок шахт им. Ленина и Комсомолец. Начался ее перетек по сообщающимся каналам (рисунок 1.5).

Затопление ствола № 6 шахты им. Ленина сделало невозможной его безопасную эксплуатацию. Образование протяженных непроветриваемых тупиков препятствует доставке людей в шахту. По состоянию на конец сентября вода в шахтах им. Ленина, Комсомолец и Кочегарка прибывала синхронно. Ее уровень располагался на общей отметке минус -746 м. По шахте им. Гагарина он был значительно выше, на отметке минус -348 м. Поступления воды с этой шахты на три предыдущие пока не отмечалось.

Выполнены прогнозные расчеты продолжительности затопления шахт с использованием коэффициента заполнения $K1$, который характеризует степень сохранности выработок и численно равен отношению объема поступившей за период затопления воды W к номинальному объему выработанного пространства V ($K1 = W/V$).

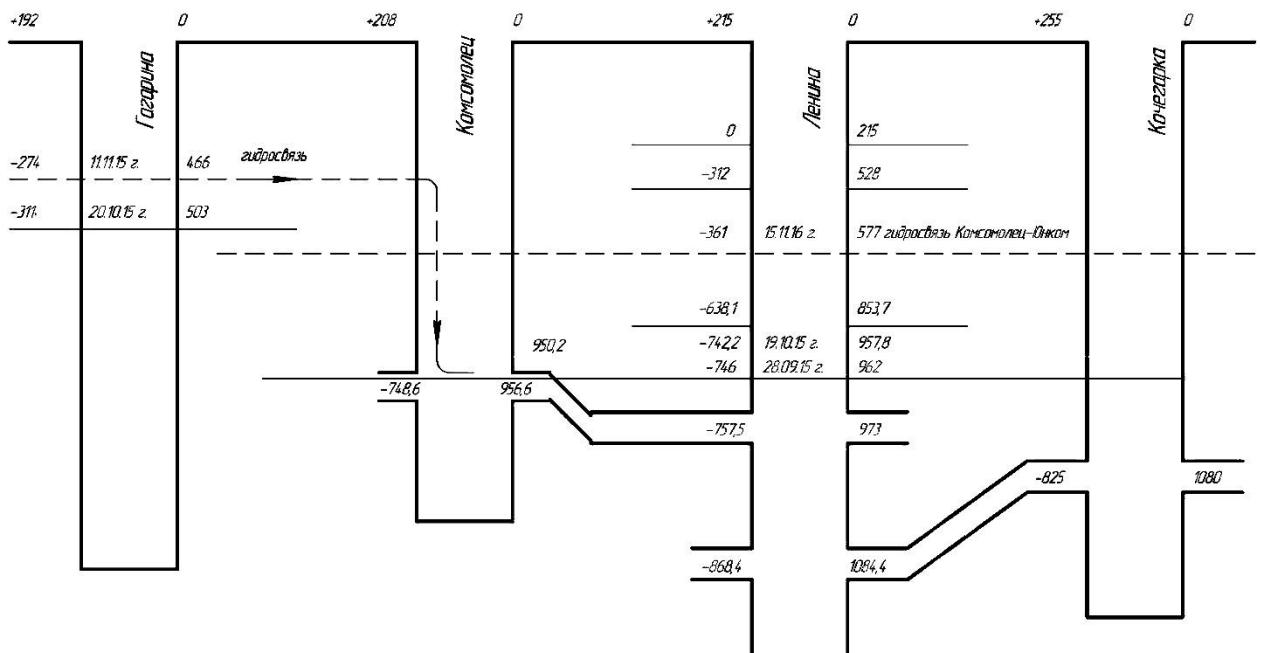


Рисунок 1.5 – Динамика затопления шахт г. Горловка

Расчетом сопоставляются притоки и номинальные объемы, что позволяет отслеживать скорость затопления. В основу вычислений положены фактические данные, что способствует их высокой достоверности. При определении коэффициентов заполнения в большинстве случаев используются данные замеров при затоплении и откачке воды из шахт Донбасса с 1941 по 1944 годы.

Для шахты им. Ленина получены следующие значения:

- на 20.12.15 – затоплены лавы этажа 860/970 м;
- на 31.01.16 – горизонтальные выработки горизонта 860 м;
- на 21.05.16 – лавы этажа 750/860 м;
- на 06.07.16 – горизонтальные выработки горизонта 750 м;
- на 22.10.16 – лавы этажа 640/750 м;
- на 01.12.16 – горизонтальные выработки горизонта 640 м;
- на 24.01.17 – вода вышла на общую гидросвязь шахт на южном крыле Горловской антиклинали ниже горизонта 533 на 49 м.

Южное крыло Горловской антиклинали охватывает шахты им. Артема, Южную, им. Гагарина, Комсомолец, им. Ленина, Кочегарку, им. Гаевого, им. К. Маркса, Профинтерн, Красный Октябрь, Юнком. Затем подъем воды приостановится до выравнивания уровней воды по всем шахтам южного крыла.

Последствия затопления таких колоссальных подземных объемов могут быть очень серьезны. Проводимые ныне инструментальные наблюдения интенсивности нарастания темпов проседания грунта не внушают оптимизма. Бессистемное затопление шахт в результате несоблюдения надлежащего режима откачки шахтных вод в большинстве угледобывающих предприятий Центрального Донбасса способно вызвать резкое ухудшение гидрогеологической обстановки [89, 90].

Уровень воды в депрессионных воронках постепенно будет восстанавливаться до статических величин. Избыточное увлажнение глинистых сланцев приведет к потере ими структурной прочности вследствие тиксотропного эффекта. Они начнут размягчаться до состояния глиняной супензии. Давление вымещающих пород будет выдавливать пластичную глину через трещины и пути

миграции воды. Результатом станет осадка толщи пород и образование мульд сдвижения на поверхности. Оседание земной поверхности местами достигнет 3–4 м с образованием уступов до 0.8-1.2 м и разрушением всех попавших на уступы объектов и сооружений. Мульды сдвижения, имеющие замкнутый контур, будут затоплены. Образуются заболоченные участки поверхности в отметках ниже статического уровня воды [84].

Существенная опасность возникает в результате просадок под территорией расположения канала Северский Донец-Донбасс.

Надежное водоснабжение городов Донбасса является одной из важнейших экологических, социальных и экономических проблем [91]. В настоящее время основным источником водоснабжения Донбасса является канал Северский Донец-Донбасс. Примерно на протяжении 10 км канал протекает в наземных трубопроводах.

На многих участках трасса канала проходит над территорией шахтных полей (например, шахты им. Изотова, шахты им. Ленина и шахты Комсомолец ГП «Артемуголь» и шахты № 2 бывшего ртутного комбината). Подработка шахтных полей суммарной мощностью более 50 м уже вызвала проседание территории канала около 3,2 м. Уступы земной поверхности высотой до 50 см нарушают работу промежуточных опор с клиньями, что вызывает дополнительные напряжения в трубопроводах.

Кроме этого существенные проблемы существуют с эксплуатацией открытых участков канала. Они связаны с большой инфильтрацией воды и ее значительными потерями. Повреждение трубопроводов может вызвать экологическую катастрофу, так как несколько миллионов жителей Донбасса могут остаться без питьевой воды.

Затопление городской канализационного коллектора в районе улицы Колхозная и очистных сооружений приведет к загрязнению фекальными водами русел балки Соломенной, балки Железной, реки Кривой Торец, реки Северский Донец. Это вызывает широкое распространение кишечных инфекций, и даже возникновение эпидемий.

В проблеме затопления шахт Центрального Донбасса точка невозврата еще

не пройдена. Системные усилия по восстановлению нормальной эксплуатации на угледобывающих предприятиях оборудования для водоотлива еще могут вернуть ситуацию в штатное русло. Для улучшения экологической ситуации в регионе необходимо начать откачку шахтных вод.

Всегда ликвидация угольных шахт было сложным, трудоемким и дорогостоящим процессом. Заранее составлялся проект ликвидации шахты в котором учитывались технические, организационные, социально-экономические аспекты и самое главное экологические последствия и разрабатывались мероприятия по уменьшению их вредного воздействия на окружающую среду. В настоящее время в г. Донецке, в результате проведения боевых действий, некоторые шахты затапливаются в аварийном не контролируемом режиме без предварительной подготовки.

Ликвидация угольных шахт в г. Донецке имеет свою специфику:

- высокая степень урбанизации, в пределах горных отводов ликвидируемых шахт расположен густонаселенный регион с населением около 1 млн. человек;
- имеется большое количество предприятий различных отраслей промышленности: металлургической, химической, энергетической и коксохимической;
- существует многоэтажная жилищная и промышленная застройка, железнодорожные и автомагистрали;
- имеется большое количество подземных сооружений, в т. ч. начато строительство метрополитена;
- разработка угольных месторождений ведется более 200 лет. На территории города расположены действующие и десятки недавно закрытых угольных шахт, кроме того имеются сотни ликвидированных мелких шахт еще дореволюционной постройки, по большинству из которых не сохранилось маркшейдерской документации.

Угольные шахты являются техногенно опасными объектами, их ликвидация вызывает: изменение гидрогеологической ситуации, возрастание опасности выхода

метана на поверхность, интенсификацию процессов провалообразования над старыми горными работами.

Изменение гидрогеологической ситуации, на наш взгляд, является наиболее опасным явлением, которое начинает проявляться сразу после прекращения работы шахты и может длится годами. При этом происходит подъем уровня подземных вод, что с затоплением подземных сооружений и коммуникаций; изменение направления движения подземных вод и их химического состава; обводнение грунтов, изменение их физико-механических свойств и, как следствие, просадку и набухание грунтового основания под зданиями и сооружениями; подтопление поверхностных объектов, заболачивание пахотных земель, загрязнение питьевых источников воды высокоминерализованной шахтной водой [92].

Рассмотрим гидрогеологическую ситуацию в центральной части г. Донецка, условно названную район шахты им. М. Горького, в который включены шахты: «Центрально-Заводская», № 11, № 17-17 бис («Кировская»), № 4-21 («Петровская»), им. А.А. Скочинского, им. Е.Т. Абакумова, «Лидиевка», «Куйбышевская», «Панфиловская», «Октябрьский рудник», «Октябрьская», им. Челюскинцев, «Трудовская». Между этими шахтами установлена или предполагается гидравлическая связь.

Шахты «Трудовская» и им. Е.Т. Абакумова пострадали в результате проведения боевых действий и сейчас затапливаются. В водоотливном режиме работают шахты им. Горького, № 17-17-бис («Кировская»), «Центрально-Заводская», «Лидиевка».

Шахтные воды с шахты № 11 перепускаются в водоотливную шахту им. М. Горького, с шахт № 19, № 29, № 4-21 («Петровская») перетекают в действующую шахту им. А.А. Скочинского, с шахты «Куйбышевская» в шахту «Лидиевка», из шахты «Панфиловская» в шахту «Октябрьский рудник». Шахты «Панфиловская» и «Октябрьский рудник» затапливаются с одним уровнем затопления. Шахта «Октябрьская», вероятнее всего, затапливается обособленно.

В настоящее время рабочими являются только шахты им. А.А. Скочинского и им. Челюскинцев.

С учетом изложенного, под руководством автора институтом ГУ «Донгипрошахт», были рассмотрены следующие варианты расположения водоотливов и развития гидрогеологической ситуации в техногенных горизонтах и на горных отводах шахт района шахты им. М. Горького [93]:

- водоотливы, необходимые для обеспечения безопасных гидрогеологических условий эксплуатации шахты им. А.А. Скочинского и шахты им. Челюскинцев (таблица 1.1);
- водоотливы, необходимые для обеспечения безопасности жилой застройки и объектов поверхности в случае ликвидации и частичного затопления всех действующих шахт района шахты им. М. Горького (таблица 1.2).

В таблицах 1.1–1.2 приведены предварительные результаты разработок оптимальных схем водоотливов на шахтах района шахты им. М. Горького с глубиной прогнозирования до 10 лет.

Анализ результатов расчетов, представленных (таблица 1.1) показывает, что для обеспечения безопасной работы шахт им. А.А. Скочинского и им. Челюскинцев, необходимо в настоящее время содержать водоотливы на пяти шахтах: «Центрально-Заводская», им. М. Горького, № 17-17 бис («Кировская»), им. Е.Т. Абакумова, «Лидиевка», рассчитанные на откачуку суммарного водопритока $Q_{\text{норм.}} = 1250 \text{ м}^3/\text{ч}$, $Q_{\text{макс.}} = 1500 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Кроме того, через 5 лет должен будет начать работу водоотлив на шахте «Трудовская», рассчитанный на нормальный приток $Q_{\text{норм.}} = 350 \text{ м}^3/\text{ч}$ и максимальный приток $Q_{\text{макс.}} = 410 \text{ м}^3/\text{ч}$. Через 9 лет от начала затопления должен будет начать работу водоотлив на шахте «Панфиловская» или на шахте «Октябрьский рудник», рассчитанный на нормальный приток $Q_{\text{норм.}} = 170 \text{ м}^3/\text{ч}$ и максимальный приток $Q_{\text{макс.}} = 210 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Итого, для обеспечения безопасных гидрогеологических условий эксплуатации шахт им. А.А. Скочинского и им. Челюскинцев, необходимо будет содержать 7 водоотливов, рассчитанных на суммарный нормальный приток $Q_{\text{норм.}} = 1770 \text{ м}^3/\text{ч}$, суммарный максимальный приток $Q_{\text{макс.}} = 2120 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Таблица 1.1 – Водоотливы, необходимые для обеспечения безопасных гидрогеологических условий эксплуатации работающих шахт им. А.А. Скочинского и им. Челюскинцев

| Шахта | Абсолютная отметка поверхности, м | Уровень откачки, затопления, м | Водоприток средний/максимальный, м ³ /ч | Проектный уровень откачки или перетока, м | Глубина фактического притока, м | Глубина затопленного интервала, м | Прогнозная величина притока, м ³ /ч |
|--|-----------------------------------|--------------------------------|--|---|---------------------------------|-----------------------------------|--|
| Водоотлив на шахте «Центрально-Заводская» | | | | | | | |
| Необходимо сохранить существующий подземный водоотлив на шахте «Центрально-Заводская» на горизонте 430 м (-287 м), или оборудовать на этой глубине водоотлив с погружными насосами, рассчитанный на нормальный приток $Q_{\text{норм.}} = 160 \text{ м}^3/\text{ч}$ и максимальный приток $Q_{\text{макс.}} = 190 \text{ м}^3/\text{ч}$ | | | | | | | |
| «Центрально-Заводская» | +152,0 | -287,0 | 160/190 | | | | |
| Водоотлив на шахте им. М. Горького | | | | | | | |
| Необходимо сохранить существующий подземный водоотлив на шахте им. М. Горького на горизонте 624,0 м (-434,0 м) или оборудовать на этой глубине водоотлив с погружными насосами, рассчитанный на нормальный приток $Q_{\text{норм.}} = 360 \text{ м}^3/\text{ч}$ и максимальный приток $Q_{\text{макс.}} = 430 \text{ м}^3/\text{ч}$ | | | | | | | |
| им. М. Горького (совместно с шахтой № 11) | +191,0 | -434,0 | 360/430 | | | | |
| Водоотлив на шахте № 17-17-бис («Кировская») | | | | | | | |
| Необходимо сохранить существующий подземный водоотлив на шахте № 17-17 бис («Кировская») на горизонте 760,0 м (-518,0 м) или оборудовать на этой глубине водоотлив с погружными насосами, рассчитанный на нормальный приток $Q_{\text{норм.}} = 190 \text{ м}^3/\text{ч}$ и максимальный приток $Q_{\text{макс.}} = 230 \text{ м}^3/\text{ч}$ | | | | | | | |
| № 17-17 бис («Кировская») | +232,0 | -518,0 | 190/230 | | | | |
| Водоотлив на шахте им. Е.Т. Абакумова | | | | | | | |
| Необходимо сохранить существующий подземный (уже затопленный) водоотлив на шахте им. Е.Т. Абакумова на горизонте 561,0 м (-366,0 м) или оборудовать на этой глубине водоотлив с погружными насосами, рассчитанный на нормальный приток $Q_{\text{норм.}} = 260 \text{ м}^3/\text{ч}$ и максимальный приток $Q_{\text{макс.}} = 310 \text{ м}^3/\text{ч}$ | | | | | | | |
| им. Е.Т. Абакумова | +194,0 | -366,0 | 260/310 | | | | |
| Водоотлив на шахте «Лидиевка» | | | | | | | |
| Необходимо сохранить существующий подземный водоотлив на шахте «Лидиевка» на горизонте -278,0 м. Если не восстанавливать водоотлив на шахте им. Е.Т. Абакумова, то необходимо увеличить производительность водоотлива на шахте «Лидиевка» на $Q_{\text{норм.}} = 260 \text{ м}^3/\text{ч}$ и $Q_{\text{макс.}} = 310 \text{ м}^3/\text{ч}$. Всего в этом случае, производительность водоотлива на шахте «Лидиевка» должна быть рассчитана на водоприток с расходом $Q_{\text{норм.}} = 540 \text{ м}^3/\text{ч}$ и $Q_{\text{макс.}} = 650 \text{ м}^3/\text{ч}$. | | | | | | | |
| «Лидиевка» (с шахтами «Южная» и «Куйбышевская») | +220,0 | -278,0 | 280/340 | | | | |
| Водоотлив на шахте «Панфиловская» или «Октябрьский рудник» | | | | | | | |
| Шахты «Панфиловская» и «Октябрьский рудник» будут затапливаться совместно с одним уровнем до отметки -35,0 м (отметка перетока на шахту «Куйбышевская») не менее 9 лет. Через 9 лет от начала затопления должен будет начать работу водоотлив на шахте «Панфиловская» (предпочтительно) или шахте «Октябрьский рудник», рассчитанный на нормальный приток $Q_{\text{норм.}} = 170 \text{ м}^3/\text{ч}$ и максимальный приток $Q_{\text{макс.}} = 210 \text{ м}^3/\text{ч}$. | | | | | | | |
| Водоотлив на шахте «Трудовская» | | | | | | | |
| Для обеспечения безопасной работы шахты им. Челюскинцев, шахта «Трудовская» должна или работать в обычном (ранее существовавшем) режиме, или на ней должен быть сохранен водоотлив на горизонте 493 м (абсолютная отметка -307,0 м). При технической возможности, целесообразно строительство водоотлива с погружными насосами на горизонт 493,0 м (абсолютная отметка -307,0 м). До отметки -307,0 м шахта «Трудовская» будет затапливаться около 5 лет от начала затопления. Через 5 лет водоотлив на шахте «Трудовская» должен быть готов к откачке шахтной воды с производительностью, рассчитанной на нормальный приток $Q_{\text{норм.}} = 350 \text{ м}^3/\text{ч}$ и максимальный приток $Q_{\text{макс.}} = 410 \text{ м}^3/\text{ч}$. | | | | | | | |
| «Трудовская» | 186,0 | -874,0 | 520/600 | -307,0 | 1060 | 493 | 350/410 |

Таблица 1.2 – Водоотливы, необходимые для обеспечения безопасности жилой застройки и объектов поверхности в случае ликвидации и частичного затопления всех действующих шахт района шахты им. М. Горького

| Шахта | Абсолютная отметка поверхности, м | Уровень откачки, затопления, м | Водоприток средний/максимальный, м ³ /ч | Проектный уровень откачки или перетока, м | Глубина фактического притока, м | Глубина затопленного интервала, м | Прогнозная величина притока, м ³ /ч |
|--|-----------------------------------|--------------------------------|--|---|---------------------------------|-----------------------------------|--|
| Водоотлив на шахте им. М. Горького | | | | | | | |
| Водоотлив с погружными насосами на шахте им. М. Горького будет принимать и откачивать на поверхность собственный приток и притоки шахт № 11 и «Центрально-Заводская» и должен быть рассчитан на нормальный приток $Q_{\text{норм.}} = 340 \text{ м}^3/\text{ч}$ и максимальный приток $Q_{\text{макс.}} = 400 \text{ м}^3/\text{ч}$. | | | | | | | |
| им. М. Горького (шахты № 11, «Центрально-Заводская») | +191,0 | -434,0 | 520/620 | -50,0 | 625,0 | 241,0 | 320/380 |
| Водоотлив на шахте № 17-17-бис («Кировская») | | | | | | | |
| Водоотлив на шахте № 17-17-бис («Кировская») с погружными насосами должен быть рассчитан на нормальный приток $Q_{\text{норм.}} = 120 \text{ м}^3/\text{ч}$ и максимальный приток $Q_{\text{макс.}} = 150 \text{ м}^3/\text{ч}$. Проектный уровень водопонижения на водоотливе с погружными насосами на шахте № 17-17-бис («Кировская») – отметка -50 м. | | | | | | | |
| № 17-17-бис («Кировская») | +232,0 | -518,0 | 190/230 | -50,0 | 750,0 | 282,0 | 120/150 |
| Водоотлив на шахте «Лидиевка» | | | | | | | |
| Водоотлив с погружными насосами на шахте «Лидиевка» должен будет принимать шахтную воду следующих шахт: «Южная», «Куйбышевская», им. Е.Т. Абакумова, «Панфиловская», «Октябрьский рудник», им. А.А. Скочинского, им. Челюскина, «Трудовская» и должен быть рассчитан на суммарный нормальный приток $Q_{\text{норм.}} = 1070 \text{ м}^3/\text{ч}$ и максимальный приток $Q_{\text{макс.}} = 1290 \text{ м}^3/\text{ч}$. Проектный уровень откачки на водоотливе с погружными насосами на шахте «Лидиевка» отметка -50 м. | | | | | | | |
| «Лидиевка», («Южная», «Куйбышевская», им. Е.Т. Абакумова) | +220,0 | -278,0 (-366,0) | 540/650 | -50,0 | 498,0 (586,0) | 270,0 | 380/460 |
| через 6 лет, от начала затопления, добавится приток шахты им. А.А. Скочинского | | | | | | | |
| «Лидиевка», («Южная», «Куйбышевская», им. Е.Т. Абакумова, им. А.А. Скочинского) | +220,0 | | | -50,0 | | | 500/610 |
| через 7 лет, от начала затопления, добавится приток шахт им. Челюскина и «Трудовская» | | | | | | | |
| «Лидиевка», («Южная», «Куйбышевская», им. Е.Т. Абакумова, им. А.А. Скочинского, им. Челюскинцев, «Трудовская») | +220,0 | | | -50,0 | | | 900/1080 |
| через 9 лет, от начала затопления, добавится приток шахт «Панфиловская» и «Октябрьский рудник» | | | | | | | |
| «Лидиевка» (совместно с шахтами «Южная», «Куйбышевская», им. Е.Т. Абакумова, им. А.А. Скочинского, им. Челюскинцев, «Трудовская», «Панфиловская», «Октябрьский рудник») | +220,0 | | | -50,0 | | | 1070/1290 |
| Возможно, следует рассмотреть целесообразность устройства отдельного водоотлива на шахте «Панфиловская» или «Октябрьский рудник», рассчитанного на $Q_{\text{норм.}} = 170 \text{ м}^3/\text{ч}$, $Q_{\text{макс.}} = 210 \text{ м}^3/\text{ч}$. | | | | | | | |
| При всех рассмотренных вариантах следует учесть необходимость устройства водоотлива на обособленной и затапливающейся шахте «Октябрьская», уровень затопления которой находится на отметке +35,25 м и продолжается его подъем со скоростью 0,10 м/сут | | | | | | | |
| «Октябрьская» | +221,0 | +35,0 | 100/120 | -20,0 | - | - | 100/120 |

Необходимо учитывать и собственный приток в шахты им. А.А. Скочинского и им. Челюскинцев, составляющий: для шахты им. А.А. Скочинского – $Q_{\text{норм.}} = 270 \text{ м}^3/\text{ч}$, $Q_{\text{макс.}} = 320 \text{ м}^3/\text{ч}$; для шахты им. Челюскинцев – $Q_{\text{норм.}} = 320 \text{ м}^3/\text{ч}$, $Q_{\text{макс.}} = 380 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Всего, для обеспечения добычи угля по шахтам им. А.А. Скочинского и им. Челюскинцев, потребуется содержать водоотливы на 9 шахтах и откачивать $Q_{\text{норм.}} = 2360 \text{ м}^3/\text{ч}$, $Q_{\text{макс.}} = 2820 \text{ м}^3/\text{ч}$.

В случае ликвидации и частичного затопления всех действующих шахт района шахты им. М. Горького (таблица 1.2) для обеспечения безопасности жилой застройки и объектов поверхности необходимо перед началом водопонижения на водоотливах шахт им. М. Горького, 17-17-бис, «Лидиевка», организовать и постоянно проводить геодинамический мониторинг на горных отводах шахт района. Если по результатам мониторинга в ходе затопления до отметки -50 м будут определены допустимые деформации массива, следует рассмотреть вопрос о подъеме уровня водопонижения на 50÷100 м и продолжении геодинамических наблюдений. Результаты дальнейших наблюдений позволяют сделать обоснованные выводы о необходимости продолжения водопонижения на шахтах им. М. Горького, 17-17-бис, «Лидиевка» и организации естественного выхода шахтных вод на поверхность.

При разработке оптимальных схем водоотливов на шахтах района шахты им. М. Горького рассматривалась возможность производить откачу шахтных вод с использованием существующего комплекса подземного водоотлива или комплексом водоотлива с погружными насосами. Как показали расчеты наиболее приемлемым для реализации и экономически целесообразным является вариант, при котором откачу шахтных вод производится комплексом водоотлива с погружными насосами. Поэтому при наличии технической возможности, нужно стремиться на закрываемых шахтах, которые планируются работать в водоотливном режиме, строить водоотлив с погружными насосами.

Таким образом, на основе анализа существующих среднего, максимального и прогнозного водопритоков на ликвидируемых и работающих шахтах г. Донецка

определено количество, производительность и схема расположения водоотливов, необходимых для обеспечения безопасных гидрологических условий эксплуатации действующих шахт, а также обеспечение техногенной безопасности жилой застройки и объектов поверхности в случае ликвидации и частичного затопления всех действующих шахт района шахты им. М. Горького. Установлено, что при ликвидации и частичном затоплении всех действующих шахт района шахты им. М. Горького для обеспечения безопасности жилой застройки и объектов поверхности необходимо перед началом водопонижения на водоотливах шахт им. М. Горького, 17-17-бис, «Лидиевка», организовать и постоянно проводить геодинамический мониторинг на горных отводах шахт района.

В перспективе, после нормализации режима водоотведения, шахтные воды целесообразно использовать для технических целей в промышленности.

При использовании шахтной воды для любых потребителей требуется ее предварительная очистка. Степень очистки зависит от требований к качеству используемой воды. Однако, при любой системе очистке требуется предварительная очистка воды от взвешенных частиц [94, 95].

Очистка шахтной воды от взвешенных веществ относительно просто реализуется методом коагуляции. Из значительного количества технологических приемов для реализации процесса очистки воды: коагуляция в отстойниках, осветителях, тонкослойных отстойниках, процесс Actiflo и т. д. Наиболее простым является процесс прямоточной коагуляции в механических фильтрах.

Для нескольких типов шахтных вод Донецкой области ГП «Артемуголь» и ГП «Дзержинскуголь» нами изучены условия коагуляции взвешенных в шахтной воде частиц с использованием таких коагулянтов: сульфат алюминия, оксихлорид алюминия и серия коагулянтов Пологского завода. Исследования выполнены в лабораторных условиях. Установлены оптимальные дозы коагулянта и выбран тип коагулянта, обеспечивающий наибольшую эффективность. Наиболее приемлемые условия прямоточной коагуляции обеспечиваются при использовании коагулянта Полвак-40Ф с дозировкой 170 г/м^3 обрабатываемой воды. Необходимая длительность процесса коагуляции составляет $25 \div 30$ мин. Для прямоточной

коагуляции линейная скорость фильтрации составляет примерно 5 м/ч. При высоте фильтра 5 м и высоте загрузки фильтрующего материала 1,2 м время пребывания осветляемой воды в фильтре находится следующим образом. При порозности слоя фильтрующего материала $E = 0,4$. Фактическая скорость фильтрации в слое составит $W_\phi = 9,26$ м/ч.

Усредненное время пребывания воды в фильтре находится из следующего выражения:

$$\tau = \left[\left(\frac{H_\phi - h_m}{W} \right) + \frac{h_m}{W_\phi} \right] \cdot 60 = \left(\frac{5 - 1,2}{5} + \frac{1,2}{9,26} \right) \cdot 60 = 53,4 \text{ мин.} \quad (1.8)$$

При условии сохранения оптимального времени пребывания рекомендуемая в справочниках линейная скорость фильтрации может быть увеличена в 1,78-2 раза. При этом для $W = 10$ м/ч:

$$\tau = \left(\frac{5 - 1,2}{10} + \frac{1,2}{18,51} \right) \cdot 60 = 26,7 \text{ мин.} \quad (1.9)$$

Исследования показали, что снижение температуры воды до $+15^\circ\text{C}$ относительно мало сказывается на эффективности процесса коагуляции. Исследования в лабораторных условиях показали, что, при очистке шахтных вод большинства шахт Донбасса, отсутствует необходимость подачи флокулянта в обрабатываемую воду (в дополнение к коагулянту Полвак-40Ф).

При использовании полученной после фильтров осветленной воды для подпитки котлов вода умягчается в фильтрах, загруженных слабокислотным катионитом с последующей декарбонизацией – при подпитке водогрейных котлов или дополнительно к указанной операции в натрий-катионитных фильтрах, загруженных сильнокислотным катионитом.

Большая часть шахтных вод Донбасса (до 92%) по уровню минерализации относится к слабосолоноватым с общим солесодержанием до 2500 мг/дм³. Их

содержание близко к содержанию солей в водохранилищах Кураховской, Старобешевской и Зуевской ТЭС.

Шахтные воды могут рассматриваться как реальный близко расположенный источник для получения воды питьевого качества. В этом случае необходимо использовать технологию доочистки воды после удаления коллоидных, взвешенных частиц и ее обеззараживания. Наиболее приемлемой технологией глубокой очистки является обратноосмотическая. За рубежом и в отечественной практике накоплен уже достаточно большой опыт эксплуатации обратноосмотических установок при очистке шахтных вод. Учитывая то, что обратноосмотические мембранные не селективны по отношению к угольной кислоте, после обратноосмотических установок для кондиционирования воды устанавливаются фильтры-нейтралайзеры. Это позволяет оптимизировать солевой состав воды и повысить ее pH .

Во многих производственных процессах вода используется как теплоноситель. Требования к качеству охлаждающей воды согласно [96], приведены в таблице 1.3.

Одним из «внутренних» потребителей воды на шахтах являются шахтные котельные. Для выработки тепла в шахтных котельных применяются водотрубные паровые и водогрейные котлы. Водный режим котельных установок должен обеспечить работу водотрубных и водогрейных котлов питательной водой без повреждения их конструкций вследствие отложений накипи, коррозии, без повышения относительной щелочности до опасных пределов при условии обеспечения получения пара соответствующего качества.

Самыми распространенными загрязнителями шахтных вод являются взвешенные вещества и соли жесткости, которые ограничивают возможности использования указанных вод во многих процессах.

Требования, предъявляемые к качеству воды для производства тепловой энергии, согласно [96], приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.3 – Требования к качеству воды, используемой в качестве охлаждающего агента [95, 97]

| Наименование показателей | Показатель качества воды | | | |
|---|--|---|---------------------------------------|---|
| | Для общепромышленных холодильных машин: турбокомпрессорных фреоновых, абсорбционно-бромисто-литиевых | Для вакуум-насосных установок и машин для бурения | Для компрессоров и турбо-компрессоров | Для шахтных стационарных и передвижных холодильных машин, турбокомпрессорных и с поршневыми компрессорами |
| Температура, °C | | 20-40 | 20 | |
| Взвешенные вещества, мг/дм ³ | | Не > 40 | 40-50 | Не > 75 |
| Водородный показатель, pH | | 6-8,5 | 6-8,5 | 6,5-8,5 |
| Жесткость общая, мг·экв/дм ³ | | Не > 7 | Не > 7 | |
| Жесткость карбонатная, мг·экв/дм ³ | Не > 6 | Не > 5 | 2,5-3,75 | Не > 6,0 |
| Минерализация общая, мг/дм ³ | Не > 2000 | Не > 2000 | Не > 2000 | Не > 2000 |

Одним из основных потребителей воды является сельское хозяйство. Для полива овощных культур могут применяться сульфатные и сульфатно-хлоридные воды. При соотношении ионов по циркуляру № 969 Департамента сельского хозяйства США: $[Na]/\sqrt{([Ca] + [Mg])/2} \leq 8$, где [Na], [Ca], [Mg] – содержание, соответственно, в воде соответствующих катионов, мг·экв/дм³. При выращивании животных для водопоя могут использоваться воды для крупного рогатого скота (для взрослых животных при сухом остатке до 2400 мг/дм³, для молодняка 1800 мг/дм³). При выращивании овец в аналогичных случаях сухой остаток не должен превышать, соответственно, 5000 и 3000 мг/дм³. Как показано в таблице 1.5 примерно из половины шахт вода может использоваться для полива сельскохозяйственных угодий,

75% для водопоя крупного рогатого скота и практически все для водопоя овец. Используемая вода при этом должна очищаться методом коагуляции для удаления взвешенных веществ. Воду из остальных шахт необходимо существенно очищать с применением более совершенных технологий.

Таблица 1.4 – Требования к качеству воды, используемой для производства тепловой энергии шахтными котельными [98]

| Наименование показателей | Показатель качества воды | |
|---|---|--|
| | Для паровых водотрубных котлов паропроизводительностью до 25 т/ч с абсолютным давлением до 14 кгс/см ² | Для водогрейных водотрубных котлов теплопроизводительностью до 30 Гкал/ч |
| Взвешенные вещества, мг/дм ³ | Не > 5 | Не > 5 |
| Нефтепродукты, мг/дм ³ | Не > 1 | Не > 1 |
| Водородный показатель, pH | 8,5÷9,5 | 7÷11 |
| Жесткость общая, мг·ЭКВ/дм ³ | Не > 0,02 | |
| Жесткость карбонатная, мг·ЭКВ/дм ³ | – | Не > 0,7 |
| Растворенный кислород, мг O ₂ /дм ³ | Не > 0,05 | Не > 0,05 |
| Углекислота свободная | Не допускается | |

Осветленные сульфатные и сульфатно-хлоридные шахтные воды могут использоваться для полива овощных сельскохозяйственных культур при минерализации 3÷4 г/дм³ и соотношении ионов по М. Ф. Буданову меньше 0,7 [60].

Таблица 1.5 – Сброс шахтных вод и их покомпонентный состав

| Наименование предприятия (шахты) | Содержание в сточных водах ионов металлов, мг/дм ³ | | | | | | | Жесткость, мг·ЭКВ/дм ³ | Щелочность, мг·ЭКВ/дм ³ |
|-----------------------------------|---|--------|---------|--------|---------|----------|---------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| | Калий | Натрий | Кальций | Магний | Хлориды | Сульфаты | Сухой остаток | | |
| СП «Шахта «Ольховатская» | 0,2 | 175 | 116 | 92 | 74 | 753 | 1480 | 13,4 | 3,8 |
| ЛШ «Миусская | 2,8 | 364 | 92 | 78 | 74 | 641 | 1575 | 10,7 | 10,7 |
| ОП «Шахта им. XVII партсъезда» | 1,8 | 360 | 146 | 74 | 141 | 792 | 1608 | 13,3 | 7,9 |
| ЛШ «Шахта «Лесная» | 2,2 | 523 | 42 | 86 | 264 | 660 | 1750 | 9,1 | 9,9 |
| ЛШ «Шахта «Зуевская» | 2,7 | 484 | 93 | 61 | 142 | 887 | 1864 | 9,6 | 7,4 |
| ОП «Шахта «Чайкино» | 0,1 | 55 | 78 | 10 | 14 | 373 | 2000 | 6,7 | 13,1 |
| ОП «Ясиновская-Глубокая» | 2,0 | 736 | 41 | 39 | 265 | 543 | 2060 | 5,3 | 14,6 |
| ОП «Шахта «Северная» | 23 | 168 | 78 | 55 | 101 | 269 | 2065 | 8,2 | 5,6 |
| Шахта «Комсомолец Донбасса» | 2,2 | 841 | 14,3 | 4,3 | 486 | 148 | 2092 | 1,1 | 19,0 |
| ОП «Шахта «Шахтерская Глубокая» | 8,0 | 1200 | 85 | 77 | 1100 | 960 | 2100 | 10,6 | 10,2 |
| ОП «Шахта Прогресс» | 2,2 | 760 | 16 | 22 | 194 | 709 | 2212 | 2,6 | 18,0 |
| ОП «Шахта «Калиновская-Восточная» | 4,0 | 724 | 52 | 31 | 280 | 588 | 2220 | 5,2 | 8,2 |
| ОП «Холодная Балка» | 2,8 | 672 | 132 | 75 | 240 | 1190 | 2535 | 12,7 | 10,6 |
| ЛШ им. М. Горького | 4,2 | 620 | 146 | 121 | 345 | 1033 | 2938 | 27,1 | 13,2 |
| ЛШ «Шахта «Лидиевка» | 8,7 | 548 | 184 | 141 | 311 | 1400 | 3027 | 20,8 | 6,9 |
| ЛШ «Шахта «Куйбышевская» | 9,7 | 394 | 212 | 167 | 303 | 1278 | 3090 | 24,3 | 11,8 |

Индекс М. Ф. Буданова определяется из формулы:

$$\frac{[Na^+]}{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]} \leq 0,7 \text{ и } \frac{\sum i}{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]} \leq 4. \quad (1.10)$$

В квадратных скобках, а также в сумме ионов приведены концентрации в мг·ЭКВ/дм³.

Качество значительной части шахтных вод Центрального района Донбасса удовлетворяет этим показателям.

1.4 Совершенствование технологии очистки шахтных вод от взвешенных частиц

В мировой практике происходит быстрое увеличение водопотребления. Это обусловлено не только увеличением народонаселения, но и урбанизацией, индустриализацией и развитием сельскохозяйственного производства. В структуре водоотведения 35% приходится на все отрасли производства, кроме теплоэнергетики, 33% на теплоэнергетику, 18% – сбросы сточных вод с мелиорированных земель и 14% – сбросы сточных вод от коммунально-бытового хозяйства городов и сельских населенных пунктов.

Для производственных целей во многих отраслях промышленности могут быть использованы шахтные воды. Последние в значительной степени загрязнены взвешенными веществами, представляющими собой дисперсные частицы угля и породы. Возникает необходимость удалить эти частицы угля из шахтной воды. При этом сконцентрированные на очистных сооружениях взвешенные частицы являются качественным топливом, которое может быть использовано на промышленных установках и в бытовых твердотопливных котлах.

Физико-химические свойства пустой породы и угля существенно отличаются [99]. Таким образом, после их разделения создается возможность использования указанных отходов. Это позволяет улучшить экономические показатели угольной промышленности.

Так как объемы откачиваемых шахтных вод весьма значительные, возникает необходимость выбора высокопроизводительного оборудования для очистки шахтных вод от взвешенных частиц.

В процессе очистки воды от соединений коллоидной степени дисперсности и от взвешенных частиц в последнее годы используют в основном осветлители и тонкослойные отстойники. В осветлителях (рисунок 1.7), разработанных проф. Е.Ф. Кургаевым и в последующем усовершенствованных В.М. Квятковским и А.И. Баулиной (Всероссийский теплотехнический институт), удалось повысить подъемные скорости потока по сравнению с отстойниками. Это достигнуто за счет применения поперечного отвода шлама через шламоприемные окна [100, 101] по

сравнению с движением (оседанием) шлама, противоположным направлению осветляемой воды в отстойниках. Кроме этого, решена задача большого концентрирования шлама в шламоуплотнителях, что позволило уменьшить продувку аппаратов и, соответственно, уменьшить непроизводительные потери воды. В конструкциях аппаратов, применяемых в странах СНГ, не используют механические мешалки для улучшения контакта обрабатываемой воды с реагентами. Для перемешивания применяют тангенциальный подвод потоков обрабатываемой воды и радиальный подвод реагентов. Следует отметить, что исследование работы таких аппаратов путем ввода трассера (раствора поваренной соли) в воздухоотделитель показало, что трассер появляется в выходной зоне осветлителя уже через 5 мин. Таким образом, в процессе очистки воды часть реагентов, не прореагировав, проскакивает в выходную зону осветлителя. Это объясняет причину повышенной концентрации соединений железа (160÷300 мкг/кг) на выходе осветлителя при очистке воды в режиме известкования и коагуляции сернокислым железом.

Аналогичное явление имеет место при коагуляции воды сернокислым алюминием. Следует отметить, что в этом случае при использовании, например, осветленной воды для питьевых целей (применение указанных осветлителей в небольших населенных пунктах) существует большая опасность загрязнения осветленной воды соединениями алюминия, которые, как известно, являются одной из причин болезни Альцгеймера.

На зарубежных установках используют отстойники с устройствами для механического перемешивания обрабатываемой воды и реагентов [65]. На этих установках «проскок» реагентов в осветленную воду в несколько раз меньше. Одна из типовых конструкций такого отстойника показана на рисунке 1.6.

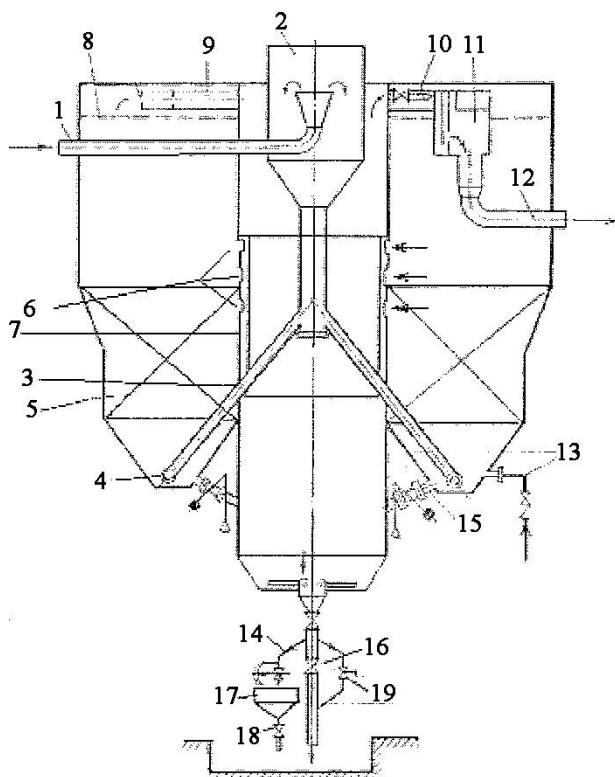


Рисунок 1.6 – Схема осветлителя, который применяют при подготовке воды

в странах СНГ:

- 1 – трубопровод подачи исходной воды; 2 – воздухоотделитель; 3 – распределительные трубы подвода воды в зону реакции; 4 – реакционная труба; 5 – зона перегородок для гашения вращательного движения воды и улучшения контакта воды со шламом; 6 – шламоприемные окна; 7 – шламоуплотнитель; 8 – верхняя распределительная решетка; 9 – сборный кольцевой желоб; 10 – отвод осветленной воды из шламоуплотнителя (отсечка); 11 – приемный короб; 12 – трубопровод отвода осветленной воды; 13 – трубопровод ввода обработанной воды; 14 – трубопровод непрерывной продувки; 15 – трубопровод периодического отвода песка; 16 – арматура для опорожнения осветлителя; 17 – тарировочная емкость; 18 – трубопровод опорожнения тарировочной емкости; 19 – трубопровод периодической продувки.

В отечественной и мировой практике с 70-х годов прошлого века стали применять тонкослойные отстойники, пространство которых для осветления воды разделено на ряд каналов. Последние образованы пластинами, расположенными под углом $\alpha = 35 \div 60^\circ$, что обеспечивает соскальзывание осадка под действием силы тяжести. Пластины (ламели) расположены на расстоянии $50 \div 100$ мм друг от друга. В тонкослойных отстойниках время перемещения (оседания) частицы с «потолка» канала на его «пол» значительно сокращается по сравнению с аппаратами традиционной конструкции и равно:

$$t = h / u_0 \cos \alpha k_c \quad (1.11)$$

где h – расстояние между пластинаами, мм;

u_0 – скорость осаждения частицы в неподвижной воде (гидравлическая крупность), мм/с;

$k_c = 0,7 \div 0,8$ – коэффициент стеснения потока сползающим осадком.

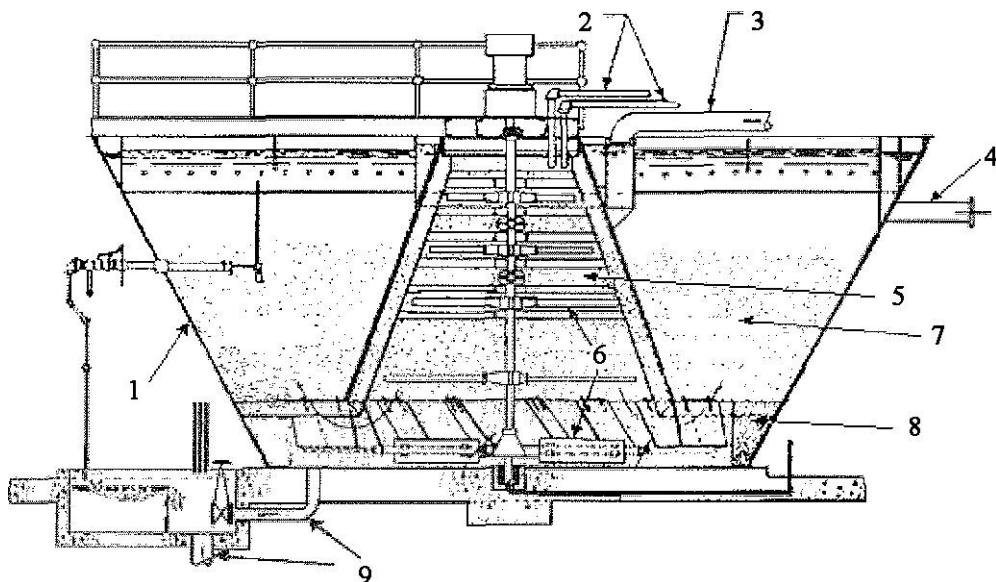


Рисунок 1.7 – Схема отстойника со шламовым фильтром,

который применяют в США:

1 – корпус отстойника; 2 – трубопроводы подвода химических реагентов; 3 – трубопровод обрабатываемой воды; 4 – трубопровод выхода осветленной воды; 5 – зона смешения воды с реагентами; 6 – мешалка; 7 – зона шламового фильтра; 8 – концентратор шлама; 9 – дренажный трубопровод.

Из уравнения (1.11) следует, что скорость осветления увеличивается во много раз. Применение ламинарного течения потока обрабатываемой воды в режиме, близком к идеальному вытеснению, обеспечивает устойчивую работу отстойников в режимах колебаний нагрузки и температуры обрабатываемой воды. В то же время такие возмущения при эксплуатации осветлителей приводят к длительным ухудшениям качества осветленной воды. Для обеспечения

эффективной работы тонкослойных отстойников следует учитывать необходимость предварительного перемешивания раствора реагента и обрабатываемой воды. Известно, что при градиентной коагуляции скорость изменения количества частиц n определяется по формуле (1.12):

$$-\frac{dn}{d\tau} = k_p r^3 G \omega^3 n^2 \quad (1.12)$$

где k_p – коэффициент, зависящий от режима движения воды:

$k_p = 1,33$ для ламинарного движения; $k_p = 12$ для турбулентного;

G – средний градиент скорости перемешивания воды, с^{-1} ;

$\omega = \frac{r+a}{r}$ – отношения радиуса действия межмолекулярных сил к

радиусу частиц r . Считается, что $(r + a) \leq 2,4$ нм.

Общепринято скорость коагуляции выражать

$$-\frac{dn}{d\tau} = \left(\frac{2RT\rho}{3\eta r} \right)^k n^2, \quad (1.13)$$

где ρ – плотность частиц, $\text{кг}/\text{м}^3$;

η – динамическая вязкость воды, $\text{кг}/(\text{м}\cdot\text{с})$;

n – количество частиц (концентрация) в начальный момент коагуляции;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура, $^{\circ}\text{K}$.

В процессах осветления воды скоростной градиент поддерживают в пределах $300 \div 350 \text{ с}^{-1}$. При этом время перемешивания равно $60 \div 120$ с. Увеличение градиента до $500 \div 1000 \text{ с}^{-1}$ позволяет сократить время перемешивания до $10 \div 30$ с.

Из уравнений (1.12), (1.13) следует, что для интенсификации процесса коагуляции перемешивания ее необходимо осуществлять в турбулентном режиме и увеличивать концентрацию частиц в воде и их плотность.

Дальнейшим совершенствованием технологии обработки воды явилось создание Actiflo, в котором реализованы выше изложенные положения [68]. Схема процесса Actiflo показана на рисунке 1.8.

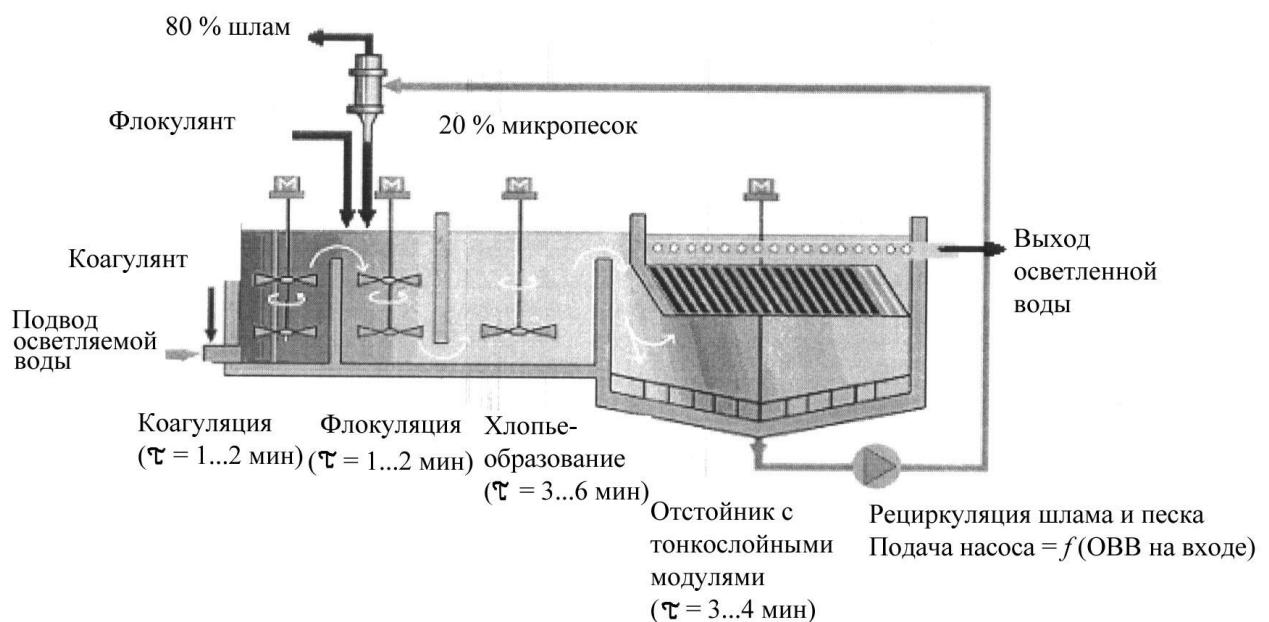


Рисунок 1.8 – Схема технологии обработки воды с рециркуляцией шлама и песка

Для ускорения процесса коагуляции используют присадку высокодисперсионного песка. Последний постоянно трансформируется в зону смешения с обрабатываемой водой и реагентами благодаря использованию гидроциклона (рисунок 1.9).



Рисунок 1.9 – Циклон для сепарации песка

Сравнительные характеристики процессов коагуляции воды приведены в таблице 1.6.

Применение указанной технологии позволило значительно повысить удельную производительность оборудования. Так, в мировой практике существует несколько установок, производительность которых превышает $340000 \text{ м}^3/\text{ч}$ (Франция, Китай, Канада и др.).

Описанная технология позволяет применять ее для очистки больших объемов обрабатываемой воды: очистки шахтных вод, в оборотных циклах энергетических и химических предприятий, в больших плавательных бассейнах и пр. (таблица 1.7).

Таблица 1.6 – Основные параметры процесса очистки воды

| Характеристика | Вода | Сточные воды | Традиционные методы |
|---|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| | ~ 100 мкм | ~ 150 мкм | - |
| Длительность коагуляции | 8÷10 мин | 3÷5 мин | 20÷40 мин |
| Длительность процесса | 10÷12 мин | 5÷6 мин | 1÷4 ч |
| Нагрузка | 50÷100 м/ч | 100÷200 м/ч | 1÷10 м/ч |
| Номинальная производительность линии | 40÷10.000 м ³ /ч | 40÷20.000 м ³ /ч | |

Таблица 1.7 – Показатели качества исходной и очищенной воды при использовании процесса Actiflo

| Показатель | Исходная вода | Очищенная вода (выходные значения или степень очистки) |
|--|---------------------|--|
| Взвешенные вещества, мг/дм ³ | 0÷3000 | 0,5÷5,0 |
| Цветность, град. Pt/Co | 0÷350 | 0÷10 |
| Общий органический углерод, мг/дм ³ | 1÷30 | 30÷60% |
| Водоросли, клетки/мл | 0÷100000 | 90÷99% |
| Хлорофилл A, клетки/мл | 0÷100 | 90÷99% |
| Марганец, мг/дм ³ | 0÷2,5 | 60÷95% |
| Мышьяк, мг/дм ³ | 0÷2,0 | 50÷90% |
| Железо, мг/дм ³ | 0÷5,0 | 60÷98% |
| Количество частиц 2÷15 мкм | < 2·10 ⁶ | 1,5÷3,0 log |
| Фекальные коли формы, клетки/мг | 0÷10 ⁴ | 1,0÷1,5 log |
| Бактерии, клетки/мл при 20°C | < 20000 | 1,0÷1,5 log |

Возможность использования, полученных в осадителях отходов, реализуется в результате применения их механического обезвоживания на вакуум-фильтрах или фильтр-прессах. При фильтрации суспензий в обоих типах аппаратов процесс осуществляется в несколько стадий: первое продувание, отжим, второе продувание и фильтрация.

При использовании вакуум-фильтрации производительность аппаратов, отнесенная к 1 м² фильтрующей поверхности, выше, чем при фильтр-прессовании, а влажность полученного кека после фильтр-прессования ниже, чем после вакуум-

фильтрации. Предполагаемая стоимость обезвоживания продуктов осветления шахтных вод, отнесенная к 1 м² фильтрующей поверхности, у фильтр-прессов ФМАКИ в 1,5÷2 раза выше, чем у барабанных вакуум-фильтров. Однако с учетом утилизации кека для установок сжигания предпочтение следует отдать вакуум-фильтрам, так как последние обеспечивают получение продукта с меньшей влажностью при меньших транспортных расходах.

1.5 Анализ состава и состояния гидротехнических сооружений угольных шахт

Обеспечение водными ресурсами, предотвращение их загрязнения и истощения является одной из важнейших проблем не только в Донецкой Народной Республике, но и во всем мире. К настоящему времени в Донецкой Народной Республике принят ряд важных законодательных актов, которые направлены на решение вопросов обеспечения населения чистой питьевой водой, предотвращение ее загрязнения, истощения и воспроизведение водных ресурсов очисткой сточных вод и использование их в народном хозяйстве. В них установлен правовой, экономический, водно-экологический правопорядок, направленный на обеспечение экологической безопасности страны.

Важнейшим направлением решения проблемы охраны и рационального использования водных ресурсов является очистка производственных сточных вод (в том числе и шахтных) и использование их в народном хозяйстве.

Условия отведения шахтных вод в природные водные объекты определяются «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами», «Санитарными правилами и нормами охраны поверхностных вод от загрязнения» СанПиН 4630-88.

Производственная деятельность угледобывающих шахт связана с образованием значительного количества сточных вод, характеризующихся разнообразием химического состава, который зависит от условий их образования. По этому признаку сточные воды шахт делятся на три основных вида: попутно-забираемые подземные (шахтные), поверхностный сток с территорий предприятий, хозяйствственно-бытовые [69].

Подземные воды, поступающие в горные выработки и выработанное пространство шахт, пройдя путь от места поступления до водосборников водоотливных установок, загрязняются органическими и минеральными частицами различной степени дисперсности, растворимыми минеральными солями (включая соли тяжелых металлов), различными видами бактерий (в том числе и болезнетворными), в отдельных случаях приобретают кислую реакцию ($pH < 6$), различные привкусы и запах, а при контакте с движущимися и вращающимися механизмами загрязняются нефтепродуктами и именуются уже, как шахтные воды.

Все загрязняющие вещества шахтных вод по своей природе можно разделить на следующие виды: твердые взвешенные частицы (механические примеси), нефтепродукты, растворенные минеральные соли, бактериальные загрязнения. В соответствии с этими видами загрязнений разрабатываются и применяются на практике различные технологические схемы очистки и оборудование.

Рассмотрим процесс очистки шахтных вод от взвешенных веществ, как наиболее распространенный в настоящее время. Он при современных условиях добычи угля, осуществляется в два этапа: непосредственно в шахте и на поверхности. Загрязнение условно чистых (концентрация взвешенных веществ – 2 мг/дм³) подземных вод поступающих в шахту происходит в пределах действующих очистных и подготовительных забоев, в местах погрузки, перегрузки горной массы, подрывки горных пород, движения людей, обмывки горных выработок и др. Условно чистыми называют воды, ухудшение качества которых делает их непригодными для повторного использования в процессе, но не исключает возможности применения их для процессов с менее жесткими требованиями к воде либо допускает их сброс в водоем или канализацию без специальной обработки (очистки). Начальная концентрация взвешенных веществ в местах загрязнения подземных вод мокрых забоев достигает 10÷15 тыс. мг/дм³, сухих – 4÷5 тыс. мг/дм³ [75].

Во время прохождения загрязненных подземных вод по водоотводным канавкам до водосборников водоотливных установок и во время пребывания в них не менее 6 ч происходит осаждение взвешенных веществ. Такое время пребывания

шахтной воды в водосборниках обусловлено тем, что согласно «Правил безопасности...» емкость водосборников главного водоотлива должна быть не меньше, чем на 4-х часовый максимальный водоприток, не учитывая заиливания, а участкового – на 2-х часовый водоприток. При этом заиливание не должно превышать 30% объема водосборника. Следует отметить, что при прохождении воды по водоотводным канавкам, в зависимости от условий их эксплуатации, происходит дополнительное загрязнение взвешенными частицами и нефтепродуктами. В водосборниках происходит осаждение в основном крупнодисперсных взвешенных частиц угля и породы, а также их размокание.

Результаты исследований [21] показывают, что содержание частиц крупностью $+1 \div 0,1$ мм в водоотливной канавке перед участковым водосборником составляет 46,8%, а в лотке перед отстойником на поверхности их содержание уже не превышает 1%, а концентрация частиц крупностью меньше 0,05 мм составляет 62,9%. Общая же концентрация взвешенных частиц в шахтных водах, выдаваемых на поверхность, довольно высока и изменяется в широких пределах от $30 \div 50$ мг/дм³ до 1000 мг/дм³ и более, а гидравлическая крупность их составляет $0,028 \div 0,03$ мм/с, зольность – от 26,7 до 66,3% [11]. Таким образом, на поверхность откачиваются шахтные воды с высоким содержанием тонкодисперсных, трудноосаждающихся веществ.

Очистка от взвешенных веществ, выданных на поверхность шахтных вод, в настоящее время осуществляется на угледобывающих предприятиях отрасли различными способами. В таблице 1.8, в качестве примера, приведены выборочные сведения о составе и характеристике гидротехнических сооружений по некоторым шахтам. Всего проанализировано 87 шахт. Установлено, что на восемьдесят одной шахте очистка выполняется на собственных очистных гидротехнических сооружениях методами седиментации (осаждение частиц с плотностью, превышающей плотность воды).

Таблица 1.8 – Состав и характеристика гидротехнических сооружений для очистки шахтных вод

| Название предприятия | Горизонтальные отстойники | | | | Пруды-отстойники, -осветлители, -накопители*, иловые площадки** | | | |
|---------------------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|---|-------------------------|-----------------------|--------------------|
| | Год ввода в эксплуатацию | Площадь, м ² | Объем, м ³ | Эффект. очистки, % | Год ввода в эксплуатацию | Площадь, м ² | Объем, м ³ | Эффект. очистки, % |
| ОП ш. им. Абакумова | 1959 | 196 | 549 | 54 | 1959 | 63000 | 58500 | 20 |
| | 1959 | 196 | 549 | 54 | 1959 | 48000 | 50300 | 20 |
| | 1959 | 196 | 549 | 54 | | | | |
| ОП ш. Добропольская | 1970 | 700 | 1200 | 60 | 1970 | 40000 | 200000 | |
| ОП ш. им. Калинина | 2004 | 332,8 | 1260 | 57,2 | 1978 | 30000 | 112000 | |
| ОП ш. им. Ленина | 1989 | 297 | 735 | | 1971 | 39000 | 7900 | 53 |
| ОП ш. Дзержинского | 1978 | 187,5 | 562,5 | 85 | 2002 | 36 | 144 | 65 |
| ОП ш. им. Бажанова | 1957 | 342 | 1100 | 16 | 1968 | 17880 | 54000 | 44 |
| ОП ш. Белозерская | 1955 | 900 | 1620 | | 1959 | 36000 | 80000 | |
| ОП ш. Холодная Балка | 1957 | 1080 | 3816 | 10 | 2003 | 272727 | 300000 | |
| | 2003 | 2160 | 5184 | 10 | 1957** | 4000** | 1011** | |
| ОП ш. Россия | | | | | 1995 | 80000 | 375000 | 60 |
| ОП ш. Украина | | | | | 1973 | 18000 | 8000 | 60 |
| ОП ш. Северная | 1992 | 3032 | 6075 | | | | | |
| ОП ш. им. Вахрушева | 1954 | 360 | 720 | | 1979 | 39622 | 73700 | |
| | | | | | 1979 | 15208 | 60800 | |
| ОП ш. им Свердлова | 1981 | 136 | 200 | 40 | 1981 | 30000 | 25000 | 50 |
| ОП ш. Вергелевская | | | | | 1980 | 20200 | 70000 | 35 |
| | | | | | 1980* | 28000* | 70000* | 30* |
| ОП ш. Комсомольская | 1980 | 1800 | 3000 | | 1980 | 80000 | 204000 | |
| | | | | | 1980 | 80000 | 204000 | |
| ООП ш. Никанор-Новая | 1971 | 96 | 648/2 | 65 | 1971 | 5000 | 70000 | 65 |
| ПАО «ДТЕК шахта «Комсомолец Донбасса» | | | | | 1980 | 119800 | 100000 | 47 |
| | | | | | 1980 | 119800 | 140000 | 47 |
| | | | | | 1980** | 5300** | 63000** | |

В качестве гидротехнических сооружений при реализации метода седиментации на шахтах применяются железобетонные (1-4 секционные) и земляные горизонтальные отстойники, пруды-отстойники, пруды-осветлители, пруды-накопители, иловые площадки. При этом 16,1% шахт очистку производят только в горизонтальных отстойниках, 34,5% – только в прудах-отстойниках и прудах-осветлителях, 35,6% – в горизонтальных отстойниках и в прудах-отстойниках.

Анализ показал, что содержание взвешенных частиц в шахтной воде, прошедшей очистку только в горизонтальных отстойниках (14 шахт), колеблется в широких пределах от 12 до 143,5 мг/дм³, и в среднем составляет 35,5 мг/дм³. На шести из этих шахт (42,9%) концентрация взвешенных частиц после отстойников не удовлетворяет современным требованиям (20 мг/дм³) для сброса в поверхностные водные объекты.

На двенадцати шахтах (40%) из тридцати осуществляющих очистку только в прудах-отстойниках, и на шести шахтах (19,4%) из тридцати одной, осуществляющих очистку в горизонтальных отстойниках и прудах-отстойниках, концентрация взвешенных веществ после очистки также превышает установленную норму. Эффективность очистки шахтных вод в горизонтальных отстойниках колеблется в широких пределах от 10 до 85% и в среднем составляет около 50%. Низкая эффективность очистки в отстойниках приводит к быстрому заиливанию последовательно расположенных прудов-отстойников.

Основными причинами низкой эффективности очистки шахтных вод в горизонтальных отстойниках являются:

- несоответствие фактического времени отстаивания требованиям нормативных документов, согласно которых оно должно составлять от 4 до 24 ч;
- неравномерность работы шахтных водоотливов.

Согласно п. 7.1.4 «Правил безопасности...» время откачивания максимального суточного притока воды на поверхность не должно превышать 20 ч [24, 25]. На практике это время, как правило, еще сокращается в силу различных

технических причин. В результате возрастаёт нагрузка на поверхностные горизонтальные отстойники.

Кроме того, отстойники эксплуатируются длительное время (см. таблицу 1.1) (61% отстойников эксплуатируется уже $40 \div 60$ лет, 25% – $20 \div 40$ лет) без реконструкции и изменения объема, за это время площади отработанных полей увеличиваются, что приводит к увеличению водопритока и сокращению времени отстаивания шахтной воды.

Проведем анализ времени отстаивания шахтной воды в поверхностных горизонтальных отстойниках для различных условий их эксплуатации (таблица 1.9):

- условие 1 – равномерное откачивание существующего в настоящее время водопритока в шахту в течение 24 ч, проектный объем отстойника не заилен;
- условие 2 (приближено к фактическому положению) – откачивание существующего водопритока за 18 ч, проектный объем отстойника заилен на 10%.

Таблица 1.9 – Анализ времени отстаивания шахтной воды в поверхностных горизонтальных отстойниках для различных условий их эксплуатации [102, 103]

| Время отстаивания, ч | Количество отстойников при условии 1, ед./% | Количество отстойников при условии 2, ед./% |
|----------------------|---|---|
| Менее 4 | 24/54,4 | 28/63,7 |
| От 4 до 8 | 7/16 | 7/15,9 |
| От 8 до 12 | 5/11,4 | 3/6,8 |
| От 12 до 24 | 2/4,5 | 3/6,8 |
| Более 24 | 6/13,6 | 3/6,8 |

Результаты, приведенные в таблице 1.9 показывают, что при условии 1 время отстаивания воды у более половины (54,5%) отстойников меньше 4 ч, которое не обеспечивает необходимую степень очистки от взвешенных веществ (20 мг/дм^3). При условии 2, приближенного к фактическим условиям эксплуатации, время отстаивания меньше 4-х часов уже у 63,6% отстойников и в пределах от 4 до 8 часов – 15,9%.

Результаты исследований кинетики осаждения взвешенных веществ шахтных вод без обработки реагентами [101, 102] показывают, что при исходной концентрации взвешенных веществ $50\div 177$ мг/дм³ после четырех часов отстаивания их концентрация в осветленной воде составляла $47\div 105$ мг/дм³, после 8 ч – $25\div 65$ мг/дм³ и только после 28 суток достигает установленной нормы.

Для предотвращения выноса взвешенных веществ с очищаемой водой требуется непрерывное или периодическое своевременное удаление накапливающего осадка. В настоящее время в конструкциях действующих отстойников, как правило, отсутствуют средства для контроля степени заилинности и механизации удаления осадков. Очистка отстойников осуществляется с применением ручного малопроизводительного труда.

Для обеспечения возрастающих требований к сточным водам, сбрасываемым в гидрографическую сеть, начиная с 60-х годов XX столетия, на шахтах началось строительство прудов-отстойников, прудов-осветлителей в балках и в складках местности. Большие площади и объемы прудов-отстойников обеспечивают достаточную эффективность очистки от взвешенных веществ, при условии отсутствия заиливания. Концентрация взвешенных веществ в выходящей из них воде составляет $10\div 20$ мг/дм³. Кроме того благодаря произрастанию в прудах-отстойниках воздушно-водных растений-макрофитов она очищается от минеральных солей и бактериальных загрязнений, и нефтепродуктов.

Однако пруды-отстойники имеют и ряд существенных недостатков. Они требуют отвода больших площадей земельных участков, получить которую в настоящее время весьма проблематично. В паводковые периоды в них не только не осветляется шахтная вода, но зачастую, ввиду выноса неуплотненного осадка, они сами становятся источниками загрязнения гидрографической сети.

Чистка прудов-отстойников от осадка обычно не производится в связи с большим объемом, высокой влажностью осадка, необходимостью иметь дополнительно специальные сооружения большой емкости (илонакопители) при гидравлическом способе удаления осадка или дополнительные площади земли для размещения осадка при механическом способе удаления после подсушкиания.

При заполнении пруда-отстойника осадком до расчетного уровня производится наращивание его бортов или дамб с целью создания дополнительного объема или строительство нового пруда-отстойника.

Для более глубокой очистки шахтных вод от взвешенных веществ, обеспечивающей использование их на собственные нужды и достижения нормативов для сброса в поверхностные водные объекты на шести шахтах построены станции физико-химической очистки. На трех из них (ОП «Ш/у Луганское», ОП «Шахта им. Артема», ОП «Шахта Черкасская») очистке подвергается весь объем шахтной воды, выданной на поверхность, на двух шахтах (ОП «Шахта им. М.И. Калинина» и «Заря») глубокой очистке подвергаются только определенная, необходимая для собственных нужд, часть шахтной воды.

Очистка шахтной воды на станциях выполняется в две стадии. На первой стадии осуществляется осаждение взвешенных веществ в отстойниках: горизонтальных, вертикальных или наклонных тонкослойных конструкций ДонУГИ. На второй стадии производится фильтрация с применением вертикальных однокамерных фильтров типа ФОВ-2, скорых напорных и безнапорных фильтров. В качестве фильтрующей загрузки используется крупнозернистый гравий и кварцевый песок.

Для интенсификации процессов очистки шахтных вод на данных станциях в качестве коагулянта применяется сернокислый алюминий ($Al_2(SO_4)_3$). Для ориентировочных расчетов дозу коагулянта принимают согласно СНиП 11-31-74. В зависимости от исходного содержания взвешенных веществ, доза коагулянта в пересчете на безводный ($Al_2(SO_4)_3$) принимается от 25 до 125 мг/дм³ [106].

В качестве флокулянта применяется полиакриламид (ПАА), широко распространенный в практике очистки шахтных вод. Флоккулирующее действие его обусловливается тем, что каждая макромолекула может одновременно быть связана со многими дисперсными частицами, что приводит к образованию крупных кинетически неустойчивых флоккул и их быстрому осаждению. Дозы ПАА зависят, как от свойств взвешенных веществ, так и от вида технологии очистки. При отстаивании шахтной воды в свободном объеме они составляют

0,8÷1,5 мг/дм³, перед фильтрованием и осветлением в слое взвешенного осадка 0,1÷0,15 мг/дм³ [29].

При работе фильтровальных станций образуется значительное (от 10 до 15% объема шахтной воды, поступающей на очистку) количество осадка с содержанием взвешенных веществ не превышающим 5 г/дм³. Анализ опыта работы фильтровальных станций, свидетельствует, что обработка образовавшегося осадка в настоящее время производится гравитационным методом на иловых площадках или илонакопителях, где совмещаются процессы его обезвоживания и складирования.

Для строительства иловых площадок требуются значительные площади земельных участков. Отвод земли под иловые площадки для предприятий, расположенных в густонаселенных районах, с интенсивным ведением сельского хозяйства, требует значительных затрат и в ряде случаев крайне затруднен. Кроме того, иловые площадки, также, как и пруды-отстойники, являются потенциальными источниками загрязнения окружающей среды.

В связи с недостаточным финансированием угольной отрасли, тем более природоохранных мероприятий, надеяться на строительство и коренную реконструкцию гидротехнических сооружений в ближайшее время не приходится. Поэтому необходимо горнотехническими методами предотвращать загрязнение шахтной воды, разделить потоки условно чистых и загрязненных вод [107]. Максимально использовать шахтные воды для собственных нужд угольных предприятий, снизив тем самым нагрузку на окружающую среду. Проектным институтом «Донгипрошахт» разработаны проекты использования шахтной воды, которые успешно реализуются уже продолжительное время, на шахте «Щегловская-Глубокая» ПАО «ДОНБАСС» и ГП «УК «Краснолиманская».

Основное направление использования очищенных и обеззараженных шахтных вод – технические нужды предприятия (орошение горных выработок, приготовление эмульсии, нужды котельной и др.), мытье шахтеров в бане и хозяйствственно-бытовое водоснабжение, взамен питьевой воды.

При выборе технических решений по использованию шахтных вод

необходимо учитывать следующее.

Шахтные воды в большинстве случаев очень жёсткие и без умягчения или олеснения не могут широко использоваться для водоснабжения угольных предприятий, а также для питьевых и оросительных целей.

Данные по содержанию загрязняющих веществ в шахтных водах приведены в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Сброс шахтных вод и их покомпонентный состав

| № п/п | Наименование предприятия (шахты) | Производи- тельность, м ³ /сут | Содержание в сточных водах, мг/л | | | | |
|----------|--|---|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|------------------|-------------------|
| | | | <i>Cl</i> ⁻ | <i>SO</i> ₄ ²⁻ | <i>Ca</i> ²⁺ | Сухой остаток | Окисля- емость |
| 1 | Лидиевка | 1050 | 370 | 1488 | 205 | 2979 | 6,4 |
| 2 | Заперевальная | 1200 | 420 | 2028 | отс.д. | 4428 | 7,2 |
| 3 | Красногвардейская | 10000 | 790 | 2540 | отс.д. | 6970 | 142,0 |
| 4 | Калининская | 2750 | 2750 | 2200 | 446 | 9212 | 2,1 |
| 5 | Бутовка Донецкая | 3050 | 5057 | 2452 | 390 | 13127 | 22,9 |
| 6 | Кировская | 6850 | 3062 | 7206 | 666 | 18474 | 37,7 |
| 7 | Центр. Заводская | 10450 | 2926 | 8464 | 1057 | 22154 | отс. д. |
| 8 | Им. Засядько | 7400 | 7770 | 6216 | 1184 | 24938 | 65,9 |
| 9 | Им. Челюскинцев | 11250 | 9675 | 24986 | 8161 | 45641 | 79,9 |
| 10 | Октябрьская | 17550 | 8038 | 17900 | 2950 | 53900 | 230,0 |
| 11 | Трудовская | 11540 | 9500 | 20344 | 3226 | 62885 | 72,3 |

Откачиваемая с шахт вода поступает в шахтные поверхностные водосборники, а если их нет, то напрямую в пруды-осветлители, которые в основном расположены в природных балках. Эффективность прудов-осветлителей составляет 60÷80%. Содержание взвешенных веществ после пруда составляет 20÷50 мг/дм³. Шахтная вода с прудов-осветлителей сбрасывается в местные реки, вызывая их деградацию. Уровень загрязнения превышает допустимые нормативы в десятки раз. За предыдущий год в реки Донецкой области попало: 23,3 тыс. т взвешенных веществ, 701,8 тыс. т сульфатов, 2,68 тыс. т аммонийного азота, 16,6 тыс. т нитратов, 41 тыс. т нитритов, 82,6 т веществ синтетического происхождения, 282,7 т нефтепродуктов, 3,3 т фенола и более 300 т тяжёлых

металлов.

Учитывая дефицит водных ресурсов в Донецкой Народной Республике, шахтные воды могут быть реальным альтернативным источником водоснабжения. Они могут быть использованы для орошения сельскохозяйственных полей. При этом необходимо учитывать коэффициент Стеблера (оросительный коэффициент). Он рассчитывается по формулам в зависимости от химического состава воды с учетом классификации О.А. Алехина [31]:

$$\text{для вод I типа} \quad K = \frac{2040}{(Cl^-)} \leq 18 \quad (1.14)$$

$$\text{для вод II типа} \quad K = \frac{6620}{(Na^+) + 2,6(Cl^-)} \leq 18 \quad (1.15)$$

$$\text{для вод III типа} \quad K = \frac{662}{(Na^+) + 0,32(Cl^-) - 0,43(SO_4^{2-})} \leq 18 \quad (1.16)$$

При значениях $K > 18$ качество воды хорошее для полива; $K = 18 \div 6$ – удовлетворительное; $K = 5,9 \div 1,2$ – неудовлетворительное; $K < 1,2$ плохое.

Зависимость использования воды для орошения от её минерализации показана в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Зависимость использования воды для орошения от её минерализации

| Минерализация, мг/дм ³ | Характеристика воды |
|-----------------------------------|--|
| 200÷500 | вода хорошая для полива |
| 1000÷2000 | вода опасна в отношении засоления почв |
| 3000÷7000 | можно использовать только в исключительных случаях |

В настоящее время, как во многих странах мира, так и в Донецкой Народной Республике сложилась парадоксальная ситуация. Суточное потребление воды на человека в развитых странах составляет 150÷300 дм³/сут. В то же время для

питьевых целей, включая затрату воды на приготовление пищи, человеку необходимо около 4 дм³ воды. Таким образом, только 1÷2% из общего количества потребляемой воды должно соответствовать нормам СанПиН по своему составу и минерализации. Средства, затраченные на доставку и приготовление воды в аридных регионах страны, затрачиваются нерационально.

Кроме перерасхода средств, происходит также эффективная очистка воды и в ряде случаев её вторичное загрязнение, например, соединениями алюминия.

Выходом из создавшегося положения может быть разделение потребляемых потоков воды, используемой для санитарно-гигиенических нужд и для питьевых целей. При этом поток очищенной воды может быть приготовлен из воды, предназначенной для санитарно-гигиенических целей или, как в нашем случае, из шахтной воды. Общий поток воды, поступающий из городских сетей потребителям, соответствует только санитарно-гигиеническим требованиям по содержанию биологических и бактериологических загрязнителей. Содержание в этой воде тяжёлых металлов может быть принято соответствующим водоёмам рыбохозяйственного назначения.

Получить небольшие объёмы очищенной воды для питьевых целей можно при помощи гелиоопреснителей. Гелиоопреснение является наиболее простым методом опреснения высокоминерализованных вод. Установка состоит из бассейна, дно которого покрыто изолирующим слоем из графитизированного полиэтилена, и прозрачного покрытия из стекла или плёнки. Бассейн теплоизолирован. Солнечные лучи, прошедшие через кровлю и достигшие дна, нагревают воду. Вода испаряется, а образовавшаяся паровоздушная смесь, соприкасаясь с относительно холодным стеклом, конденсируется, и капли конденсата, стекая по стеклу, собираются в желоба и выводятся из опреснителя. Выпадение солей при этом не происходит, необходимо лишь периодически продувать невыпаренный рассол. Для того чтобы регулярно обеспечивать водой потребителя, необходимо строить ёмкие резервуары для суточного и сезонного накопления пресной воды.

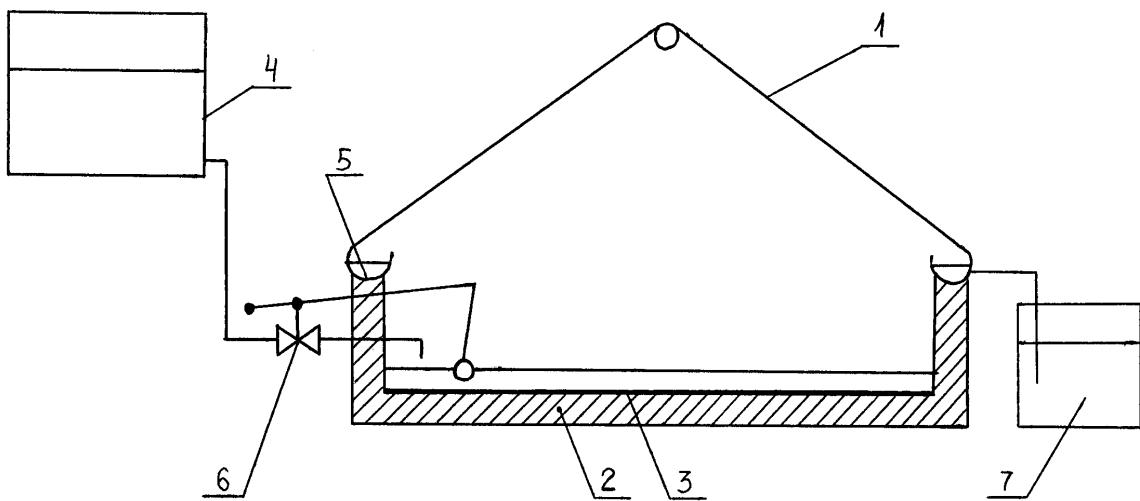


Рисунок 1.10 – Гелиоопреснительная установка парникового типа:

1 – прозрачное покрытие из стекла или пленки; 2 – бассейн из железобетона; 3 – изолирующий слой из графитизированного полиэтилена; 4 – бак исходной воды; 5 – сборный желоб; 6 – регулятор уровня; 7 – конденсато-сборник.

Гелиоопреснители просты по устройству, поэтому не требуется квалифицированный обслуживающий персонал.

Поскольку большая часть территории Донбасса находится в аридной зоне с солнечной радиацией более $3800 \text{ МДж}/\text{м}^2/\text{год}$, то особенно в Восточных её районах перспективно применение энергии Солнца для очистки шахтной воды (рисунок 1.11).

Производительность гелиоопреснительной установки полностью зависит от потока солнечной радиации и поэтому изменяется как в течение суток, так и в течение года. Для испарения 1 кг воды требуется 638,8 ккал/кг ($2,67 \text{ МДж}/\text{кг}$). Таким образом в год в Донецкой Народной республике возможно получить при помощи энергии Солнца следующее количество воды $0,85 \cdot 3900 / 2,67 = 1241,6 \text{ кг}/\text{м}^2$ (при КПД = 0,85).

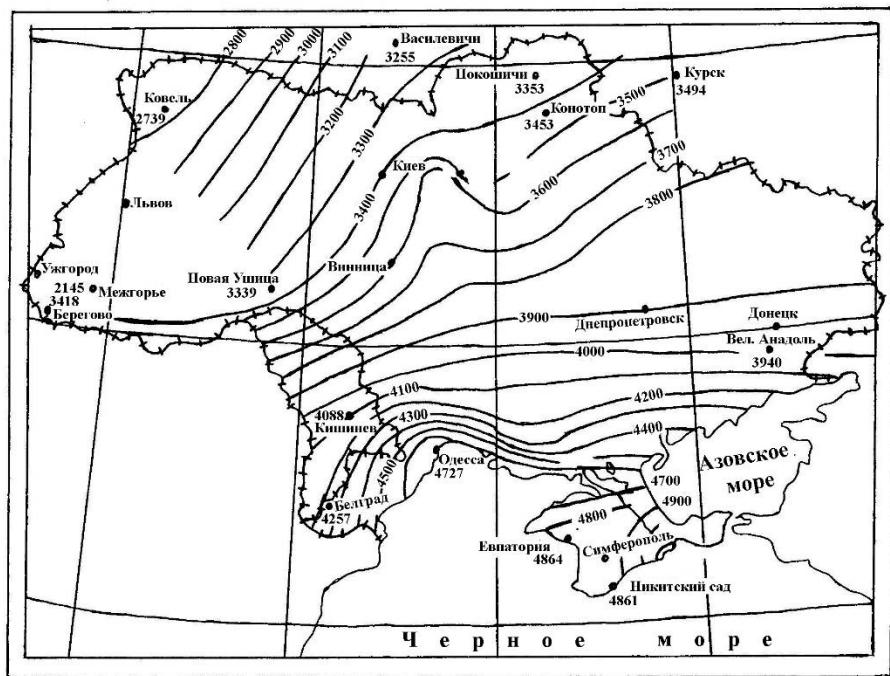


Рисунок 1.11 – Годовые суммы прямой солнечной радиации на нормальную к лучу поверхность при средних условиях облачности в МДж/м²/год на территории Украины:

– изолинии; • – метеорологические станции с актинометрическими наблюдениями.

Для питьевых целей на 1 человека в день требуется примерно 3,5÷4 дм³ воды, на семью из 3-х человек, следовательно, в день требуется 10÷12 дм³ очищенной воды ($(10 \div 12) \cdot 365 \cdot 10^{-3} = 3,65 \div 4,38 \text{ м}^3/\text{год}$). Площадь гелиоопреснительной установки при этом должна составлять: $4380 / 1241,6 = 3,5 \text{ м}^2$. Такую установку несложно запроектировать и построить для обеспечения питьевого водоснабжения отдельных районов или группы жилых зданий. Таким образом, можно решить проблему дефицита пресной воды в Донецкой Народной республике.

При использовании шахтной воды для оборотных систем водоснабжения – в качестве теплоносителя для отвода теплоты от технологического оборудования, а также в качестве исходной для приготовления питательной воды котлов и подпиточной воды тепловых сетей возникает необходимость предотвращения карбонат-кальциевого и сульфат-кальциевого накипеобразования.

Под руководством автора выполнены исследования по умягчению шахтных

вод с использованием извести и кальцинированной соды, а также каустической и кальцинированной соды.

Результаты исследований приведены в таблице 1.12. Как видно, относительно небольшие изменения дозировок реагентов-осадителей существенно сказываются на качестве полученной умягченной воды.

Основными катионами, которые содержаться в шахтной воде являются Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} ; основными анионами – HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Все натриевые соединения легко растворимы, высокую растворимость имеют и хлориды. Кроме того, эти соединения имеют положительный температурный коэффициент растворимости (растворимость при повышении температуры увеличивается), поэтому они практически не встречаются в составе отложений при температуре нагрева воды до $200^\circ C$ при отсутствии кипения. Малая величина произведения растворимости характерна для $MgCO_3$, $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$ и $CaSO_4$. У этих соединений отрицательный температурный коэффициент растворимости и с увеличением температуры ПР уменьшается. В таблице 1.13 приведены величины ПР перечисленных выше солей.

Математическая обработка экспериментальных данных [108-110], приведенных в таблице 1.13 для двух наиболее значимых с точки зрения накипеобразования солей карбоната кальция и сульфата кальция (ангидрита) позволила установить следующие зависимости произведений их растворимости от температуры (рисунок 1.12).

Для $CaSO_4$:

$$Y = 2,17 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\frac{3,6 \cdot 10^3}{T}} - 0,056, R^2 = 0,9902, \quad (1.17)$$

где Y – ПР.

Для $CaCO_3$:

$$Y = 5,77 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\frac{3,4 \cdot 10^3}{T}} - 0,095, R^2 = 0,9857, \quad (1.18)$$

Таблица 1.12 – Результаты опытов при осаждении накипеобразователей

а) обработка воды кальцинированной содой и известью

| № п/п | Доза реагента | | Анализ обработанной воды | | | | |
|----------|------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | | щелочность | | жесткость | | |
| | Извести | Соды | По ФФ | общая | общая | Ca^{2+} | Mg^{2+} |
| | МГ·ЭКВ/дм ³ | МГ·ЭКВ/дм ³ | МГ·ЭКВ/дм ³ | МГ·ЭКВ/дм ³ | МГ·ЭКВ/дм ³ | МГ·ЭКВ/дм ³ | МГ·ЭКВ/дм ³ |
| 1 | 2,1 | 12,15 | 0,6 | 1,0 | 3,5 | 0,7 | 2,8 |
| 2 | 2,5 | 12,15 | 0,6 | 1,0 | 3,2 | 0,8 | 2,4 |
| 3 | 2,95 | 12,15 | 0,5 | 0,9 | 3,3 | 1,2 | 2,1 |
| 4 | 3,35 | 12,15 | 0,5 | 0,8 | 3,1 | 1,5 | 1,6 |
| 5 | 4,2 | 12,15 | 0,4 | 0,7 | 3,1 | 1,9 | 1,2 |
| 6 | 2,95 | 13,10 | 0,8 | 0,9 | 3,0 | 1,8 | 1,2 |
| 7 | 3,35 | 13,10 | 0,6 | 0,8 | 3,5 | 2,5 | 1,0 |
| 8 | 3,8 | 13,10 | 0,7 | 0,9 | 3,5 | 2,9 | 0,6 |
| 9 | 4,2 | 13,10 | 0,9 | 1,0 | 3,6 | 3,1 | 0,5 |
| 10 | 5,0 | 13,10 | 1,1 | 1,3 | 4,2 | 3,9 | 0,3 |
| 11 | 4,2 | 14,30 | 0,7 | 1,0 | 2,6 | 1,7 | 0,9 |
| 12 | 4,4 | 14,30 | 0,75 | 1,1 | 2,7 | 2,2 | 0,5 |
| 13 | 4,6 | 14,30 | 0,8 | 1,0 | 2,5 | 2,0 | 0,5 |
| 14 | 5,0 | 14,30 | 0,9 | 1,1 | 2,8 | 2,5 | 0,3 |
| 15 | 2,1 | 16,70 | 1,0 | 1,7 | 2,4 | 0,6 | 1,8 |
| 16 | 2,5 | 16,70 | 0,9 | 1,5 | 2,2 | 0,5 | 1,7 |
| 17 | 2,95 | 16,70 | 0,8 | 1,25 | 2,2 | 0,8 | 1,4 |
| 18 | 3,8 | 16,70 | 0,7 | 1,2 | 2,0 | 0,9 | 1,1 |

б) обработка воды кальцинированной и каустической содой

| № п/п | Доза реагента | | Анализ обработанной воды | | | | |
|----------|--|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | | | Щелочность | | Жесткость | | |
| | Едкого натра, мг·экв/дм ³ | Соды, мг·экв/дм ³ | По ФФ, мг·экв/дм ³ | Общая, мг·экв/дм ³ | Общая, мг·экв/дм ³ | Ca^{2+} , мг·экв/дм ³ | Mg^{2+} , мг·экв/дм ³ |
| 1 | 5,4 | 15,0 | 3,8 | 6,0 | 1,1 | 0,1 | 1,0 |
| 2 | 4,0 | 15,0 | 3,0 | 5,3 | 1,1 | 0,1 | 1,0 |
| 3 | 4,0 | 13,7 | 2,6 | 4,2 | 0,9 | 0,1 | 0,8 |
| 4 | 4,0 | 12,5 | 1,7 | 3,1 | 0,9 | 0,2 | 0,7 |
| 5 | 4,0 | 11,2 | 1,4 | 2,0 | 1,2 | 0,3 | 0,9 |
| 6 | 4,0 | 10,0 | 0,9 | 1,4 | 1,8 | 0,7 | 1,1 |
| 7 | 4,0 | 9,5 | 0,8 | 1,2 | 2,0 | 1,0 | 1,0 |
| 8 | 4,0 | 8,7 | 0,7 | 1,0 | 2,6 | 1,6 | 1,0 |

Таблица 1.13 – Произведение растворимости основных накипеобразователей

| Температура, °C | 25 | 50 | 100 | 150 | 200 |
|--|------|-----|-------|--------|--------|
| ПР($CaSO_4$) · 10 ⁻⁵ – ангидрит | 3,7 | 1,9 | 0,31 | 0,027 | 0,0014 |
| ПР($MgCO_3$) · 10 ⁻⁶ | 7,9 | 1,8 | 0,098 | 0,0052 | 0,003 |
| ПР($CaCO_3$) · 10 ⁻⁹ | 4,4 | 2,2 | 0,47 | 0,053 | 0,0043 |
| ПР($Mg(OH)_2$) · 10 ⁻¹² | 6,6 | 6,4 | 4,1 | 1,3 | 0,32 |
| ПР($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) · 10 ⁻⁵ – гипс | 2,54 | 2,1 | 1 | – | – |

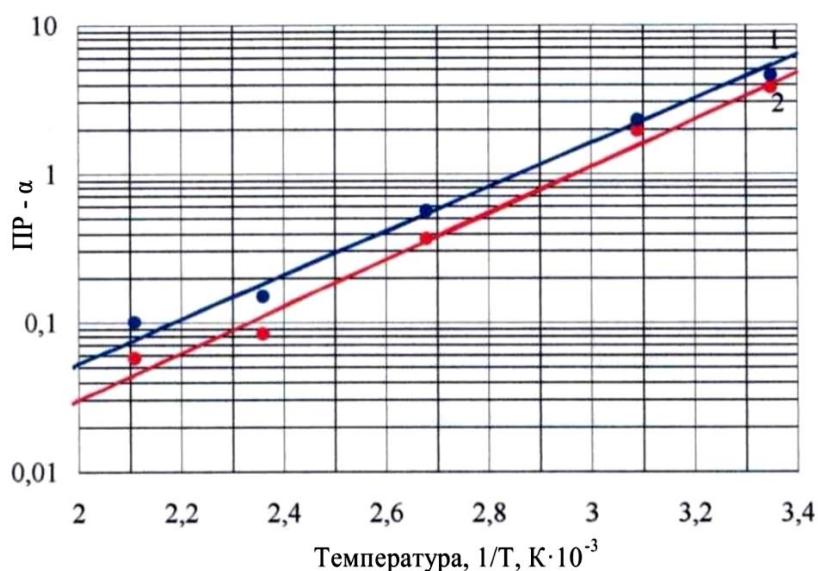


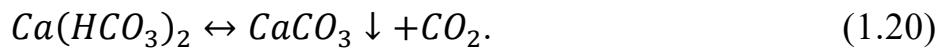
Рисунок 1.12 – Зависимость произведения растворимости (ПР- α) от температуры (1/T):
1 – $CaSO_4$, 2 – $CaCO_3$.

Для предотвращения накипеобразования необходимо чтобы продолжительность пребывания жидкости в зоне нагрева, в которой находятся накипеобразующие элементы, была меньше, чем индукционный период (латентный).

Из приведенных в таблице 1.13 данных видно, что в соответствии с зависимостью остаточного содержания катионов жесткости от произведения растворимости при одной и той же концентрации иона CO_3^{2-} для создания насыщенного по $MgCO_3$ или по $CaCO_3$ раствора, концентрация ионов Mg^{2+} должна быть на несколько порядков больше, чем ионов Ca^{2+} . Поэтому основной составляющей отложений в рассмотренных условиях (без кипячения раствора) является $CaCO_3$.

Величина PR_{CaSO_4} значительно больше, чем у других рассмотренных солей. Однако, при больших концентрациях сульфатов-ионов и высокой температуре возможно появление в накипи и $CaSO_4$. Поэтому при оценке водного режима систем теплоснабжения рассчитывается так называемый «сульфатный барьер».

Соотношение концентраций сульфат и карбонат-ионов в растворе, при которых начинает откладываться карбонат или сульфат кальция характеризуется следующим:



При подогреве воды равновесие в системе (1.20) будет смещаться в сторону образования малорастворимого соединения карбоната кальция. Учитывая снижение растворимости сульфата кальция при повышении температуры, последний также будет создавать отложения (накипь) на поверхности нагрева:



Если $\frac{SO_4^{2-}}{CO_3^{2-}} > \frac{\text{ПР}_{CaSO_4}}{\text{ПР}_{CaCO_3}}$, то на поверхностях труб откладывается только карбонат

кальция, когда $\frac{SO_4^{2-}}{CO_3^{2-}} = \frac{\text{ПР}_{CaSO_4}}{\text{ПР}_{CaCO_3}}$, то откладываются одновременно обе соли, и когда

$\frac{SO_4^{2-}}{CO_3^{2-}} < \frac{\text{ПР}_{CaSO_4}}{\text{ПР}_{CaCO_3}}$, то образуется осадок сульфата кальция.

Индукционный период увеличивается при смене типа кристаллов, например, сульфат кальция при кристаллизации может осаждаться в трёх разных модификациях. Ангидрит является стабильной формой при температуре более 42°C . Полугидрат – метастабильный при температуре более 98°C . Гипс – низкотемпературная форма возникновения отложений, он стабилен при температуре ниже 42°C и метастабилен в области температур между 42°C и 98°C . В водогрейных котлах и подогревателях могут откладываться практически все три формы сульфата кальция. На рисунке 1.13 показаны области стабильных состояний для трех форм сульфата кальция: гипса, полугидрата и ангидрита.

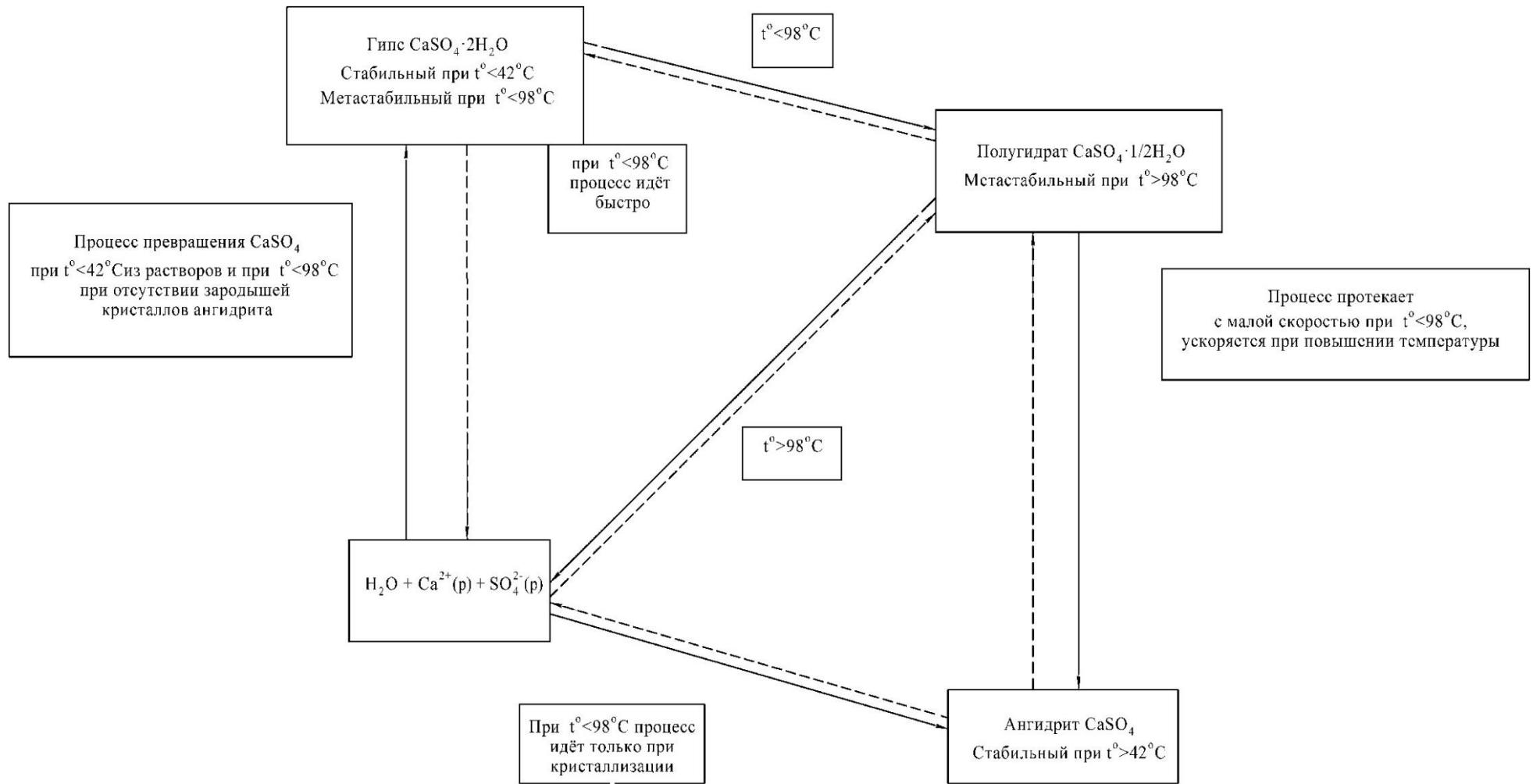


Рисунок 1.13 – Области стабильных состояний для трех форм сульфата кальция

РАЗДЕЛ 2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ШАХТНЫХ ВОД ДЛЯ ПОДПИТКИ ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ

2.1 Выбор альтернативных решений для подготовки воды для подпитки тепловых сетей

В настоящее время во многих странах уделяется значительное внимание вопросам предотвращения загрязнения поверхностных водных источников. Во многих техногенных регионах такие источники, особенно с малым дебетом, превращены в сточные канавы. Возникает необходимость выделения соответствующих средств для совершенствования технологий очистки воды и экологического оздоровления регионов [98, 109].

Учитывая изложенное, необходимо обратить максимальное внимание на наиболее распространенные и наименее квалифицированно обслуживаемые установки подготовки воды для подпитки тепловых сетей. В любом более-менее крупном населенном пункте существует большое количество указанных установок. Суммарное количество сбросов засоленных сточных вод от указанных установок значительно превышает объемы сбросов от обессоливающих установок даже крупных тепловых электростанций (ТЭС) [111].

В настоящее время для приготовления воды для подпитки теплосети на большинстве котельных в России и Украине используются технологии умягчения в натрий-катионитных фильтрах и обработка воды в водород-катионитных фильтрах, работающих в режиме «голодной» регенерации [109].

Экологические показатели используемых технологий обработки воды для подпитки тепловых сетей с учетом данных [110] приведены в таблице 2.1. Обращает на себя внимание технология обработки воды с использованием комплексонов или дисперсантов на основе фосфоновых кислот.

Таблица 2.1 – Сравнение схем обработки воды по затратам реагентов и эмиссии загрязнений

| Наименование технологии | Качество исходной воды, мг·ЭКВ/дм ³ | | Эмиссия загрязнителей со сточными водами | |
|---|--|------------|--|-------|
| | жесткость | щелочность | г·ЭКВ/т | кг/т |
| Умягчение воды в натрий-катионитных фильтрах | 4 | 2,5 | 12 | 0,70 |
| | 7 | 3,0 | 21 | 1,23 |
| | 10 | 4,0 | 30 | 1,75 |
| Водород-катионирование с голодной регенерацией | 4 | 2,5 | 2,4 | 0,16 |
| | 7 | 3,0 | 2,9 | 0,19 |
| | 10 | 4,0 | 3,8 | 0,26 |
| Обработка воды дисперсантами (фосфонатами) | 4 | 2,5 | 0 | 0 |
| | 7 | 3,0 | 0 | 0 |
| | 10 | 4,0 | 0 | 0 |
| Обработка воды в фильтрах, загруженных карбоксильным катионитом | 4 | 2,5 | 2,4 | 0,16 |
| | 7 | 3,0 | 2,9 | 0,19 |
| | 10 | 4,0 | 3,8 | 0,26 |
| Обработка воды в нанофильтрационных аппаратах | 4 | 2,5 | 3,2 | 0,20 |
| | 7 | 3,0 | 5,6 | 0,34 |
| | 10 | 4,0 | 8,0 | 0,49 |
| Известкование воды в осветлителях с последующим подкислением | 4 | 2,5 | | 0,085 |
| | 7 | 3,0 | | 0,11 |
| | 10 | 4,0 | | |

Одним из направлений является применение нетрадиционных реагентов, таких как сульфат натрия. Последний является отходом некоторых производств, а также добывается в виде природных минералов. Российская Федерация располагает богатейшими месторождениями сульфата натрия в виде поверхностной рапы озер и твердых залежей мирабилита. Мирабилит используется как сырье для производства красок, в медицине, в целлюлозно-бумажной и стекольной промышленности, а также в производстве синтетических моющих средств.

Сульфат натрия кристаллизационный выпускается как побочный продукт производства синтетического волокна на ПО «Химволокно» в городах

Красноярске, Светлогорске, Барнауле, Балаково, Рязани, Твери и др. В виде отходов производства он производится на Волгодонском химическом заводе Ростовской области и Шебекинском химическом заводе Белгородской области.

При регенерации сильнокислотных катионитов сульфатом натрия, а также карбоксильных катионитов серной кислотой возникает проблема предотвращения гипсования фильтрующих слоев ионообменных смол. Для предотвращения гипсования применяют разбавленные растворы регенерантов, что влечет за собой увеличение объема засоленных стоков.

При кристаллизации сульфата кальция из пересыщенных растворов возможно образование осадков трех типов: ангидрида $CaSO_4$, полугидрата $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ и дигидрида $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипса).

В одинарной солевой системе сульфата кальция твердая фаза образуется при температурах в виде гипса менее $42^\circ C$, в виде ангидрида от 24 до $98^\circ C$ и полугидрата выше $98^\circ C$. По данным [108], полученным при изучении кристаллизации сульфата кальция из регенерационных растворов, устойчивой формой твердой фазы при кристаллизации из многокомпонентной системы Na_2SO_4 , $CaSO_4$, $NaCl$ является гипс.

Проблемы выпадения гипса из пересыщенных регенерационных растворов может иметь положительную сторону, если твердая фаза гипса будет выпадать из раствора в бассейне выдержки регенерационных растворов. С одной стороны, это позволяет уменьшить массу сбрасываемых в поверхностные водоемы солей, а с другой стороны – реализовывать полученный отход в качестве добавки к строительным растворам или для производства вяжущих.

Как известно, кристаллизация солей из пересыщенных растворов происходит по истечении определенного латентного – индукционного периода [4, 5]. Возникает необходимость определения длительности указанного периода пресыщенных растворов сульфата кальция.

Длительность нахождения раствора, из которого происходит кристаллизация сульфата кальция, в фильтре с учетом доли свободного объема, незанятого ионообменной смолой, может быть определена из выражения:

$$\tau = \frac{(H - h)\varepsilon^{0,33} \cdot \varepsilon^{0,66} \cdot 60}{W} = \frac{H \cdot \varepsilon \cdot 60}{W}, \quad (2.1)$$

где H – высота загрузки ионообменной смолы в фильтре, м;
 h – высота работающего слоя ионита, м;
 W – скорость фильтрации регенерационного раствора, $\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$;
 ε – доля свободного объема в загрузке фильтра, незанятого ионообменной смолой, 0,38.

При скорости пропуска регенерационного раствора $8 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ и $10 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ время нахождения регенерационного раствора в слое загрузка составит, соответственно, 3,85 и 3,10 мин. Индукционный период процесса кристаллизации сульфата кальция должен превышать указанные значения времени.

Индукционный период кристаллизации гипса определяется с использованием микроскопа МБС-10. Пробы растворов хлорида кальция и сульфата натрия различных концентраций после смешивания помещались на предметное стекло микроскопа со степенью увеличения 56 крат. Учитывая то, что глаз человека способен различать размеры до 0,06 мм, обеспечивалась возможность регистрации появления кристаллов размеров до 1,1 мкм. Регистрировались интервалы времени от начала смешивания растворов до появления кристаллов гипса.

Растворимость сульфата кальция принята $1,495 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ [108].

Длительность индукционного периода τ в зависимости от степени пресыщения « n » раствора описывается $\tau = \exp[-a \exp(-a)]$.

Обработанные данные зависимости длительности индукционного периода от степени пересыщения с коэффициентами корреляции $R^2 = 0,9967$ для растворов, имеющих температура 20°C и $R^2 = 0,9864$ для температуры растворов 30°C приведены на рисунке 2.1.

$$\tau = \exp[18,09 \exp(-0,355n) + 1,07] \quad t = 20^\circ\text{C}, \quad (2.2)$$

$$\tau = \exp[20,74 \exp(-0,355n)] \quad t = 30^\circ\text{C}, \quad (2.3)$$

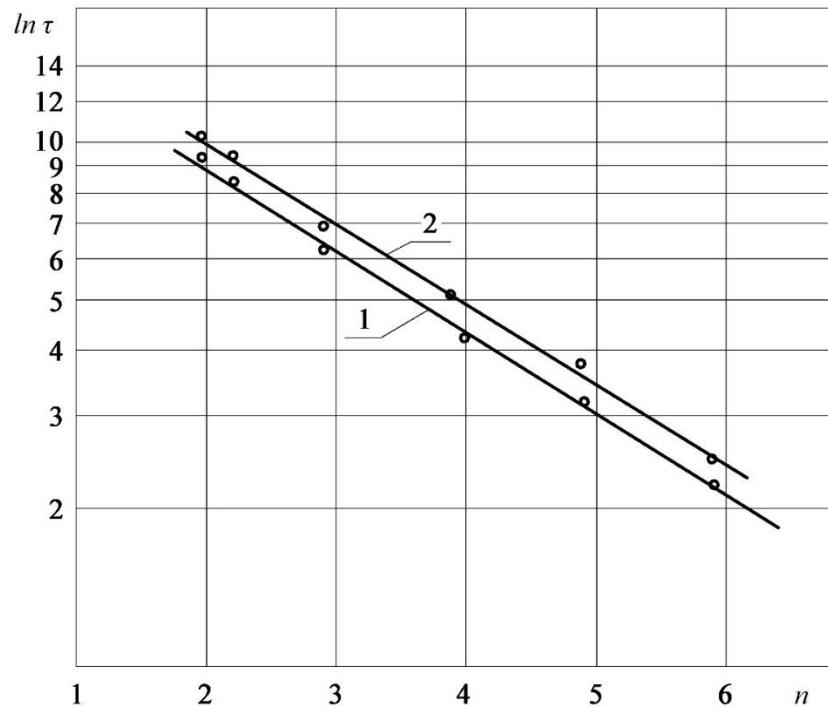


Рисунок 2.1 – Зависимость длительности индукционного периода (τ) от степени пересыщения раствора (n)

Полученные нами данные хорошо корреспондируют с результатами работы [126].

Учитывая то, что регенерационные растворы могут представлять собой многокомпонентную смесь солей, для определения влияния ионной силы раствора на растворимость гипса обработаны данные, полученные в [117, 118].

Растворимость сульфата кальция в зависимости от ионной силы раствора описываются уравнением:

$$S_{CaSO_4} = 20,5 + 0,925 \ln \bar{I}_n = 0,925 \ln (\bar{I}_0 + 2,15 \cdot 10^{-2}) + 20,5, \text{ ммоль/дм}^3, \quad (2.4)$$

где \bar{I}_n , \bar{I}_0 – соответственно, приведенные и истинные значения ионной силы, моль/дм³.

При концентрации регенерационного раствора сульфата натрия $\sim 3\%$ и ионной силе раствора $0,21$ моль/дм 3 растворимость сульфата кальция составит $19,15$ ммоль/дм 3 . Для условий регенерации катионита при температуре 20°C и времени нахождения раствора в слое ионита из 1 при $\tau = 4$ мин допустимая степень пересыщения раствора составит $7,37$. Таким образом, концентрация сульфата кальция в регенерационном растворе, при которой осадок не будет выпадать в слое ионита составит 141 ммоль/дм 3 или 282 мг·экв/дм 3 .

В некоторых регионах европейской части России и Украины имеет место дефицит воды питьевого качества. При этом возникает необходимость определения возможности использования вод повышенной минерализации для подпитки тепловых сетей с закрытым водоразбором [119, 120]. В лабораторных условиях с использованием колонок диаметром 18 мм, загруженных катионитом КУ-2-8 на высоту 40 см определены параметры умягчения воды повышенной минерализации. Ионный состав исходной воды приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Ионный состав исходной воды

| Катионы | Концентрация, мг·экв/дм 3 | Анионы | Концентрация, мг·экв/дм 3 |
|---------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|
| Натрий | 30,7 | Сульфаты | 36,8 |
| Кальция | 12,8 | Хлориды | 7,5 |
| Магний | 2,8 | Гидрокарбонаты | 2 |
| Сумма | 46,3 | | 46,3 |

Основные технологические показатели процесса умягчения воды повышенной минерализации приведены в таблице 2.3. Вследствие большой концентрации противоиона, содержащегося в умягченной воде, имеет место высокий удельный расход поваренной соли на регенерацию ионита и, соответственно, повышенная концентрация катионов жесткости в фильтрате [119, 120].

Таблица 2.3 – Технологические показатели катионита КУ-2-8 при умягчении воды повышенной минерализации

| Расход $NaCl$, г·экв/м ³ | Концентрация регенерационного раствора, % | Емкость поглощения, г·экв/м ³ | Проскок $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ в фильтрат, мг·экв/дм ³ | Удельный расход $NaCl$, г·экв/г·экв |
|--|--|--|---|--|
| 1170 | 8 | 333 | 1,07 | 3,52 |
| 1465 | 8 | 385 | 0,89 | 3,81 |
| 1758 | 8 | 426 | 0,83 | 4,12 |
| 2050 | 8 | 474 | 0,78 | 4,32 |
| 2050 | 3 | 354 | 0,98 | 5,80 |
| 2050 | ~ 2 | 322 | 1,15 | 6,37 |
| 2050 | 1 | 260 | 1,30 | 8,00 |
| 4100 | 8 | 614 | 0,58 | 6,68 |

Согласно экспериментальным данным при увеличении концентрации регенерационного раствора снижается удельный расход реагента на регенерацию ионитного фильтра и возрастает обменная емкость поглощения ионита (рисунок 2.2).

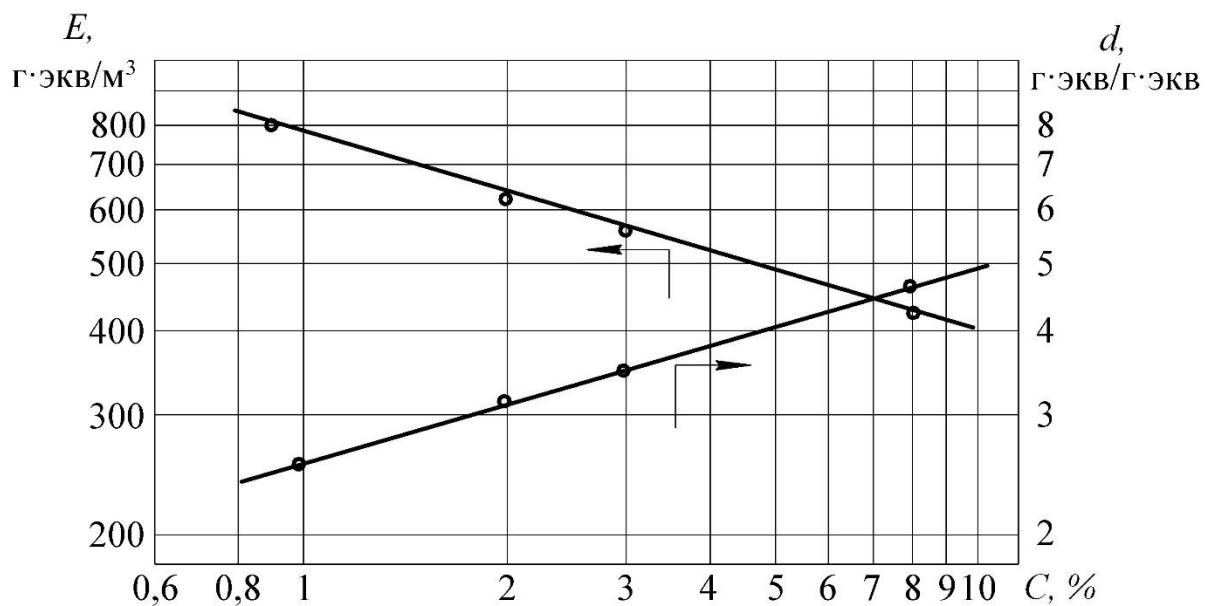


Рисунок 2.2 – Зависимость емкости поглощения ионита (E) и удельного расхода (d) реагента от концентрации регенерационного раствора (C)

Из приведенных данных следует, что регенерационный раствор реагента предпочтительно подавать под слоем ионообменной смолы, для исключения разбавления раствора в толще «водяной подушки».

Однако при этом растет также концентрация сульфата кальция при регенерации фильтра сульфатом натрия, что увеличивает опасность гипсования слоя ионита.

Обменная емкость поглощения (E) ионита с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,99$ описывается законом Вагелера-Ленгмюра:

$$E = \frac{947G}{2180+G}, \text{ г}\cdot\text{ЭКВ}/\text{м}^3, \quad (2.5)$$

где G – расход 8%-го раствора поваренной соли на регенерацию, $\text{г}\cdot\text{ЭКВ}/\text{м}^3$.

2.2 Экологические риски и особенности использования шахтных вод для подпитки тепловых сетей

В Донбассе существует острый дефицит воды питьевого качества. Наряду с этим в поверхностные водные источники поступают огромные объемы вод, откачиваемых из шахтных выработок. За период более 200 лет интенсивной добычи угля из недр извлечено до 22 млрд. т. пород и около 16 млрд. т. угля. В недрах Донбасса образовались десятки кубических километров пустот, которые заполнились обвалившейся породой. В результате горных разработок произошло проседание земной поверхности на $1,5 \div 3$ м [122]. Это привело к нарушению гидроупорных слоев, увеличению проницаемости деформированных пластов и росту интенсивности фильтрации поверхностных вод. Произошло увеличение поступления воды в шахтные выработки. По мере движения, фильтрации воды из поверхности, вода обогащается растворимыми солями. К сожалению, качество поверхностной воды претерпевает существенные изменения в сторону ее ухудшения [119].

При плановом или вынужденном закрытии шахт поступление поверхностных вод в выработанное пространство не прекращается, что вызывает

необходимость их откачки. В противном случае увеличивается уровень грунтовых вод, что ведет к просадкам поверхности, разрушению сооружений, зданий и коммуникаций, а также подтоплению поверхностей. Количество шахтных вод на Донбассе достигает 800 млн. м³ в год. Вынос солей с подповерхности достигает примерно 2,5 млн. т в год. Относительно маломощные поверхностные источники буквально насыщены сбросами шахтных вод и превращены в сточные канавы [119, 123].

Основной источник питьевой воды в Донбассе канал Северский Донец-Донбасс при транспортировке воды теряет значительное ее количество в результате фильтрации. В ряде районов, например, в г. Горловке перекачка воды осуществляется в трубопроводах. Просадка поверхности под трубопроводами в отдельных местах уже превысила 3 м. Это ставит под угрозу надежность водоснабжения большого региона. При нарушении сплошности только одного из трех трубопроводов может возникнуть известный в технике «эффект домино» в результате появления тиксотропных явлений в подповерхности. Указанные обстоятельства свидетельствуют об острой необходимости решения проблемы альтернативного источника водоснабжения и выбора технологий использования шахтных вод вместо пресной воды из канала Северский Донец-Донбасс. Одним из приоритетных источников потребления воды, обеспечивающих нормальную жизнедеятельность населения, являются тепловые сети.

Актуальной проблемой являются теоретическое обоснование возможности использования осветленных, обработанных шахтных вод для подпитки тепловых сетей с закрытым водоразбором, а также оценка влияния состава воды на интенсивность процесса накипеобразования [118, 120].

Отложение накипи на теплообменных поверхностях является одной из главных проблем теплоэнергетики на протяжении всей истории ее развития [73,118]. Низкая теплопроводность слоя накипи вызывает ухудшение процесса теплопередачи, что приводит к снижению эффективности работы оборудования (перерасходу топлива и тем самым увеличению массы продуктов сгорания, выбрасываемых в атмосферу – оксидов серы, азота, углерода, сажи и др.; перегреву

металла и т. д.) и повышению экологической опасности предприятий тепловой энергетики. Загрязнение отложениями накипи трубопроводов приводит к ухудшению гидродинамического режима тепловых сетей и перерасходу электроэнергии на прокачку сетевой воды.

С появлением накипи на внутренней поверхности трубопроводов увеличивается температура внешней поверхности металла, который обогревается, из-за низкой теплопроводности накипи. Таким образом, накипь способствует повышению температуры металла трубопроводов и перерасходу энергоносителей. Толщина отложений в 1÷2 мм рассматривается как значительная, и температура стенок труб может увеличиваться на несколько сотен градусов (таблица 2.4). Допустимая величина интенсивности накипеобразования для теплофикационных систем составляет $0,11 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Образование на внутренней поверхности котла слоя накипи толщиной всего 1 мм может вызывать перерасход топлива на 5÷8% [75, 76].

Таблица 2.4 – Влияние толщины отложений и температуры внешней поверхности трубы на повышение температуры стенок труб

| Параметр | Значение | | |
|--|----------|------|------|
| Температура внешней поверхности трубы, °C | 410 | 450 | 560 |
| Толщина отложений, мм | 0,11 | 0,17 | 0,28 |
| Повышение температуры стенок из-за отложений, °C | 50 | 90 | 198 |

Процесс кристаллизации в объеме водного теплоносителя протекает в несколько стадий:

Первая стадия – образование зародышей. Под зародышем понимают минимальное количество новой фазы, способное на самостоятельное существование. Существуют разные представления как о природе зародышей – аморфных частиц или очень маленьких кристаллов, так и об их размерах: от нескольких молекул до нескольких сотен молекул.

Вторая стадия – рост зародышей до критического размера, при котором зародыш становится устойчивым. Критический размер и скорость образования зародышей в соответствии с представлениями Гиббса-Фольмера зависят от

природы вещества, которое кристаллизуется, пресыщения, температуры, интенсивности перемешивания раствора.

Третья стадия – дальнейший рост зародышей или собственно кристаллизация. Если рост зародышей прекращается, когда величина кристаллов не превышает 10^{-8} м, то образуется, как правило, коллоидная система. Если рост кристаллов на этой стадии не прекращается, то возможно образование осадка или шлама в объеме.

При наличии пресыщения кристаллизация характеризуется определенным индукционным периодом. Период кристаллизации, в течении которого не наблюдается видимых изменений концентрации раствора, называется индукционным. Индукционный период обычно включает первые две стадии кристаллизации, хотя образование зародышей может происходить и по окончании индукционного периода.

Продолжительность индукционного периода зависит от степени пресыщения раствора, природы вещества, которое кристаллизуется, температуры, наличия примесей и других факторов. Индукционный период связан с периодом задержки τ_3 – временем до начала образования слоя отложений. При кристаллизации, и, следовательно, отложении накипи, τ_3 имеет тенденцию к уменьшению при увеличении температуры раствора при неизменной степени пресыщения. Период задержки также уменьшается при увеличении шероховатости поверхности.

Учитывая сложность регулирования гидрокарбонатной щелочности воды и жесткости промышленных шахтных вод, для определения влияния температуры и состава воды на процесс кристаллизации карбоната кальция исследования выполнены в лабораторных условиях. Для приготовления растворов гидрокарбоната кальция через суспензию измельченного мела продувался углекислый газ. Нагрев проб воды соответствующего состава осуществляется на водяной бане до температур 70 и 90°C с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Для оценки интенсивности кристаллизации карбоната кальция, а также визуализации типа кристаллов в стаканы погружались стеклянные пластины. Наблюдение типа кристаллов, отложившихся, на стеклянных пластинах производилось после

высушивания пластин. Для наблюдения использовался микроскоп МБР-1 в проходящем искусственном свете с увеличением 600 раз. Измерение размеров кристаллов выполнено с помощью измерительного окуляра 7х. Количество отклонений определялось по изменению массы на аналитических весах.

При использовании шахтных вод в качестве теплоносителя для закрытых тепловых сетей следует учитывать два ограничения: минерализацию воды и карбонатный индекс [113, 124]. Повышение минерализации, особенно при увеличении содержания ионов хлора, приводит к увеличению интенсивности коррозионных процессов. Опыт эксплуатации оборотных циклов водоснабжения показывает, что интенсивность коррозионных процессов является приемлемой при минерализации до $1500\div2000$ мг/дм³ [125].

Однако следует учитывать то, что с одной стороны температура сетевой воды существенно больше, что интенсифицирует коррозионные процессы, а с другой стороны подпиточная вода проходит стадию десаэрации, что снижает интенсивность кислородной коррозии. Основной составляющей накипи является карбонат кальция, интенсивность формирования которого зависит от карбонатного индекса – произведения кальциевой жесткости на щелочность воды [113].

Шахтные воды в большинстве случаев представляют многокомпонентные системы, в которых основными катионами являются кальций, магний и натрий, а анионами: гидрокарбонаты, хлориды, сульфаты и силикаты. Кроме этого в указанных водах присутствуют микроэлементы: соединения железа, марганца, цинка коллоидной или ионной степени дисперсности. Кроме основных составляющих солевого состава кальция и гидрокарбонатов, влияющих на интенсивность накипеобразования, присутствие в указанных водах других примесей также оказывается на интенсивности кристаллизации карбоната кальция и форме образующихся кристаллов. Карбонат кальция при кристаллизации в объеме раствора может существовать в виде трех модификаций: ватерита, арагонита и кальцита. Кроме трех основных форм существует аморфная, гексагидратная и моногидрокальцитная. Форма кристаллов влияет на условия накипеобразования [126, 127]. Мелкие кристаллы отталкиваются от

теплопередающей поверхности за счет сил термофореза, а крупные – осаждаются на поверхности теплообмена за счет сил адгезии [113].

Проведенные нами опыты показали, что наличие в воде даже относительно небольших концентрации ионов двухвалентного железа 2 мг/дм^3 приводит к измельчению кристаллов и, соответственно, меньшей интенсивности накипеобразования. Это можно объяснить следующим. Кристаллы карбоната кальция в виде кальцита и карбоната железа в виде сидерита изоморфны. Эти кристаллы принадлежат к одной сингонии. Элементарные ячейки кристаллов этих веществ также одинаковы – ромбоэдры. Ионные радиусы Ca^{2+} и Fe^{2+} близки между собой ($R_{Ca}^{2+} = 9,9 \cdot 10^{-9} \cdot \text{Å}^0$, $R_{Fe}^{2+} = 0,83 \cdot 10^{-9} \cdot \text{Å}^0$). Произведение $FeCO_3$ на два порядка меньше произведения растворимости $CaCO_3$ ($\text{ПР}_{CaCO_3} = 9,9 \cdot 10^{-9}$, $\text{ПР}_{FeCO_3} = 2,5 \cdot 10^{-11}$).

Таким образом, кристаллы сидерита $FeCO_3$ являются центрами кристаллизации для кристаллов кальцита. Благодаря этому основная доля кристаллизации происходит в объеме раствора, а не на теплопередающей поверхности. Увеличение доли магниевой жесткости также приводит к возникновению изоморфных кристаллов ($R_{Mg}^{2+} = 0,78 \cdot 10^{-9} \cdot \text{Å}^0$), что вызывает конкурентную кристаллизацию. Примером изоморфной кристаллизации в природе являются образования залежей доломита.

Для определения влияния концентрации основных составляющих процесса кристаллизации карбоната кальция на интенсивность образования отложений выполнена серия экспериментов при изменении концентрации щелочности, кальция и углекислого газа. Результаты приведены в таблице 2.5.

Зависимость количества отложений на поверхности нагрева от концентрации угольной кислоты и от показателя (pH - $p\text{PK}$) приведены на рисунках 2.3 и 2.4.

Таблица 2.5 – Соотношение количества отложений и показателя pH - pPK

| Концентрация, CO_2 , мг/дм 3 | Количество отложений, G , моль/ч | pH - pPK |
|--|------------------------------------|--------------|
| $\mathcal{Ж} = 7 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3; \mathcal{Щ} = 1 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3$ | | |
| 66 | 0,108 | 4,18 |
| 22 | 0,178 | 4,63 |
| 11 | 0,242 | 4,91 |
| 2,2 | 0,5 | 5,57 |
| $\mathcal{Ж} = 0,7 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3; \mathcal{Щ} = 3 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3$ | | |
| 66 | 0,061 | 3,66 |
| 22 | 0,1 | 4,11 |
| 11 | 0,136 | 4,39 |
| 2,2 | 0,282 | 5,05 |
| $\mathcal{Ж} = 7 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3; \mathcal{Щ} = 3 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3$ | | |
| 66 | 0,183 | 4,66 |
| 22 | 0,301 | 5,11 |
| 11 | 0,410 | 5,39 |
| 2,2 | 0,847 | 6,05 |

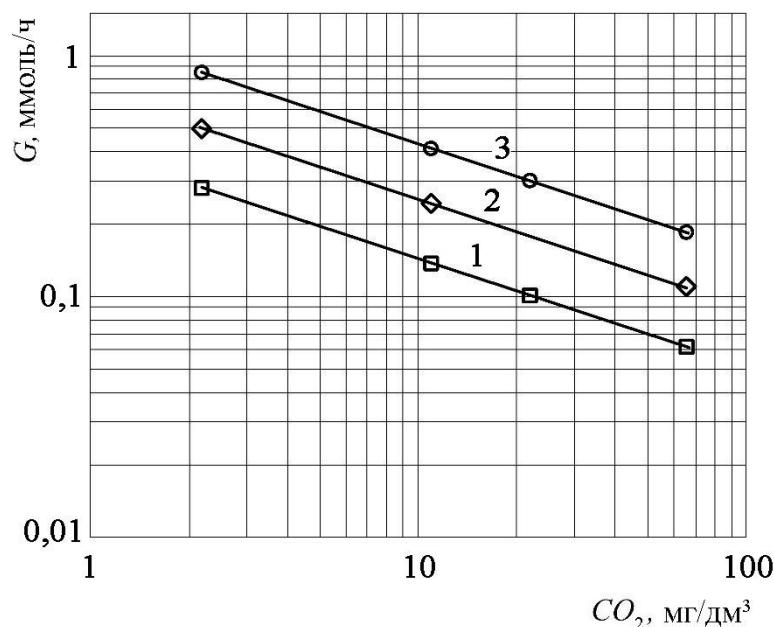


Рисунок 2.3 – Зависимость количества отложений на поверхности нагрева (G) от концентрации угольной кислоты (CO_2):

1 – $\mathcal{Ж} = 0,7 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3; \mathcal{Щ} = 3 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3$;
 2 – $\mathcal{Ж} = 7 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3; \mathcal{Щ} = 1 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3$;
 3 – $\mathcal{Ж} = 7 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3; \mathcal{Щ} = 3 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3$.

1) $\mathcal{Ж} = 0,7 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3; \mathcal{Щ} = 3 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3$.

$$y = 0,4015 \cdot x^{-0,45}; R = 0,999. \quad (2.6)$$

2) $\mathcal{J} = 7 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$; $\mathcal{W} = 1 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$.

$$y = 0,7133 \cdot x^{-0,45}; R = 0,999. \quad (2.7)$$

3) $\mathcal{J} = 7 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$; $\mathcal{W} = 3 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$.

$$y = 1,2080 \cdot x^{-0,45}; R = 0,999. \quad (2.8)$$

Математическая обработка уравнений позволила получить зависимость количества отложений от карбонатного индекса – произведения концентрации ионов

$$G = 0,30 \cdot \left(\frac{C_{CO_2} \cdot \mathcal{W}}{C_{CO_2}} \right)^{0,45}, \quad (2.9)$$

где G – количество отложений, моль/ч;
 C_{CO_2} – концентрация CO_2 в водном растворе, мг/дм³.

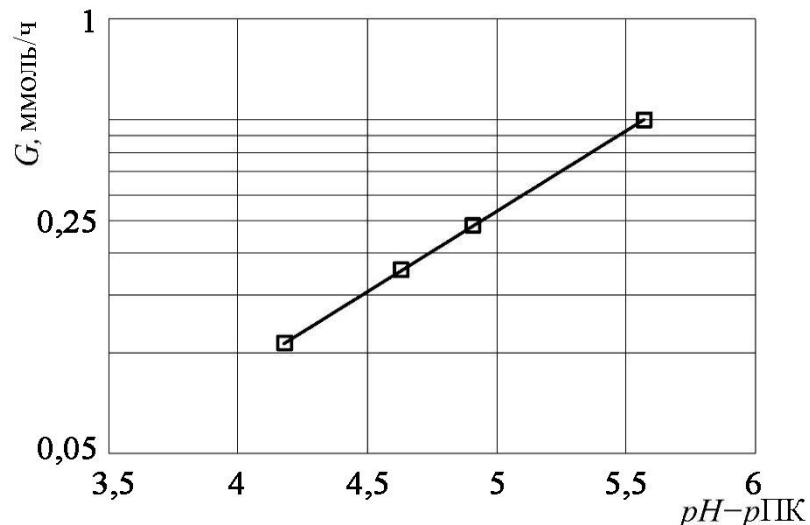


Рисунок 2.4 – Зависимость количества отложений (G) на поверхности нагрева от показателя ($pH - p\text{ПК}$)

Движущей силой процесса образование твердой фазы являются градиент химического потенциала, который характеризуется величиной пресыщенности по данному накипеобразователю. Однако, при том же самом пресыщении удельное количество накипи, которое образуется в водогрейном оборудовании, зависит от факторов, которые определяют кинетику процесса: температуры, гидродинамики, конструктивных характеристик оборудования, концентрации накипеобразователей в воде, а также pH раствора.

Влияние карбонатного индекса на интенсивность процесса кристаллизации карбоната кальция показано на рисунке 2.5.

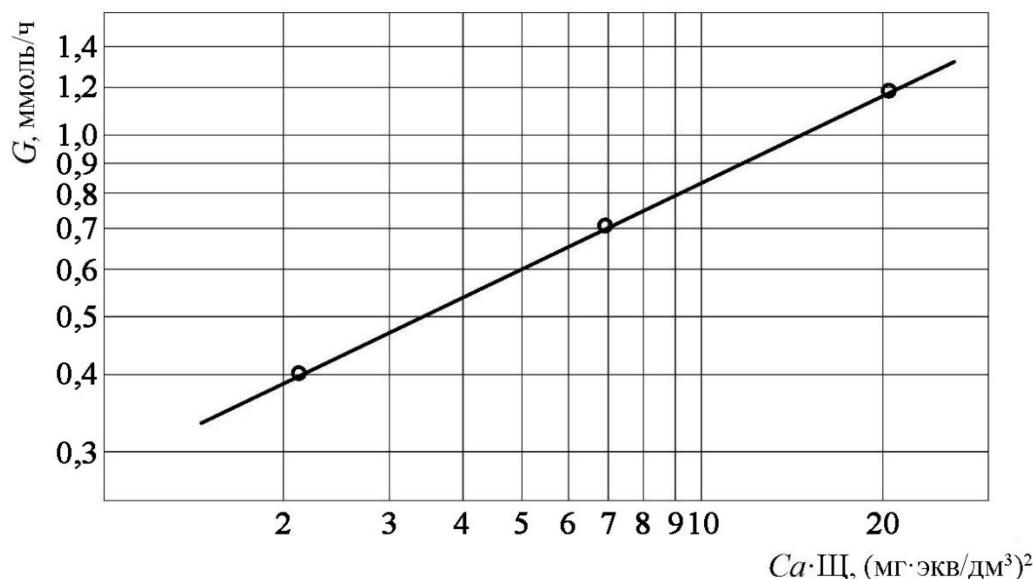


Рисунок 2.5 – Влияние карбонатного индекса (G) на интенсивность процесса кристаллизации карбоната кальция ($Ca \cdot \text{Щ}$)

2.3 Экономические и экологические особенности очистки воды на слабокислотных катионитах для теплофикационных систем

В отечественной практике существуют нормативы качества воды для подпитки тепловых сетей, установленные еще в Советском Союзе. Качество воды нормируется по так называемому карбонатному индексу – произведения концентраций ионов кальция в воде, поступающей на подпитку, на щелочность воды. Нормативы установлены в зависимости от вида подогрева: в котлах или

подогревателях, температуры нагрева воды и типа систем теплоснабжения (открытых или закрытых). Указанные нормативы приведены в таблице 2.6.

Отличие нормированных показателей обусловлено тем, что карбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$ при повышении температуры воды интенсивно подвергается термическому разложению с образованием нерастворимого соединения карбоната кальция по схеме [146]:

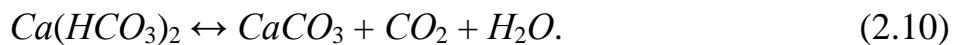
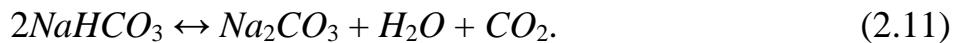


Таблица 2.6 – Нормативные значения карбонатного индекса I_k в воде для подпитки тепловых сетей [2]

| Тип оборудования | Температура подогрева воды в сети, $^{\circ}C$ | I_k , мг·экв/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 |
| | 141÷150 | 0,8 | 0,5 |
| Сетевые подогреватели | 70÷100 | 4,0 | 3,5 |
| | 101÷120 | 3,0 | 2,5 |
| | 121÷140 | 2,5 | 2,0 |
| | 14÷150 | 2,0 | 2,0 |
| | 151÷200 | 1,0 | 0,5 |

Отложения карбоната кальция имеют низкую теплопроводность, что усложняет работу тепловых сетей как вследствие увеличения затрат топлива, так и коррозии тепловых коммуникаций [101].

На большинстве установок подготовка воды для подпитки тепловых сетей применяется технология подготовки воды путем ее умягчения в натрий-калионитных фильтрах. Это позволяет исключить или уменьшить интенсивность накипеобразования, однако не исключает коррозионные процессы, которые происходят вследствие процесса гидролиза гидрокарбоната натрия по схеме:



В процессе углекислотной коррозии коммуникаций тепловых сетей образуются железоокисные и железокарбонатные отложения, которые имеют еще более низкую теплопроводность по сравнению с карбонатом кальция [66].

Использование умягчения воды в натрий-катионитных фильтрах имеет также отрицательную экологическую составляющую процесса. Натрий-катионитные фильтры регенерируются с удельным расходом поваренной соли в $2,5 \div 3$ раза больше стехиометрических значений.

Таким образом, для населения большого города (население более одного млн жителей) с системой горячего водоснабжения со средним расходом горячей воды на человека $150 \text{ дм}^3/\text{сут}$ и при жесткости исходной воды $5 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$ расход поваренной соли за год ($T = 360$ дней) на регенерацию фильтров составит:

$$G = N \cdot q \cdot 10^{-3} \cdot \text{ж} \cdot d \cdot T \cdot M \cdot 10^{-6} = \\ = 1 \cdot 10^6 \cdot 150 \cdot 5 \cdot 360 \cdot 3 \cdot 58,5 \cdot 10^{-9} = 47385 \text{ т}, \quad (2.12)$$

где N – количество населения, чел.;

q – удельное потребление горячей воды, $\text{дм}^3/\text{сут}$;

ж – жесткость исходной воды, $\text{мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$;

d – удельный расход регенеранта, $\text{г}\cdot\text{экв}/\text{г}\cdot\text{экв}$;

T – количество дней в году;

M – молекулярная масса регенеранта (58,5).

Регенерационные стоки сбрасываются в поверхностные водоемы, превращая их в сточные канавы. Даже при уменьшении в разы объемов потребления поваренной соли актуально решение проблемы поиска альтернативных технологий очистки воды для подпитки тепловых сетей. Одной из таких технологий является умягчение воды на карбоксильных (слабокислотных) катионитах. Процесс

умягчения воды осуществляется по схеме:



Регенерация фильтра осуществляется слабо концентрированным раствором серной кислоты. Процесс проходит по схеме:



Вода, прошедшая стадию водород-катионирования направляется в декарбонизатор для удаления углекислого газа. За счет продувки воздухом насадки из колец Рашига достигается остаточное содержание углекислого газа $2\div 4$ мг/дм³.

Сокращение эксплуатационных затрат от внедрения технологии подготовки подпиточной воды для установки производительностью 200 т/ч составит:

$$\begin{aligned} E_{NaCl} &= Q \cdot \Delta\text{ж} \cdot M_{NaCl} \cdot d \cdot \tau \cdot 10^{-6} \cdot \mathcal{U}_{NaCl} = \\ &= 200 \cdot 7 \cdot 58,5 \cdot 3 \cdot 8500 \cdot 10^{-6} \cdot 4000 = 8,35 \cdot 10^6 \text{руб./год.} \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} E_{H_2SO_4} &= Q \cdot \Delta\text{ж} \cdot M_{H_2SO_4} \cdot d \cdot \tau \cdot 10^{-6} \cdot \mathcal{U}_{H_2SO_4} = \\ &= 200 \cdot 7 \cdot 58,5 \cdot 3 \cdot 8500 \cdot 10^{-6} \cdot 2500 = 2,78 \cdot 10^6 \text{руб./год.} \end{aligned} \quad (2.17)$$

где $E_{NaCl}, E_{H_2SO_4}$ – соответственно, эксплуатационные затраты на реагенты, руб./год;

Q – расход обрабатываемой воды, т/ч;

d – удельный расход реагента, г·экв/г·экв;

$M_{NaCl}, M_{H_2SO_4}$ – соответственно, молекулярная масса поваренной соли и серной кислоты;

τ – количество часов в году (8500);

$\mathcal{U}_{NaCl}, \mathcal{U}_{H_2SO_4}$ – соответственно, цена поваренной соли и серной кислоты, руб./т.

Как видно из приведенных уравнений 2.16, 2.17 экономия эксплуатационных расходов для установки 200 т/ч составляет 5,57 млн. руб./год.

При подготовке воды для подпитки тепловых сетей необходимый уровень очистки воды устанавливается из следующих соображений.

Произведение остаточной концентрации ионов кальция и щелочности не должно превышать карбонатный индекс. При этом:

$$(Ca - \Delta\text{Щ})(\text{Щ} - \Delta\text{Щ}) \leq I_k \quad (2.18)$$

где $Ca, \text{Щ}$ – соответственно, концентрация катионов кальция и анионов щелочности в очищенной воде, $\text{мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$;
 $\Delta\text{Щ}$ – степень снижения щелочности и жесткости, $\text{мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$;
 I_k – карбонатный индекс, $(\text{мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3)^2$.

После несложных преобразований получаем квадратное уравнение:

$$\Delta\text{Щ}^2 - \Delta\text{Щ} (Ca + \text{Щ}) - I_k + Ca \cdot \text{Щ} = 0. \quad (2.19)$$

После решения относительно $\Delta\text{Щ}$ получаем:

$$\Delta\text{Щ}^2 = \frac{Ca + \text{Щ}}{2} \pm \sqrt{\frac{(Ca + \text{Щ})^2}{4} + I_k - Ca \cdot \text{Щ}}, \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3. \quad (2.22)$$

Например, для исходной воды с жесткостью 8 $\text{мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$ и щелочностью 4 $\text{мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$ и с карбонатным индексом 3 $(\text{мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3)^2$ необходимый уровень снижения кальциевой карбонатной жесткости составит:

$$\Delta\text{Щ} = \frac{8+4}{2} \pm \sqrt{36 + 3 - 32} = 6 \pm \sqrt{7} = 3,36 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3. \quad (2.23)$$

Первый корень недействителен в связи с несоответствием начальным

условиям задачи.

Уровень цен на ионообменную смолу и реагенты определяет также необходимую длительность фильтроцикла. Повышение цены ионообменной смолы требует более интенсивного использования ионита и, соответственно, сокращения длительности фильтрации. С другой стороны, при увеличении стоимости реагентов целесообразно использовать более длительные фильтроциклы.

Оптимизацию процесса можно осуществлять из следующих соображений. Затраты на реагенты за 1 год эксплуатации оборудования составят применительно к условиям эксплуатации карбоксильных катионитов:

$$Z_p = Q \cdot \Delta \text{Щ} \cdot d (\text{ЭМ}) \cdot n_p \cdot \text{Ц}_p \cdot 10^{-6} = Q \cdot \Delta \text{Щ} \cdot d \frac{T}{\tau_p + \tau_b} (\text{ЭМ}) \cdot \text{Ц}_p \cdot 10^{-6}, \quad (2.24)$$

где Q – расход воды, поступающей на обработку, $\text{м}^3/\text{ч}$;
 $\Delta \text{Щ}$ – необходимый уровень снижения щелочности воды, $\text{мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3$;
 ЭМ – эквивалентная масса реагента (49);
 n_p – количество регенерации за год, шт.;
 T – длительность работы оборудования за год, ч;
 τ_p, τ_b – соответственно, длительности рабочего цикла и восстановления (регенерации) ионита, ч.

Затраты на ионообменную смолу находим из следующих соображений. Необходимый объем смолы при длительности фильтроцикла « τ_p » определяется из выражения:

$$Q \cdot \tau_p \cdot \Delta \text{Щ} = V_i \cdot E; \quad V_i = \frac{Q \cdot \tau_p \cdot \Delta \text{Щ}}{E}, \quad (2.25)$$

где V_i – объем ионообменной смолы, м^3 ;
 E – емкость поглощения ионообменной смолы, $\text{г}\cdot\text{ЭКВ}/\text{м}^3$.

Затраты на ионообменную смолу (Z_i) находим, используя данные по степени амортизации ионообменной смолы и ее стоимости

$$Z_i = V_i \cdot \alpha \cdot \Pi_i, \quad (2.26)$$

где α – степень амортизации ($0,12 \frac{1}{год}$);
 Π_i – стоимость ионообменной смолы, грн./ m^3 .

Из (2.25) и (2.26) получаем:

$$Z_i = \frac{Q \cdot \Delta \Pi \cdot \tau_p \cdot \alpha \cdot \Pi_i}{E}. \quad (2.27)$$

Соответственно, суммарные затраты составят:

$$\sum Z = Z_p + Z_i = Q \cdot \Delta \Pi \left[\frac{\tau_p \cdot \alpha \cdot \Pi_i}{E} + \frac{T}{\tau_p + \tau_b} (\mathcal{E}M) \cdot \Pi_p \cdot d \cdot 10^{-6} \right]. \quad (2.28)$$

Взяв первую производную от указанного выражения $dZ/d\tau_p$ и приравняв ее нулю, получим оптимальное значение длительности фильтроцикла

$$\tau_p = -\tau_b \pm \sqrt{\frac{7000 \cdot 49 \cdot 1,1 \cdot 10^{-6} \Pi_p \cdot E}{\alpha \cdot \Pi_i}} = -\tau_b \pm \sqrt{\frac{1698 \cdot E}{\alpha \cdot \Pi_i}}. \quad (2.29)$$

Подставив в формулу (2.29) данные стоимости слабокислотной ионообменной смолы фирмы «Пьюролайт» $\Pi_i = 100$ руб./ m^3 , коэффициент амортизации $\alpha = 0,12$ и стоимость товарной серной кислоты $\Pi_p = 4500$ руб./т, получаем оптимальную длительность фильтроцикла $\tau_p = 11 \div 12$ ч.

Следующим важным условием обеспечения надежной эксплуатации фильтров, загруженных карбоксильным катионитом, является предотвращение

гипсования катионита при его регенерации. Указанный катионит имеет очень высокую обменную емкость. При регенерации катионита раствором серной кислоты в слое ионообменной смолы образуется высокая концентрация сульфата кальция. Последний отличается низкой растворимостью и способен к кристаллизации в виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Это приводит к отмеченному выше, так называемому, гипсованию фильтрующего слоя. Последнее вызывает нарушение гидродинамики слоя ионообменной смолы, что, в свою очередь, как увеличивает вероятность гипсования слоя ионита, так и исключает контакт регенерационного раствора с активными группами ионообменной смолы.

Следует отметить, что гипс очень плохо растворяется в различных растворах. Единственным регенерантом, который обеспечивает растворение гипса, является горячий раствор соляной кислоты. Однако этот реагент невозможно использовать вследствие того, что дренажные системы фильтров изготовлены из нержавеющей стали. Этот материал интенсивно корродирует в растворах соляной кислоты.

Следующий фактор является положительным. При осаждении гипса из регенерационных растворов обеспечивается возможность значительного сокращения сбросов засоленных стоков в поверхностные водоемы.

Для предотвращения гипсования слоя ионита необходимо, чтобы длительность пребывания регенеранта в слое ионита была меньше по сравнению со скрытым (латентным) периодом кристаллизации. Длительность пребывания регенерационного раствора в слое ионита можно определить из следующего уравнения:

$$\tau_{\text{пр}} \leq \frac{(H - h) \cdot \varepsilon^{0,66} \cdot 60}{W}, \text{мин,} \quad (2.30)$$

где H – высота загрузки слоя ионита в фильтре, м;
 h – высота «работающего» слоя ионита, ($\sim 0,17$ м);
 ε – доля свободного объема в слое ионита ($\sim 0,4$);
 W – скорость пропуска регенеранта через слой ионита, м/ч.

Если принять высоту загрузки ионита в фильтре 1,0 м, скорость пропуска регенеранта 10 м/ч, то максимальная (предельная) длительность индукционного периода кристаллизации должна превышать:

$$\tau_{\text{пр}} \leq \frac{(1,0 - 0,17) \cdot 0,4^{0,66} \cdot 60}{10} \leq 2,7 \text{ мин.} \quad (2.31)$$

Индукционный период кристаллизации гипса зависит от температуры и произведения концентраций ионов кальция и сульфатов.

В лабораторных условиях выполнены исследования при различном произведении концентрации: 0,00625, 0,0025, 0,05 и 0,1 (моль/дм³)² в диапазоне температур от 20 до 80 °С. Данные приведенные на рисунке 2.6 показывают, что индукционный период кристаллизации сульфата кальция описывается экспоненциальной функцией обратной величины абсолютной температуры.

На рисунке 2.7 приведена зависимость предэкспоненциального множителя для прямых (рисунок 2.6) от произведения концентраций ионов сульфатов и кальция.

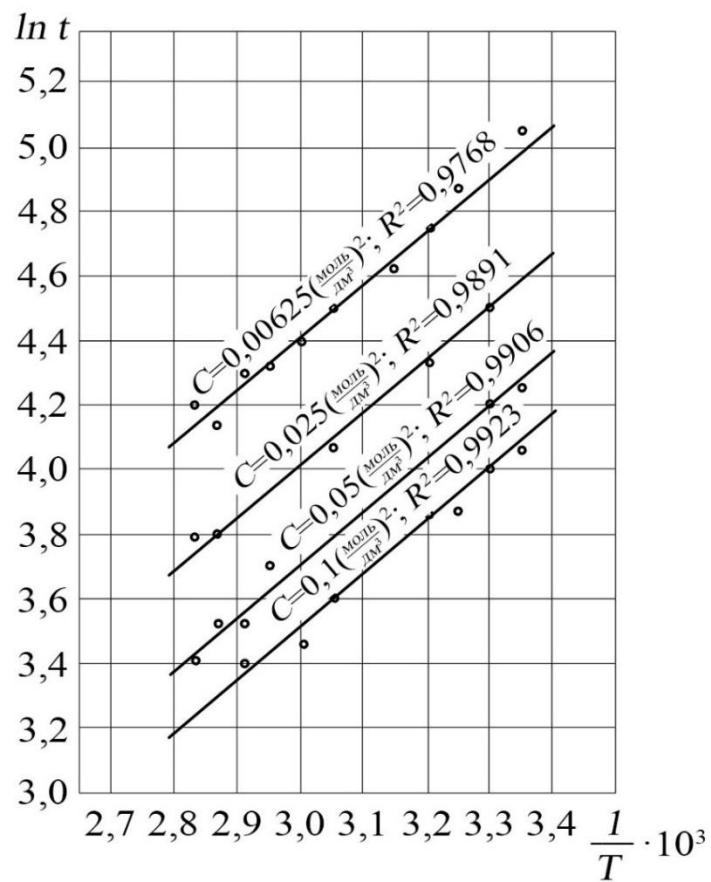


Рисунок 2.6 – Зависимость продолжительности индукционного периода (t) сульфата Ca от температуры(T)

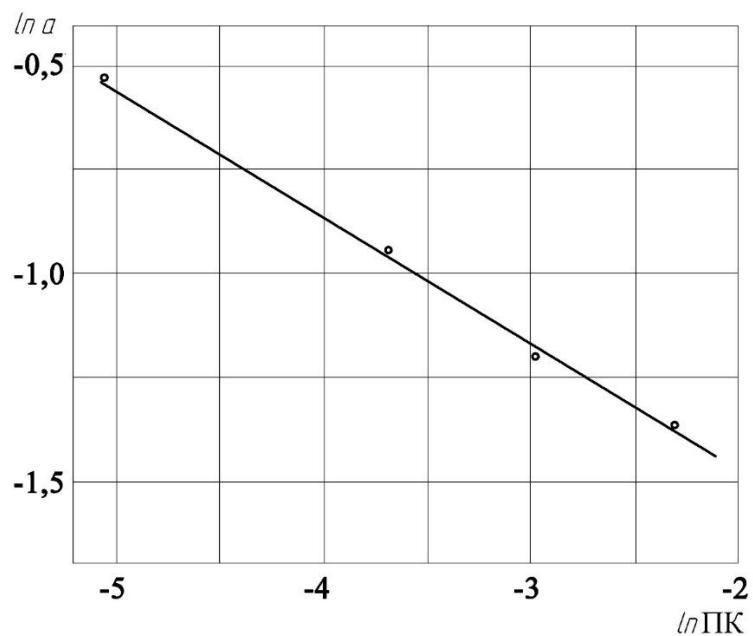


Рисунок 2.7 – Зависимость предэкспоненциального множителя (a) для прямых (рис. 2.6) от произведения концентраций ионов сульфатов и кальция (ПК)

Общая зависимость индукционного периода для исследованного диапазона параметров температуры и произведения концентраций кальция и сульфат-ионов описывается следующим уравнением с коэффициентом корреляции не менее 0,98.

$$\tau_{ind} = 0,124(\Pi K)^{-0,305} \exp\left(\frac{1647}{T}\right), \text{ с}, \quad (2.32)$$

где ΠK – произведение концентраций ионов кальция и сульфатов, (моль/дм³)².

Зависимость (2.28) позволяет определить предельное значение (ΠK) с учетом допустимой величины $\tau_{\text{пр}}$ из уравнения (2.26). При температуре регенерационного раствора 25°C (298°K) предельное значение (ΠK) с точки зрения предупреждения гипсования фильтрующего слоя составляет $4,5 \cdot 10^{-3}$ (моль/дм³)². Это указывает на то, что для высокоёмких карбоксильных катионитов целесообразно осуществлять ступенчатую регенерацию.

При этом, учитывая то, что карбоксильные катиониты регенерируются с практически стехиометрическими расходами реагентов, концентрация регенерационного раствора для рассмотренных условий может быть определена из уравнения:

$$C = \frac{M_{H_2SO_4}}{10} \sqrt{\Pi K_{\text{пр}}}, \quad (2.33)$$

$$C = \frac{98}{10} \sqrt{4,5 \cdot 10^{-3}} \approx 0,66\%, \quad (2.34)$$

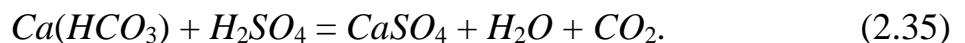
где $M_{H_2SO_4}$ – молекулярная масса серной кислоты (98).

2.4 Условия карбонат- и сульфат-кальциевого накипеобразования

В некоторых случаях, в условиях дефицита пресных вод воды повышенной минерализации (например, осветленная шахтная вода) могут быть использованы для подпитки теплосетей с закрытым водоразбором. При этом возникает

необходимость определения условий образования накипей карбоната и сульфата кальция.

Рассмотрим возможность использования обработки воды способом подкисления – снижения карбонатной жесткости воды за счет реакции:



Отличительной особенностью данной технологии обработки воды является простота эксплуатации установки и отсутствие сброса засоленных стоков. При подкислении воды щелочность (бикарбонатная) снижается до заданной величины в соответствии с нормируемым для данной температуры карбонатным индексом [28, 91]. Угольная кислота, получаемая после нейтрализации бикарбонатной щелочности воды, удаляется в декарбонизаторе. Для исключения возможности проскака кислых вод при колебаниях дозировки кислоты вода после декарбонизатора пропускается через барьерный нерегенирируемый катионитный фильтр. При использовании данной технологии должны быть обеспечены условия эксплуатации, при которых отсутствует накипеобразование и коррозия элементов тепловой сети.

Рассмотрим условия и возможности возникновения накипей при обработке воды методом подкисления исходной воды, декарбонизации и барьерного катионирования на примере качества исходной воды, широко используемой в Донбассе.

Таблица 2.7 – Показатели качества исходной воды

| Показатели качества | Значение | |
|--------------------------|-----------|-------|
| | МГ·ЭКВ/КГ | МГ/КГ |
| Жесткость | 13 | 220 |
| Кальций | 8 | 160 |
| Магний | 5 | 60 |
| Натрий (расчетный) | 4,93 | 113 |
| Щелочность бикарбонатная | 4,5 | 274,5 |
| Сульфат-ион | 5,83 | 280 |
| Хлор-ион | 7,6 | 270 |

При подогреве исходной воды, поступающей в котельную, возможно

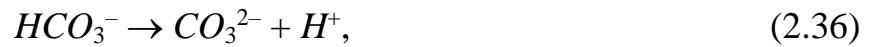
возникновение двух видов накипей: карбоната кальция и сульфата кальция. При этом соединения карбоната кальция и сульфата кальция будут осаждаться на поверхностях нагрева в определенной последовательности. Которую можно выявить исходя из их произведений растворимости. Так произведение растворимости карбоната и сульфата кальция при температурах 25, 100 и 200°C представлены в таблице 2.8 [64]:

Таблица 2.8 – Произведение растворимости карбоната и сульфата кальция

| $t, ^\circ\text{C}$ | ПР CaCO_3 | ПР CaSO_4 |
|---------------------|----------------------|---------------------|
| 25 | $4,8 \cdot 10^{-9}$ | $6,1 \cdot 10^{-5}$ |
| 200 | $5,24 \cdot 10^{-9}$ | $2,3 \cdot 10^{-7}$ |

Соотношение концентраций сульфат- и карбонат-ионов в растворе, при которых начинается отлагаться карбонат или сульфат кальция, характеризуется следующим.

При подогреве воды равновесие в системе:



будет смещаться в сторону образования малорасторимого соединения карбоната кальция.

Из приведенных табличных данных нетрудно убедиться, что при низких температурах ($\sim 25^\circ\text{C}$) равновесная концентрация сульфат-ионов CaSO_4 превышает CaCO_3 в 12708 раз. Следовательно, даже при высоких концентрациях кальция, когда достигается произведение растворимости ПР $_{\text{CaCO}_3}$ в накипь или осадок выпадает только карбонат кальция. В то же время, при подогреве воды до 200°C соотношение равновесных концентраций этих анионов снижается до 43,9 раз. Таким образом, при карбонатной щелочности воды 0,25 мг·экв/л при содержании в исходной воде сульфатов 10,97 мг·экв/дм³ на поверхностях нагрева будут откладываться оба соединения – карбонат кальция и гипс.

Важным обстоятельством при определении накипеобразования являются условия подогрева воды. Интенсивность накипеобразования на поверхностях нагрева увеличивается с уменьшением скорости движения воды и наоборот. Так, по данным А.А. Пшеменского [128], при щелочности нагреваемой воды $1,3 \div 1,4 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{кг}$ и продолжительности нагрева $40 \div 60 \text{ с}$ (характерной для водогрейных котлов) интенсивность накипеобразования при температурах $130 \div 150^\circ\text{C}$ столь значительна, что в течение отопительного сезона на каждый м^2 поверхности труб будет приходиться около 2 кг отложений. Для тех же температур и качества воды для сетевых подогревателей, в которых продолжительность нагрева не превышает 5°C интенсивность отложений такова, что отложения карбоната кальция в количестве $2 \text{ кг}/\text{м}^2$ образуются после $6 \div 7$ летнего периода эксплуатации.

При подогреве сетевой воды до температуры 100°C в водогрейных котлах карбонатный индекс подпиточной воды не должен превышать $2 \text{ (мг}\cdot\text{экв}/\text{кг})^2$, а при подогреве в сетевых подогревателях $\sim 3,4 \text{ (мг}\cdot\text{экв}/\text{кг})^2$. Соответственно, допустимая остаточная щелочность подпиточной воды при кальциевой жесткости $8 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{кг}$ составит 0,25 и $0,425 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{кг}$. При подогреве сетевой воды только в подогревателях безнакипный режим работы сетевых подогревателей обеспечивается при температуре подогрева сетевой воды до 125°C (при карбонатном индексе $2,8 \text{ (мг}\cdot\text{экв}/\text{кг})^2$).

Следует отметить, что нормируемые величины карбонатного индекса на основании результатов исследований, выполненных в ВТИ им. Ф.Э. Дзержинского, устанавливались при относительно малой минерализации исходной воды (при высоких коэффициентах интенсивности ионов $\sim 0,8$). Для вод повышенной минерализации, поступающих на котельные в восточной части Украины, ионная сила раствора значительно больше и, соответственно, коэффициенты активности ионов существенно ниже – $0,50 \div 0,55$. В этом случае допустимый карбонатный индекс, исходя из правила произведения активности ионов, может быть выше, как минимум, в 2 раза. Соответственно, допустимая температура подогрева воды в водогрейных котлах при отсутствии

карбонатнокальциевого накипеобразования может составлять 132°C , а для сетевых подогревателей $>150^{\circ}\text{C}$.

При определении вероятности возникновения сульфатокальциевых отложений в греющих трубах, следует также учитывать то, что сульфат кальция в водной среде может осаждаться в трех различных модификациях.

Согласно данных стабильных состояний для трех форм сульфата кальция: гипса, полугидрата и ангидрита (рисунок 2.8), ангидрит является стабильной формой при температуре более 42°C . Полугидрат – метастабилен при температуре выше 98°C . Растворы полугидрата с избытком $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ переходят в форму ангидрита CaSO_4 в течение 17 часов при температуре 100°C , но при 200°C для такого же перехода требуется всего несколько минут. Гипс является низкотемпературной формой возникновения отложений, он стабилен при температуре ниже 42°C и метастабилен в области температур между 42°C и 98°C . Таким образом, в водогрейных котлах и подогревателях могут отлагаться практически все три формы сульфата кальция. В области температур от 90 до 130°C , которые являются наиболее вероятными для существующего графика теплосетей Донецкой Народной Республике наиболее вероятны две фазы – полугидрат и ангидрит. Поэтому необходимо принимать во внимание растворимость двух последних соединений.

Для сульфата кальция произведение растворимости может быть найдено по модели, предложенной С.П. Высоцким. При этом:

$$\text{ПР} = 4,54 \cdot 10^{-7} \cdot e^{7110/T}, \quad (2.38)$$

где ПР – произведение концентраций ионов в мг·экв/кг;

T – абсолютная температура, $^{\circ}\text{K}$.

При температуре подогрева воды до 100°C , произведение концентраций составляет 90 (мг·экв/кг) 2 . При учете коэффициентов активности ионов $f_{\text{Ca}} = 0,55$; $f_{\text{SO}_4} = 0,525$ произведение концентраций не должно превышать 311 (мг·экв/кг) 2 .

Эти данные хорошо корреспондируют с моделью растворимости, предложенной Маршаллом [94], по которой ПР равно

$$\log \text{ПР} = 390,96 - 132,62 \log T - 12545,6 \frac{1}{T} + 0,081T. \quad (2.39)$$

Для $t = 100^\circ\text{C}$ (373 K) $\text{ПР} = 22,38 \cdot 10^{-6}$ (ион/дм 3) 2 или $89,52$ (мг·экв/кг) 2 .

С учетом коэффициентов активности ионов $\text{ПР} \leq 310$ (мг·экв/кг) 2 (по Маршаллу). Это значение существенно больше значения ПР для данного качества воды. С учетом коэффициентов активности ионов для данной минерализации воды сульфатно-кальциевое накипеобразование будет отсутствовать при подогреве воды до 125°C [$\text{ПР} \leq 23,1$ (мг·экв/кг) $^2 < Ca \cdot f_{Ca} \cdot SO_4 \cdot f_{SO_4} = 8 \cdot 10,1 \cdot 0,55 \cdot 0,525$].

Таким образом, рассмотренная технология обработки подпиточной воды теплосети обеспечивает стабильность в отношении карбонатнокальциевого накипеобразования при температуре подогрева воды в водогрейных котлах не менее чем до 110°C , сульфатокальциевого накипеобразования при температуре подогрева воды до 125°C .

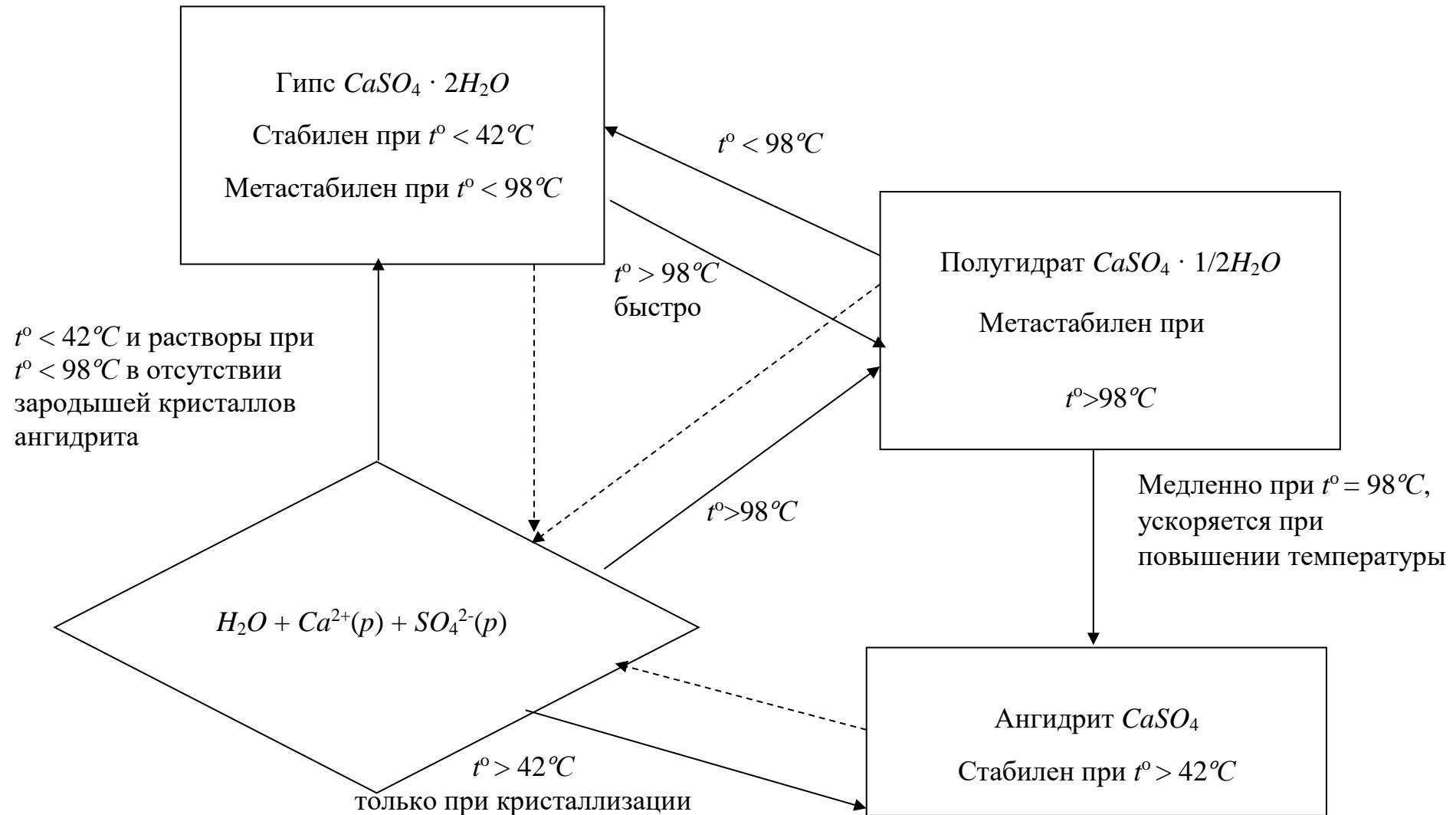


Рисунок 2.8 – Температурные области существования различных форм сульфата кальция

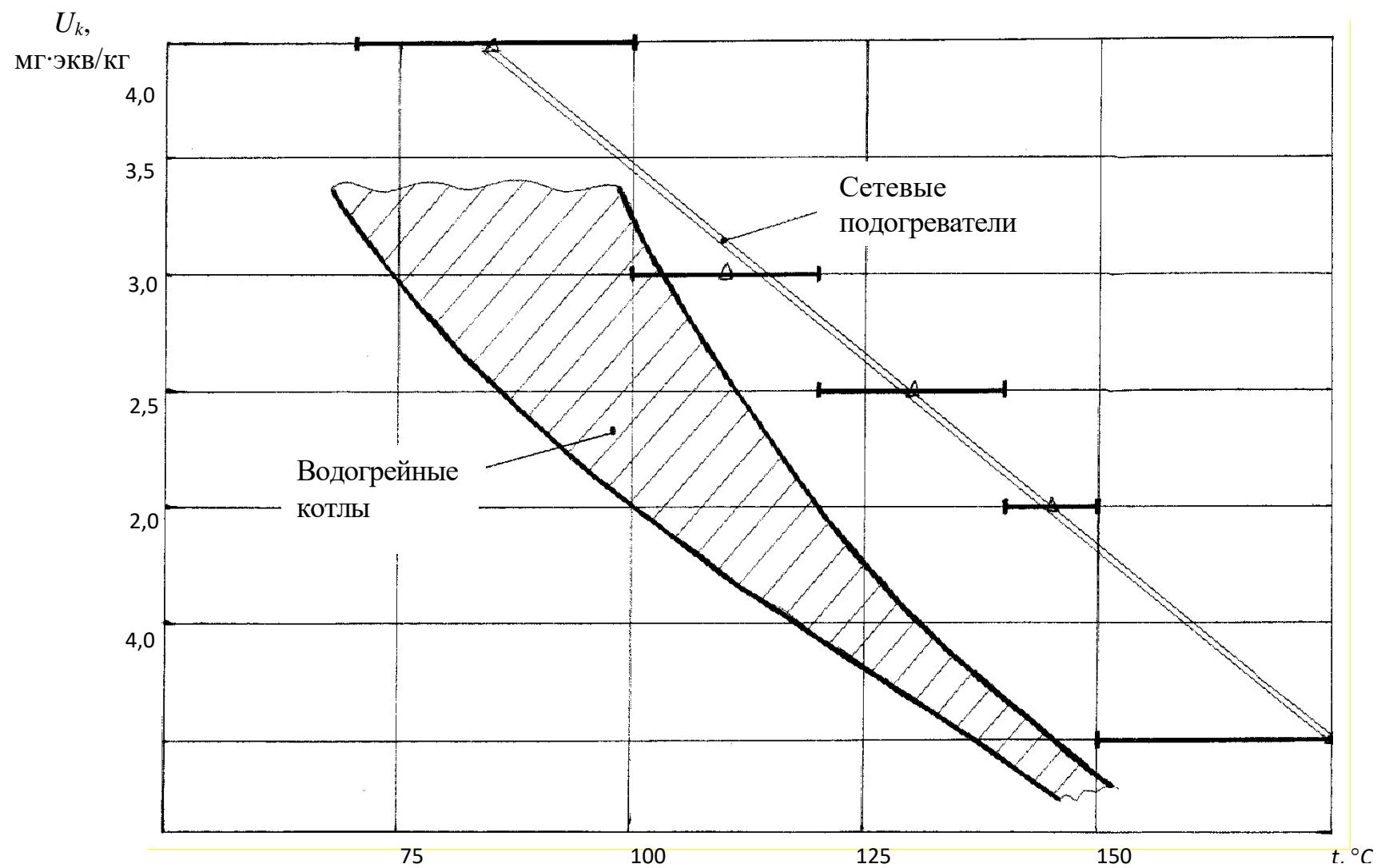


Рисунок 2.9 – Зависимость карбонатного индекса от температуры

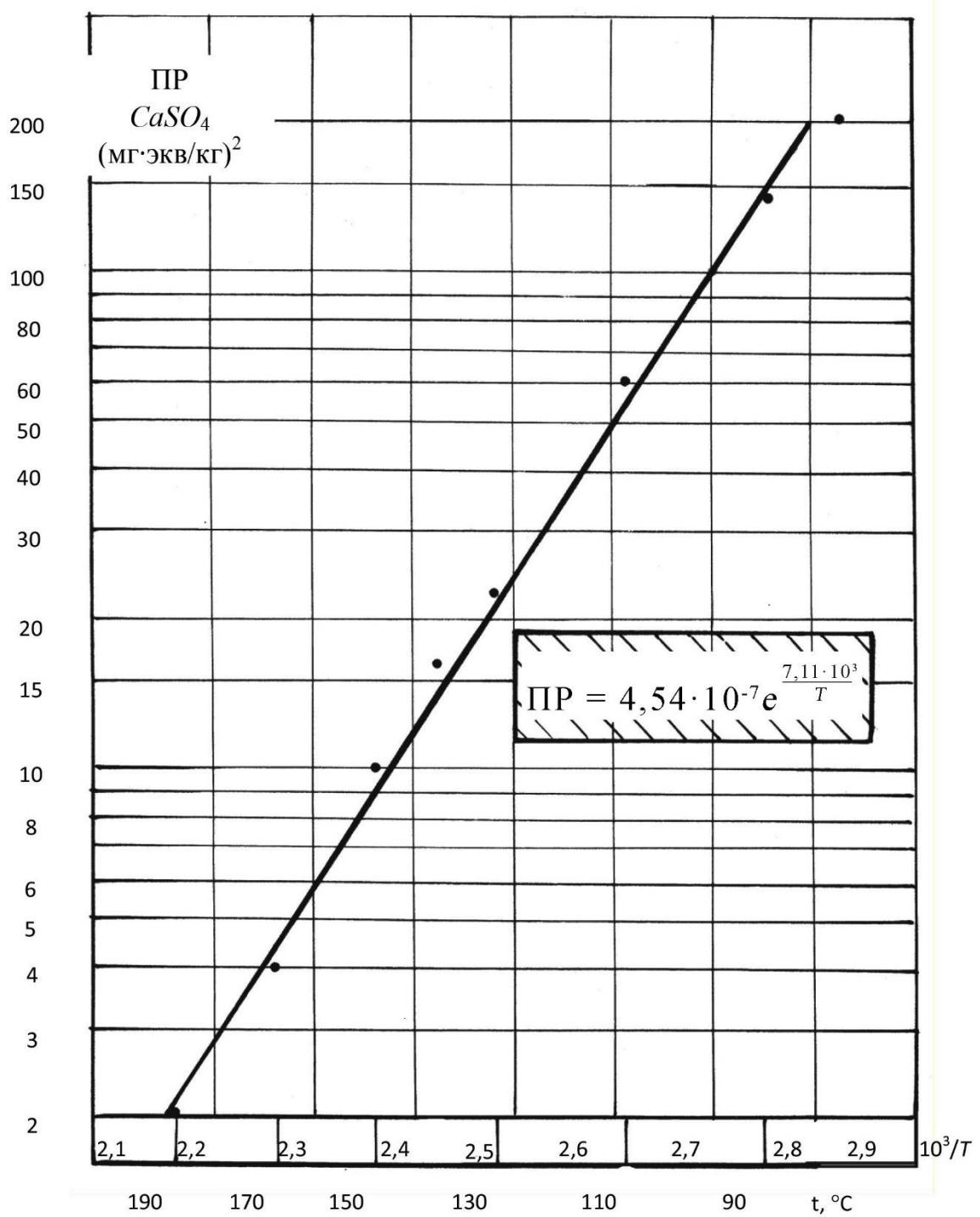


Рисунок 2.10 – Зависимость произведения растворимости сульфата кальция (ПР $CaSO_4$) от температуры (t)

Эффективность работы систем удаления соединений кальциевой карбонатной жесткости в осветлителях и отстойниках, интенсивность образования

отложений на поверхностях теплопередачи в энергетическом оборудовании и, соответственно, снижение экономичности и надежности работы этого оборудования связаны, в основном, с условиями образования карбоната кальция.

Интенсивность образования карбоната кальция в системах передачи тепла в конденсаторах и теплообменниках на разных стадиях процесса определяется разными уравнениями и зависит, в основном, от степени пересыщения раствора и температуры [73, 108]. На рисунке 2.11 показано изменение скорости кристаллизации при разной концентрации кальциевых ионов. Очевидно, что для предотвращения накипеобразования необходимо, чтобы время нахождения раствора в зоне нагрева было меньше индукционного периода кристаллизации. В противоположность этому, при реагентном умягчении воды в осветлителях или отстойниках время пребывания воды в зоне реакции должно быть больше индукционного периода кристаллизации.

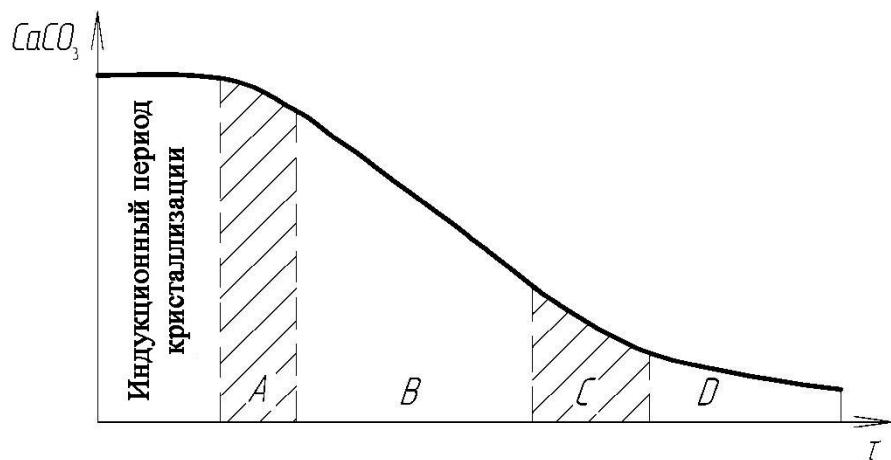


Рисунок 2.11 – Изменение скорости кристаллизации карбоната кальция ($CaCO_3$) в течение времени (τ)

$$\text{область } A: \frac{dCa^{2+}}{d\tau} = -\frac{s}{V} k_T [(Ca^{2+}) - (Ca^{2+})_S], \quad (2.40)$$

$$\text{область } B: \frac{dG}{dt} = a - k \cdot \tau, \quad (2.41)$$

$$\text{область } C: \frac{dCa}{dt} = -C_1 [(CO_3^{2-}) \cdot (Ca^{2+})], \quad (2.42)$$

$$\text{область } D: \frac{dCa^{2+}}{dt} = 0, \quad (2.43)$$

где Ca^{2+}, CO_3^{2-} – соответственно концентрация ионов кальция и карбонатов в объёме раствора, моль/дм³;

S – поверхность, на которой происходит отложения карбоната кальция, м²;

V – объём раствора, м³;

κ_t – константа скорости кристаллизации на поверхности, м/ч;

κ – константа скорости кристаллизации в объеме раствора, моль/ч²;

C_1 – константа скорости бимолекулярной реакции, м³/ч моль.

Необходимо учесть, что величина порога «неустойчивости» зависит от физического состояния поверхности. Если поверхность пористая, имеет узкие трещины (как, например, в асбосцементных пластинах), инкрустация кальция может происходить даже в ненасыщенном растворе.

В практике водопользования и водоподготовки существует несколько подходов к оценке стабильности воды с точки зрения интенсивности накипеобразования и коррозионных свойств водных растворов.

Ланжелье, изучая равновесные значения для $CaCO_3$ с учетом степени диссоциации угольной кислоты, бикарбоната и карбоната, на основе теоретической растворимости $CaCO_3$ при различных температурах в зависимости от минерализации воды, предложил метод оценки стабильности в зависимости от степени насыщения воды карбонатом кальция для расчётной при насыщении воды (так называемой величины pH_s) и pH воды. Если фактическая величина pH воды ниже расчетной величины pH_s , то вода имеет отрицательный индекс Ланжелье и будет растворять $CaCO_3$. Как правило, это означает, что вода может быть агрессивной по отношению к стали в присутствии кислорода. Если измерения

показывают, что величина pH превышает pH_s , то вода будет иметь положительный индекс Ланжелье и будет перенасыщена $CaCO_3$. Такая вода вероятнее всего будет способствовать накипеобразованию. Чем больше разница между фактической величиной pH и pH_s , тем более четко проявляется её нестабильность в отношении образования отложений.

$$\text{Индекс Ланжелье} = I_L = pH - pH_s. \quad (2.44)$$

Анализируя условия образования накипи и коррозии в ряде коммунально-бытовых систем, Ризнер модифицировал индекс Ланжелье с целью более надежной оценки вероятности образования накипи и коррозии, предложив использовать индекс стабильности (индекс Ризнера).

$$\text{Индекс стабильности} = 2pH_s - pH. \quad (2.45)$$

Индекс Ризнера является полуколичественной характеристикой оценки интенсивности накипеобразования. Если индекс Ризнера >6 , то водный раствор считается агрессивным, а если <6 , то существует высокая вероятность образования накипи. Индекс Ланжелье особенно успешно используется для прогнозирования нарушений нормальной работы больших оборотных систем с малой скоростью потока. Индекс Ризнера представляет собой эмпирическую величину и применяется в большинстве случаев для систем с проточной водой, в которых условия переноса массы и тепла вблизи стенок трубопроводов отличаются от условий в потоке воды.

Стифф и Дэвис модифицировали индекс Ланжелье для анализа нефтепромысловых минерализованных (пластовых) вод, высокая степень минерализации которых оказывает влияние на ионную силу и растворимость $CaCO_3$. В этом случае индекс рассчитывают по формуле:

$$\text{Индекс} = pH - K - pCa - pAlk, \quad (2.46)$$

где pH – определяется опытным путем;

$$pCa = \log I/[Ca];$$

$$pAlk = \log I/[Alk];$$

K – константа, зависящая от суммарной ионной силы и температуры.

Такие данные для нефтепромысловых минерализованных (пластовых) вод могут использоваться при разработке технологии обработки открытых циркуляционных систем охлаждающей воды с нулевыми сбросами.

Чтобы рассчитать индекс стабильности, необходимо знать температуру, pH и концентрацию ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} . Дополнительно необходим полный анализ воды для возможности проведения расчетов ионной силы и коэффициентов активности соответствующих ионов.

В указанных выше индексах приводится качественная (индекс Ланжелье, индекс Стиффа и Девиса) или полуколичественная (индекс Ризнера) оценка влияния показателей качества воды на интенсивность накипеобразования. Это затрудняет возможность количественной оценки показателей качества воды как на интенсивность накипеобразования, так и на степень удаления накипеобразователей в водоподготовительном оборудовании.

Так как ионы карбонатов и бикарбонатов сопряжены со слабыми кислотами, они участвуют в равновесии с ионом гидрония (H_3O^+) и их концентрации будут зафиксированы в зависимости от pH . Произведение растворимости карбоната кальция находится по выведенной нами ранее зависимости [2]:

$$\text{ПР} = 5,77 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{3,4 \cdot 10^3}{T}\right) - 0,095, \quad (2.47)$$

где T – температура, $^{\circ}K$.

Существенное снижение растворимости карбоната кальция заканчивается при величине pH выше 10,5, где большая часть добавленных ионов CO_3^{2-} остается без изменений благодаря высокой щелочности раствора.

Другим важным примером того, как состав водного раствора влияет на растворимость $CaCO_3$ является ионная сила раствора. Добавление растворимых солей Na_2CO_3 в раствор $CaCO_3$ в деионизированной воде устанавливает равновесие, при диссоциации Na_2CO_3 представленное формулой:



При $pH = 11$, влиянием ионов гидрония можно пренебречь, и количество растворенного $CaCO_3$ может быть выражено формулой:

$$ПР = [Ca^{2+}](CO_3^{2-}][Na_2CO_3], \quad (2.49)$$

где индексы указывают на введение карбонат-иона из $CaCO_3$ или Na_2CO_3 . Так как $[Na_2CO_3] > [CaCO_3]$, то:

$$[Ca^{2+}] = ПР / [Na_2CO_3]. \quad (2.50)$$

Это уравнение означает, что количество $CaCO_3$, которое растворяется в водном растворе, очень сильно зависит от присутствующего количества Na_2CO_3 . Например, растворимость $CaCO_3$ при $25^{\circ}C$ в 10 г/дм^3 ($0,094 \text{ M}$) растворе Na_2CO_3 составляет менее 0,1% от растворимости в чистой воде. Иными словами, добавление Na_2CO_3 в систему резко снижает растворимость $CaCO_3$, и следует отметить, что любые другие источники карбонатов будут иметь то же общеионное влияние на растворимость.

РАДЕЛ 3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШАХТНЫХ ВОД В ОБОРОТНЫХ ЦИКЛАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

3.1 Использование шахтных вод при генерации и добыче энергоносителей

Одним из приоритетных направлений является использование осветленной шахтной воды в оборотных циклах систем охлаждения оборудования промышленных предприятий. При этом основными проблемами являются образование отложений накипи и коррозионные ограничения. Каждая доля миллиметра образующихся отложений приводит к ухудшению процесса теплопередачи. Отложения приводят к повышению температуры металла трубопроводов и избыточным затратам энергоносителя.

Типичным загрязнением является гидрокарбонат кальция. При этом интенсивность роста загрязнений при отсутствии мероприятий по кондиционированию циркуляционной воды настолько высока, что приходится выполнять дорогостоящие мероприятия по очистке трубок конденсаторов химическими способами или применять физико-химические и механические способы предотвращения загрязнений: гидроимпульсный, электромагнитный, ультразвуковой и др. [129].

По мере накопления отложений снижается расход воды через теплообменники, в результате чего снижается эффективность работы оборудования, а также возникает необходимость в дополнительном обслуживании либо преждевременной замене отдельных элементов.

При выборе схемы обработки воды в осветлителе основным показателем эффективности является минимизация отложений карбоната кальция в циркуляционной системе. Учитывая то, что растворимость карбоната кальция определяется произведением растворимости, постоянным для данной температуры, очевидно, что основным показателем выбора схемы является минимизация произведения концентрации ионов $(Ca^{2+}) \cdot (CO_3^{2-})$.

Термическое сопротивление отложений на теплопередающих поверхностях существенно зависит от состава отложений. При одинаковой толщине отложений на поверхности неорганические загрязнения располагаются в следующий ряд по степени снижения коэффициента теплопередачи:

$SiO_2 > \text{каолин} > CaSO_4 > CaCO_3 > Al_2O_3$. Микробиологические загрязнения, как правило, имеют большее термическое сопротивление.

В США для оборотных циркуляционных систем охлаждения допускается использование воды следующего состава [130-133]:

- гидрокарбонаты – 5 мг·моль/дм³;
- кремниевая кислота в пересчете на SiO_2 – 150 мг/дм³;
- произведение концентраций магния и SiO_2 – 8540 мг/дм³;
- произведение концентраций кальция и сульфат-ионов – 3790 мг/дм³;
- хлориды – без ограничений (при условии отсутствия в циркуляционной системе соединений из нержавеющей стали).

Эти нормы практически отвечают пределам растворимости солей-накипеобразователей.

При этом по требованиям агентства по охране окружающей среды необходимо придерживаться концепции нулевого сброса солей в поверхностные водоемы (ZDL). Циркуляционная система принимает все водные потоки от основного и вспомогательного оборудования, а продувка системы направляется в бассейн естественного упаривания. При уровне солнечной радиации в США площадь бассейна выбирается соответственно скорости упаривания с его поверхности – 1,4 дм³/мин с 1 м² площади.

При использовании осветленной воды для подпитки оборотных систем необходимо обеспечить условия отсутствия карбонат-кальциевого и сульфат-кальциевого накипеобразования.

Другим накипеобразователем (кроме карбоната кальция) является сульфат кальция. Этот компонент очень важен для шахтных вод имеющих, как правило, повышенное содержание сульфатов. На рисунке 3.1 показана полученная нами зависимость растворимости сульфата кальция от температуры.

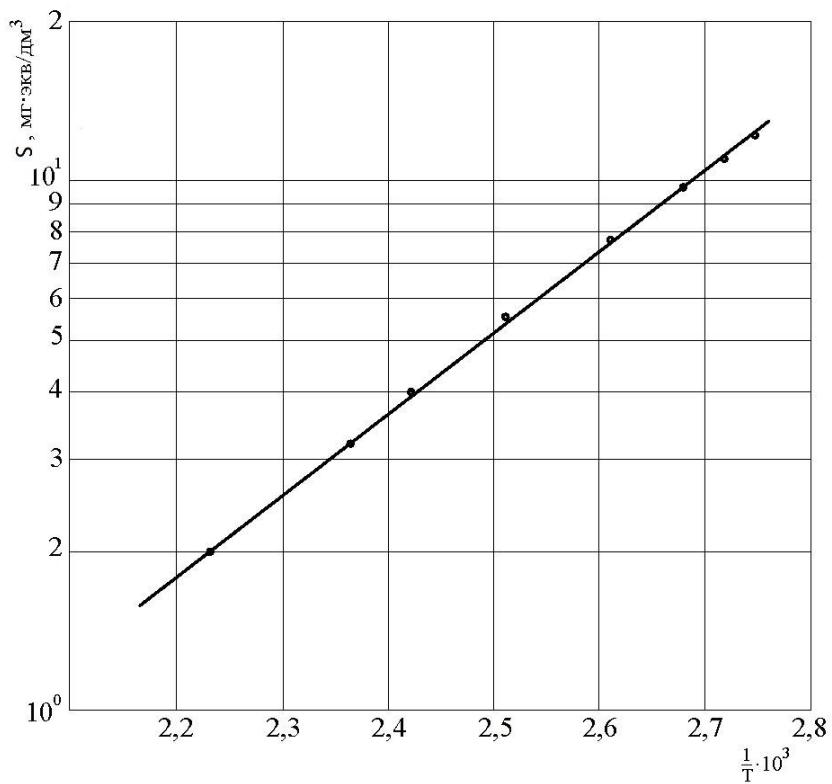


Рисунок 3.1 – Зависимость растворимости сульфата кальция (S) от температуры ($1/T$)

Зависимость описывается уравнением:

$$S_{CaSO_4} = 8,59 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(3,477 \cdot 10^3 \frac{1}{T}\right), \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3, \quad (3.1)$$

где T – абсолютная температура раствора, $^{\circ}K$.

В отечественной практике существует тенденция использования местных котельных для генерации электрической энергии. При этом для приготовления подпиточной воды котлов и для охлаждения конденсаторов целесообразно использовать шахтную воду. На рисунке 3.2 показана разработанная в работе принципиальная схема генерации электрической энергии с минимальными сбросами сточных вод. При этом составляющая подпиточной воды – конденсат готовится в испарителях, обеспечивающих концентрирование продувочной воды котлов до $80 \text{ г}/\text{дм}^3$.

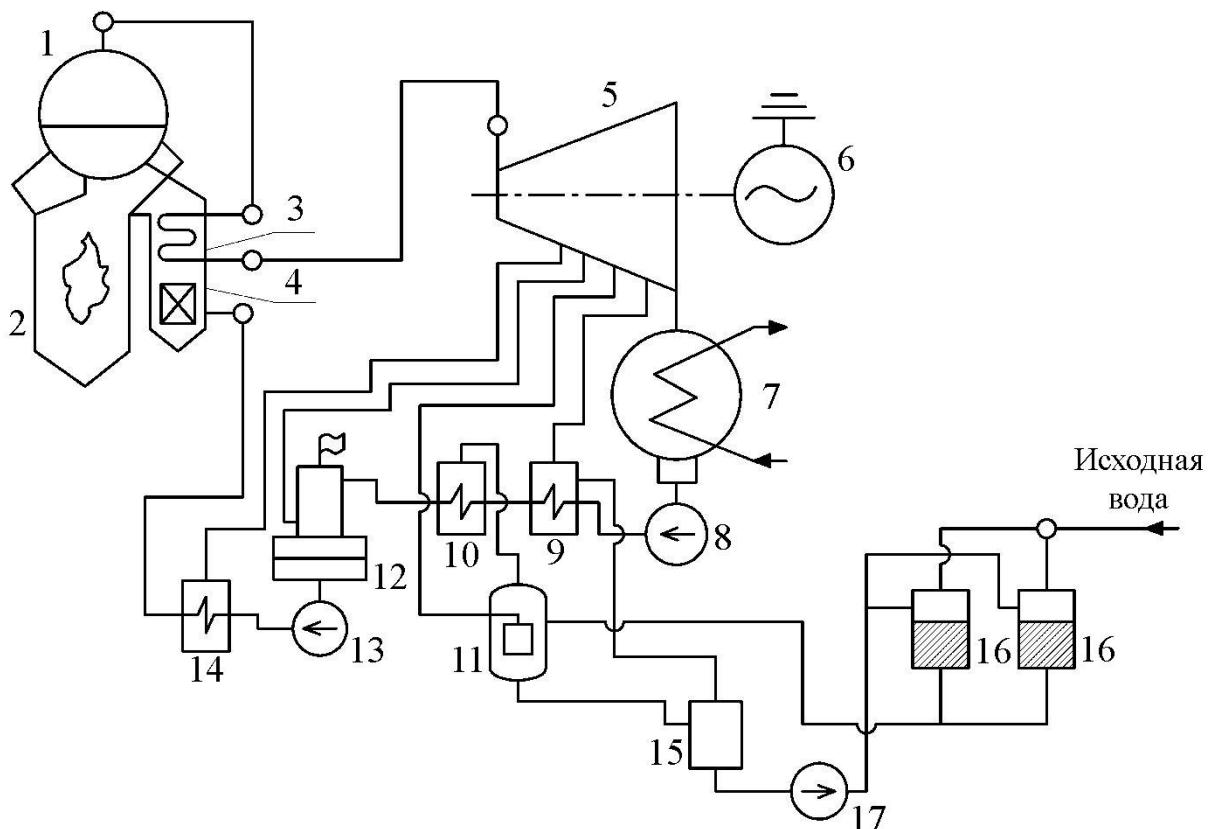


Рисунок 3.2 – Схема установки генерации электрической энергии с использованием в качестве источника водоснабжения воды повышенной минерализации:

1 – барабан котла; 2 – экранная система; 3 – пароперегреватель; 4 – водяной экономайзер; 5 – паровая турбина; 6 – генератор; 7 – конденсатор; 8 – конденсационный насос; 9, 10 – подогреватели низкого давления; 11 – испаритель; 12 – деаэратор; 13 – питательный насос; 14 – подогреватель высокого давления; 15 – расширитель; 16 – ионитные фильтры; 17 – насос регенеранта.

Котлы оборудуются ступенчатым испарением и обеспечивают не только генерацию электрической энергии в паровых турбинах, но и выдачу пара из отборов турбины сторонним потребителям. Подготовка умягченной воды осуществляется в натрий-катионитных фильтрах. Регенерация фильтров осуществляется продувочной водой испарителей, частично нейтрализованной кислотой. Последняя направляется в вакуумный расширитель для захолаживания. Включение испарителей в систему регенерации турбины осуществляется по так называемой схеме «без энергетических потерь».

Достоинством указанной схемы является то, что дистиллят испарителей может также использоваться при некоторой несложной доработке технологии для

приготовления питьевой воды.

Проблема закрытия шахт и загрязнения окружающей среды сточными водами является общемировой. Например, в Соединенных Штатах Америки закрыто около 557 тысяч шахт. На период завершения прошлого века в этой стране 19300 км ручьев и рек, 7200 га озер и водохранилищ были значительно загрязнены шахтными водами. Действующие шахты составляют только небольшую часть по сравнению с закрытыми. В ряде городов Российской Федерации, само название которых связано с шахтами (г. Шахты, г. Новошахтинск), шахты полностью закрыты. Аналогичная ситуация существует и в Донбассе.

Откачивание воды из действующих и закрытых шахт обеспечивает снижение уровня грунтовых вод и уменьшает опасное воздействие на окружающую среду. Указанные воздействия многосторонние. Первое воздействие – подтопление многих территорий, их заболачивание. Размыв почв приведет к массовому обрушению зданий и сооружений. Следующее воздействие – загрязнение почвенных вод, почв, воды в колодцах. И наконец, подъем уровня воды в затопленных шахтах приведет к вытеснению радона и метана. Эти токсичные и взрывоопасные газы могут скапливаться в подвалах, что может привести к массовым отравлениям или взрывам.

Многие загрязнители шахтных вод являются биологически активными веществами. Высокоактивные в биологическом отношении химические соединения могут вызвать эффект отдаленного влияния на здоровье человека: хронические воспалительные заболевания различных органов, изменение нервной системы, действие на внутриутробное развитие плода, приводящее к различным отклонениям у новорожденных.

Медики установили прямую связь между ростом числа людей, болеющих аллергией, бронхиальной астмой, раком, и ухудшением экологической обстановки в данном регионе. Достоверно установлено, что такие отходы производства, как хром, никель, бериллий, асбест, многие ядохимикаты, являются канцерогенами, то есть вызывающие раковые заболевания. Еще в прошлом веке рак у детей был почти неизвестен, а сейчас он встречается все чаще и чаще. В результате загрязнения

появляются новые, неизвестные ранее болезни. Причины их бывает очень трудно установить.

В мире с каждым годом усиливается антипатия сообщества к добыче полезных ископаемых. Существует напряженность отношений между сообществом и представителями государственной или корпоративной собственности, которые неспособны компенсировать нисходящий поток загрязнений и потерю, связанных с добычей и переработкой природных ресурсов. Многолетние сбросы шахтных вод в поверхностные водоемы привели к массовому загрязнению поверхностных вод, изменению экологии рек и целых ландшафтов. Запасы рыбы сократились на 90÷100%, а прибрежные сельскохозяйственные земли деградировали и зачастую выведены из сферы производства. Особо следует отметить возможности использования поверхностных вод на предприятиях и в коммунальной сфере на территориях, расположенных ниже по течению рек, подвергшихся загрязнению. Особенно остро будет стоять проблема обеспечения населения водой нормативного качества [134].

В центре дискуссий или напряженностей, возникающих в мировой практике проблем до 60% находятся именно проблемы с водой. Возникает необходимость организации менеджмента шахтных вод – выбора направлений их очистки и использования [135-138]. Для правильного выбора направлений необходимо учитывать химизм процесса поступления загрязнений в шахтные воды [7, 139].

Шахтные воды образуются за счет фильтрации поверхностных вод в подземные горизонты. В процессе просачивания поверхностных вод они насыщаются солями, присутствующими в породах, находящимися над выработками. В существующих схемах откачки шахтных вод и их накопления в прудах-осветителях происходит многократная циркуляция воды по контуру шахта-пруд-шахта. При этом значительно увеличивается концентрация растворимых солей в шахтной воде.

Во многих случаях происходит загрязнение шахтной воды соединениями сульфат-ионов, железа, а также подкисление воды. При деградации большинства шахтных вод имеют место процессы окисления железо-сульфидных минералов,

таких как пирит FeS_2 . В процессе окисления сульфидов до сульфатов и при окислении и гидролизе двухвалентного железа образуется равное количество ионов водорода по схемам:



Железоокисляющие бактерии увеличивают скорость окисления пирита по двум механизмам: прямое окисление по реакции (3.2) и окисление двухвалентного железа до трехвалентного, которое в свою очередь являются окислителем для сульфидных соединений. Основной процесс, обеспечивающий начальное закисление среды, является прямое окисление, т.к. процесс гидролиза Fe^{3+} и образование $Fe(OH)_3$ является настолько быстрым, что не обеспечивают возможность участия Fe^{3+} в процессе окисления сульфидсодержащих соединений. При снижении уровня pH скорость абиотического окисления Fe^{2+} быстро снижается согласно уравнению (3.4):

$$-\frac{dFe^{2+}}{d\tau} = k \frac{(O_{r(\text{водп.})})(Fe^{rk})}{(H^+)^2}, \quad (3.4)$$

где Fe^{2+} , $O_{r(\text{водп.})}$, и (H^+) – активности веществ,

k – константа скорости реакции,

τ – время.

Одним из наиболее распространенных загрязнителей шахтных вод являются ферро-ионы Fe^{2+} . В процессе окисления загрязнений в поверхностных водах Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} по реакции (3.3). Согласно указанному уравнению один моль кислорода обеспечивает окисление четырех молей Fe^{2+} . Это соответствует окислению 7 мг Fe^{2+} на 1 мг O_2 . Растворимость кислорода в воде зависит от

температуры и давления. Для общепринятой концентрации кислорода 8 мг/дм³ концентрация железа Fe^{2+} 55 мг/дм³ может быть окислена без дополнительной аэрации шахтной воды.

Кроме соединений железа в шахтной воде присутствуют соединения других тяжелых металлов. Основным методом очистки шахтной воды от этих соединений является её обработка известью.

Значительные объемы воды расходуются при добыче и применении различных энергоносителей (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Расход воды в процессе добычи и применения различных энергоносителей [30, 107]

| № п/п | Тип энергоносителя | Расход энергоносителя, литров воды на МВт·ч | |
|----------|--|---|------------------|
| | | диапазон | среднее значение |
| 1 | Сланцевый газ | 13÷78 | 39 |
| 2 | Ядерное топливо | 104÷182 | 143 |
| 3 | Традиционная нефть | 104÷260 | 182 |
| 4 | Синтетический газ (при газификации угля) | 143÷338 | 234 |
| 5 | Уголь энергетический | 169÷416 | 299 |
| 6 | Сланцевое масло | 286÷728 | 507 |
| 7 | Нефтеносный песок | 381÷884 | 611 |
| 8 | Топливный этанол из зерновых | 33÷378 | 205 |
| 9 | Биодизель из сои | 182÷975 | 578 |

Из приведенных в таблице 3.1 данных следует, что из четырех самых экономичных по потреблению воды видов топлива на эквивалент полученной энергии в МВт·ч приоритетным является сланцевый газ.

Для ядерного топлива – урана, готового к использованию в реакторах, обогащенного и упакованного в ТВЭЛы, требуется в среднем 143 дм³/МВт·ч. Для синтетического газа, полученного путем газификации угля требуется 234 дм³/МВт·ч. При добыче угля требуется значительное количество воды. Это обусловлено тем, что в некоторых странах (США, ФРГ, Япония) угли обогащают как руду. На эти процессы расходуются дополнительно вода и энергия. При этом

зола и ее составляющие, влияющие на экологическую ситуацию, не транспортируются до потребителя.

Следует отметить еще один важный фактор – расходование воды при генерации энергии, использовании приведенного энергетического потенциала носителей. Природный и синтетический газ, а также нефтепродукты позволяют генерировать энергию с использованием комбинированных циклов генерации энергии (КЦГЭ) с КПД 55÷58%. В традиционных энергетических циклах (ТЦГЭ), применяемых на ТЭС Донбасса КПД составляет не более 33%. Если учесть потерю тепла с уходящими газами в котлоагрегатах 17%, то потеря воды на безвозвратное испарение в циркуляционных системах, используемых для конденсации пара, в градирнях или прудах-охладителях сокращается в первом случае в 2 раза.

Это обусловлено тем, что потери энергии на испарение воды в циркуляционных системах для комбинированных циклов генерации энергии составляют около 25%, а для традиционных циклов – 50%.

Соответственно, потери воды на испарение в циркуляционных системах в КЦГЭ составляет 0,36 т/МВт·ч, а в ТЦГЭ – 0,72 т/МВт·ч [98, 132].

При генерации электрической энергии в ядерных энергетических установках потери воды на испарение в оборотных системах водоснабжения составляют 1 т/МВт·ч. Таким образом, эти установки нецелесообразно использовать в регионах, испытывающих дефицит воды [141-143].

Эти показатели существенно превышают значения расходования воды, приведенные в таблице, и изменяют показатели приоритетов использования воды при применении различных энергоносителей.

В докладе Гринпис «Великая кража воды: как угольная промышленность углубляет глобальный кризис водных ресурсов» экологи утверждают, что использование угля приводит не только к загрязнению атмосферы и негативному влиянию на климат, но и лишает расходование самого ценного ресурса – воды. Обнаружен факт, характерный и для Донбасса, что угольные предприятия и угольные электростанции расположены в основном в регионах, которые уже испытывают проблемы обеспечения пресной водой. При этом нерациональное

использование водных ресурсов уже оказывает негативное влияние на экосистемы, а дефицит пресной воды является приоритетным фактором. Регионы с указанными приоритетами включены в «красный список» Гринпис.

Детальный анализ показателей потребления воды на электростанциях, выполненные специалистами Гринпис и прогнозы Международного Энергетического Агентства (МЭА) указывают на то, что потребление воды в секторе электроэнергетики может вырасти на 85% до 2035 года. При этом согласно МЭА увеличение использования воды будет происходить на электростанциях, где намерены применять технологию сокращения эмиссии диоксида углерода (СЭДУ). Учитывая то, что увеличение эмиссии паров воды, связанное с использованием СЭДУ вызывает повышение парникового эффекта, требуется существенная корректировка программ предотвращения изменения климата.

Рассмотренные выше технологии очистки шахтных вод связаны в основном с их использованием в качестве теплоносителя. Для этих целей необходимо удаление в той или иной степени таких компонентов как катионы - кальций и магний и анионы гидрокарбонаты и сульфаты. Однако удаление таких компонентов, как соединения тяжелых металлов, которые присутствуют в шахтных водах, как показывает практика, требует применения других подходов [140, 144].

3.2 Особенности и надежность работы оборотных систем охлаждения при использовании минерализованных вод

Ограничность водных ресурсов в большинстве стран с развитой промышленностью вызывает необходимость применения оборотных систем с многократным использованием воды. На крупных электростанциях практически повсеместно применяются многократное использование воды в циркуляционных системах охлаждения с гиперболическими градирнями.

Несмотря на применение ряда усовершенствований для сокращения потерь воды (на брызго- и каплеунос) величина подпитки циркуляционных систем на современных электростанциях достигает нескольких тысяч т/ч. Подпитка циркуляционных систем зависит, в основном, от количества воды, испаряемой в

градирне, и величины продувки.

Количество испаряемой в градирне воды зависит от количества тепла, отводимого в конденсаторах (обычно на современной тепловой электростанции и конденсаторах отводится 4600 кДж/кВт·ч (1100 ккал/кВт·ч) и климатических условий: относительной влажности и температуры воздуха. Величина продувки зависит от допустимой, с точки зрения накипеобразования и антикоррозионных ограничений, степени концентрирования солей, качества исходной воды и технологии обработки циркуляционной и подпиточной вод.

Таким образом, первая составляющая потерь воды в циркуляционных системах зависит только от технологического цикла получения электроэнергии и на современном этапе существенно изменить эти потери практически невозможно.

Надежность и экономичность работы оборотных систем определяется в основном качеством воды, циркулирующей в этих системах. На ТЭС, работавших с подпиткой в оборотные системы воды с повышенной жесткостью и минерализацией, возникают проблемы агрессивного воздействия минерализованной воды на строительные сооружения и металлические конструкционные материалы, а также накипеобразования в конденсаторах турбин и на оросителях градирен.

Экономичность работы турбоустановок обычно связывают с накипью в конденсаторах турбин и, соответственно, со снижением вакуума в конденсаторах. Анализ работы энергоблоков показал, что накипеобразование в конденсаторах турбин и, связанное с этим снижение вакуума и повышение температуры конденсата, также вызывает значительное ухудшение условий работы блочных обессоливающих установок, что сказывается на глубине обескремнивания потока конденсата и увеличением проскока натрия. Это вызывает занос проточной части турбин и также существенно снижает экономичность турбоустановки.

Применение обработки подпиточной воды, например, в режиме известкования с последующим подкислением и обработка циркуляционной воды фосфоновыми кислотами в ничтожных дозах (1÷2 мг/кг) позволяет полностью решить проблему накипеобразования и исключить связанные с этим указанные

выше неприятные последствия загрязнения конденсаторов турбин и оросителей градирен.

Основной составляющей экономии водопотребления является многократное использование, а также, следовательно, концентрация загрязнений в циркуляционной системе. Это положение противоречит требованиям обеспечения надежности и экономичности работы конденсаторов, а, следовательно, и электростанций. С увеличением концентрации жесткости, сульфатов, хлоридов и минерализации циркулирующей воды увеличивается ее агрессивность по отношению к конструкционным материалам и интенсивность образования отложений, как на теплопередающих поверхностях, так и на оросителях градирен. Наличие отложений, в свою очередь, усиливает коррозионные процессы вследствие возникновения пар дифференциальной аэрации, а также вызывает недовыработку электроэнергии и увеличение удельного расхода энергии на ее выработку. Так, потеря мощности для современных энергоблоков при снижении вакуума в конденсаторе всего на 0,01 ата (в результате загрязнения трубок конденсаторов) для блоков 200 МВт составляет 1,96 МВт, блоков 300 МВт – 3,34 МВт и блока 1000 МВт – 16 МВт.

Снижение вакуума в конденсаторе и, соответственно, потеря мощности энергоблоков, зависит от термического сопротивления загрязнений на теплопередающих поверхностях. При одинаковой толщине загрязнений поверхностей неорганическими веществами последние располагаются в следующий ряд по степени снижения теплопередачи [104, 124].



Микробиологические загрязнения, как правило, имеют большее сопротивление теплопереносу.

Загрязнения теплопередающих поверхностей SiO_2 , каолином и Al_2O_3 наиболее часто встречаются при подпитке циркуляционных систем из горных рек (например, в районах Северного Кавказа и Закавказья).

Для предотвращения отложений указанных загрязнений обычно предусматривается пропуск воды через отстойники с длительным временем выдержки. Однако, как показывает практика, такое решение является недостаточным. Во многих случаях по зарубежному опыту [56] требуется установка кварцевых фильтров для механической фильтрации подпиточной воды.

Загрязнение поверхностей конденсаторов гипсом встречается весьма редко. Типичным загрязнением является карбонат кальция. При этом интенсивность роста загрязнений при отсутствии мероприятий по кондиционированию циркуляционной воды настолько высока, что приходится выполнять дорогостоящие мероприятия по очистке трубок конденсаторов химическими способами или применять физико-химические и механические способы предотвращения загрязнений: гидроимпульсный, электромагнитный, ультразвуковой и пр. [65].

При выборе метода обработки циркуляционной воды важно иметь показатель, характеризующий интенсивность накипеобразования. Оценка эффективности применения различных мероприятий по степени изменения вакуума в конденсаторе или по контролю состояния поверхности его трубок по периодическим осмотрам или вырезкам является интегральным показателем. Однако при этом отсутствует возможность оперативного вмешательства в процесс обработки воды, так как обратная связь о количестве солей жесткости, выпадающих в циркуляционной системе, поступает слишком поздно. Оценку отдельных загрязнений, поступающих в циркуляционную систему, рационально осуществлять сравнением изменения концентрации данного иона и иона, который может быть выбран в качестве трассера. Естественно, трассер не должен уноситься с паром, взаимодействовать с другими загрязнениями, образуя осадки, концентрация трассера не должна изменяться при повышении температуры воды в заданных пределах.

Кроме этого, методика определения концентрации иона трассера должна быть сравнительно простой и точность определения концентрации трассера и ионов, выпадающих в накипь, должна быть примерно одинаковой. В качестве трассера для циркуляционных систем обычно выбирают ионы хлора.

Для оценки изменения концентрации соответствующих ионов в циркуляционной системе составим дифференциальное уравнение материального баланса солей, поступающих и выводимых из циркуляционной системы, а также выпадающих в накипь:

$$\frac{dC}{dT} = \frac{QC_0}{M} - \frac{PQC}{M} - kC, \quad (3.6)$$

где Q – расход подпиточной воды, поступающей в циркуляционную систему, т/ч;
 M – масса воды в циркуляционной системе, т;
 P – доля продувки системы от расхода подпиточной воды;
 C_0, C – содержание i -го компонента, соответственно, в подпиточной и циркуляционной воде, мг/кг;
 k – константа скорости реакции образования карбоната кальция, в циркуляционной системе, 1/ч.

Принято, что образования карбоната кальция, в циркуляционной системе является прямо пропорциональным концентрации карбонатной жесткости воды.

Преобразуя выражение (3.6) и разделяя переменные, получим (3.7):

$$\frac{dC}{C_0 - CP - K \frac{V}{Q} C} = \frac{Q}{M} dT. \quad (3.7)$$

Проинтегрировав левую и правую часть выражения в пределах – левую часть от C_0 до C и правую от 0 до ∞ , получаем:

$$\frac{C_0 - C \left(P + \frac{M}{Q} \right)}{C_0 - C_0 \left(P + K \frac{M}{Q} \right)} = \exp \left(- \frac{Q}{M} \left[P + K \frac{M}{Q} \right] T \right). \quad (3.8)$$

Из (3.6) следует, что после установления равновесия ($T \rightarrow \infty$):

$$C_0 - C \left(P + K \frac{M}{Q} \right), \quad (3.9)$$

$$K = \frac{Q}{M} \cdot \left(\frac{C_0}{C} - P \right). \quad (3.10)$$

Подставив в уравнение (3.10) величину продувки системы, выраженную через концентрации трассера-хлоридов в подпиточной воде t_0 и в циркуляционной воде t , получаем:

$$K = \frac{Q}{M} \cdot \left(\frac{C_0}{C} - \frac{t_0}{t} \right). \quad (3.11)$$

Из (3.10) и (3.11) следует, что константа скорости накипеобразования в циркуляционной системе пропорциональна отношению расхода воды к массе воды в циркуляционной системе и разности $\left(\frac{C_0}{C} - P \right)$.

Таким образом, при $\frac{C_0}{C} \rightarrow 1$ и $P \rightarrow 1$ для прямоточных систем охлаждения $K \rightarrow 0$, что и подтверждается данными эксплуатации указанных систем. Для циркуляционных систем интенсивность отложения карбоната кальция пропорциональна разности величин отношения концентраций катионов жесткости и трассера в подпиточной и циркуляционной водах. Этот показатель определяет эффективность применения тех или иных мероприятий.

При очистке циркуляционной воды в осветлителях от карбонатной жесткости дифференциальное уравнение изменения содержания кальциевой жесткости в циркуляционной системе (3.12):

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{C_0 Q}{M} - CP \frac{Q}{M} - \frac{Q(C - C_{\text{оч}})}{M}. \quad (3.12)$$

При очистке подпиточной воды в осветлителях дифференциальное уравнение изменения кальциевой жесткости (3.13):

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{Q}{M} \left[C_0(1 - \alpha) + \alpha C_{0\text{ч}} - C \left(p + K \frac{M}{Q} \right) \right]. \quad (3.13)$$

Преобразуя и интегрируя уравнения (3.12) и (3.13) получаем для случая очистки воды из циркуляционной системы (3.14):

$$K = \frac{Q_0}{M} \left[\frac{C_0 + \alpha C_{0\text{ч}}}{C} - (p + \alpha) \right], \text{ ч}^{-1}, \quad (3.14)$$

и для случая очистки исходной (подпиточной) воды (3.15):

$$K = \frac{Q}{M} \left[\frac{C_0}{C} (1 - \alpha) + \frac{C_{0\text{ч}}}{C} \alpha - p \right], \text{ ч}^{-1}. \quad (3.15)$$

Из уравнений (3.14) и (3.15) следует, что минимальное количество отложений соединений кальция в циркуляционной системе обеспечивается при доле воды, обрабатываемой в осветлителе для случая обработки циркуляционной воды:

$$\alpha = \frac{C_0 - p C_{0\text{ч}}}{C - C_{0\text{ч}}}, \quad (3.16)$$

а при обработке подпиточной воды:

$$\alpha = \frac{C_0 - p C_{0\text{ч}}}{C - C_{0\text{ч}}}, \quad (3.17)$$

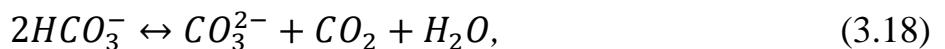
подставляя в уравнения (3.16) и (3.17) эксплуатационные данные Зуевской ТЭС по содержанию карбонатной кальциевой жесткости в циркуляционной системе, подпиточной воде и очищенной после осветителя воде получаем, что при обработке подпиточной воды (вместо циркуляционной) при одинаковом количестве обрабатываемой воды ($\alpha = 0,5Q_0$) количество карбонатной жесткости, выпадающей в циркуляционной системе, снижается в 1,56 раза. При сравнении с

условиями без обработки воды количество отложений соединения кальция в циркуляционной системе снижается в 2÷2,4 раза. Увеличение доли обрабатываемой воды резко увеличивает эффективность обработки, особенно, при обработке подпиточной воды. Так при $\alpha = 0,8Q_0$ количество карбонатной жесткости, выпадающей в циркуляционной системе при обработке циркуляционной воды, снижается в 2,35 раза, а при обработке подпиточной воды в 8,75 раза.

Следует отметить, что при стабилизационной обработке циркуляционной воды диспергантами разница между C_0 и C может уменьшаться и C может даже превышать C_0 , особенно, в случае подпитки циркуляционной системы водой с низкой кальциевой жесткостью. Применение диспергентов (ОЭДФК, ИОМС и др.) обеспечивает безнакипный режим работы циркуляционных систем при более высоком уровне карбонатной жесткости воды. В этом случае известковая обработка циркуляционной воды может обеспечить больший эффект удаления карбоната кальция из циркуляционной системы при условии обработки равного количества исходной и циркуляционной воды.

Важным вопросом является выбор метода обработки воды в осветлителях известкования или содирования и известкования. Для оценки влияния концентрации отдельных составляющих ионного состава раствора рассмотрим равновесие в циркуляционной системе углекислоты – бикарбонатов и карбонатов.

Многообразие химических процессов, протекающих в циркуляционной системе, затрудняет оценку кинетических характеристик, определяющих скорость выпадения карбоната кальция. Обычно для упрощения рассмотрения процессов схему карбонатно-кальциевого равновесия представляют в виде (3.18, 3.19):



Изменение содержания углекислоты в системе вследствие повышения

температуры и перехода CO_2 в газовую фазу сопровождается тремя стадиями перестройки равновесия в системе: CO_2 переходит к поверхности раздела жидкость – газ. Изменение ионного равновесия в жидкой фазе, которое сопровождается изменением pH , концентрации CO_3^{2-} и HCO_3^- . В жидкой фазе создается пересыщение по карбонату кальция. Кристаллизация карбоната кальция из жидкости на твердой поверхности, приводит к возникновению отложений в результате появления новых кристаллов. При этом стадия 3 реакции протекает с высокой интенсивностью в зонах наибольшего изменения равновесия в системе и турбулизации потока в конденсаторах и градирне. Следует отметить, что раздел фаз твердое тело – жидкость может представлять собой не только конструктивные элементы, но и находится в самом растворе в виде мелких кристаллов карбоната кальция, обладающих большой поверхностью. Эти кристаллы могут обеспечить эффективную защиту конструкционных элементов: поверхности трубок конденсаторов и оросителей градирен за счет своего укрупнения. Естественно, при этом происходит отложение укрупнившихся кристаллов карбоната кальция в циркуляционных каналах и чашах градирен.

При выборе схемы обработки воды в осветлителе основным показателем эффективности является минимизация отложений карбоната кальция в циркуляционной системе. Учитывая то, что растворимость карбоната кальция определяется произведением растворимости, постоянным для данной температуры, очевидно, что основным показателем выбора схемы является минимизация произведения концентрации ионов Ca^{2+} , CO_3^{2-} . При поступлении в циркуляционную систему осветленной воды с гидратной щелочностью последняя, взаимодействуя с бикарбонат-ионами, переходит в карбонатную, что также увеличивает произведение концентраций осадкообразующих ионов. Поэтому, для снижения затрат на подкисление воды и для уменьшения накипеобразования в обработанной воде после осветлителя необходимо минимизировать произведение концентраций (Ca^{2+}) ($CO_3 + OH$).

Метод борьбы с накипеобразованием в циркуляционной системе снижением только кальциевой карбонатной жесткости является некорректным.

Например, имеется возможность получения низкой кальциевой карбонатной жесткости в обработанной воде после осветлителя за счет повышенного избытка карбонат-ионов, однако при этом обработанная вода будет создавать значительное накипеобразование в конденсаторах.

Для выбора оптимальной схемы обработки воды рационально ввести параметр, характеризующий эффективность удаления из подпиточной воды осадкообразующих ионов, т.е. своеобразный КПД процесса очистки η :

$$\eta = \frac{Ca_0\mathbb{W}_0 - Ca_{\text{обр}}(CO_3^{2-} + OH^-)_{\text{обр}}}{Ca_0\mathbb{W}_0}, \quad (3.20)$$

где Ca_0 , $Ca_{\text{обр}}$ – кальциевая жесткость исходной и обработанной в осветлителе воды, мг·ЭКВ/кг;
 \mathbb{W}_0 – щелочность исходной воды, мг·ЭКВ/кг;
 CO_3^{2-} , OH^- – карбонатная и гидратная щелочность осветленной воды, мг·ЭКВ/кг.

Для оценки эффективности применения схемы обработки подпиточной воды известкованием и содоизвесткованием в лабораторных условиях выполнено несколько опытов с различными дозами извести и соды. Обрабатывалась вода следующего состава:

| | |
|------------------------|----------------------|
| жесткость общая – | 10,7÷11,7 мг·ЭКВ/кг, |
| кальциевая жесткость – | 4,5÷7,1 мг·ЭКВ/кг, |
| щелочность – | 5,7÷6,5 мг·ЭКВ/кг, |
| хлор-ион – | 200÷300 мг/кг, |
| сульфат-ион – | 400÷600 мг/мг. |

Опыты выполнялись в стаканах емкостью 1 дм³ при подогреве воды до 30°C. Длительность контакта обрабатываемой воды со шламом составляла 60÷75 мин.

Данные лабораторных опытов приведены в таблице 3.2. Согласно приведенным данным при обработке воды известью минимальное значение параметра Ca^{2+} ($CO_3^{2-} + OH^-$) в обработанной воде достигается при избытке гидратной щелочности обработанной воды 0,15 мг·экв/кг. Минимальная остаточная кальциевая жесткость обработанной воды – 3,5 мг·экв/кг обеспечивается при чисто карбонатном режиме обработки (при гидратной щелочности равной 0). Максимальная эффективность снижения параметра Ca^{2+} ($CO_3^{2-} + OH^-$) в процессе известкования воды приведенного выше качества составляет 0,94.

При обработке воды содой и известью кальциевая жесткость обработанной воды снижается в семь раз по сравнению с режимом обработки только известью. При этом избыток карбонатных ионов составляет 2,1 мг·экв/кг. Параметр Ca^{2+} ($CO_3^{2-} + OH^-$) при обработке воды содой и известью снижается в 2,6 раза по сравнению с режимом обработки только известью. Однако параметр η повышается только на 4%. Таким образом, применение только известкования может обеспечить такой же эффект удаления осадкообразующих ионов при повышении производительности осветителя всего на 5÷10% по сравнению с содоизвесткованием. Учитывая дефицит и высокую стоимость кальцинированной соды (по сравнению с известью), а также сложность приготовления ее рабочих растворов, применение соды для обработки воды направленной на подпитку циркуляционной системы, является нецелесообразным.

При сравнении качества осветленной воды, полученной в лабораторных и промышленных условиях, обнаружено, что снижение кальциевой и магниевой жесткости, соответственно, до величины 3,0 и 2,0 мг·экв/кг достигалось как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Однако остаточная карбонатная щелочность при проведении лабораторных опытов была несколько ниже, чем в промышленных условиях и составляла 0,75÷1,05 мг·экв/кг при содержании гидратов 0,15÷0,45 мг·экв/кг.

Таблица 3.2 – Изменение качества обрабатываемой воды при обработке воды по схемам известкования и содоизвесткования

| № | Доза CaO , мг·экв/кг | Доза Na_2CO_3 , мг·экв/кг | $Ca^{2+} \cdot \text{Щ}$, (мг·экв/кг) ² | Ca^{2+} , мг·экв/кг | Mg^{2+} , мг·экв/кг | Щ^-_{OH} , мг·экв/кг | $C\text{Щ}_3^{2+}$, мг·экв/кг | η |
|----|------------------------|-----------------------------|---|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------|
| 1 | 13,0 | – | 15,8 | 6,9 | – | 1,5 | 0,8 | 0,66 |
| 2 | 12,5 | – | 11,3 | 6,2 | – | 0,9 | 1,0 | 0,75 |
| 3 | 11,5 | – | 9,34 | 5,2 | 0,1 | 1,0 | 0,8 | 0,80 |
| 4 | 11,0 | – | 5,98 | 5,2 | 0,5 | 0,45 | 0,7 | 0,87 |
| 5 | 10,5 | – | 5,25 | 5,0 | 0,45 | 0,45 | 0,6 | 0,89 |
| 6 | 10,1 | – | 4,13 | 4,35 | 1,1 | 0,25 | 0,7 | 0,91 |
| 7 | 9,92 | – | 2,8 | 3,75 | 1,65 | 0,15 | 0,6 | 0,94 |
| 8 | 8,0 | – | 3,5 | 3,5 | 2,1 | – | 1,0 | 0,92 |
| 9 | 8,92 | 0,35 | 3,3 | 3,0 | 2,0 | 0,2 | 0,9 | 0,93 |
| 10 | 8,92 | 0,60 | 2,295 | 2,55 | 2,0 | 0,1 | 0,8 | 0,95 |
| 11 | 8,92 | 2,00 | 2,25 | 1,8 | 2,0 | 0,15 | 1,1 | 0,95 |
| 12 | 8,92 | 2,4 | 2,0 | 1,6 | 1,8 | 0,05 | 1,2 | 0,95 |
| 13 | 8,92 | 2,8 | 1,89 | 1,4 | 1,8 | 0,15 | 1,2 | 0,96 |
| 14 | 9,17 | 0,7 | 2,80 | 2,95 | 1,8 | 0,35 | 0,6 | 0,94 |
| 15 | 9,17 | 1,4 | 2,34 | 1,8 | 1,7 | 0,30 | 1,0 | 0,95 |
| 16 | 9,17 | 2,75 | 1,68 | 1,05 | – | 0,10 | 1,5 | 0,96 |
| 17 | 9,17 | 3,5 | 1,53 | 0,85 | – | 0,10 | 1,7 | 0,97 |
| 18 | 9,20 | 4,4 | 1,17 | 0,60 | 1,6 | 0,05 | 1,8 | 0,98 |
| 19 | 9,20 | 4,8 | 1,075 | 0,50 | 1,45 | 0,05 | 2,1 | 0,98 |

Однако обработка подпиточной или циркуляционной воды не решает проблемы воздействия сбросов-продувки циркуляционных систем на окружающую среду. Применение т. н. бессточных схем, когда продувка осуществляется только за счет брызгоуноса, является еще худшим вариантом решения экологических проблем предотвращения загрязнения экологических систем. Унос брызг с повышенной минерализацией создает засоление окружающей среды территории и, в конечном счете, соли через грунтовые воды попадают в водные источники.

Кроме того, накопление солей в замкнутой системе вызывает необходимость решения задач защиты металлоконструкций, а также железобетонных сооружений от агрессивного воздействия минерализованной воды. Очевидно, более разумно, или по крайней мере, предпочтительно принять концепцию минимизации воздействия на окружающую среду т. н. экологически приемлемый вариант, когда масса солей, сбрасываемых в поверхностные источники не превышает массы

забираемых солей, что требует изменения некоторых представлений в органах охраны природы, однако в ряде случаев уже имеется положительные подходы к решению этих проблем.

Для бессточных схем захолаживания пара очевидно необходим также запрет и на продувку прудов-охладителей для прудовых систем охлаждения.

До настоящего времени практически отсутствует единая органически увязанная система водопользования, что вызывает как увеличение водопотребления, так и повышение эмиссии загрязнений в окружающую среду. В работе разработаны технологические схемы обессоливания и подготовки воды для оборотных циклов противонакипной стабилизации, что позволяет снизить или исключить сброс в поверхностные водоемы засоленных стоков и значительно сократить потребление реагентов на водообработку.

Для оценки экологического совершенства технологических схем водопользования рационально пользоваться критериями (или индексами) сбора – Кс, переработки – Кп и рециркуляции – Кр. При этом $K_p = K_s \cdot K_r$.

Использование этих критериев позволяет оценить эффективность отдельных мероприятий по снижению водопользования. Требование времени – изменение подхода к воде как к возобновляемому ресурсу, который необходимо экономить на разных ступенях технологического процесса.

Для оценки совершенства технологии водообработки целесообразно использовать разработанные нами коэффициенты эмиссии загрязнений (КЭЗ). При этом КЭЗ ионитных схем обессоливания воды $K_{33i} = C_0 \cdot (\alpha + 1)$, где C_0 – солесодержание исходной воды, мг/кг; α – удельный расход реагентов, г·экв/г·экв. Использование оценки технологий по КЭЗ позволяет осуществить сравнение экологического и технологического совершенства схем и реагентов при обработке воды.

Применение сухих градирен или сухих конденсаторов сопряжено с необходимостью отказа от прямоточных парогенераторов или же применение дополнительных испарительных контуров орошения. Это удорожает и усложняет работу систем захолаживания пара. Из воздушно-конденсационных систем можно

выделить два направления с использованием прямых воздушных конденсаторов, и также с использованием сухих градирен с промежуточным водным теплоносителем (т. н. система Геллера). Имеются также вентиляторные установки с конвективными поверхностями охлаждения. Однако последние применяются в основном в химической промышленности и рассчитаны на небольшую производительность.

3.3 Подготовка воды и основные параметры обработки воды для оборотных систем

Образование накипных отложений на теплообменных поверхностях является одной из главных проблем теплоэнергетики на протяжении всей истории ее развития. Каждая доля миллиметра слоя образующейся накипи приводит к ухудшению процесса теплопередачи, к увеличению удельного расхода количества тепла, энергоносителей, электроэнергии.

Существующие экспериментальные данные недостаточно точно отображают значение произведения растворимости от температуры, поэтому в диссертации с использованием, данных полученных другими авторами и своих данных, полученных в ходе экспериментальных исследований, получены более уточняющие зависимости [90-91].

С появлением накипи на внутренней поверхности труб увеличивается температура внешней поверхности металла, который нагревается, через низкую теплопроводность накипи. Таким образом, накипь способствует повышению температуры металла труб и перерасходу энергоносителей.

Отложения солей жесткости на теплообменном оборудовании приводят к уменьшению эффективности его работы. Со временем потери мощности могут составлять 70%. Загрязнение теплообменных поверхностей нагревателя накипными отложениями не только снижает эффективность его работы и требует периодической остановки для проведения очистки, но и, что самое важное, вызывает цепочку экономических затрат при производстве, транспортировке и потреблении тепла.

На отечественных установках подготовки воды для оборотных циклов используется в основном технология умягчения воды в натрий-катионитных фильтрах, при которой не удаляются накипеобразующие анионы-гидрокарбонаты. Более эффективной технологией является использование карбоксильных катионитов, которые позволяют удалить как кальций, так и гидрокарбонат [145].

Основными катионами, которые содержатся в природной воде, являются Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ ; основными анионами – HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Все натриевые соединения легко растворимы; высокую растворимость имеют и хлориды. Кроме того, эти соединения имеют положительный температурный коэффициент растворимости (растворимость при повышении температуры увеличивается), поэтому они практически не встречаются в составе отложений при температуре нагревания воды до $200^\circ C$ при отсутствии кипения. Малая величина произведения растворимости характерна для $CaCO_3$, $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$ и $CaSO_4$. Кроме этого, у этих соединений отрицательный температурный коэффициент растворимости и с увеличением температуры произведение растворимости уменьшается (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Произведение растворимости основных накипеобразователей

| Температура, $^\circ C$ | 25 | 50 |
|---|------|-----|
| $PR(CaSO_4) \cdot 10^{-5}$ ангидрит | 3,7 | 1,9 |
| $PR(MgCO_3) \cdot 10^{-6}$ | 7,9 | 1,8 |
| $PR(CaCO_3) \cdot 10^{-9}$ | 4,4 | 2,2 |
| $PR(Mg(OH)_2) \cdot 10^{-12}$ | 6,6 | 6,4 |
| $PR(CaSO_4 \cdot 2H_2O) \cdot 10^{-5}$ гипс | 2,54 | 2,1 |

Математическая обработка экспериментальных данных, представленных в таблице 3.3 для двух наиболее значимых с точки зрения накипеобразования солей карбоната кальция и сульфата кальция (ангидрита) позволила установить следующие зависимости произведений их растворимости от температуры (рисунок 3.3).

Пересыщение раствора в оборотных системах выше ПР сопровождается одномоментным выпадением кристаллов соли в осадок. Существует скрытый

(латентный) или индукционный период кристаллизации.

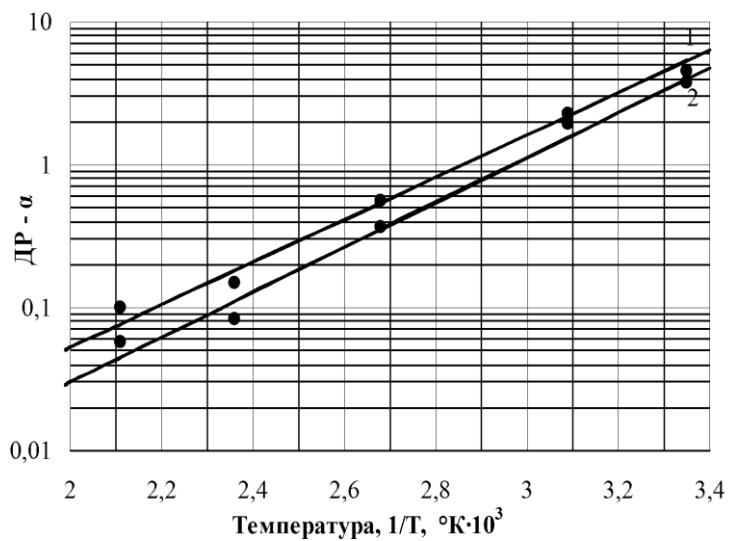


Рисунок 3.3 – Зависимость произведения растворимости (ДР- α) от температуры (1/T):

1 – $CaSO_4$; 2 – $CaCO_3$.

Для $CaSO_4$: где $Y=ПР$; $R^2=0,990$.

Для $CaCO_3$: где $R^2=0,986$.

Индукционный период увеличивается при изменении типа кристаллов, например, сульфат кальция при кристаллизации может оседать в трех разных модификациях.

Существует три формы сульфата кальция: гипс, полугидрат и ангидрит. Ангидрит является стабильной формой при температуре более $42^{\circ}C$. Полугидрат – метастабильный при температуре более $98^{\circ}C$. Растворы полугидрата $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ относительно быстро переходят в форму ангидрита $CaSO_4$ в течение 17 часов при температуре $100^{\circ}C$, но при $200^{\circ}C$ для такого же перехода требуется всего несколько минут. Гипс является низкотемпературной формой возникновения отложений, он стабилен при температуре ниже $42^{\circ}C$ и метастабильный в области температур между $42^{\circ}C$ и $98^{\circ}C$. Таким образом, в водогрейных котлах и подогревателях могут откладываться практически все три

формы сульфата кальция, а при обессоливании в аппаратах обратного осмоса откладывается только гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

При исследовании процессов накипеобразования основным компонентом накипи в оборотных системах является карбонат кальция. Последний может кристаллизоваться в двух формах кальция и арагонита. На переход из одной формы в другую влияют присутствующие в растворе ионы других металлов. Степень их влияния отражена в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Механизм перехода от кальцита к арагониту в зависимости от ионного радиуса и энергии гидратации [146]

| Переход от кальцита к арагониту под воздействием иона | | | | | |
|---|----------------------|---------------------------|---------------|----------------------|---------------------------|
| присутствующий | | | отсутствующий | | |
| Катионы | Ионный радиус, $ Ao$ | Энергия гидратации, $ ev$ | Катионы | Ионный радиус, $ Ao$ | Энергия гидратации, $ ev$ |
| Mg^{2+} | 0,78 | 21,2 | Mn^{2+} | 0,91 | |
| Ni^{2+} | 0,78 | 22,4 | Cd^{2+} | 1,03 | 20,1 |
| Co^{2+} | 0,82 | 22,6 | Ca^{2+} | 1,06 | 17,7 |
| Fe^{2+} | 0,83 | 21,7 | Sr^{2+} | 1,27 | 16,6 |
| Zn^{2+} | 0,83 | 22,9 | Pb^{2+} | 1,32 | |
| Cu^{2+} | | 22,3 | Ba^{2+} | 1,43 | 15,0 |

Кроме указанных факторов интенсивность накипеобразования зависит от температуры теплопередающей стенки и скорости жидкости. Последняя определяет интенсивность доставки накипеобразователей к теплопередающей поверхности. В результате обработки экспериментальных данных, полученных во Всероссийском теплотехническом институте и Московском энергетическом институте составлена математическая модель процесса накипеобразования.

На рисунке 3.4 показана зависимость интенсивности накипеобразования от скорости потока и температуры стенки.

Эта зависимость выражается формулой:

$$j = \frac{5,55 \cdot 10^{-2} \cdot V}{V + 5,55} \cdot \exp(8,3 \cdot 10^{-2} \cdot t), \quad (3.21)$$

где V – скорость потока, м/с;

t – температура стенки, $^{\circ}\text{C}$;

Коэффициент корреляции для 1 составляет $R^2 = 0,998$, для 2 – $R^2 = 0,983$, для 3 – $R^2 = 0,994$.

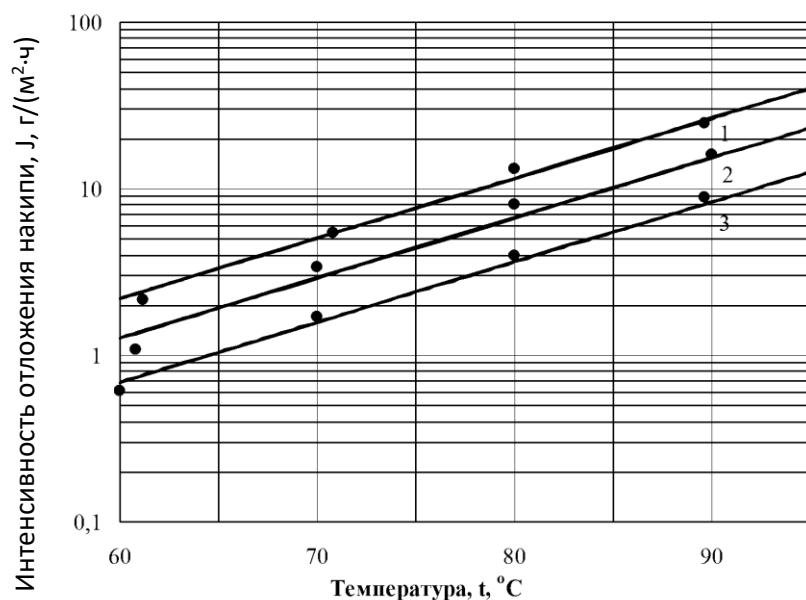


Рисунок 3.4 – Зависимость интенсивности отложения накипи (J) от температуры (t) и скорости потока воды:
(скорости потока: 1 – 2 м/с; 2 – 1 м/с; 3 – 0,5 м/с).

При отведении тепла от теплообменников очень важно, чтобы коэффициент загрязнения находился на самом низком уровне. Из таблицы 3.5 видно, что при увеличении толщины отложений резко растет потребление энергии, которая увеличивает текущие эксплуатационные расходы.

Для оценки влияния концентрации отдельных составляющих ионного состава раствора при кристаллизации карбоната кальция рассмотрим равновесие в циркуляционной системе углекислота - бикарбонаты и карбонаты.

Таблица 3.5 – Изменение энергозатрат и коэффициента теплопередачи в зависимости от толщины накипи [116, 148]

| Толщина отложений, мм | Коэффициент теплопередачи, Вт/м ² ·°К | Увеличение энергозатрат, % |
|-----------------------|--|----------------------------|
| 0,15 | 4184 | 5,3 |
| 0,30 | 1730 | 10,6 |
| 0,60 | 862 | 21,5 |
| 0,90 | 578 | 32,2 |
| 1,20 | 433 | 43,0 |

Многообразие химических процессов, которые протекают в циркуляционной системе, затрудняет оценку кинетических характеристик, которые определяют скорость выпадения карбоната кальция. Схему процессов карбонатно-кальциевого равновесия можно представить в следующем виде:

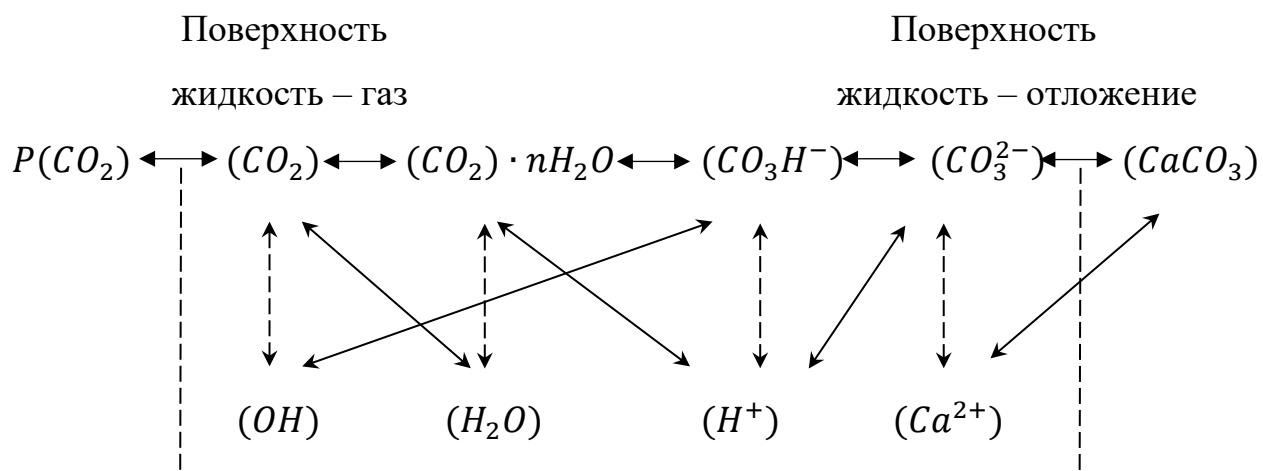


Рисунок 3.5 – Диаграмма углекислотно-кальциевого равновесия.

Изменение содержания углекислоты в системе вследствие повышения температуры и перехода CO_2 в газовую фазу сопровождается тремя стадиями перестройки равновесия в системе:

- 1) CO_2 переходит к поверхности раздела жидкость-газ (изменение ионного равновесия в жидкой фазе, которое сопровождается изменением pH , концентрации CO_3^{2-} и HCO_3^- ;
- 2) в жидкой фазе создается пересыщение по карбонату кальция;

3) кристаллизация карбоната кальция из жидкости на твердой поверхности приводит к возникновению отложений. При этом стадия 3 реакции протекает с высокой интенсивностью в зонах наибольшего изменения равновесия в системе и турбулизации потока в конденсаторах и градирне.

При выборе схемы обработки воды в осветлителе основным показателем эффективности является минимизация отложений карбоната кальция в циркуляционной системе. Учитывая то, что растворимость карбоната кальция определяется произведением растворимости, постоянным для данной температуры, очевидно, что основным показателем выбора схемы является минимизация произведения концентрации ионов $(Ca^{2+}) \cdot (CO_3^{2-})$.

Используя эксплуатационные данные Зуевской ТЭС по содержанию карбонатно-кальциевой жесткости в циркуляционной системе, подпиточной воде и очищенной после осветителя воде, получаем, что при обработке подпиточной воды (вместо циркуляционной) при одинаковом количестве обрабатываемой воды ($\alpha = 0,5 Q_0$) количество карбонатной жесткости, которая выпадает в циркуляционной системе, снижается в 1,56 раза.

При обработке воды известью минимальное значение параметра $(Ca^{2+}) \cdot (CO_3^{2-} + OH^-)$ в обработанной воде достигается при избытке гидратной щелочности обработанной воды $0,15 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$. Для кальциевой жесткости и щелочности исходной воды, соответственно, $5 \div 7 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$ и $5,7 \div 6,5 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$; минимальная остаточная кальциевая жесткость обработанной воды $3,5 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$ обеспечивается при чисто карбонатном режиме обработки (при гидратной щелочности равной 0). Максимальная эффективность снижения параметра $(Ca^{2+}) \cdot (CO_3^{2-} + OH^-)$ в процессе известкования воды, указанного выше качества – 0,94.

При обработке воды содой и известью кальциевая жесткость обработанной воды снижается в 7 раз по сравнению с режимом обработки только известью. При этом избыток карбонатных ионов составляет $2,1 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$. Параметр $(Ca^{2+}) \cdot (CO_3^{2-} + OH^-)$ при обработке воды содой и известью снижается в 2,6 раза по сравнению с режимом обработки только известью. Однако параметр η повышается только на 4%.

Таким образом, применение только известкования может обеспечить такой же эффект удаления осадкообразующих ионов при повышении производительности осветителя всего на 5÷10% по сравнению с содоизвесткованием. Учитывая дефицит и высокую стоимость кальцинированной соды (по сравнению с известью), а также то, что ее производство связано с существенным загрязнением окружающей среды, применение соды для обработки воды, которая направляется на подпитку циркуляционной системы, нецелесообразно.

Для предотвращения отложений указанных загрязнений обычно предусматривается пропуск воды через отстойники с длительным временем выдержки. Однако, как показывает практика, такое решение является недостаточным. Во многих случаях по зарубежному опыту нужна установка фильтров для механической фильтрации подпитывающей воды.

3.4 Технико-экономические характеристики схем обработки подпиточной и оборотной воды

В мировой практике практически повсеместно внедряется концепция нулевого сброса загрязнителей (ZDL). Следует отметить, что этот подход рационален для материковых предприятий. Для предприятий, расположенных на берегах морей и океанов, ограничиваются или исключаются сбросы токсичных соединений.

В США для циркуляционных систем охлаждения конденсаторов турбин приняты следующие нормы качества охлаждающей воды:

- гидрокарбонаты – 5 мг·экв/дм³;
- кремниевая кислота, в пересчете на SiO_2 – 150 мг/дм³;
- произведение концентраций магния и SiO_2 – 8540 (мг/дм³)²;
- произведение концентраций кальция и сульфат-ионов – 3200 (мг·моль/дм³)²;
- хлориды – без ограничений (при отсутствии в циркуляционной системе элементов из нержавеющей стали).

Эти нормативы практически соответствуют пределам растворимости солей-

накипеобразователей.

При внедрении концепции нулевого уровня сброса загрязнителей в поверхностные водоемы предполагается, что циркуляционная система принимает все водные потоки от основного и вспомогательного оборудования, а продувка системы направляется в испарительный бассейн. Площадь бассейна должна выбираться в соответствии со скоростью испарения воды с его поверхности: примерно $1,4 \text{ дм}^3/\text{мин}$ с 1 м^2 площади. С точки зрения сокращения водопотребления, а также нейтрализации нагрузки на окружающую среду предпочтительно увеличение числа циклов концентрирования солей [80, 161]. Концепция концентрирования состава раствора в циркуляционной системе очевидна, если растворимые соли не изменяют своего фазового состояния в процессе упаривания.

Современные установки конструируются с градирнями для отвода тепла из циркуляционных водных систем методом выпаривания. Растворенные и взвешенные в воде соли остаются после ее испарения. Вода, теряется во время выпаривания, возмещается подпиточной водой, при этом в циркуляционную систему поступают дополнительные соли. Без комбинации химической обработки воды и продувки концентрация солей будет постоянно увеличиваться до тех пор, пока не превысит предел растворимости, что вызовет образование накипи, особенно на поверхностях теплообмена конденсаторных трубок.

Ниже приведено описание схем четырех технологий обработки подпиточной воды и воды в циркуляционной системе.

В первой технологии (рисунок 3.6) используется умягчение воды известью и кальцинированной содой для снижения жесткости (кальция и магния) и щелочности воды для циркуляционных водных систем. Доза извести и кальцинированной соды устанавливается таким образом, чтобы концентрации кальция и магния составляли приблизительно $0,7 \text{ мг}\cdot\text{ЭКВ}/\text{дм}^3$ для каждого компонента.

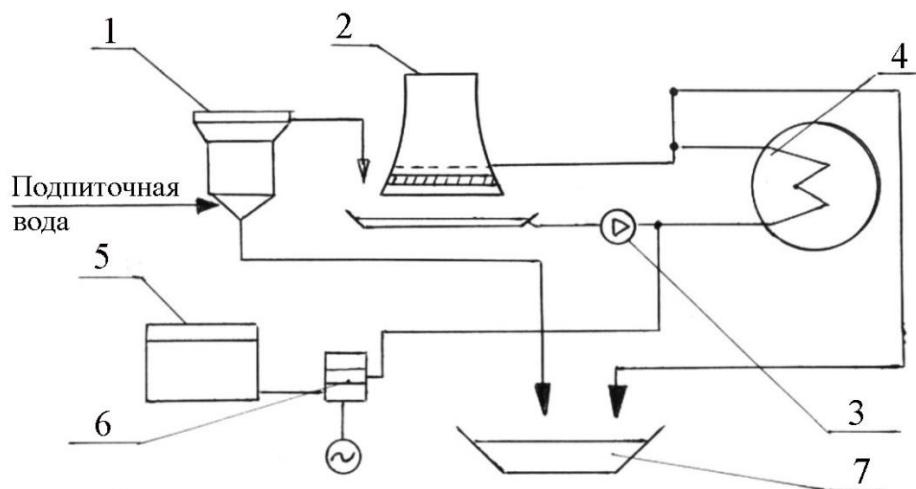


Рисунок 3.6 – Схема обработки подпиточной воды с ее умягчением известью и содой:

1 – осветлитель; 2 – градирня; 3 – циркуляционный насос; 4 – конденсатор; 5 – бак диспергента;
6 – насос-дозатор диспергента; 7 – бассейн упаривания продувки.

Учитывая то, что значительное сопротивление термопередаче оказывает двуокись кремния и ее соединения, последняя удаляется адсорбцией на поверхности свежеосажденного гидроксида магния. Этот процесс отличается простотой и часто используется, когда требуется низкая дозировка антинакипных присадок.

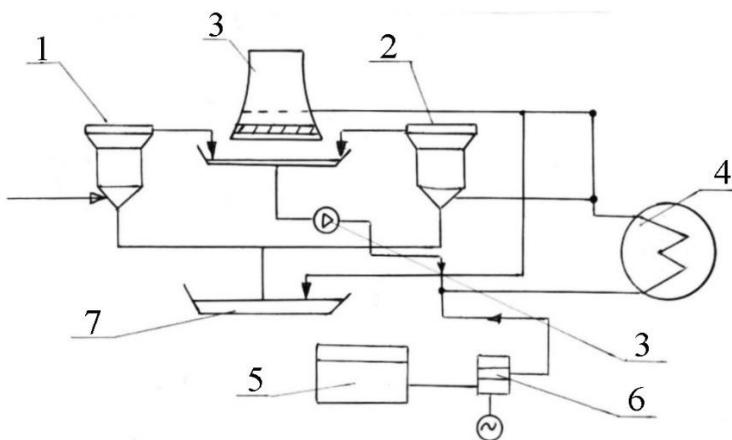


Рисунок 3.7 – Система умягчения подпиточной воды и байпасного потока известью и содой:

1, 2 – осветлитель; 3 – градирня; 4 – конденсатор; 5 – бак диспергента; 6 – насос-дозатор диспергента; 7 – бассейн упаривания продувки.

Так как в процессе осаждения в умягчительных аппаратах жесткость удаляется только частично, даже при небольшом количестве циклов концентрирования солей в оборотной системе происходит превышение пределов растворимости соединений жесткости. При этом требуется применение корректирующей дозировки кислоты для предотвращения накипеобразования.

По технологии 2 (рисунок 3.7) содержание в воде жесткости, щелочности и двуокиси кремния снижается за счет умягчения подпиточной воды известью и содой как описано для технологии 1. Для увеличения количества циклов концентрирования солей и, соответственно, снижения продувки из циркуляционной водной системы, применяется дополнительное удаление соединений жесткости и двуокиси кремния из циркуляционной системы в отдельном байпасном потоке. В последнем вода также умягчается известью и содой. Применение двух систем обработки подпиточной и циркуляционной вод позволит осуществить работу оборотной системы с большим количеством циклов концентрирования. Умягчение байпасного потока осуществляется при использовании подогретой циркуляционной воды, в результате чего удаление накипеобразующих соединений происходит более эффективно. При этом повышение эффективности обработки воды достигается за счет увеличения скорости реакции и снижения вязкости воды, что в соответствии с законом Стокса увеличивает скорость осаждения продуктов реакции.

По технологии 3 обрабатывается только байпасный поток воды (рисунок 3.8). Согласно схеме, приведенной на рисунке 3.8, серная кислота подается в циркуляционную водную систему для снижения поступления бикарбонатных ионов в систему с подпиточной водой. Жесткость и двуокись кремния удаляются при обработке байпасного потока.

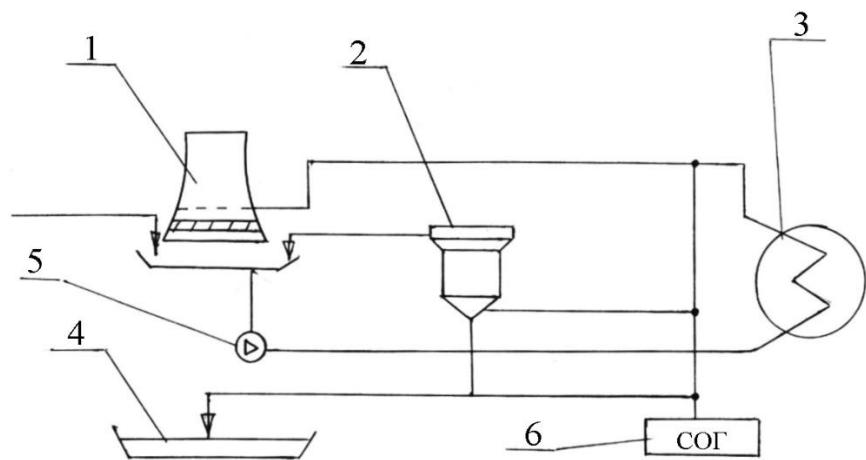


Рисунок 3.8 – Обработка только байпасного потока:

1 – градирня; 2 – осветлитель; 3 – конденсатор 4 – бассейн упаривания продувки;
5 – насос-дозатор диспергента; 6 – система очистки газов.

Известково-содовая обработка подогретой циркуляционной воды показана на рисунке 3.9. В этой технологии используется только один аппарат для обработки, что упрощает эксплуатацию и ремонт оборудования. В этом процессе обработку обычно осуществляют при высоких расходах обрабатываемой воды, следовательно, капитальные и эксплуатационные затраты (на обработку) могут быть достаточно большими.

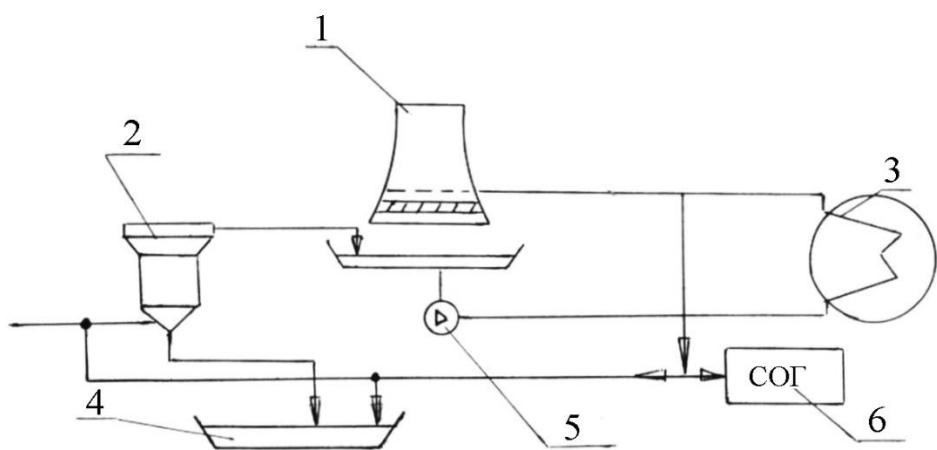


Рисунок 3.9 – Комбинация обработки подпиточной воды и байпасного потока известково-содовым умягчителем:

1 – градирня; 2 – осветлитель; 3 – конденсатор; 4 – бассейн упаривания продувки;
5 – насос-дозатор диспергента; 6 – система очистки газов.

Преимуществом обработки подпиточной и циркуляционных вод является использование единого реактора одновременной обработки подпиточной и циркуляционных вод. Часть потока циркуляционной воды смешивается с подпиточной водой и обрабатывается в одном осветлителе известково-содовым методом. Отдельная байпасная обработка не применяется. Жесткость, щелочность и кремниевая кислота удаляются из системы аналогично способу, описанному в схеме 1.

Отдельные составляющие затрат на обработку воды получены из [148]. В капитальные затраты включены затраты на оборудование – насосы-дозаторы, реагентное хозяйство. В стоимости энергетического оборудования механические компоненты не рассматривались, они приняты приблизительно постоянными для всех четырех схем.

Таблица 3.6 – Характеристики технологий обработки воды

| Номер технологии | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Общий расход подпиточной воды, дм ³ /мин | 19680 | 18652 | 18516 | 18675 |
| Расход байпасного потока, дм ³ /мин | – | 2182 | 45892 | 1591 |
| Циклы концентрирования | 9 | 20 | 20 | 20 |
| Выпаривание в градирне, дм ³ /мин | 17588 | 17588 | 17588 | 17588 |
| Продувка системы охлаждения, дм ³ /мин | 2068 | 1041 | 905 | 1064 |
| Унос (0,002%), м ³ /ч | 1,36 | 1,36 | 1,36 | 1,36 |
| Расход химических реагентов: | | | | |
| Известь (90% CaO), т/год | 2230 | 2330 | 2650 | 2150 |
| Кальцинированная сода (98% Na ₂ CO ₃), т/год | 4640 | 4640 | 4640 | 4230 |
| Серная кислота (93% H ₂ SO ₄), т/год | 296 | 302 | 365 | 234 |
| Сернокислый алюминий (100% Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O), т/год | 142 | 151 | 177 | 135 |
| Эксплуатационные годовые затраты на потребление химических реагентов, млн. у. е. | 11,7 | 12,0 | 13,0 | 10,9 |

Для каждой технологии обработки воды определено годичное потребление реагентов (известь, кальцинированная сода, серная кислота и сернокислый алюминий). При оценке капитальных затрат принят срок службы оборудования 36 лет.

Таблица 3.7 – Экономическое сравнение технологий обработки воды

| Номер технологии | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Проектный расход на установку содоизвесткового умягчения подпиточной воды, м ³ /ч | 1770 | 1677 | Не оценивался | 1803 |
| Площадь испарительного бассейна, м ² | $2,64 \cdot 10^5$ | $1,76 \cdot 10^4$ | $1,08 \cdot 10^4$ | $1,8 \cdot 10^4$ |
| Общие капитальные затраты, млн. у. е. | 8,78 | 4,82 | 5,17 | 4,19 |
| Эксплуатационные годовые затраты на химические реагенты, млн. у. е. | 11,7 | 12,0 | 13,0 | 10,9 |
| Разница в затратах, млн. у. е. | +5,39 | +1,73 | +3,08 | Основа |

Согласно данным приведенным в таблицах 3.6, 3.7, технологии 2, 3, 4 обеспечивают двадцатикратное концентрирование при отсутствии накипеобразования в циркуляционной системе. Технология 4 имеет ряд преимуществ по сравнению с технологиями 2 и 3 как по капитальным, так и по эксплуатационным затратам. Американские специалисты рекомендуют использование этой технологии в проектных решениях.

Значительного повышения эффективности работы можно достичнуть за счет использования диспергентов (полифосфоновых и полиакриловых кислот). Концентрации диспергентов до 1,2 мг/дм³ оказывают незначительное влияние на процесс осаждения соединений жесткости содой и известью.

В работе предложена и апробирована еще одна технология обработки воды – обработка подпиточной воды с использованием фильтровального оборудования, (рисунок 3.10).

По этой технологии умягчение, декарбонизация и частичное обессоливание воды производиться путем водород-катионирования на слабокислотном карбоксильном катионите. Сущность обработки воды путем водород-катионирования заключается в замене катионов жесткости пропорционально щелочности исходной воды на катионы водорода.

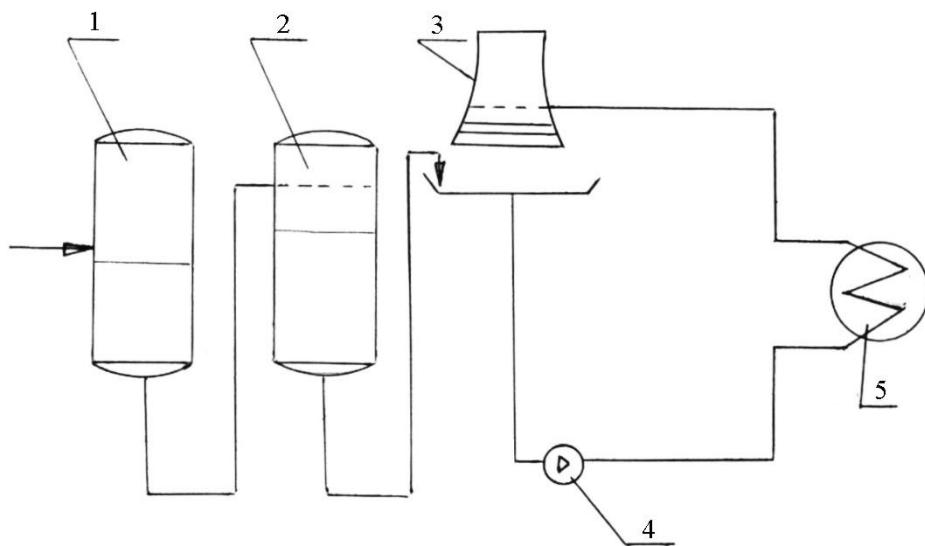
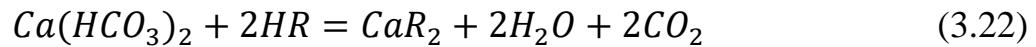


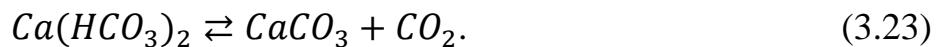
Рисунок 3.10 – Схема обработки подпиточной воды с использованием фильтровального оборудования:

1 – механический фильтр; 2 – водород-катионитный фильтр; 3 – градирня;
4 – циркуляционный насос; 5 – конденсатор.

Реакции обмена катионов могут быть представлены уравнением (3.22):



Следует отметить, что при технологии водород-катионирования не требуется декарбонизация воды, так как получаемый углекислый газ, поступая в обратную систему, смещает равновесие реакции в благоприятную сторону.



Избыточная угольная кислота удаляется из циркуляционной системы в градирнях. Данная технология может быть использована даже при обработке вод повышенной минерализации. Учитывая высокую обменную емкость карбоксильных катионитов, достигающую 2200 г·экв/м³ (для некоторых импортных катионитов) при небольших объемах загрузки фильтров обеспечивается высокая производительность водоочистного оборудования.

Следует отметить, что использование карбоксильных катионитов в этой технологии обеспечивает удельные расходы серной кислоты, близкие к стехиометрическим значениям, при соответствующем нейтральном значении стоков. Стоки, загрязненные в основном соединениями гипса, могут использоваться для орошения сельскохозяйственных угодий в большинстве регионов страны, так как гипс восстанавливает структуру почв.

Учитывая то, что на отечественном рынке 1 кг·экв серной кислоты примерно в 2,4 раза дешевле 1 кг·экв извести, применение технологий очистки воды без известкового хозяйства позволяет существенно снизить как капитальные, так и эксплуатационные затраты.

3.5 Факторы, влияющие на кристаллизацию карбоната кальция на оросителях градирен

На современных ТЭС и АЭС практически повсеместно в циркуляционных системах охлаждения воды применяются охладители в виде башенных испарительных градирен. Их применение позволяет снизить водопотребление. Однако при эксплуатации циркуляционных систем приходится уделять особое внимание вопросам накипеобразования в конденсаторах турбин, так как от их состояния существенно зависит экономичность работы энергоблоков. При высокой карбонатной жесткости и минерализации подпиточной воды серьезными проблемами считаются также отложения карбоната кальция на элементах оросителя градирни и сульфатная агрессия воды по отношению к основным элементам конструкции градирни (оболочка, ригели, колонны и пр.).

В последние годы на ряде ТЭС и АЭС СНГ имели место случаи, когда количество отложений карбоната кальция на оросителях достигало несколько тысяч тонн. Кроме снижения эффективности охлаждения воды в результате перекрытия каналов в оросителе и нарушения их вентиляции, указанные отложения создают критические нагрузки в несущих элементах конструкции градирен с возможными впоследствии тяжелыми авариями. При этом если вопросы удаления накипных отложений с поверхности трубок конденсаторов решены и

имеется несколько апробированных технологий, то очистка элементов еще представляется проблематичной. В частности, при разборке и замене оросителя необходима остановка основного оборудования на длительное время, что сопряжено при эксплуатации градирен большой производительности с многомиlionными потерями.

Как отмечено в [112], увеличение подпитки и соответственно продувки циркуляционных систем снижением степени концентрирования солей в градирне частично позволяет решать проблему уменьшения агрессивности воды, однако при этом практически не снижается, а в большинстве случаев даже увеличивается интенсивность накипеобразования. Кроме того, увеличение расхода продувочной воды усложняет обеспечение экологических требований, особенно при использовании воды с повышенной минерализацией, а также повышает затраты на эксплуатацию циркуляционной системы.

Для снижения интенсивности накипеобразования на оросителях градирни наиболее распространены следующие технические решения: предподготовка подпиточной и обработка циркуляционной воды, а также применение таких материалов для оросителей, которые обладают меньшей адгезией по отношению к частицам карбоната кальция. Учитывая изложенное, важно определить влияние качества воды и типа поверхности на интенсивность накипеобразования, в частности, кристаллизации карбоната кальция, что позволяет разработать мероприятия по повышению экологической безопасности и эффективности очистки шахтных вод.

Кинетика образования отложений $CaCO_3$ была достаточно подробно рассмотрена ранее. При этом установлена зависимость времени зародышеобразования от степени пересыщения раствора и угла смачивания поверхности, на которой происходит кристаллизация карбоната кальция. Однако в практических условиях сложно использовать такие данные, как время зародышеобразования и величину пересыщения. Более удобно представлять зависимость интенсивности накипеобразования от качества исходной воды при фиксированных условиях эксперимента, например, величины теплового потока,

скорости прогона воды, использования одинаковых типов материалов, на которых идет осаждение частиц $CaCO_3$ и пр.

Влияние качества воды на интенсивность отложений карбоната кальция в замкнутых системах на интенсивность кристаллизации $CaCO_3$ пропорциональна произведению концентраций ионов кальция на гидрокарбонатную щелочность в квадрате – $Ca \cdot \text{Щ}^2$. Однако, учитывая то, что при образовании отложений $CaCO_3$ в градирне со свободным отводом угольной кислоты система является открытой, чем отличается от системы, изученной ранее, нами проведено несколько серий опытов по определению интенсивности отложений карбоната кальция при изменении таких параметров качества воды, как концентрация бикарбонатов и кальциевая жесткость. С этой целью пробу воды упаривали в 2 раза при $100^{\circ}C$ в модельной установке, представленной на рисунке 3.11. Для улучшения дегазации воды в нижней части сосуда размещали слой зерен силикагеля.

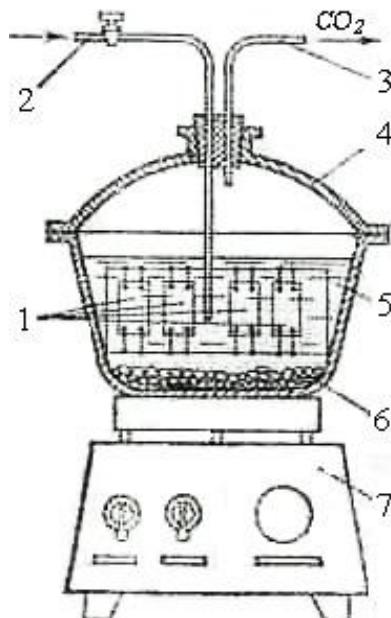


Рисунок 3.11 – Схема установки для исследования кристаллизации карбоната кальция на элементах оросителя:

1 – образцы элементов оросителя, 2 – подвод угольной кислоты при растворении карбоната кальция, 3 – отвод угольной кислоты при вакуумировании раствора, 4 – кристаллизатор, 5 – насыщенный раствор бикарбоната кальция, 6 – силикагель, 7 – магнитная мешалка с подогревателем.

Несмотря на то, что температура воды превышает температуру, при которой работают градирни, полученные данные все же, позволяют определить влияние изменения содержания указанных компонентов воды (ионов кальция и бикарбонатов) на интенсивность образования карбоната кальция в открытой системе.

На рисунке 3.12 представлена зависимость интенсивности накипеобразования от параметра $Ca \cdot \bar{I}^2$, характеризующего качество воды. То, что экспериментальные данные практически лежат на одной линейно описываемой зависимости, подтверждает правильность выбранной модели изучения накипеобразования.

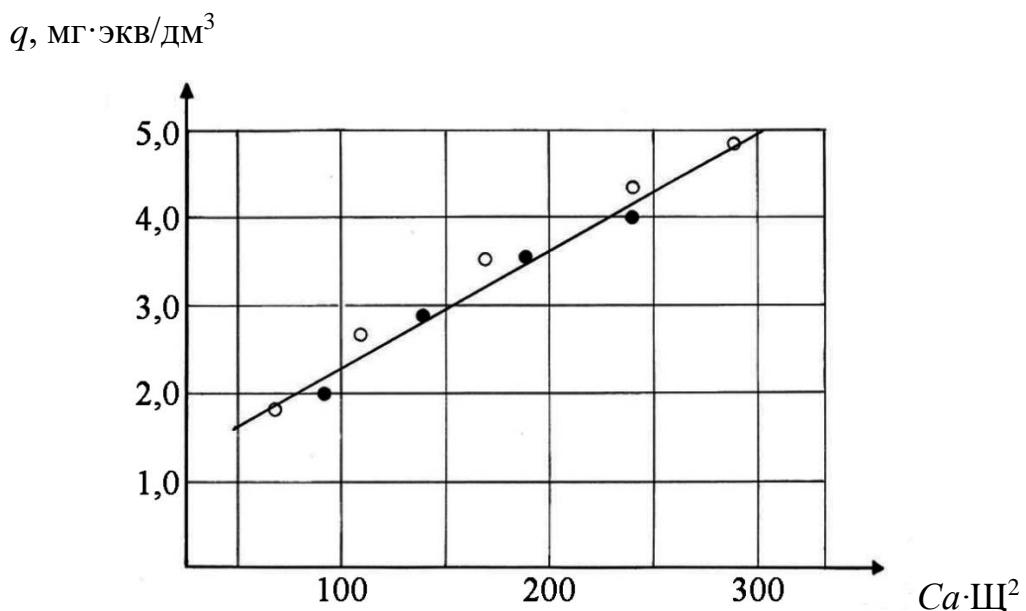


Рисунок 3.12 – Зависимость степени накипеобразования (q) от концентрации Ca и HCO_3 в исходной воде

Для проверки влияния материала оросителей на интенсивность отложения карбоната кальция выполнены исследования при насыщении раствора гидрокарбонатом кальция путем барботажа угольной кислоты через псевдосниженный высокодисперсный карбонат кальция. Для создания пересыщения в раствор помещали зерна силикагеля, затем подвешивали образцы

материалов, которые могут быть использованы в качестве оросителей градирни и замкнутый сосуд подключали к водоструйному вакуум-насосу.

Образование в растворе определенной формы кристаллов влияет на условия накипеобразования. Мелкие кристаллы отталкиваются от теплопередающей поверхности за счет сил термофореза, а крупные кристаллы отлагаются на поверхностях теплопереноса за счет адгезии. Характерный вид кристаллов приведен на рисунке 3.13.

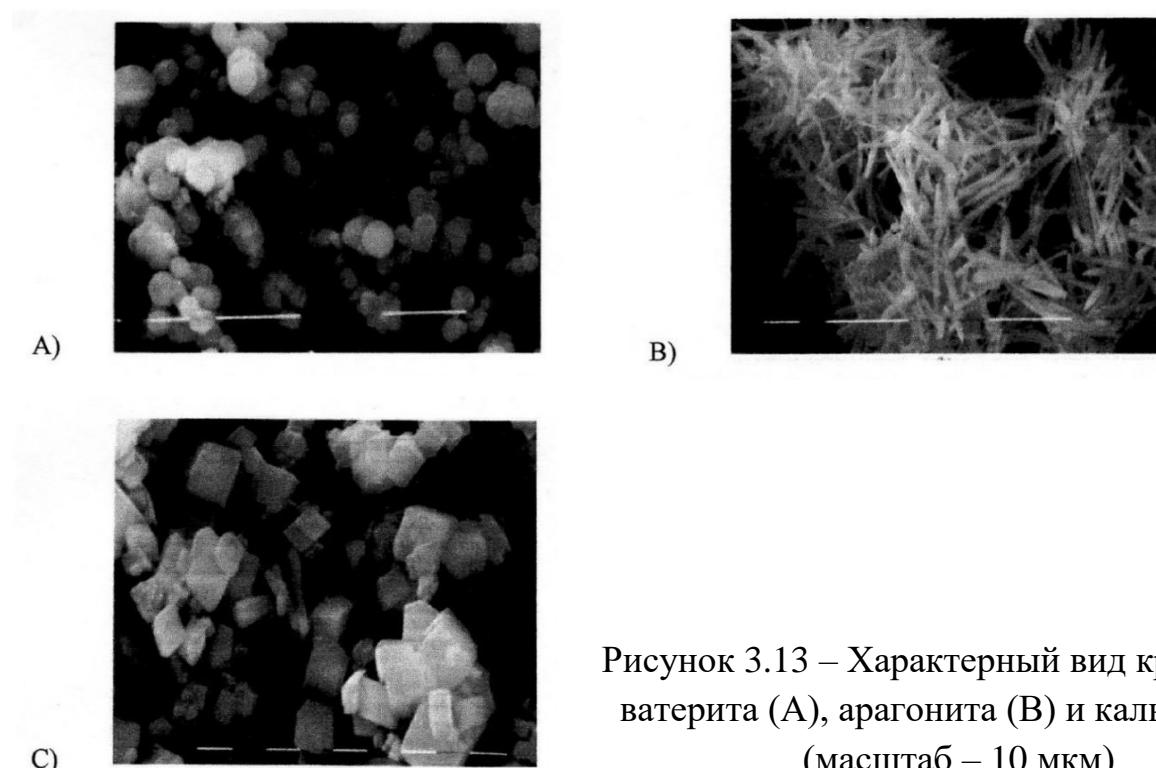


Рисунок 3.13 – Характерный вид кристаллов ватерита (A), арагонита (B) и кальцита (C) (масштаб – 10 мкм)

Как видно из представленных данных при образовании накипи наименее предпочтительными являются кристаллы арагонита, которые имеют объемную, игольчатую разветвленную структуру, обладающую соответственно наибольшим термическим сопротивлением.

Интенсивность образования отложений зависит от произведения растворимости (ПР) для отдельных форм накипи. Полученные значения (ПР) для различных модификаций накипи следующие (3.24-3.26):

$$\text{для ватерита } \text{ПР}_b = \exp \left(\frac{500}{T - 523} \right); \quad (3.24)$$

$$\text{для арагонита } \text{ПР}_a = \exp \left(\frac{769}{T - 577} \right); \quad (3.25)$$

$$\text{для кальцита } \text{ПР}_k = \exp \left(\frac{909}{T - 611} \right). \quad (3.26)$$

На размер образующихся кристаллов влияет гидрокарбонатная щелочность воды. Критической величиной щелочности является величина 7 мг·экв/дм³, при которой образующиеся кристаллы имеют максимальный размер.

На рисунке 3.14 показано влияние щелочности воды на соотношение размеров кристаллов.

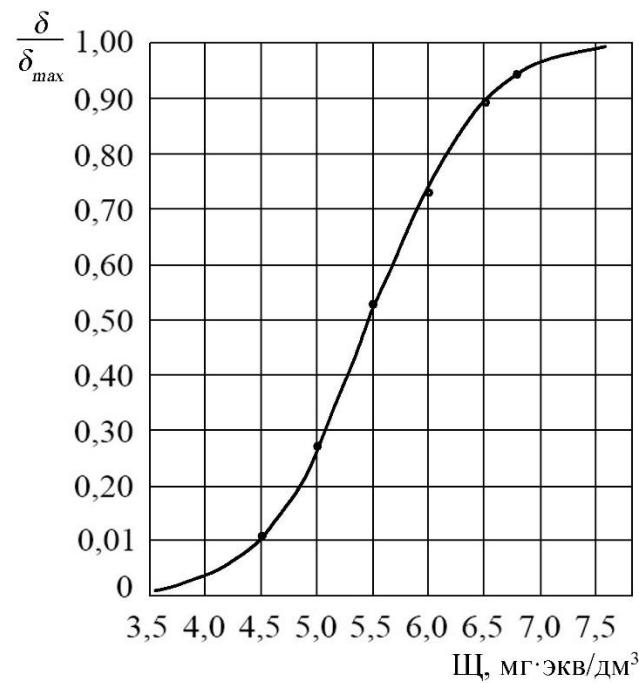


Рисунок 3.14 – Зависимость соотношения размеров кристаллов $\left(\frac{\delta}{\delta_{\max}} \right)$ от гидрокарбонатной щелочности воды (Щ)

Аналитическое выражение зависимости имеет вид (3.27):

$$\frac{\delta}{\delta_{max}} = \frac{1}{1 + \varepsilon^{-2,13(\ddot{\Delta} - 5,47)}}, \quad (3.27)$$

где δ , δ_{max} – соответственно, текущий и максимальный размер кристаллов, мм.

Условия накипеобразования зависят также от индукционного (латентного) периода кристаллизации отдельных кристаллов. При индукционном периоде кристаллизации, превышающие время нахождения раствора в теплообменном аппарате, накипеобразование не происходит. С этой точки зрения предпочтительным является использование теплообменников с ограниченным временем нагрева жидкости.

Индукционный период зависит даже от микролицеств некоторых элементов. На рисунке 3.15 показано влияние соотношения концентраций кальция и цинка на индукционный период.

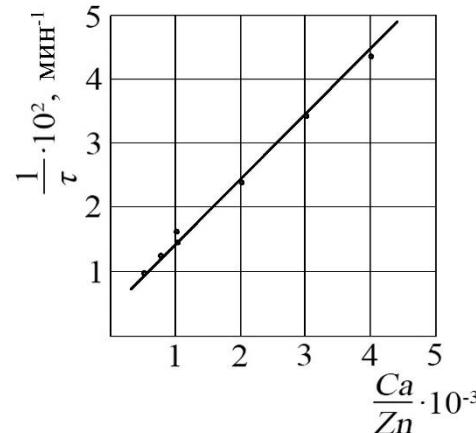


Рисунок 3.15 – Влияние соотношения (Ca/Zn) на индукционный период кристаллизации карбоната кальция (τ)

Как видно из представленных данных, увеличение концентрации цинка в 4 раза повышает индукционный период кристаллизации в 3 раза.

Оборотные системы водопользования широко применяются в различных отраслях промышленности. Главными проблемами эксплуатации этих систем являются процессы накипеобразования на поверхностях нагрева и коррозии оборудования. Одним из основных накипеобразующих компонентов является карбонат кальция.

Как известно, практически повсеместно в качестве элементов оросителя используются асбоцементные пластины. В последние годы из-за экологических соображений асбоцемент вытесняется другими материалами. В качестве элементов оросителей проверены такие, по нашему мнению, перспективные материалы, как стеклоткань, стеклопластик и полиэтилен. При изучении условий кристаллизации карбоната кальция на различных поверхностях получена зависимость скорости образования отложений от типа поверхности (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Исследование материалов элементов оросителей

| Материал | Угол смачивания (Θ), град | Интенсивность отложений (W), г/({м}^2·ч) |
|---------------|---------------------------------------|---|
| Полиэтилен | 87 | 0,0088 |
| Стеклопластик | 71 | 0,0194 |
| Стеклоткань | 57 | 0,032 |
| Асбоцемент | 24 | 1,74 |

Согласно М. Фольмеру [150], процесс образования твердой фазы в основном зависит от типа стенки или физического состояния поверхности раздела. При этом энергия образования зародыша кристалла определяется соотношением

$$A = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma [2 \cdot (1 - \cos \Theta) - \sin^2 \Theta \cdot \cos \Theta], \quad (3.28)$$

где A – энергия образования зародыша кристалла на стенке;

r – размер частиц кристаллов;

σ – поверхностная энергия грани кристалла;

Θ – краевой угол смачивания.

Из этого выражения соотношения энергии изотермического образования твердой фазы из пересыщенного раствора на твердой стенке и свободной поверхностной энергии кристаллизации в объеме раствора зависит от краевого угла смачивания поверхности. Очевидно, что при краевом угле смачивания $\Theta = 0^\circ$ кристаллизация начинается при незначительном пересыщении. При $\Theta = 90^\circ$ энергии образования зародыша на поверхности стенки и в объеме раствора равны по величине, следовательно, в объеме раствора интенсивность кристаллизации, как и инкрустация карбоната кальция на поверхности стенки, равновероятны [150].

Естественно, что интенсивность накипеобразования на различных поверхностях зависит от затрат энергии для преодоления порога «неустойчивости». Чем выше это значение энергии, тем меньше интенсивность кристаллизации частиц на поверхности оросителя. Продолжительность образования зародышей кристаллов зависит от типа поверхности, на которой происходит кристаллизация [129, 149].

На рисунке 3.16 показано влияние взаимосвязи свободной энергии кристаллизации частиц карбоната кальция в объеме раствора и на поверхности оросителя с интенсивностью кристаллизации карбоната кальция.

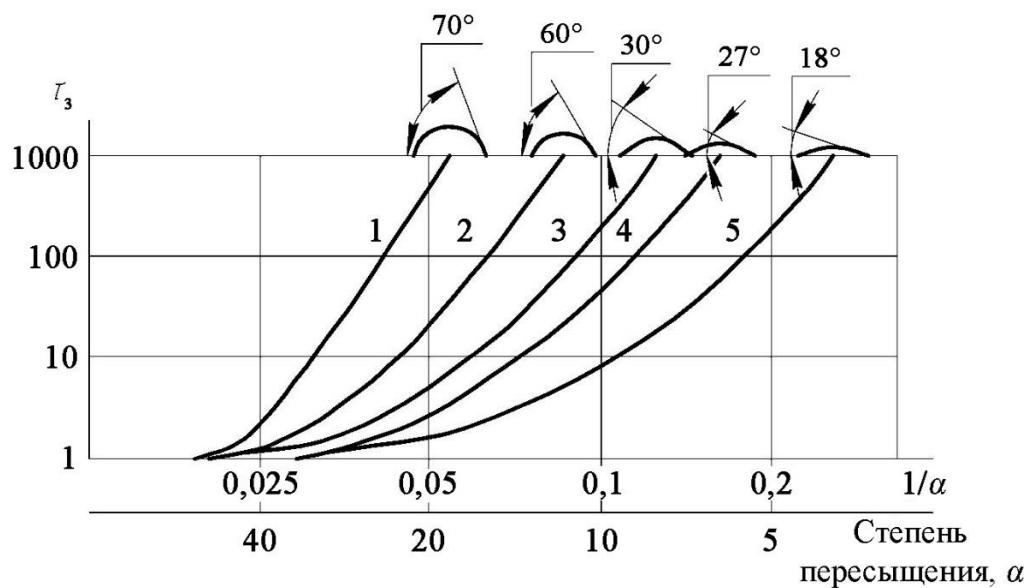


Рисунок 3.16 – Зависимость продолжительности образования зародышей кристаллов (τ_3) от степени перенасыщения (α) и типа поверхности:
 1 – поливинилхлорид; 2 – плексиглас; 3 – стекло; 4 – замороженный плексиглас;
 5 – полированная нержавеющая сталь.

Полученные данные свидетельствуют о том, что применяемые в качестве оросителей градирен асбоцементные плиты являются одним из наихудших материалов для этих целей. Скорость накипеобразования на них примерно в 60 раз больше, чем на поверхности стеклопластика, и в 200 раз больше, чем на поверхности полиэтилена.

Интенсивность накипеобразования на разных поверхностях зависит от затрат энергии для преодоления порога «неустойчивости». Чем выше это значение энергии, тем меньше интенсивность кристаллизации частиц на поверхности нагрева. На рисунке 3.17 показано влияние энергии образования зародышей на поверхности материала на интенсивность кристаллизации карбоната кальция.

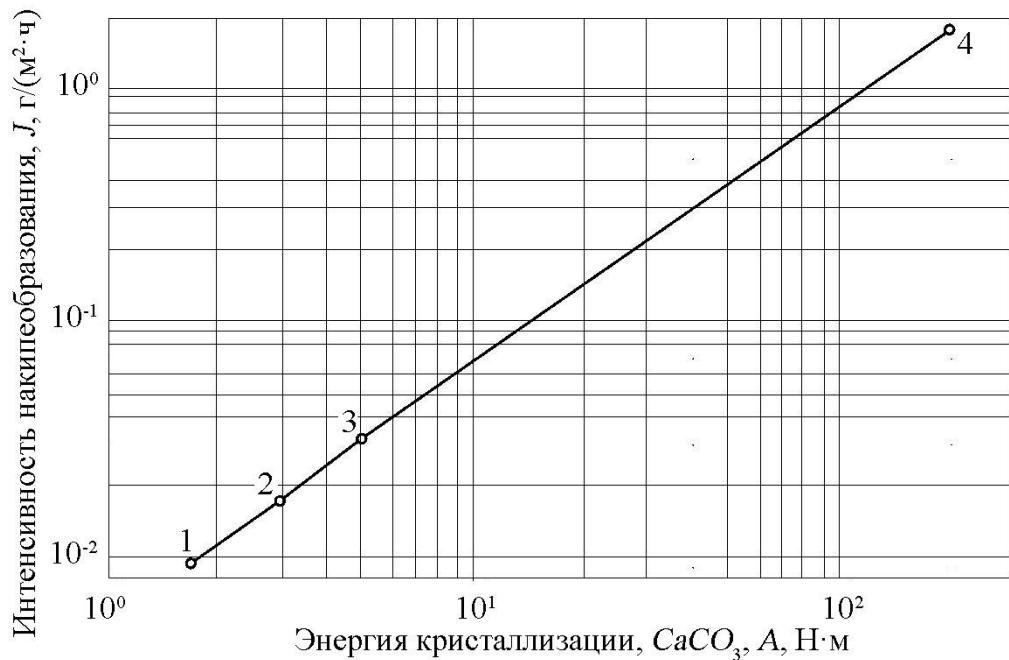


Рисунок 3.17 – Зависимость скорости кристаллизации (J) от типа материала, на котором кристаллизируется карбонат кальция и энергии образования зародышей (A):

1 – полиэтилен; 2 – стеклопластик; 3 – стеклоткань; 4 – асбоцемент.

Анализируя эти результаты, необходимо учесть, что величина порога «неустойчивости» зависит от физического состояния поверхности. Если

поверхность пористая, имеет узкие трещины (как, например, в асбокементных пластинах), инкрустация кальция может происходить даже в ненасыщенном растворе.

Основным фактором, определяющим смещение равновесия в системе:



является температура воды, pH раствора и концентрация ионов кальция, а также парциальное давление CO_2 . По полученным нами экспериментальным данным и формуле (2.48) для зависимости произведения растворимости от температуры построена зависимость, показанная на рисунке 3.18.

Нами получено выражение зависимости количества растворенного карбоната кальция от параметра ($p\text{ПР}-pH$):

$$S = 7,97 \cdot 10^{-2} \exp 1,18(p\text{ПР} - pH) = 7,97 \cdot 10^{-2} \exp \left[\left(\log \frac{a_H}{\text{ПР}} \right)^{1,18} \right], \text{ммоль/дм}^3 \quad (3.32)$$

После несложных преобразований указанной зависимости получим:

$$S = 7,97 \cdot 10^{-2} \left(\frac{a_H}{\text{ПР}} \right)^{0,51}, \text{ммоль/дм}^3. \quad (3.33)$$

В лабораторных условиях выполнены эксперименты по определению интенсивности накипеобразования при различном произведении концентраций и pH раствора. Температура раствора поддерживалась $93 \pm 2^\circ\text{C}$. Из приведенных на рисунке 3.19 данных видно, что интенсивность накипеобразования хорошо описывается экспоненциальной зависимостью от параметра ($p\text{ПК}-pH$).

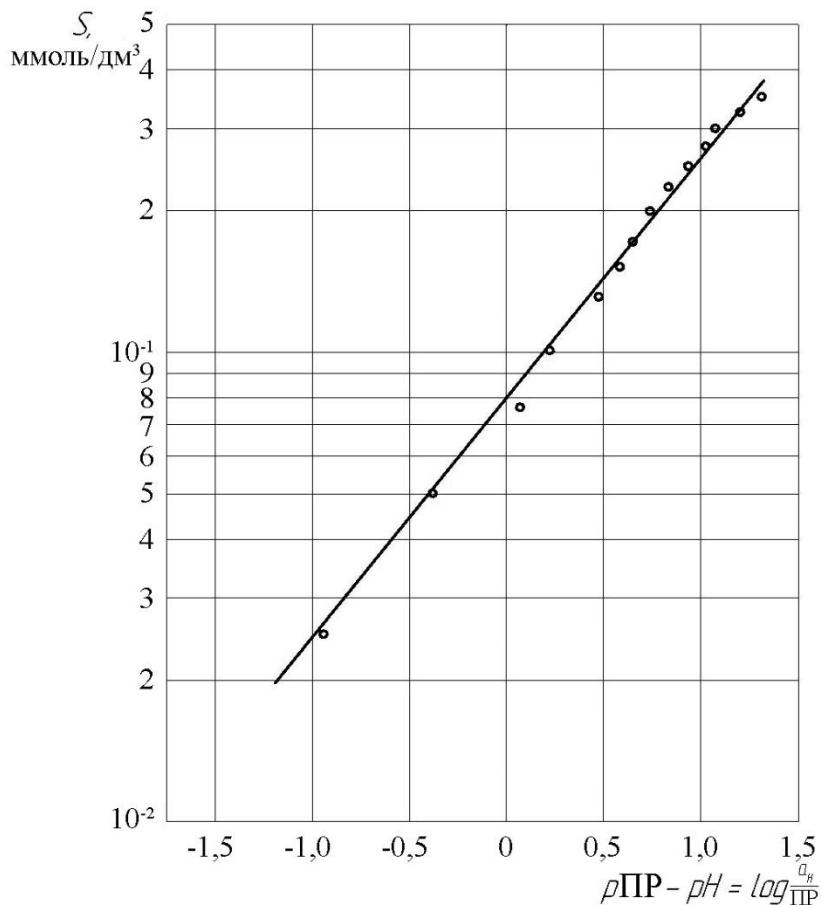


Рисунок 3.18 – Зависимость растворимости карбоната кальция (S) от разности ($p\text{ПР}-p\text{H}$)

Без стабилизирующей обработки, вода, имеющая значение ($p\text{H}-p\text{ПК}$) > 4 или индекс стабильности по Ризнеру менее 6,0 склонна к формированию отложений. При значении ($p\text{H}-p\text{ПК}$) < 4 или индексе более 7,0 (по Ризнеру) не обеспечивает формирования защитного покрытия в виде карбоната кальция. Коррозия будет становиться все более и более серьезной проблемой при значении ($p\text{H}-p\text{ПК}$) > 4 или повышении индекса стабильности по Ризнеру до 7,5÷8,0.

При применении полифосфатов, вода со значением ($p\text{H}-p\text{ПК}$) < 6 или индексом стабильности по Ризнеру более 4,0 может быть использована при температуре до 93 °C с незначительной количеством отложений.

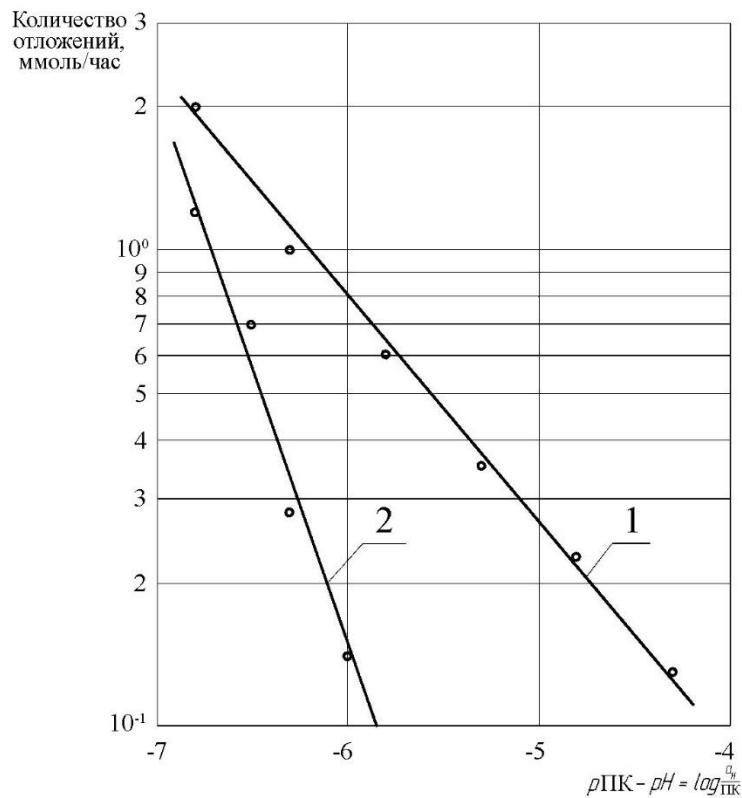


Рисунок 3.19 – Зависимость количества отложений на поверхности нагрева от показателя ($\rho_{\text{ПК}} - \rho_{\text{H}}$):

- 1 – количество отложений при нагреве без стабилизаторов накипи (антискалантов);
 2 – количество отложений при дозировке 1,7 мг/кг полифосфата $\text{Na}_9\text{P}_7\text{O}_{22}$.

Зависимость количества отложений на поверхности нагрева без стабилизаторов выражается формулой:

$$G = 1,09 \cdot 10^{-3} \cdot \exp[1,1(pH - p\text{ПК})] = 1,09 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{CO}_3}}{a_{\text{H}}} \right)^{0,45}, \text{ммоль/ч.} \quad (3.34)$$

Зависимость количества отложений на поверхности нагрева при дозировке 1,7 мг/кг полифосфата $\text{Na}_9\text{P}_7\text{O}_{22}$ выражается формулой:

$$G = 1,2 \cdot 10^{-8} \cdot \exp[2,72(pH - p\text{ПК})] = 1,2 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{CO}_3}}{a_{\text{H}}} \right)^{1,18}, \text{ммоль/ч.} \quad (3.35)$$

Таким образом, при одинаковом значении показателя ($\rho_{\text{H}} - \rho_{\text{ПК}}$) = 6

добавление антинакипной присадки обеспечивает снижение образования накипи примерно в 5,5 раз. Наряду с этим увеличение pH и, соответственно, разности ($pH-p\text{ПК}$) до 6,5 раз приводит к снижению эффективности применения антинакипной присадки. Снижение интенсивности накипеобразования в этих условиях происходит в 2,4 раза.

Следует отметить, что в приведенных данных образование карбоната кальция рассматривались равновесные условия. Продолжительность образования зародышей кристаллов карбоната кальция зависит также от степени пересыщения и температуры раствора.

В 1920 г. Фольмер вывел классическую формулу зависимости индукционного периода времени зародышеобразования от степени пересыщения раствора:

$$\log \tau_{ind} = (\log^2 DS)^{-1}, \quad . \quad (3.36)$$

где DS – степень пересыщения, равная отношению произведения концентраций (ПК) к произведению растворимости (ПР).

В соответствии с указанной формулой существует следующий ряд зависимостей между DS и латентным – индукционным периодом (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Зависимость между DS и латентным – индукционным периодом

| $DS = \text{ПК/ПР}$ | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 20 |
|------------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------|----|------|
| $\tau_{ind}, \text{с}$ | $1,08 \cdot 10^{11}$ | $2,47 \cdot 10^4$ | $5,74 \cdot 10^2$ | 111,4 | 10 | 3,89 |

По приведенным данным при двойном пересыщении расчетный индукционный период составляет около 3400 лет, при тройном – 6,86 ч, а при 10 кратном – 10 с.

Образование кристаллов в растворе является результатом процессов способного к росту зародыша субмикроскопического размера, к дальнейшему

увеличению и превращению его в частицу.

При определении индукционного периода использовался оптический метод с применением микроскопа МБС-10. На предметном стекле микроскопа смешивались одинаковые объемы растворов хлорида кальция и карбоната лития различных концентраций. Была выбрана степень увеличения 56 крат. Учитывая то, что глаз человека способен различать размеры до 0,06 мм, создавалась возможность регистрации появления размеров кристаллов до 1,1 мкм. Опыты проводились при температуре 24°C, 40°C и 70°C. Результаты опытов приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Результаты определения индукционного периода, τ_{ind} , с

| № п/п | Температура, °C | Произведение концентраций, (мг·экв/дм ³) ² | Индукционный период, с |
|----------|-----------------|---|------------------------------|
| 1 | 24°C | 6 | 210 |
| 2 | | 12 | 120 |
| 3 | | 25 | 80 |
| 4 | | 49 | 43 |
| 5 | | 100 | 32 |
| 6 | | 225 | 15 |
| 7 | 40°C | 6 | 41 |
| 8 | | 12 | 24 |
| 9 | | 25 | 15 |
| 10 | 70°C | 6 | 22 |
| 11 | | 12 | 12 |
| 12 | | 25 | 7 |
| 13 | | 43 | 5 |

На рисунках 3.20-3.22 показаны зависимости индукционного периода кристаллизации карбоната кальция при различных температурах.

$$\tau_{ind} = 1,12 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{ПР}}{\text{ПК}} \right)^{0,707}. \quad (3.37)$$

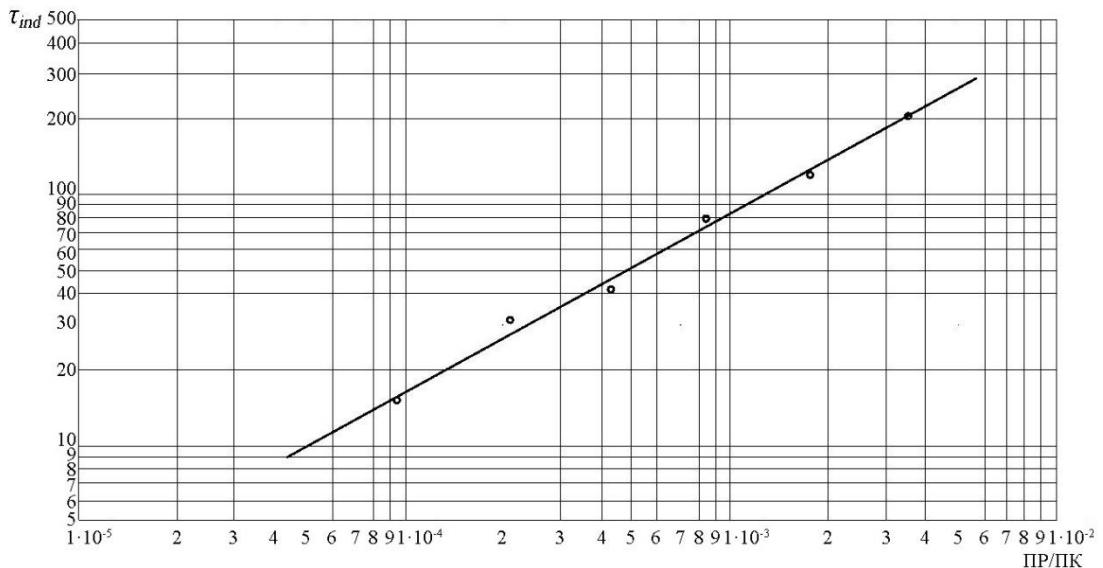


Рисунок 3.20 – Зависимость индукционного периода кристаллизации карбоната кальция (τ_{ind}) от соотношения произведения растворимости к произведению концентраций (ПР/ПК) заданного вещества при температуре 297°K (24°C)

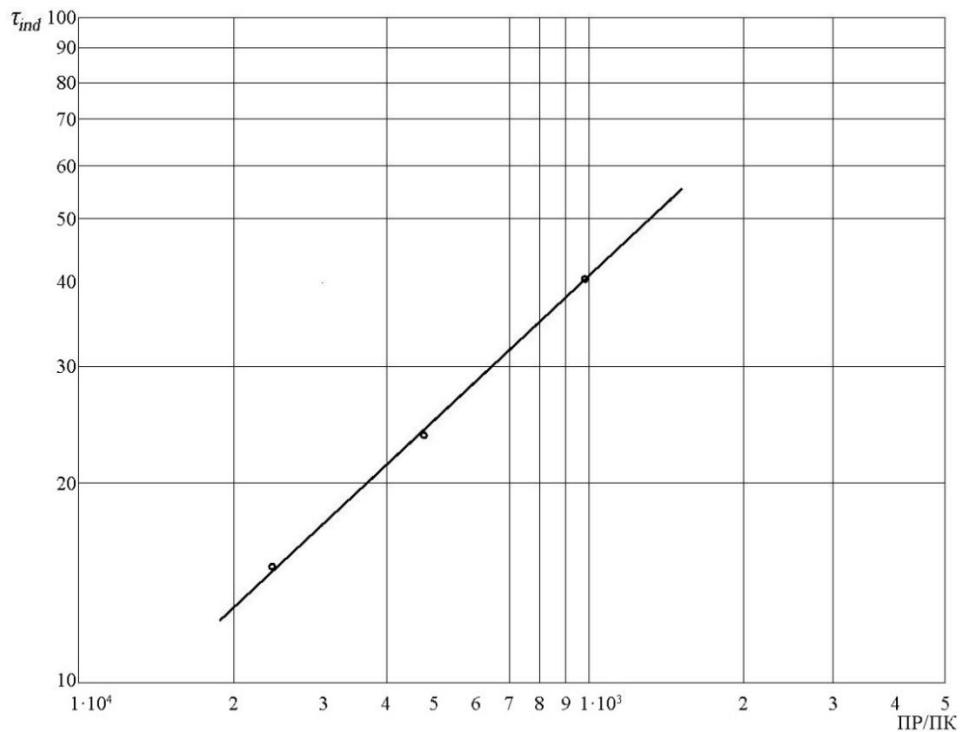


Рисунок 3.21 – Зависимость индукционного периода кристаллизации карбоната кальция (τ_{ind}) от соотношения произведения растворимости к произведению концентраций (ПР/ПК) заданного вещества при температуре 313°K (40°C)

$$\tau_{ind} = 5,79 \cdot 10^3 \left(\frac{\text{ПР}}{\text{ПК}} \right)^{0,714}. \quad (3.38)$$

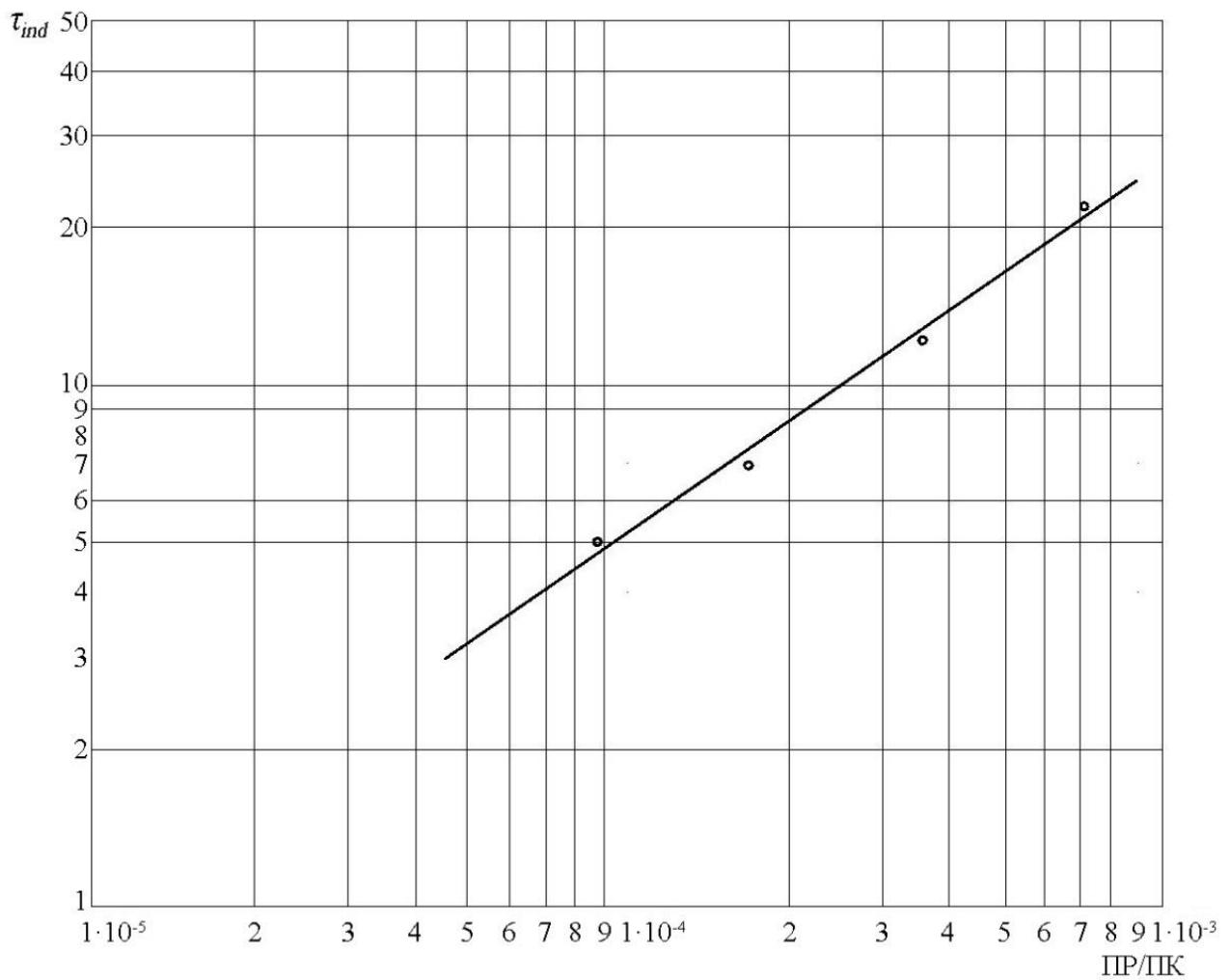


Рисунок 3.22 – Зависимость индукционного периода кристаллизации карбоната кальция (τ_{ind}) от соотношения произведения растворимости к произведению концентраций (ПР/ПК) заданного вещества при температуре 343 °K (70 °C)

$$\tau_{ind} = 3,56 \cdot 10^3 \left(\frac{\text{ПР}}{\text{ПК}} \right)^{0,710}. \quad (3.39)$$

Обобщенная зависимость τ_{ind} от температуры и степени пересыщения описывается формулой:

$$\tau_{ind} = 2,93 \exp \left(\frac{2,422 \cdot 10^3}{T} \right) \left(\frac{\text{ПК}}{\text{ПР}} \right)^{0,71}. \quad (3.40)$$

3.6 Определение предельной скорости накипеобразования и требований к качеству охлаждающей воды

Вода повышенной минерализации может быть использована в некоторых технологиях при высоких тепловых напряжениях на теплопередающие поверхности. Такие технологии имеют место, например, в металлургических процессах. При непрерывной разливке стали технологические установки работают при отводе тепла от расплава металла. При этом скорость отводящей тепло воды в зазоре составляет до 14 м/с. Любые отложения, даже небольшой толщины, которые для обычных теплообменных аппаратов являются допустимыми, в условиях работы кристаллизаторов существенно влияют на теплоотвод. При этом изменяются не только условия отвода тепла, но и интенсивность коррозионных процессов, а также структура потока. Все три параметра являются взаимосвязанными.

По данным исследований, выполненных во Всесоюзном теплотехническом институте, для высоконапряженных поверхностей нагрева интенсивность образования отложений описывается следующим уравнением:

$$A = K \cdot C \cdot q^2 \quad (3.41)$$

где A – интенсивность образования отложений, г/м²·ч;

C – концентрация соединений, переходящих в накипь, мг/кг;

q – тепловое напряжение поверхности, ккал/м²·ч.

По данным исследований, выполненных на котлах в промышленных условиях $K = 8,3 \cdot 10^{-13}$.

Для плоской теплопередающей стенки меди в кристаллизаторе уравнение теплообмена при наличии пленки отложений на поверхности меди будет иметь следующий вид:

$$q = \frac{\Delta t}{\frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \frac{\delta_{отл}}{\lambda_{отл}} + \frac{1}{\alpha}} , \quad (3.42)$$

где Δt – разность температур между стенкой и потоком воды, $^{\circ}\text{C}$;
 $\lambda_{\text{ст}}, \lambda_{\text{отл}}$ – коэффициент теплопроводности стенки и отложений, ккал/м·ч·град (Вт/м· $^{\circ}\text{K}$);
 $\delta_{\text{ст}}, \delta_{\text{отл}}$ – толщина теплопередающей стенки меди и отложений, м;
 α – коэффициент теплоотдачи, ккал/м 2 ·град (Вт/м 2 · $^{\circ}\text{K}$);
 q – тепловое напряжение, ккал/м 2 ·ч.

При прочих равных условиях ($\delta_{\text{ст}}, \lambda_{\text{ст}}, \delta_{\text{отл}}, \lambda_{\text{отл}}, \alpha = \text{const}$), а также постоянной скорости потока охлаждающей воды скорость образования отложений пропорциональна квадрату разности температур между стенкой и потоком воды и, исходя из равенства потоков подведенного и отведенного тепла – пропорциональна квадрату разности температур воды на входе и выходе из кристаллизатора. Таким образом, при повышении разности температур от 10 до 14 $^{\circ}\text{C}$ количество отложений увеличивается примерно в 2 раза.

Надежный контроль превышения температуры охлаждающей воды после кристаллизатора является защитой как от прогрессирующего отложения накипи, так и, как будет показано ниже, от коррозии металла в результате возникновения электрохимических пар дифференциальной аэрации.

Для определения параметров процесса теплоотдачи в каналах кристаллизатора определяем значение критерия Рейнольдса при характерном линейном размере (d_3):

$$d_3 = \frac{4f}{\Pi}, \quad (3.43)$$

где f – площадь поперечного сечения потока, м 2 ;

Π – полный периметр сечения потока, независимо от того, какая часть этого периметра участвует в теплообмене, м.

Нетрудно убедиться, что для кольцевых или прямоугольных зазоров между двумя стенками: внутренней и наружной:

$$d_3 = 2\delta, \quad (3.44)$$

где δ – ширина зазора между стенками, м.

Для исследуемого конкретного случая течения в кристаллизаторе $d_3 = 7 \cdot 10^3$ м.

Критерий Рейнольдса для условий течения потока в кристаллизаторе равен:

$$Re = \frac{W \cdot d_3 \cdot \rho}{\mu} = \frac{W \cdot d_3}{\nu} = \frac{14 \cdot 7 \cdot 10^{-3} \times 1000}{0,66 \cdot 10^{-3}} = 1,48 \cdot 10^5. \quad (3.45)$$

Значение μ принято для температуры 40 °C. Таким образом, в канале кристаллизатора существует развитое турбулентное течение ($Re >> 10000$). Коэффициент теплоотдачи от медной стенки может быть найден по формуле:

$$N = 0,021 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,43} \left(\frac{Pr}{Pr_{cm}} \right)^{0,25} \cdot \varepsilon_L, \quad (3.46)$$

где $Ni = \frac{\alpha \cdot d_3}{\lambda}$;

α – коэффициент теплоотдачи, Вт/м²·°K;

λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м·°K.

Коэффициент теплопроводности приведен в таблице 3.11.

Из таблицы 3.11 видно, что λ меди в 8,25 раз превосходит λ стали и почти в 22 раза λ нержавеющей стали. Это объясняет необходимость изготовления стенки кристаллизатора из меди.

Таблица 3.11 – Коэффициенты теплопроводности некоторых металлов [151, 152]

| Металл | Плотность | Коэффициент теплопроводности |
|-------------------|-------------------|------------------------------|
| Единицы измерения | кг/м ³ | Вт/м·К |
| Алюминий | 2700 | 203,5 |
| Бронза | 8000 | 64,0 |
| Латунь | 8500 | 93,0 |
| Медь | 8800 | 384 |
| Свинец | 11400 | 34,9 |
| Сталь | 7850 | 46,5 |
| Сталь нержавеющая | 7900 | 17,5 |
| Чугун | 7500 | 46,5-93 |

Для нагревающейся воды $\left(\frac{Pr}{Pr_{ct}}\right)^{0,25} = 1$, где $\frac{Pr}{Pr_{ct}}$ – учитывает направление теплового потока. Учитывая то, что отношение длины хода потока L к характерному линейному размеру $d_3 \frac{L}{d_3} = \frac{1000}{7} \approx 143$, т. е. $\gg 50$, то поправочный коэффициент $\varepsilon_L = 1$.

Для температуры 40 °C значение критерия Прандтля равно $Pr = 4,6$. Таким образом, критерий Нуссельта будет равен:

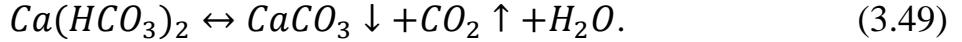
$$Nu = 0,021 \cdot (134000)^{0,8} \cdot 4,6^{0,43} = 511,5. \quad (3.47)$$

Отсюда, коэффициент теплоотдачи равен

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_3} = \frac{511,5 \times 384}{7 \cdot 10^{-3}} = 2,8 \cdot 10^7 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}} \quad (3.48)$$

Принимая во внимание то, что при работе обратной системы на воде, содержащей катионы карбонатной жесткости, может происходить накипеобразование в результате подогрева воды и смещения равновесия реакции в правую сторону, необходимо определить интенсивность образования отложений и определить меры как для ее снижения, так и для минимизации коррозионных

процессов.



Коррозионные процессы также могут приводить к образованию отложений продуктов коррозии на теплопередающих поверхностях. Интенсивность образования отложений связана с толщиной отложений и временем работы оборудования следующим образом:

$$V_{\text{отл}} = \rho \cdot \frac{\delta_{\text{отл}}}{\tau}, \quad (3.50)$$

где ρ – плотность отложений, $\text{г}/\text{м}^3$;

τ – продолжительность эксплуатации оборудования, ч.

Подставляя значение $\delta_{\text{отл}}$ в (3.38) получаем:

$$V_{\text{отл}} = \rho_{\text{отл}} \cdot \frac{\lambda_{\text{отл}}}{\tau} \left(\frac{\Delta T}{q} - \frac{\delta_{cu}}{\lambda_{cu}} - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (3.51)$$

Коэффициент теплопроводности для карбонатных накипей равен $1,163 \div 3,49 \text{ Вт}/\text{м} \cdot ^\circ\text{K}$, а для железистых $1,16 \text{ Вт}/\text{м} \cdot ^\circ\text{K}$. Принимаем $\lambda_{\text{отл}} = 1,16 \text{ Вт}/\text{м} \cdot ^\circ\text{K}$. Плотность накипи ρ принимаем по справочным данным $2 \cdot 10^6 \text{ г}/\text{м}^3$. Минимально допустимое значение τ , очевидно, не должно быть ниже 8500 ч. Предполагается, что промывка оборудования от отложений должна производиться не чаще одного раза в год.

Значение Δt – разница температур между предельно допустимой температурой медной стенки кристаллизатора $350 \div 400^\circ\text{C}$ и максимальной температурой охлаждающей воды 50°C , $\Delta t = 350 - 50 = 300^\circ\text{C}$.

Значение q определяем по обратному балансу из паспортных значений степени подогрева воды в кристаллизаторе:

$$q = W \cdot F \cdot \rho_{\text{в}} (t_{\text{вых}} - t_{\text{вх}}) C \times 3600 = 14 \times 1,7 \cdot 10^{-3} \times 10^3 (45 - 35) \times$$

$$\times 3600 = 1,95 \cdot 10^6 \text{ ккал/м}^2 = 1,68 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2 \quad (3.52)$$

$$V_{\text{отл}} = 2 \cdot 10^6 \cdot \frac{1,16}{8500} \left(\frac{300}{1,68 \cdot 10^6} - \frac{8 \cdot 10^{-3}}{384} - \frac{1}{2,8 \cdot 10^7} \right) = 2,73 \cdot \\ \cdot 10^2 (1,78 \cdot 10^{-4} - 0,21 \cdot 10^{-4} - 3,5 \cdot 10^{-8}) \approx \\ \approx 0,043 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч} = 43 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{ч} \quad (3.53)$$

В этом случае предельная толщина накипи после одного года эксплуатации оборудования составит 0,18 мм.

Интересно проследить, как изменяется допустимая скорость накипеобразования и «критическая» толщина отложений при изменении материала корпуса на нержавеющую сталь вместо меди. В этих условиях:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_{\text{ст}}}{d_3} = \frac{511,5 \times 17,5}{7 \cdot 10^{-3}} = 1,28 \cdot 10^6. \quad (3.54)$$

Уменьшение коэффициента теплоотдачи практически не скажется на интенсивности накипеобразования.

Применение нержавеющей стали позволяет повысить температуростойкость примерно до 560 °C и в результате увеличения прочности снизить толщину стенки в 1,4÷1,5 раза.

Допустимая скорость накипеобразования при этом составит:

$$V_{\text{отл}} = 2,73 \cdot 10^2 \left(\frac{560}{1,68 \cdot 10^6} - \frac{5,5 \cdot 10^{-3}}{17,5} - \frac{1}{1,28 \cdot 10^6} \right) = 2,73 \cdot \\ \cdot 10^2 (3,27 \cdot 10^{-4} - 3,14 \cdot 10^{-4}) = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч} = 3,5 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{ч}. \quad (3.55)$$

Предельная толщина накипи после одного года эксплуатации составит 14,9 мкм. Указанный режим работы практически нереален.

Следовательно, замена меди в кристаллизаторе на нержавеющую сталь, что было бы желательно для уменьшения контактной разности потенциалов и

снижение интенсивности коррозионных процессов, не позволяет обеспечить надежную работу кристаллизатора без тщательной очистки циркуляционной воды в контуре. При этом, по-видимому, потребовалась бы как глубокая очистка подпиточной, так и непрерывная очистка циркуляционной воды от продуктов коррозии в патронных фильтрах.

С учетом обеспечения надежности работы оборудования принимаем вклад карбоната кальция в общее количество отложившихся солей 50%. При длительности межпромывочного периода работы кристаллизатора 3 года или при другом временном отрезке 5 лет, допустимая скорость накипеобразования составит соответственно $\sim 7 \text{ мг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ и $4,3 \text{ мг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$.

Так как скорость накипеобразования в зависимости от температуры нагрева жидкости, ее жесткости и щелочности определяется по формуле:

$$V_{\text{отл}} = 9,85 \cdot 10^{-4} \cdot e^{0,02t} \cdot e^{0,5\mathcal{Ж} \cdot \mathcal{Щ}}, \quad (3.56)$$

то допустимые значения жесткости и щелочности воды могут быть найдены при условии подогрева воды до 50°C :

$$2 \ln \frac{V_{\text{доп}}}{9,85 \cdot 10^{-4} \cdot e^{0,02t}} \geq \mathcal{Ж} \cdot \mathcal{Щ}, \quad (3.457)$$

подставляя соответствующие значения $V_{\text{доп}}$ и t ($^\circ\text{C}$), получаем:

$$\mathcal{Ж} \cdot \mathcal{Щ} \leq 2 \ln \frac{7 \cdot 10^{-3}}{9,85 \cdot 10^{-4} \cdot 2,72} = 1,9 \text{ (мг} \cdot \text{экв}/\text{кг})^2. \quad (3.58)$$

Для 5-летней рабочей кампании:

$$\mathcal{Ж} \cdot \mathcal{Щ} \leq 2 \ln \frac{4,3 \cdot 10^{-3}}{9,85 \cdot 10^{-4} \cdot 2,72} = 0,95 \text{ (мг} \cdot \text{экв}/\text{кг})^2. \quad (3.59)$$

Последнее значение может быть принято в качестве нормируемой величины для указанного выше значения теплового потока.

3.7 Применение коррекционной обработки воды для предотвращения коррозии и накипеобразования

Как отмечено выше реагентная обработка подпиточной и циркуляционной вод в отечественной практике осуществляется, в основном, с использованием извести для осаждения соединений карбонатной жесткости и коагуляторов для осаждения органических и взвешенных веществ. При необходимости получения более глубокой очистки воды от соединений жесткости в последние годы применяют катионирование воды на слабокислотных (карбоксильных) катионитах.

Кроме того, для предотвращения солевых отложений используются соединения, которые по характеру и механизму действия на пересыщенные растворы можно разделить на три основные группы:

1. Дисперсанты – это поверхностно-активные вещества, такие как отработанная натуральная органика (среди них гуматы, таниды, лигносульфонаты) и синтетические полиэлектролиты (например, полиакрилаты, карбоксиметилцеллюлоза). Механизм их действия заключается в обволакивании ультрамикрозародышей и гидрофилизации их поверхности, препятствующей дальнейшему росту. Применяются в количествах, меньших стехиометрических.

2. Хелатные соединения (ЭДТА, её соли и производные). Хелатные соединения образуют с ионами, способными давать отложения, растворимые комплексные соединения и тем самым препятствуют образованию отложений. Применяются в стехиометрических количествах.

3. Стабилизаторы солей жесткости (неорганические фосфаты, органические фосфаты и фосфонаты). Механизм их действия связан с образованием на поверхности микрокристаллов адсорбционно-химического соединения. Эти соединения затрудняют агломерацию кристаллов, их рост прекращается.

За рубежом существует большое многообразие реагентов, которые используются для обработки воды. Самыми широко используемыми являются реагенты фирм NALCO и JurbySoft. При большом разнообразии фирменных названий и концентраций действующих реагентов, основными действующими веществами являются фосфоновые соединения с добавкой солей цинка.

В таблице 3.12 приведены основные типы, концентрации и действующие вещества реагентов фирм JurbySoft [124, 153].

JurbySoft 88-5 – многофункциональный продукт на базе фосфонатов и дисперсантов, обеспечивает исключительную защиту от накипеобразования и коррозии. Новая формула реагента разработана с учетом хороших характеристик активных компонентов и защиты окружающей среды.

Продукт создан на основе комбинирования и синергизма ингибиторов накипеобразования и ингибиторов коррозии как стальных, так и медьсодержащих сплавов. Базовым компонентом является смесь водных форм солей фосфонокарбоксильных кислот. JurbySoft 88-5 специально разработан для обработки циркуляционных систем охлаждения, где в качестве добавочной воды используется вода средней и высокой жесткости. В формуле продукта используется химическое соединение нового поколения с очень низким содержанием фосфатов и устойчивое в условиях высоких температур. Каждый его компонент усиливает действие всего продукта за счет нескольких механизмов комплексообразования кальция и формирования защитной пленки. Продукт действует как катодный ингибитор коррозии с быстрым формированием по всей металлической поверхности тонкой защитной пленки, ингибируя процессы электрохимической коррозии.

JurbySoft 88-5 обладает следующими преимуществами:

- обеспечивает ингибирование накипеобразования даже в водах с высокими показателями жесткости, предотвращая осаждение карбонатов кальция при аварийных ситуациях и при повышенных концентрациях кальция в добавочной воде;
- исключительное ингибирование металлической поверхности (стальных и медьсодержащих сплавов);
- уменьшает эксплуатационные расходы, тем самым увеличивая долговечность оборудования;
- может быть успешно использован совместно с биоцидами-оксидантами на основе хлора, брома и др.

Таблица 3.12 – Основные характеристики реагентов фирмы JurbySoft

| Название продукта | Назначение | Активные вещества | Применение/ преимущества | Примечания | Концентрация | Контролируемые параметры |
|-------------------|--|--|---|--|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| JurbySoft 2 | Коррекция щелочности | - гидроксид калия | - повышает щелочность - нейтрализует сточные воды после кислотной промывки | - для промышленных систем, кроме питьевой воды - совместим с другими JurbySoft реагентами | Концентрация зависит от необходимого уровня щелочности и <i>pH</i> воды | - контроль щелочности и <i>pH</i> на необходимом уровне |
| JurbySoft 12-06 | Ингибитор коррозии и накипеобразования | - фосфонаты - полимеры - дисперсанты | - предотвращает накипеобразование - действует как дисперсант - формирует магнитную пленку | - особенно активно диспергирует оксиды железа - используется для оборотных систем и паровых котлов | Концентрация – 10-20 мг/дм ³ | - по эксплуатационно-режимной карте |
| JurbySoft 80 | Ингибитор коррозии и накипеобразования | - фосфонаты - хлорид цинка - поликарилаты - дисперсанты | - предотвращает накипеобразование - действует как дисперсант и ингибитор коррозии | - стабильный до 80°C - применяется для жесткой воды (до 10 мг·экв/дм ³ , щелочность до 6 мг·экв/дм ³) - применяется для открытых и закрытых охладит. систем | Концентрация – 30-120 мг/дм ³ | - Zn – 3 - 4 мг/дм ³ - P04 – 3 - 7 мг/дм ³ - Индекс Ризнара – 4.0 - 6.5 - <i>pH</i> – 7 - 8.5 |
| JurbySoft 83 | Ингибитор коррозии и накипеобразования | - фосфонаты - поликарилаты - дисперсанты | - предотвращает накипеобразование - действует как дисперсант и ингибитор коррозии | - стабильный до 80°C - применяется для жесткой воды (до 10 мг·экв/дм ³) - применяется для открытых и закрытых | Концентрация – 30-120 мг/дм ³ | - P04 – 3 - 7 мг/дм ³ - Индекс Ризнара – 4.0 - 6.5 - <i>pH</i> – 7.8 - 8.5 |

Продолжение таблицы 3.12

| Название продукта | Назначение | Активные вещества | Применение/ преимущества | Примечания | Концентрация | Контролируемые параметры |
|-------------------|--|--|--|---|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| JurbySoft 88-5 | Ингибитор коррозии и накипеобразования | - фосфонокарбоксилат - полимеры - дисперсанты - ингибиторы коррозии | - предотвращает накипеобразование - действует как дисперсант и ингибитор коррозии | - стабильный до 120°C - применяется для очень жесткой воды (до 16 мг·ЭКВ/дм ³) - совместим с биоцидами-оксидантами - применяется для открытых охладительных систем | Концентрация – 30-20 мг/дм ³ | - Индекс Ланжелье до + 3 |
| JurbySoft 88-2 | Ингибитор коррозии и накипеобразования | - фосфонокарбоксилаты - ингибиторы коррозии - полимеры | - предотвращает накипеобразование - действует как дисперсант и ингибитор коррозии | - применяется для умягченной воды и воды средней жесткости (до 9 мг·ЭКВ/дм ³) - совместим с биоцидами-оксидантами - применяется для открытых и закрытых охладит. систем | Концентрация – 30-120 мг/дм ³ | - Индекс Ланжелье от - 2 до + 3 |
| JurbySoft 89-2 | Ингибитор коррозии и накипеобразования | - фосфонокарбоксилаты - ингибиторы медной коррозии - дисперсанты - полимеры | - действует как ингибитор коррозии и отложений - термически и гидролитически стабильный - стабильный к оксилирующим биоцидам - не содержит тяжелых металлов | - применяется для мягкой и деминерализованной воды - применяется для открытых и закрытых охладит. систем | Концентрация – 10-200 мг/дм ³ | - Р04 – 5-6 мг/дм ³ - Индекс Ризнара - 6.0-8.0 |

Окончание таблицы 3.12

| Название продукта | Назначение | Активные вещества | Применение/ преимущества | Примечания | Концентрация | Контролируемые параметры |
|-------------------|---|--|--|---|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| JurbySoft 827 | Ингибитор коррозии и накипеобразования | - фосфонокарбоксилаты - дисперсанты - цинк | - предотвращает накипеобразование - действует как ингибитор коррозии | - применяется для умягченной и деминерализованной воды - применяется для закрытых охладительных | Концентрация – 30-120 мг/дм ³ | - Zn – 3 мг/лг/дм ³ - Индекс Ризнара – 4.0 - 6.5 - pH – 8.5 макс. |
| JurbySoft 95 | Ингибитор накипеобразования и отложений | - дисперсанты - полимеры | - высокоеэффективный дисперсант - действует как ингибитор отложений - совместим с другими JurbySoft реагентами | - стабильный к высоким температурам и оксидантам - для воды с большим содержанием взвешенных веществ | Концентрация – 2-20 мг/дм ³ | - поддерживать параметры на рекомендуемом уровне |
| JurbySoft 99 | Ингибитор накипеобразования и отложений | - дисперсанты - полимеры | - высокоеэффективный дисперсант - действует как ингибитор отложений - совместим с другими JurbySoft реагентами | - стабильный к высоким температурам и оксидантам - для воды с большим содержанием взвешенных веществ | Концентрация – 2-20 мг/дм ³ | - поддерживать параметры на рекомендуемом уровне |

Доза JurbySoft 88-5 зависит от индекса Ланжелье циркуляционной воды и поддерживается на уровне 30÷100 мг/дм³. Реагент может дозироваться в систему в виде концентрированного раствора или раствора разбавленного умягченной водой. Реагент не рекомендуется перед дозированием смешивать с другими продуктами, используемыми для обработки воды охладительных систем.

Контроль коррозии и накипеобразования в системах охлаждения проводится при кальциевой жесткости на уровне 0,4÷16 мг·экв/дм³, индекса Ланжелье – до +3.

Концентрация продукта может быть определена путем простого пересчета концентрации фосфонатов.

Изменение содержания углекислоты в системе вследствие повышения температуры и перехода CO_2 в газовую фазу сопровождается тремя стадиями перестройки равновесия в системе: 1) CO_2 переходит к поверхности раздела жидкость – газ (изменение ионного равновесия в жидкой фазе, которое сопровождается изменением pH , концентрации CO_3^{2-} и HCO_3^-); 2) в жидкой фазе создается пересыщение по карбонату кальция; 3) кристаллизация карбоната кальция из жидкости на твердой поверхности, приводящая к возникновению отложений. При этом стадия 3 реакции протекает с высокой интенсивностью в зонах наибольшего изменения равновесия в системе и турбулизации потока в конденсаторах и градирне.

РАЗДЕЛ 4

ОЧИСТКА ШАХТНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Основными загрязнителями шахтных вод являются взвешенные вещества, минеральные соли и соединения тяжелых металлов. Последние представляют наибольшую опасность для биоты [80, 85]. Самую высокую биохимическую активность представляют лабильные формы соединений тяжелых металлов. По чувствительности к металлам животных и человека металлы можно расположить в ряд: $Hg > Cu > Zn > Ni > Pb > Cd > Cr > Sn > Fe > Mn > Al$ [154, 155]. Следует отметить, что расположение металла в приведенном ряду может изменяться в зависимости от ионного и молекулярного состава воды и, соответственно, показателя pH , концентрации металла и его валентности. Например, алюминий, несмотря на то, что он расположен в крайнем безопасном положении, представляет опасность из-за риска развития болезни Альцгеймера и деменции при относительно низких концентрациях в воде любых форм этого металла.

Степень загрязнения шахтных вод тяжелыми металлами зависит от концентрации указанных металлов в каменных углях шахт Донбасса [144]. Содержание токсичных компонентов в углях девяти шахт (Октябрьская, им. Горького, им. Челюскинцев, Лидиевка, им. Орджоникидзе, Ганзовка, им. Батова, им. Бажанова и Иловайская) существенно превышает нормы токсичных компонентов. Самые высокие концентрации в углях имеют место для элементов 1 класса опасности: ртути – 5÷62,5; мышьяка – 15÷106; бериллия – 10; свинца – 15; цинка – 2÷2,5. Попадая в поверхностные водоемы, большая часть указанных элементов образует донные осадки.

Увеличение концентрации тяжелых металлов в донных осадках происходит вниз по течению поверхностных вод. На территории Донецко-Макеевского промузла по данным [17] обнаружены следующие концентрации в мг/кг (ppm) тяжелых металлов в донных осадках:

Ртуть – 0,5÷1,5 ($k_c = 18 \div 54$).

Свинец – 30÷200 ($k_c = 1,5 \div 10$).

Цинк – 100÷500 ($k_c = 1,1 \div 5,3$).

Хром – 100÷2000 ($k_c = 1,1 \div 20,8$).

Никель – 70÷150 ($k_c = 1,5 \div 3,0$).

Серебро – 0,05÷3,0 ($k_c = 2,1 \div 127$).

где k_c – коэффициент, равный отношению концентрации элемента к ПДК. Он должен быть меньше 1. Его превышение свидетельствует о процессе аккумуляции вредных веществ. При $k_c = 1,2 \div 2$ ситуация является предкризисной, при $k_c = 10$ ситуация относится к категории кризисных, а при $k_c = 100$ ситуация считается катастрофической [51, 85].

Концентрирование тяжелых металлов в донных осадках зависит от состава воды (в первую очередь pH , содержания и типа органических веществ). Наибольшую опасность для биоты представляют соединения свинца, ртути и кадмия. Основная опасность обусловлена превращением неорганических соединений в метилпроизводные. По относительно благоприятному стечению обстоятельств тяжелые металлы концентрируются в природных осадках и биоте, а концентрация их в воде сравнительно низкая. Например, при концентрации ртути в донных осадках 80÷800 мг/кг содержание ее в воде не превышает 0÷3,6 мг/кг [51, 52]. Следует отметить, что при снижении показателя pH воды тяжелые металлы могут переходить из осадков в воду. Учитывая снижение pH в межмицеллярном пространстве осадков, обусловленное эффектом Паллмана, концентрация тяжелых металлов в поровом пространстве имеет повышенные значения. При взмучивании осадков, турбулизации придонных потоков концентрация тяжелых металлов будет повышаться [52].

Исследование состава донных осадков в прудах-охладителях Углегорской, Мироновской, Кураховской и Зуевской ТЭС показало, что максимальное загрязнение указанных осадков наблюдается вблизи створов плотин.

Повышенное содержание тяжелых металлов в донных отложениях прудов-

охладителей ТЭС обусловлено тем, что дебит многих малых рек Донбасса формируется в основном за счет шахтных вод.

Шахтные воды Донецко-Макеевского бассейна имеют разнообразный микроэлементный состав. Концентрация отдельных компонентов в водах шахт Мушкетовская, Кировская, им. Калинина объединения Донецкуголь имеет следующий состав, приведенный в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Концентрация отдельных компонентов в шахтных водах, мг/кг

| | |
|-------------------|-------------------|
| Медь – 3,4÷30 | Свинец – 1,7÷18,4 |
| Кадмий – 0,8÷50 | Хром – 9,9÷37,4 |
| Никель – 1,1÷9,6 | Мышьяк – 3,8÷103 |
| Цинк – 15,4÷70,7 | Марганец – 12÷68 |
| Кобальт – 1,8÷6,1 | Ртуть – 0,4÷1,1 |

В городах Донбасса среднесуточное потребление питьевой воды составляет 300÷500 дм³/чел. Для нормальной жизнедеятельности суточное потребление составляет 3,5÷4 дм³ в сутки, т. е. меньше 1% расходуемой воды.

Учитывая сложную ситуацию в регионе с обеспечением населения питьевой водой и относительно малое содержание тяжелых металлов в шахтных водах, может быть реализована раздельная система водоснабжения с подачей обработанной шахтной воды для санитарно-гигиенических целей и обессоленной воды для питьевых целей [26, 156].

Особенности поведения отдельных тяжелых металлов, содержащихся в шахтных и других сточных водах, зависят от свойств других соединений металлов, растворенных в воде. Тяжелые металлы могут присутствовать в различных химических соединениях, в разной степени окисления, таким образом, их токсическое действие может изменяться в зависимости от формы, в которой они находятся. Информация о суммарной концентрации того или иного металла в растворе часто является недостаточной для оценки токсического действия. Возникает необходимость учета таких характеристик как: токсичность, способность к биодеградации и биоаккумулированию, подвижность,

растворимость и пр. В большей части исследований по токсичности тяжелых металлов указывается [157-159], что гидратированные ионы тяжелых металлов являются наиболее токсичными, так как свободные ионы металлов проще и быстрее абсорбируются на коллоидных и взвешенных частицах.

Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов в сточных водах промышленных предприятий в некоторых странах европейского союза (ЕС) приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов в сточных водах промышленных предприятий в некоторых странах европейского союза (ЕС)

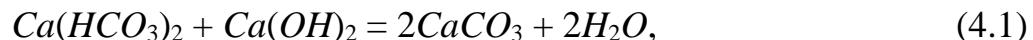
| Металл | Германия | Словения | Венгрия | Италия | Бельгия |
|-----------|----------|----------|------------|--------|---------|
| <i>Pb</i> | 0,5 | 0,5 | 0,05÷0,2 | 0,2 | 0,5 |
| <i>Cd</i> | 0,1 | 0,5 | 0,005÷0,01 | 0,02 | 0,005 |
| <i>Cu</i> | 0,5 | 0,5 | 0,5÷2,0 | 0,1 | 0,05 |
| <i>Zn</i> | - | 1,0 | 1,0÷5,0 | 0,5 | 0,3 |
| <i>As</i> | - | 0,1 | 0,05 | 0,5 | 0,05 |
| <i>Fe</i> | - | 2,0 | 10÷20 | 2,0 | - |
| <i>Cr</i> | 0,5 | 1,0 | 0,2÷1,0 | 2,0 | 0,05 |

Степень мобильности тяжелых металлов в воде зависит от следующих параметров: *pH* воды, содержания в воде карбонатов и фосфатов, содержания и тип органических веществ, наличия сульфид-ионов и пирита. Однако, основным фактором воздействия среды на поведение тяжелых металлов является значение *pH*.

Несмотря на наличие большого количества химических и биологических технологий для обработки шахтных сточных вод, известкование является основным и наиболее распространенным методом. Это обусловлено высокой эффективностью удаления тяжелых металлов. Этому способствует также относительно низкая стоимость извести в пересчете на эквивалент действующего вещества, учитывая малую эквивалентную массу извести – 28.

Обработка шахтных вод, содержащих повышенные концентрации кальциевой карбонатной жесткости, позволяет также существенно снизить

минерализацию указанных вод и обеспечить возможность их использования в оборотных системах охлаждения конденсаторов турбин и прочего промышленного оборудования. Химическая реакция:



обеспечивает снижение карбонатного индекса, что способствует безнакипному режиму работы оборотных систем.

Большинство тяжелых металлов предпочтительно осаждать в виде гидроокисей. В таблице 4.3 представлены данные по теоретической растворимости металлов в зависимости от типа, используемого реагента-осадителя.

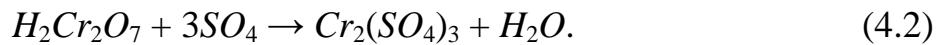
Таблица 4.3 – Теоретическая растворимость отдельных металлов в чистой воде [51, 160]

| Металл | Осаждение | | |
|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| | в виде гидроксида, мг/кг | в виде сульфида, мг/кг | в виде карбонатов, мг/кг |
| Кадмий (Cd^{2+}) | $2,3 \cdot 10^{-5}$ | $6,7 \cdot 10^{-10}$ | $1,0 \cdot 10^{-4}$ |
| Хром (Cr^{3+}) | $8,4 \cdot 10^{-4}$ | | – |
| Кобальт (Co^{2+}) | $2,2 \cdot 10^{-1}$ | $1,0 \cdot 10^{-8}$ | – |
| Медь (Cu^{2+}) | $2,2 \cdot 10^{-2}$ | $5,8 \cdot 10^{-18}$ | – |
| Железо (Fe^{2+}) | $8,9 \cdot 10^{-1}$ | $3,4 \cdot 10^{-5}$ | – |
| Свинец (Pb^{2+}) | 2,1 | $3,8 \cdot 10^{-9}$ | $7,0 \cdot 10^{-3}$ |
| Марганец (Mn^{2+}) | 1,2 | $2,1 \cdot 10^{-3}$ | – |
| Ртуть (Hg^{2+}) | $3,9 \cdot 10^{-4}$ | $9,0 \cdot 10^{-20}$ | $3,9 \cdot 10^{-2}$ |
| Никель (Ni^{2+}) | $6,9 \cdot 10^{-3}$ | $6,9 \cdot 10^{-8}$ | $1,9 \cdot 10^{-1}$ |
| Серебро (Ag^+) | 13,3 | $7,4 \cdot 10^{-12}$ | $2,1 \cdot 10^{-1}$ |
| Олово (Sn^{2+}) | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | $3,8 \cdot 10^{-8}$ | – |
| Цинк (Zn^{2+}) | 1,1 | $2,3 \cdot 10^{-7}$ | $7,0 \cdot 10^{-4}$ |

Для более полного осаждения некоторых металлов требуется предварительное окисление (продувкой воздуха, добавка хлорной извести или озонирование) – например, для соединений двухвалентного железа, или восстановление – для соединений шестивалентного хрома. При этом реакции

осаждения соединений хрома включают:

Восстановление Cr^{+6} до Cr^{+3} при $pH < 3$ по схеме:



Удельный расход SO_2 составляет 1,85 мг SO_2 на мг Cr^{+6} .

Следующим восстановителем может быть сульфат железа:



Реакция осаждения:



Удельный расход осадителя 2,13 мг $Ca(OH)_2$ на мг Cr^{+6} .

Оптимальные значения pH для осаждения различных металлов существенно отличаются. В таблице 4.4 приведен диапазон значений pH , необходимых для эффективного удаления соответствующего тяжелого металла.

Таблица 4.4 – Диапазон значений pH для осаждения тяжелых металлов [32]

| Металл | Диапазон pH | Металл | Диапазон pH |
|--------------|---------------|---------|---------------|
| Кадмий | 9,0÷11,0 | Свинец | 6,5÷9,0 |
| Хром (III) | 6,5÷7,0 | Никель | 9, ÷11,0 |
| Медь | 7,0÷7,5 | Серебро | 9,0÷12,0 |
| Железо (III) | 5,0÷5,5 | Цинк | 8,0÷8,5 |

Гидроксиды тяжелых металлов осаждаются в виде коллоидных заряженных частиц, поэтому возникает необходимость добавки коагулянтов, которые нейтрализуют заряд частиц и обеспечивают увеличение их размеров. Для интенсификации процесса осаждения за счет дальнейшего укрупнения осаждаемых частиц в обрабатываемую воду добавляют флокулянты. Отделение осадка от

очищенной воды предпочтительно осуществлять в тонкослойных отстойниках. В зависимости от условий реализации процесса отстаивания шлам, получаемый в отстойниках, может содержать от 1 до 30% твердого вещества.

На рисунке 4.1 показана принципиальная схема обработки сточных вод. Учитывая многокомпонентное содержание тяжелых металлов в шахтной воде и данные таблицы 6.4 стадия осаждения может быть реализована в несколько ступеней.

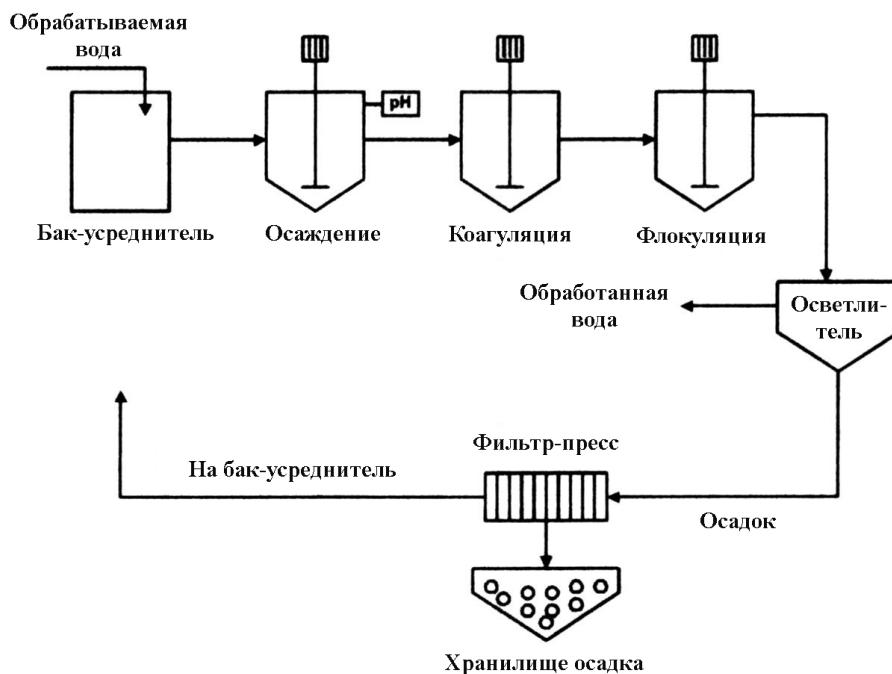


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема обработки сточных вод

Большинство тяжелых металлов обладают амфотерными свойствами. При превышении значения pH больше оптимального значения равновесной концентрации металла значительно увеличивается [180]. На рисунке 4.2 показано изменение концентрации тяжелых металлов и алюминия в зависимости от уровня pH .

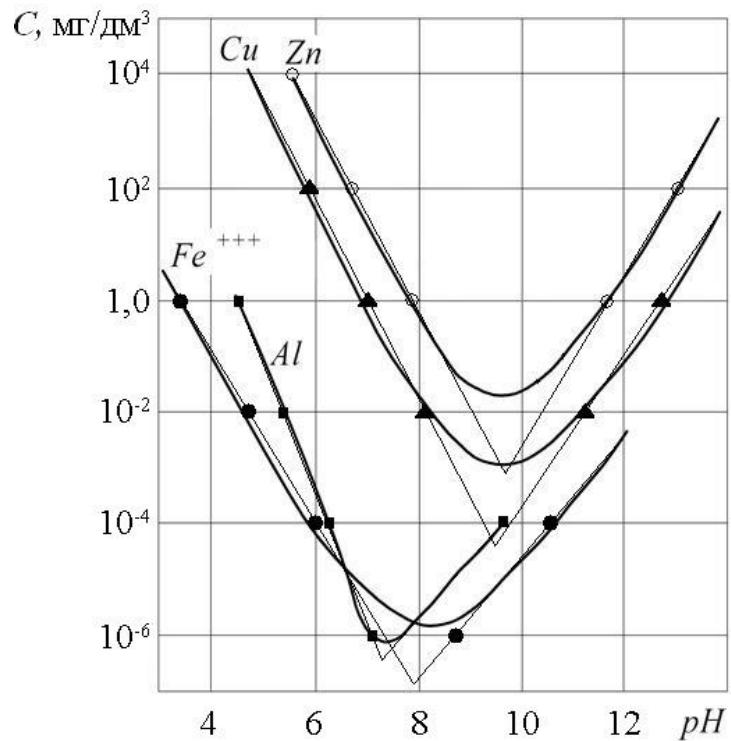


Рисунок 4.2 – Изменение концентрации (C) тяжелых металлов и алюминия в зависимости от уровня (pH)

В диссертационной работе обработаны данные [67, 140, 160] и получены аналитические уравнения зависимости концентрации отдельных элементов от уровня pH и, соответственно, активности водородных ионов в соответствии с [162, 163]. Уравнения имеют вид:

для $Fe^{3+} = \frac{10^{22,248} + 10^{2,957pH}}{10^{2pH} \cdot 10^{14,248}} = 10^{8,0} \cdot a_H^{2,0} + \frac{1}{10^{14,248} \cdot a_H^{0,957}},$ (4.5)

для $Cu^{2+} = \frac{10^{38,122} + 10^{3,989pH}}{10^{1,87pH} \cdot 10^{24,926}} = 10^{13,196} \cdot a_H^{1,87} + \frac{1}{10^{24,926} \cdot a_H^{2,028}},$ (4.6)

для $Zn^{2+} = \frac{10^{31,808} + 10^{3,291pH}}{10^{1,817pH} \cdot 10^{17,36}} = 10^{14,448} \cdot a_H^{1,817} + \frac{1}{10^{17,36} \cdot a_H^{1,474}},$ (4.7)

$$\text{для } Al^{3+} = \frac{10^{25,487} + 10^{3,463pH}}{10^{14,315} \cdot 10^{2,396pH}} = 10^{11,172} \cdot a_H^{2,396} + \frac{1}{10^{14,315} \cdot a_H^{1,067}}. \quad (4.8)$$

На кривые рисунка 4.2 точками нанесены расчетные значения. Данные показывают хорошую воспроизводимость результатов.

РАЗДЕЛ 5

ПРИМЕНЕНИЕ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОБЕССОЛИВАНИЯ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД

5. 1 Исследование параметров работы мембранных элементов

Вода обладает некоторыми удивительными свойствами: высокая теплоемкость, большая растворяющая способность, аномальное отличие свойств фаз, уже доказанная способность «запоминания» и пр. Некоторые из этих свойств человечество научилось использовать. Мы используем воду при генерации энергии для поддержки условий жизнедеятельности, растворяющую способность в многообразных химических процессах и технологиях, а также для своей жизнедеятельности: перенос питательных веществ в организме, воспроизведение продуктов питания и их приготовление.

Шахтная вода является частью той большой воды, которая нас окружает из которой мы состоим. Она возникла в результате фильтрации поверхностных вод, имеющих разнообразное происхождение. Учитывая то, что Донбасс имеет высокую плотность, концентрацию промышленных предприятий, эмиссия выбросов предприятий энергетического, химического и металлургического комплексов приводит к закислению «небесных» вод и увеличению их растворяющей способности. По мере фильтрации через толщу земной коры вода контактирует со множеством химических соединений, растворяет их и в конечном счете превращается в шахтную воду. Содержание солей в шахтной воде изменяется от нескольких сотен мг/дм³ до нескольких единиц или десятков г/дм³ [6, 134].

При очистке воды необходимо прежде всего удалять примеси малой дисперсности, представляющие собой взвешенные вещества и микроколоидные системы. Для удаления примесей высокой дисперсности в виде ионов и растворимых солей требуются другие подходы. Одним из направлений, которые в настоящее время широко применяются в мировой практике являются мембранные технологии [56, 57, 134, 164].

Мембранные технологии функционируют на принципе ситового эффекта – фильтрация частиц по размерам в микрофильтрации, ультрафильтрации, нанофильтрации и обратном осмосе или фильтрации по зарядам – в электродиализе. Учитывая древний принцип «не навреди» в медицине – человеческому организму, а в экологии – природе, именно мембранные технологии являются такими, которые с точки зрения техносферной безопасности меньше всего «привносят» воздействий на окружающую среду [135, 36, 165]. На рисунках 5.1-5.5 в схематичной форме представлен спектр работы различных мембранных технологий.

Мембранные модули в аппаратах обратного осмоса являются достаточно дорогим оборудованием. При эксплуатации его необходимо использовать с одной стороны интенсивно, для возмещения капитальных затрат, а из другой квалифицировано, во избежание потери его нормативных характеристик. Для этого необходимо учитывать целый ряд факторов, от которых зависит производительность и долговечность эксплуатации мембранных установок.

5.1.1 Потоки через мембранные элементы

Действующей силой обратноосмотического обессоливания воды является давление поступающей воды. В данной работе была получена формула зависимости производительности мембранного элемента от давления поступающей воды. Исследования проводились на мембранных элементах фирмы "Filmtec", которые являются самым оптимальным выбором производителей мембранных элементов. Зависимость производительности мембранного элемента приведена на рисунке 7.1 и описывается уравнением (5.1) [12]:

$$Q = \frac{8,10 \cdot (P - \varphi)}{67,3 + (P - \varphi)}, \quad (5.1)$$

где Q – производительность мембранного элемента $\text{м}^3/\text{год}$;

P – давление поступающей воды, бар;

$\varphi = 2$ бар (для мембранных элементов фирмы «Filmtec») при солесодержании

исходной воды 1500÷3500 мг/кг.

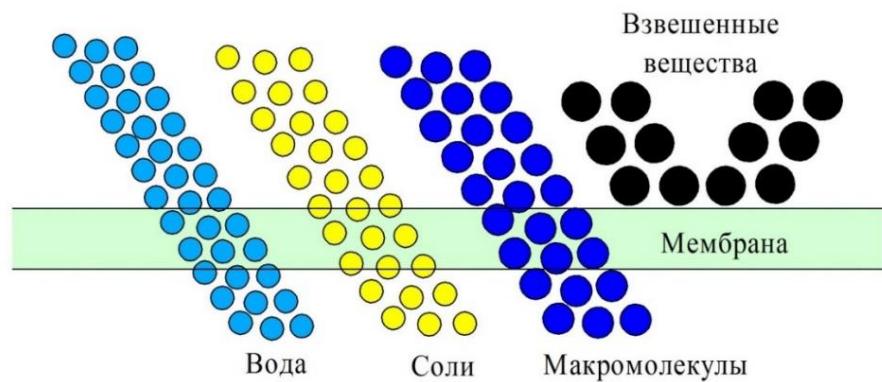


Рисунок 5.1 – Микрофильтрация.

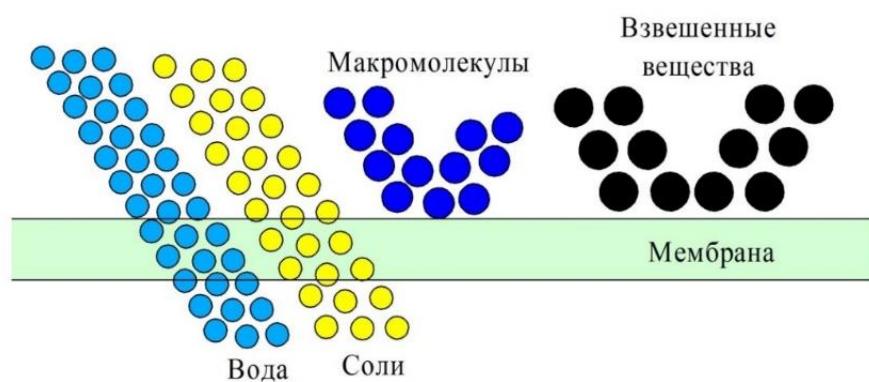


Рисунок 5.2 – Ультрафильтрация

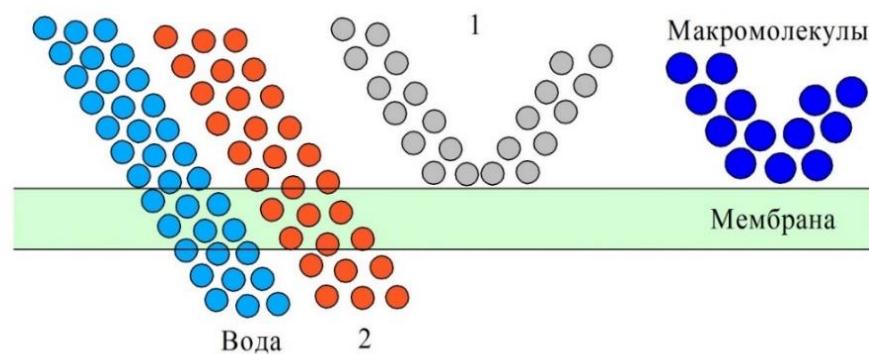


Рисунок 5.3 – Нанофильтрация:

- 1 – поливалентные ионы (кальций, магний, сульфаты);
- 2 – одновалентные ионы (натрий, калий).

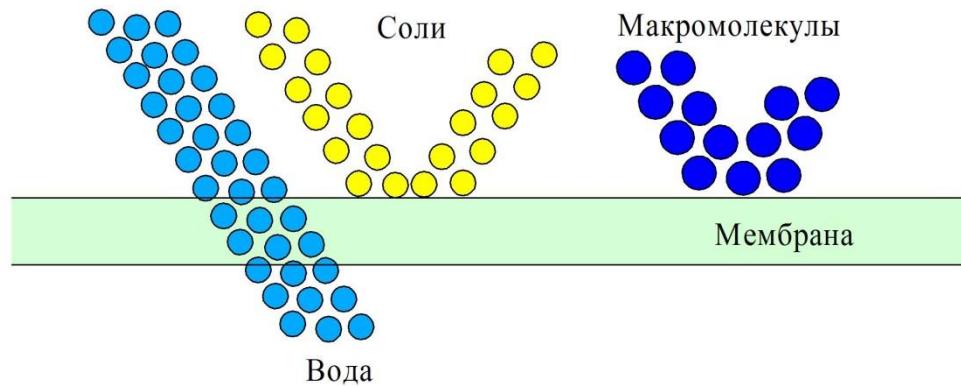


Рисунок 5.4 – Обратный осмос

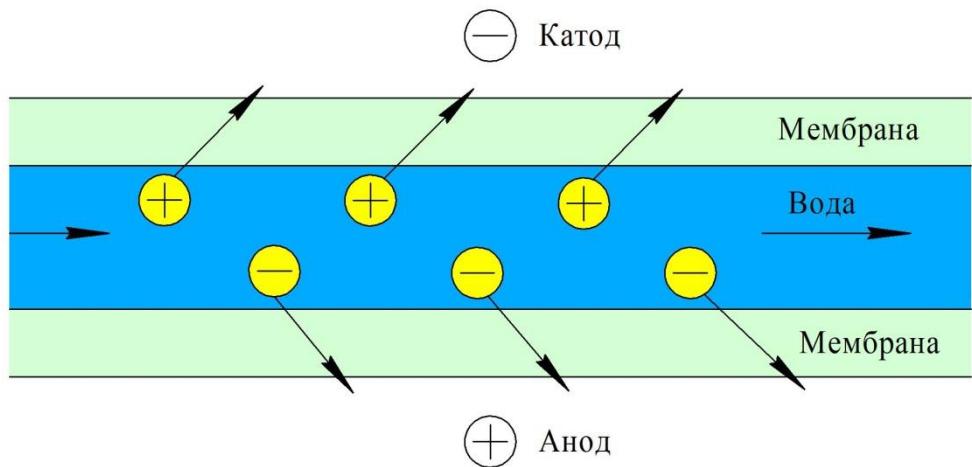


Рисунок 5.5 – Электродиализ

Сравнивая эту зависимость (для рулонных мембранных элементов) с зависимостью для волоконных, согласно исследований, выполненных, например, в работах [38, 166-168] и др., которая имеет вид уравнения (5.2) можно увидеть существенные отличия:

$$Q = 2,15 \cdot 10^{-3} \cdot P^{2,44}. \quad (5.2)$$

Из приведенного уравнения следует, что для волоконных мембран зависимость имеет другой вид. Это объясняется особенностью мембран

волоконного типа. Мембранные рулонного типа имеют в большинстве случаев лучшие показатели, чем волоконные.

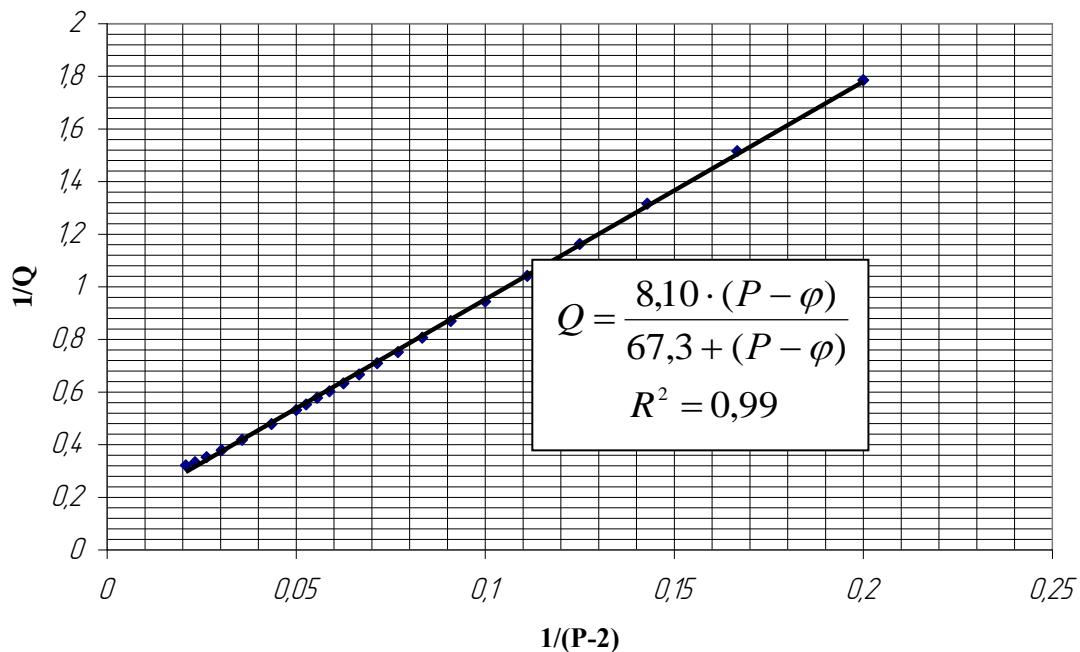


Рисунок 5.6 – Зависимость производительности (Q) от давления поступающей воды (P), для рулонных мембранных элементов фирмы «Filmtec»

Необходимо также учитывать, что вода разного качества (минерализации) будет существенно влиять на процесс мембранныго разделения раствора [188, 189]. Учитывая, что одним из главных факторов для мембранныго разделения является перепад давления с обеих сторон мембранны, особенно разница перепада избыточного давления и осмотического. Перепад давления существенно влияет на производительность обратноосмотической установки, которая иллюстрируется зависимостью (5.3):

$$J_v = l_p \cdot (\Delta P - \Delta \pi), \quad (5.3)$$

где J_v – расход воды через мембранный элемент;

l_p – удельная гидродинамическая проницаемость мембранны;

ΔP – разница (перепад) избыточного рабочего давления на мемbrane;

$\Delta\pi$ – осмотическая разница (перепад) давления на мемbrane (с обеих сторон мембранны, учитывая солесодержание раствора).

При повышении давления воды растет степень обессоливания пермиата. Поэтому в данной работе была выведена зависимость параметра C/C_0 от давления поступающей воды (для рулонных мембранных элементов фирмы «Filmtec»), которая выражается уравнением (5.4) и графической зависимостью (рисунок 5.7).

$$C/C_0 = 3,999 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(8,0235/P), \quad (5.4)$$

где C – солесодержание пермиата, мг/дм³;

C_0 – солесодержание поступающей воды, мг/дм³;

P – давление поступающей воды, бар.

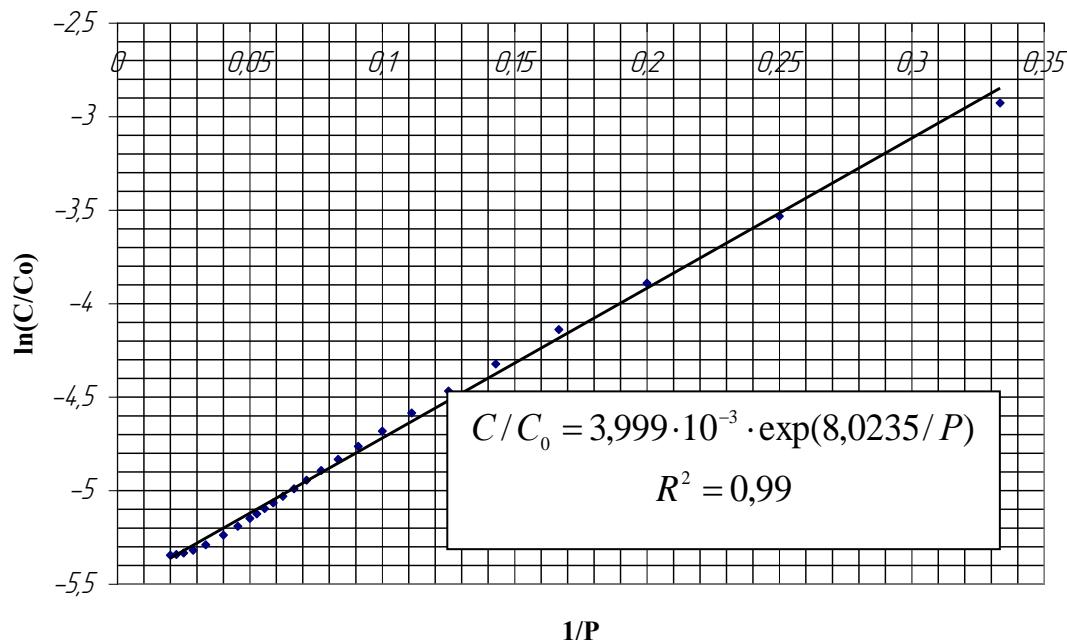


Рисунок 5.7 – Зависимость параметра (C/C_0) от давления поступающей воды (P), для рулонных мембранных элементов фирмы "Filmtec"

Сравнивая зависимость (5.4) для рулонных мембранных элементов с зависимостью для волоконных мембранных элементов, приведенную в работе [190] которая описывается уравнением (5.5) и характеризующим влияние давления на соотношение концентраций солей в исходной воде и пермиате имеющим вид:

$$C_o/C = 2,87 \cdot \exp(0,079 \cdot P). \quad (5.5)$$

Необходимо отметить, что повышение рабочего давления мембранных (обратноосмотических) элементов для увеличения производительности оборудования, может привести к снижению срока эксплуатации мембран в результате постепенного образования так называемого «крипа», как уже отмечалось выше, то есть к необратимому изменению структуры обратноосмотической мембраны.

5.1.2 Исследование коэффициента проницаемости мембран для мембранных элементов фирмы «Filmtec»

Производительность мембранных элементов в значительной степени зависит от температуры. Так при повышении температуры обессоливаемой воды, проницаемость мембран увеличивается обратно пропорционально вязкости раствора. Но для полимерных мембран, способных к размягчению, повышение температуры выше предельного значения ($> 40^{\circ}\text{C}$, а особенно после критического значения 45°C), приводит к снижению проницаемости мембран или даже до ее полного исчезновения. Это объясняется усиленной усадкой материала мембраны (релаксация внутренних напряжений) и разрушением пористой структуры.

В данной работе построена и проанализирована зависимость проницаемости мембран от температуры обрабатываемой воды (зависимость безразмерного коэффициента проницаемости мембраны от температуры поступающей воды) для мембран фирмы «Filmtec» и получены четыре зависимости и три уравнения для выполнения расчетов при использовании безразмерного коэффициента.

Зависимость безразмерного коэффициента проницаемости мембран от

температуры в диапазоне температур от 0,5 до 43,3°C приведена на графике (рисунок 5.8).

Из рисунка (5.8) следует, что кривая зависимости безразмерного коэффициента проницаемости мембран разделяется на два характерных участка. Первый участок в интервале температур от 0,5÷24,4°C, второй участок – в интервале 25÷43,3°C. Оба участка представляют собой прямые линии, то есть для них можно вывести зависимость и использовать ее для расчетов, что значительно проще, чем в случае пользования таблицами.

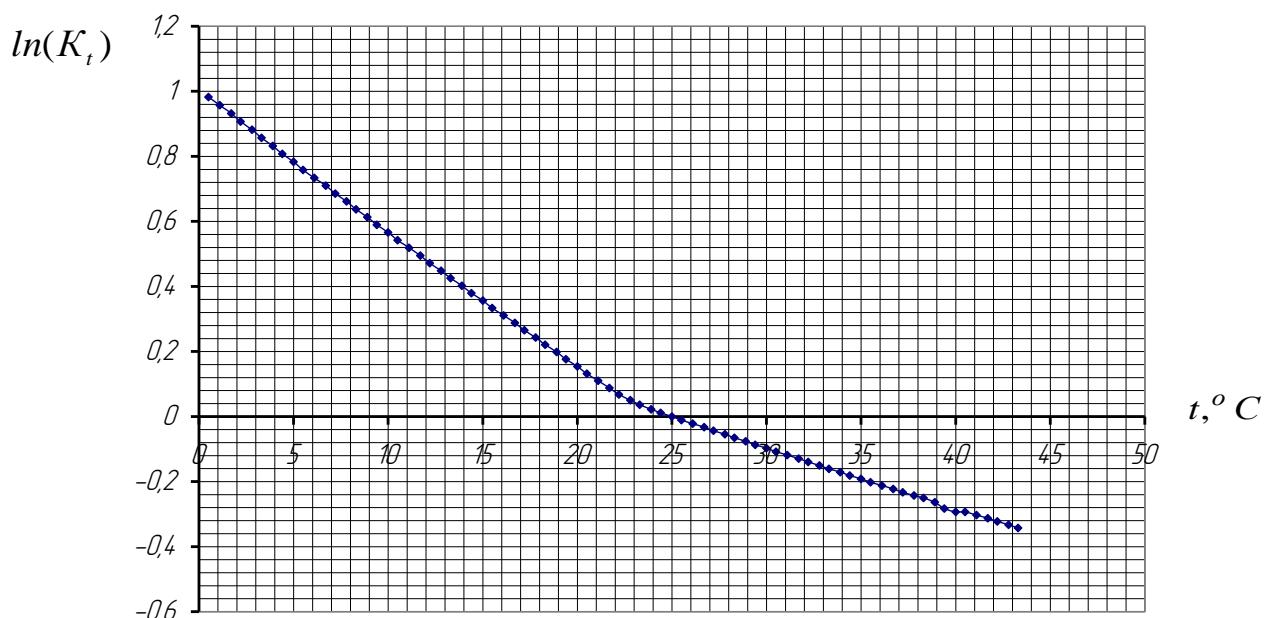


Рисунок 5.8 – Зависимость коэффициента проницаемости мембран (K_t) от температуры поступающей воды (t) в интервале температур 0,5÷43,3°C

На рисунке 5.9 приведена зависимость безразмерного коэффициента проницаемости мембран от температуры в интервале 0,5÷24,4°C и приведено уравнение этой зависимости, а рисунке 5.10 – в интервале температуры 25÷43,3°C.

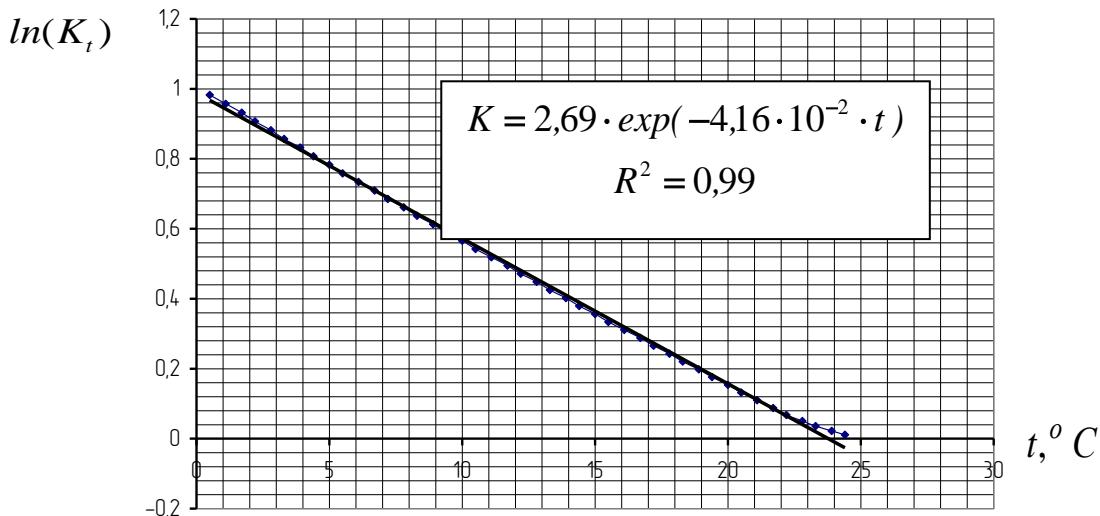


Рисунок 5.9 – Зависимость безразмерного коэффициента проницаемости мембран (K_t) от температуры поступающей воды (t) в интервале температур 0,5÷24,4°C

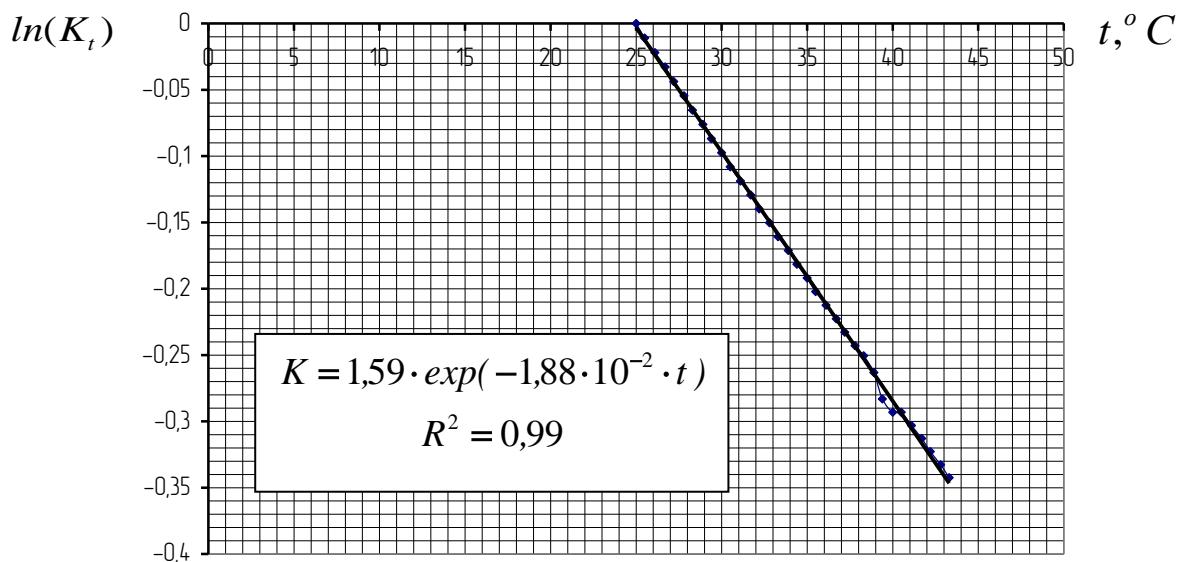


Рисунок 5.10 – Зависимость безразмерного коэффициента проницаемости мембран (K_t) от температуры поступающей воды (t) для интервала температур 25÷43,3°C

В интервале температур 0,5÷24,4°C уравнение имеет следующий вид:

$$K = 2,69 \cdot \exp(-4,16 \cdot 10^{-2} \cdot t). \quad (5.6)$$

В интервале температур $25\div43,3^{\circ}\text{C}$ уравнение имеет следующий вид:

$$K = 1,59 \cdot \exp(-1,88 \cdot 10^{-2} \cdot t), \quad (5.7)$$

где K – безразмерный коэффициент проницаемости мембраны;

t – температура поступающей воды, $^{\circ}\text{C}$.

Использование двух уравнений не всегда может быть удобным, а потому для облегчения пользования коэффициентом и выполнения расчетов можно пользоваться одной формулой, которая была выведена в данной работе для интервала температур $17\div36^{\circ}\text{C}$, то есть для интервала температур, который чаще всего используется (рисунок 5.11). Уравнение имеет следующий вид:

$$K = 0,5377 \cdot \exp(15,425/t), \quad (5.8)$$

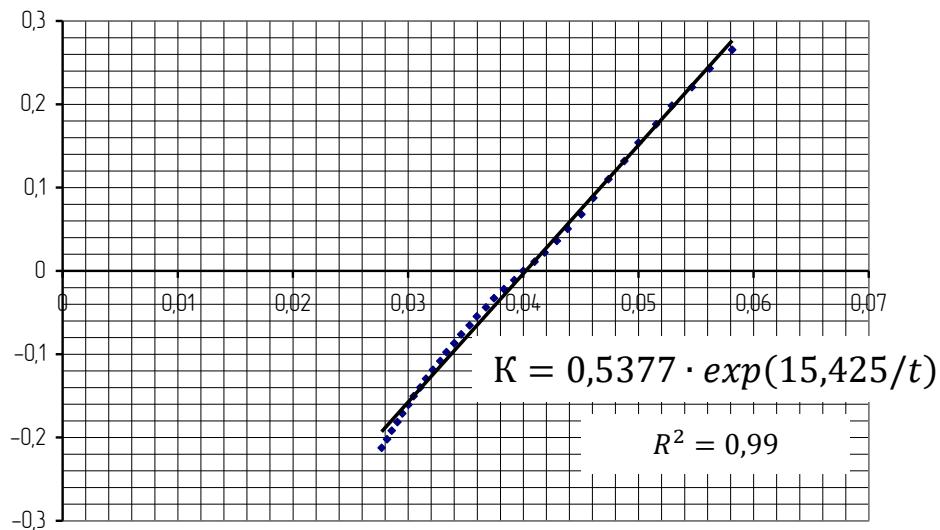


Рисунок 5.11 – Зависимость безразмерного коэффициента проницаемости мембран (K_t) от температуры поступающей воды (t) в интервале температур $17\div36^{\circ}\text{C}$

5.1.3 Оптимизация рабочего давления в мембранных элементах

Одной из возможностей оптимизации работы мембранного элемента является выбор оптимального давления поступающей воды. Была построено и проанализирована зависимость расхода электроэнергии и расходов на мембранные элементы от давления поступающей воды, и установлено оптимальное давление поступающей воды для мембранных элементов фирмы «Filmtec». Оптимальное давление поступающей воды обеспечит экономию электроэнергии и значительно продлит срок службы мембранных элементов [172-174].

Удельные капитальные затраты можно представить формулой (5.9) и подставив, вместо расхода на единицу площади элемента, уравнение (5.7) (так как исследования проводились с одним элементом), получим формулу (5.10), которая показывает зависимость удельных капитальных затрат от давления поступающей воды:

$$B_{\text{к.уд.}} = \frac{Q}{q \cdot S_1} \cdot \Pi_{\text{элем}} / (Q \cdot 8760 \cdot \tau), \quad (5.9)$$

где $B_{\text{к.уд.}}$ – удельные капитальные затраты, долл. США;

Q – производительность, $\text{м}^3/\text{ч}$;

q – расход на единицу площади мембранного элемента, $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$;

$\Pi_{\text{элем}}$ – цена одного элемента, долл. США;

S_1 – площадь одного мембранного элемента, м^2 ;

τ – срок эксплуатации мембран, лет.

После преобразований уравнений (5.9) и (5.10) получим формулу для расчета удельных капитальных затрат в зависимости от давления поступающей воды:

$$B_{\text{к.уд.}} = \frac{\Pi_{\text{элем}} \cdot (67,3 + (P - 2))}{212868 \cdot (P - 2)} \quad (5.10)$$

Расходы электроэнергии на привод насоса обычно определяются по формуле:

$$E_{e/e} = \frac{0,1 \cdot P \cdot q}{367 \cdot \eta}, \quad (5.11)$$

где q – производительность насоса, $\text{м}^3/\text{ч}$;

P – давление, бар;

η – КПД насоса.

Расходы на электроэнергию можно определить по формуле

$$B_{e/e} = E_{e/e} \cdot \Pi_{1\text{кВт}}, \quad (5.12)$$

где $\Pi_{1\text{кВт}}$ – цена одного $\text{kВт}\cdot\text{ч}$, долл. США.

Ниже на рисунках 5.12-5.15 приведены графические зависимости с полученными оптимальными параметрами давления при разной стоимости электроэнергии по формулам (5.10-5.12). Стоимость электроэнергии и капитальных удельных расходов приведена в долларах США (при стоимости элементов 813 долл. США). При этом стоимость электроэнергии принята для разных типов потребителей. Учитывая то, что расходы на мембранные элементы, вычисленные с учетом большего срока эксплуатации (3 года) значения оптимального давления будут меньше, чем в случае меньшего короткого срока эксплуатации.

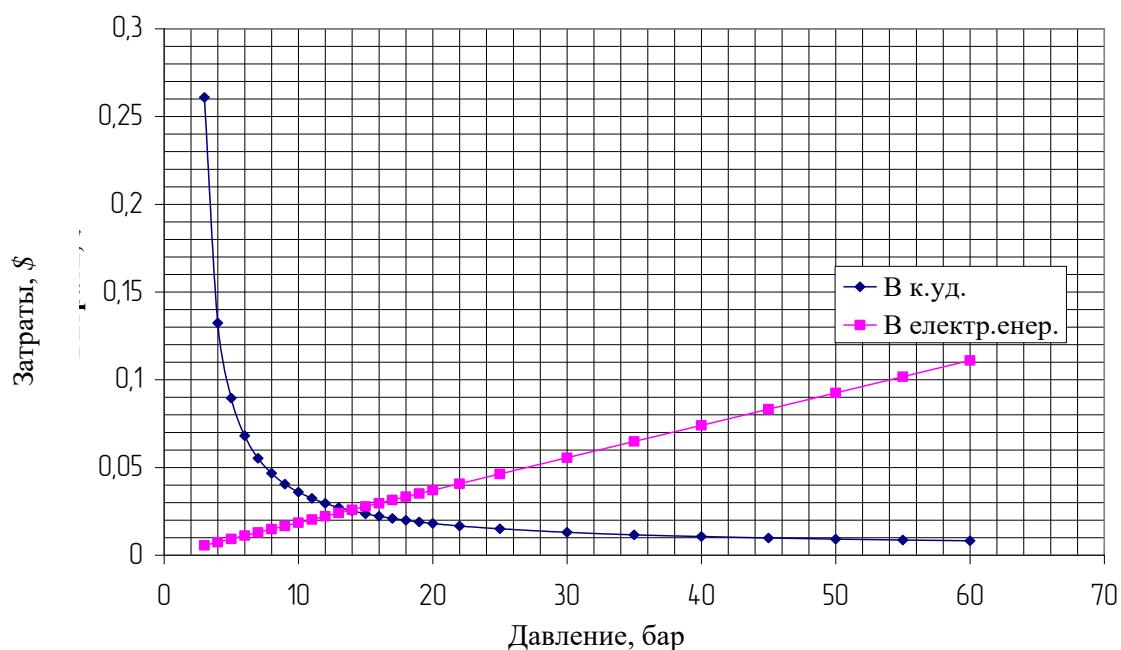


Рисунок 5.12 – Определение оптимального давления обессоливаемой воды, при стоимости 1 кВт·ч электроэнергии 0,05 долларов США

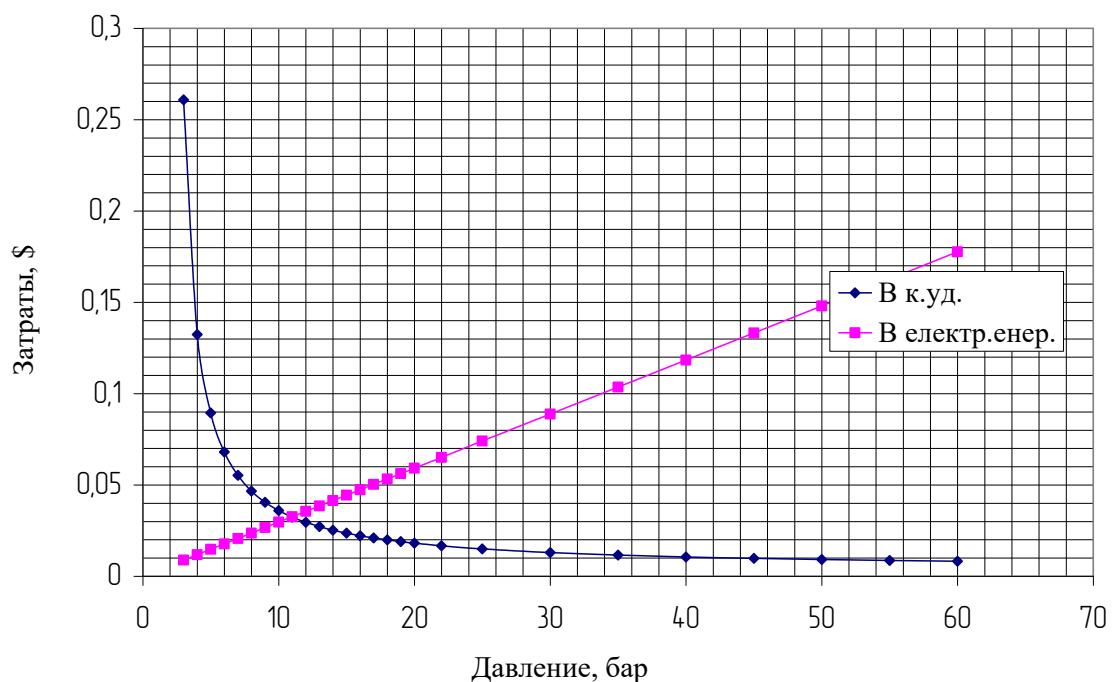


Рисунок 5.13 – Определение оптимального давления обессоливаемой воды, при стоимости электроэнергии долларов США

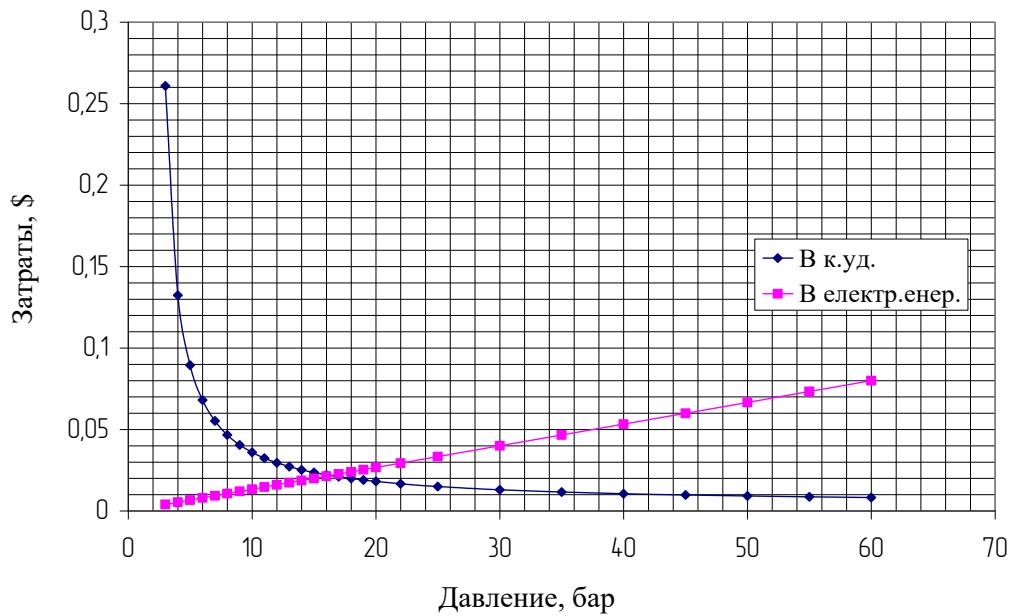


Рисунок 5.14 – Определение оптимального давления обессоливаемой воды, при стоимости электроэнергии долларов США

Рассчитаны также показатели приведенных затрат от стоимости электроэнергии при меньшей стоимости мембранных элементов (рисунок 5.15).

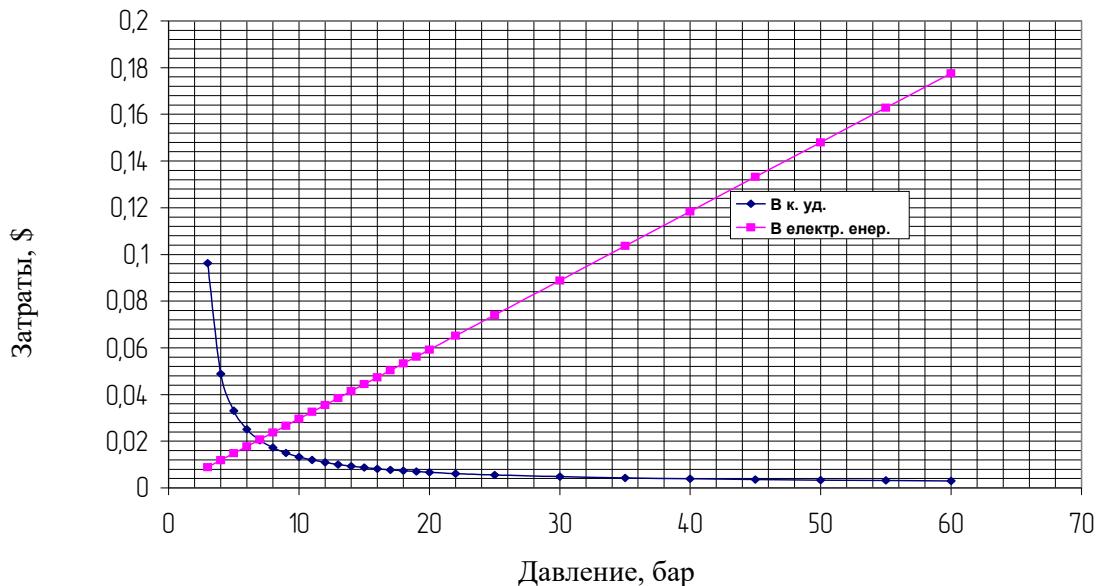


Рисунок 5.15 – Определение оптимального давления обессоливаемой воды, при стоимости электроэнергии 0,08 и стоимости элемента 800 долларов США

При обессоливании воды солесодержанием до 3000 мг/дм³ (что характерно для большинства шахтных вод) с учетом стоимости электроэнергии и стоимости

мембран оптимальное давление поступающей воды находится в интервале 11÷18 бар, а учитывая постоянно растущую стоимость электроэнергии – в интервале 10÷14 бар. Так, при достаточно высокой стоимости электроэнергии наблюдается сдвиг значения оптимального давления в сторону его снижения, а при снижении стоимости электроэнергии оптимальное давление имеет большее значение. Оказывает также влияние рабочий ресурс эксплуатации мембранных элементов и стоимость последних. С помощью этой методики возможен выбор условий эксплуатации и проектных характеристик работы мембранных оборудования [55, 134, 175, 176].

5.1.4 Разработка математической модели массопереноса через обратноосмотическую мембрану

На сегодня, важной проблемой является использование высокоэффективных технологий деминерализации воды. Одной из таких технологий является обратный осмос. Для достижения наибольшей эффективности очистки необходимо прогнозирование технологических параметров работы данного оборудования, для чего необходима математическая модель процесса, который происходит при «фильтрации» через мембрану.

Интересно отметить, что прослеживается аналогия процессов ионного обмена, который описывается формулой Вагелера-Ленгмюра [132].

$$E = E_{max} \frac{G}{G + b}, \quad (5.13)$$

где G – количество раствора реагента, который взаимодействует с ионообменником, г·экв/м³;

E_{max} – максимальная способность поглощения катионита для данных условий, г·экв/м³;

C – так называемая константа половинного значения (для $G = C$).

Эта формула записана в виде дифференциального уравнения:

$$\frac{dE}{dG} = K(E_{max} - E)^2, \quad (5.14)$$

где $K = \frac{1}{C \cdot E_{max}}$, позволяет сделать выводы, что прирост емкости поглощения пропорционален квадрату неиспользуемой емкости обменника.

В электродиализе аналогично поток ионов через электродиализную мембрану описывается формулой выведенной Высоцким С.П. [177]:

$$\Phi = \Phi_{max} \frac{U}{U + C}, \quad (5.15)$$

$$\frac{d\Phi}{dU} = k(\Phi_{max} - \Phi)^2, \quad (5.16)$$

где U – напряжение, подведенное к ячейке обессоливания, В/яч.;

Φ, Φ_{max} – соответственно, текущий и максимальный поток ионов через электродиализную мембрану, г·ЭКВ/м²·ч.

При обратноосмотическом обессоливании, где движущей силой переноса воды является давление, прирост переноса, при увеличении избытка давления над осмотическим, пропорциональный квадрату нереализуемого удельного неиспользуемого переноса пермиата через поверхность мембранны:

$$\frac{dq}{dp} = k(Q_{max} - q)^2, \quad (5.17)$$

где Q_{max} – максимальный удельный поток обессоленной воды (пермиата) через мембрану для данного аппарата при соответствующем качестве воды, которая поступает на очистку, дм³/ч·м².

$$k = \frac{1}{C \cdot Q_{max}}. \quad (5.18)$$

В формуле (5.18) давление определяется как избыток над осмотическим давлением для данного качества воды.

Уместно представить поток воды в мембранным элементе (рулоне) как поток

между двумя пластинками, что не изменяет понимания физики процесса, который происходит при обратноосмотическом обессоливании, однако позволяет составить критериальное уравнение.

Математическая модель процесса переноса через мембрану может быть описана исходя из следующих соображений.

К режимным факторам, что характеризуют процесс обратноосмотического обессоливания, относятся: солесодержание и ионный состав исходной воды, солесодержание концентрата, температура раствора, скорость раствора и рабочее давление [178, 179]. К основным конструктивным особенностям аппаратов можно отнести: длину хода потока обессоливаемой воды, расстояние между мембранами, типы мембран и турбулизаторов («спейсеров») потока между мембранами.

В отечественной и зарубежной литературе приводится много примеров с расчетами и графическими зависимостями для определения зависимости степени обессоливания, предельного давления воды, которая поступает на очистку и др. [180-183].

Для оценки влияния отдельных параметров на процесс обратноосмотического разделения водных растворов целесообразно представление зависимостей комплекса безразмерных величин. Это позволит сопоставить и обобщить результаты работы разнообразных конструкций обратноосмотических аппаратов и режимов их работы. Использование зависимостей безразмерных комплексов также позволяет рассматривать процесс, который описывается разнообразными уравнениями, в целом и осуществлять прогноз параметров процесса в неисследованной области [132, 165, 184].

Использование безразмерных комплексов уменьшает количество независимых переменных при описании процесса. Ценность такого подхода в том, что он позволяет увеличить объем информации в компактной форме представления процесса. Известно, что для табулирования функции одной независимой координаты необходимая строка, для двух – страница, трех независимых координат – книга, четырех – библиотека, так отмечал в книге о приближенных методах Клейн С. Дж. еще в 1968 году [137]. С учетом того, что, например, степень

обессоливания является функцией семи переменных (давления воды, скорости потока, длины хода потока, расстояния между мембранами, концентрации раствора, коэффициентов диффузии и вязкости водного раствора), табулирование указанной зависимости становится практически невозможным.

Для моделирования процесса селективного мембранных разделения водных растворов (высокоминерализованных вод) сложим две матрицы решения задачи: для случая, когда необходимо получить высокую производительность по массе удаленных солей из раствора и по степени обессоливания при разной производительности по пермииату для рулонных мембранных элементов.

При складывании матриц решения задачи обессоливания воды в обратноосмотических аппаратах учтено дополнение Хантли к π – теореме Бекингема [162, 181]. Согласно данному дополнению использованы независимые размерности (в трех направлениях) масса, давление и время. Увеличение количества независимых размерностей позволяет уменьшить число безразмерных комплексов и упростить решение поставленной задачи [186, 2187].

При описании процесса следует учитывать разницу между размерностями длины, которая измеряется в направлении, L_x – расстояние между мембранами, L_z – длина хода потока воды, которая обессоливается, L_y – ширина потока.

Таблица 5.1 – Матрица решения задачи массопереноса в обратноосмотическом элементе

| | Единица измерения | L_x | L_y | L_z | M | τ | n |
|-------|------------------------|---------------|-------|---------------|-----|--------|-----|
| C | $\text{кг}/\text{м}^3$ | -1 | -1 | -1 | 1 | - | 1 |
| C_0 | $\text{кг}/\text{м}^3$ | -1 | -1 | -1 | 1 | - | a |
| V | $\text{м}/\text{с}$ | $\frac{1}{2}$ | - | $\frac{1}{2}$ | - | -1 | b |
| D | $\text{м}^2/\text{с}$ | - | - | 2 | - | -1 | c |
| v | $\text{м}^2/\text{с}$ | 1 | - | 1 | - | -1 | d |
| t | м | - | - | 1 | - | - | m |
| F | м^2 | 1 | 1 | - | - | - | n |
| L | м | 1 | - | - | - | - | g |
| P | $\text{кг}/\text{м}^2$ | -2/3 | -2/3 | -2/3 | 1 | - | k |

На основании матрицы, представленной в таблице (5.1), составлена система уравнений, решая которую относительно удельного потока ионов через поверхность мембранны получили следующие выражения для переноса солей в мембране обратноосмотического аппарата при отсутствии турбулизации.

Исходя из матрицы решения, взаимная связь показателей степени будет следующей:

$$-a + \frac{1}{2}b + d + n + g - \frac{2}{3}k = -1, \quad (5.19)$$

$$-a + n - \frac{2}{3}k = -1, \quad (5.20)$$

$$-a + \frac{1}{2}b + 2c + d + m - \frac{2}{3}k = -1, \quad (5.21)$$

$$a + k = 1, \quad (5.22)$$

$$b + c + d = 0, \quad (5.23)$$

Следовательно, с учетом вышеприведенного, получим следующие уравнения:

$$C = C_o^{1-k} \cdot V^{-c-d} \cdot D^c \cdot \nu^d \cdot t^{-\frac{1}{3}k - \frac{1}{2}d - \frac{3}{2}c} \cdot F^{-\frac{1}{3}k} \cdot L^{\frac{1}{2}c - \frac{1}{2}d} \cdot P^k, \quad (5.24)$$

$$\frac{C}{C_o} = \left(\frac{D}{V \cdot t}\right)^c \cdot \left(\frac{\nu}{V \cdot t}\right)^d \cdot \left(\frac{P}{C_o \cdot t}\right)^k \left(\frac{L}{t}\right)^{\frac{1}{2}c - \frac{1}{2}d} \cdot \left(\frac{F}{t^2}\right)^{\frac{1}{3}k} \cdot \left(\frac{\nu}{V \cdot t}\right)^{c+d} \cdot \left(\frac{D}{\nu}\right)^c. \quad (5.25)$$

Исходя из матрицы решения, взаимная связь показателей степени будет выражаться следующими зависимостями:

$$-a - b + \frac{1}{2}c + m + q - \frac{2}{3}k + l = -1, \quad (5.26)$$

$$-a - b + m - \frac{2}{3}k + l = -1 \quad (5.27)$$

$$-a - b + \frac{1}{2}c + 2d + n - \frac{2}{3}k = 0, \quad (5.28)$$

$$a + b + k = 1, \quad (5.29)$$

$$c + d + m = 1. \quad (5.30)$$

Таблица 5.2 – Матрица решения задачи массопереноса в обратноосмотическом элементе

| | Единица измерения | L_x | L_y | L_z | G | P | τ | n | Взаимная связь показателей степени |
|-------|------------------------|---------------|-------|---------------|-----|-----|--------|-----|------------------------------------|
| Q | $\text{м}^3/\text{с}$ | -1 | -1 | - | 1 | - | -1 | 1 | |
| C_0 | $\text{кг}/\text{м}^3$ | -1 | -1 | -1 | 1 | - | - | a | |
| C | $\text{кг}/\text{м}^3$ | -1 | -1 | -1 | 1 | - | - | b | |
| V | $\text{м}/\text{с}$ | $\frac{1}{2}$ | - | $\frac{1}{2}$ | - | - | -1 | c | |
| ν | $\text{м}^2/\text{с}$ | - | - | 2 | - | - | -1 | d | |
| D | $\text{м}^2/\text{с}$ | 1 | 1 | - | - | - | -1 | m | |
| t | м | - | - | 1 | - | - | - | n | |
| L | м | 1 | - | - | - | - | - | q | |
| P | $\text{кг}/\text{м}^2$ | - | - | - | 1 | - | - | k | |
| F | м^2 | 1 | 1 | - | - | - | - | l | |

Следовательно, критериальные уравнения по матрице, приведенной в таблице 5.2 будет иметь следующий вид:

$$\frac{Q}{c_o V} = \left(\frac{C}{C_o}\right)^b \cdot \left(\frac{P}{C_o t}\right)^k \cdot \left(\frac{D \cdot L}{V \cdot F}\right)^{2q} \cdot \left(\frac{\nu}{D}\right)^d \cdot \left(\frac{F}{t^2}\right)^d \left(\frac{D \cdot \tau}{V \cdot P}\right), \quad (5.31)$$

$$Da = \frac{Q}{c_o V} = \left(\frac{C}{c_o t}\right)^b \cdot \left(\frac{P}{c_o t}\right)^k \cdot \left(\frac{D \cdot L}{V \cdot F}\right)^{2q} \left(\frac{v \cdot F}{D \cdot t^2}\right)^d \cdot \left(\frac{D \cdot t}{V \cdot F}\right)^1 \cdot \left(\frac{t}{L}\right)^q \cdot \left(\frac{t}{F}\right)^{\frac{1}{3}k}, \quad (5.32)$$

$$Da = Da^{-b} \cdot \left(\frac{P}{c_o t}\right)^k \cdot \left(\frac{D \cdot L}{V \cdot F}\right)^q \left(\frac{v \cdot F}{D \cdot t^2}\right)^d \cdot \left(\frac{D \cdot t}{V \cdot F}\right)^1 \cdot \left(\frac{t}{L}\right)^{\frac{1}{2}q} \cdot \left(\frac{t}{F}\right)^{\frac{1}{3}k}, \quad (5.33)$$

$$n_v = f(t) = d + 1, \quad (5.34)$$

$$n_D = f(t) = 1. \quad (5.35)$$

Для нахождения значений необходимых показателей степени была проанализирована работа мембранныго элемента и получены зависимости:

- удельного поверхностного расхода пермиата через мембрану от давления воды, которая поступает на очистку;
- удельного поверхностного расхода пермиата через мембрану от вязкости раствора, который поступает на очистку при разных температурах;
- выхода пермиата от расхода (скорости потока) через мембрану от давления воды, которая поступает на очистку.

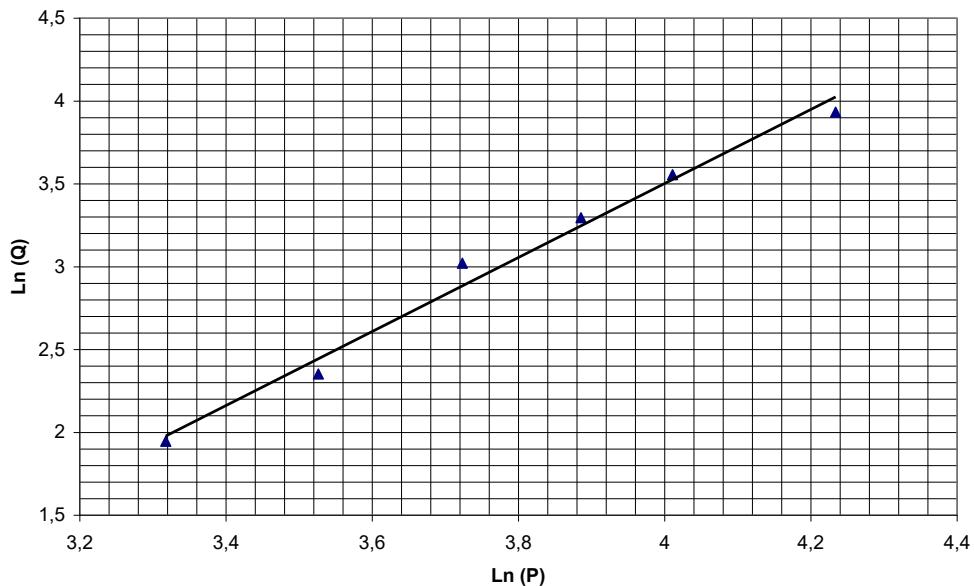


Рисунок 5.16 – Зависимость удельного поверхностного расхода пермиата через мембрану (Q) от давления воды (P), которая поступает на очистку

Полученная зависимость описывается следующим уравнением:

$$Q = 4,4 \cdot 10^{-3} \cdot P^{2,23}. \quad (5.36)$$

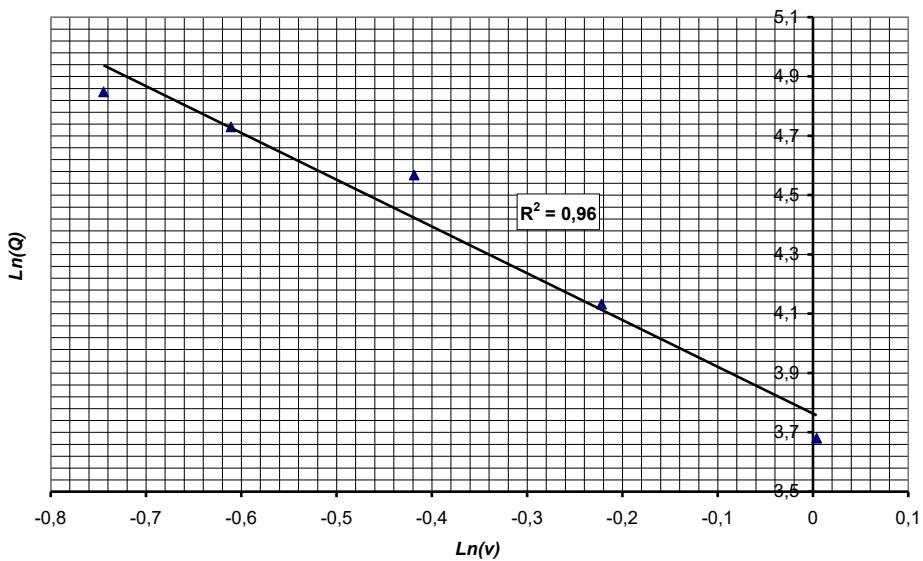


Рисунок 5.17 – Зависимость удельного поверхностного расхода пермиата через мембрану (Q) от вязкости раствора (V), который поступает на очистку при разных температурах

Полученная зависимость описывается следующим уравнением:

$$Q = v^{-1,58}. \quad (5.37)$$

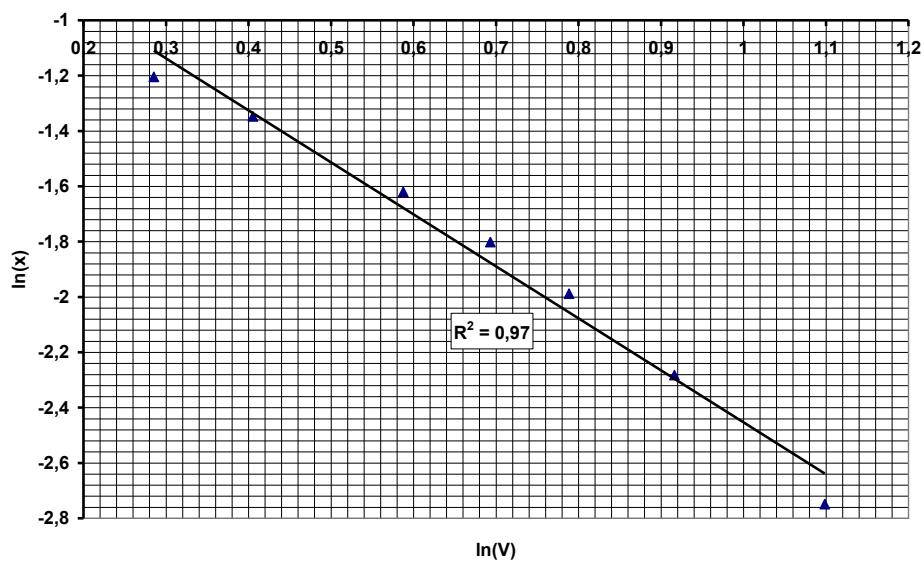


Рисунок 5.18 – Зависимость выхода (расхода пермиата) (x) от скорости потока (V) вдоль мембраны

Полученная зависимость описывается следующим уравнением:

$$x = 56,29 \cdot V^{-1,88}. \quad (5.38)$$

Полученная зависимость описывается следующим уравнением:

$$Q = 8,25 \cdot 10^{-2} \cdot L^{0,9}. \quad (5.39)$$

Исходя из вышеприведенных зависимостей получено следующее критериальное уравнение:

$$Da = \left(\frac{P}{C_o \cdot t} \right)^{2,23} \cdot \left(\frac{D \cdot L}{V \cdot F} \right)^{1,88} \cdot \left(\frac{D \cdot t^2}{V \cdot F} \right)^{1,58} \cdot \left(\frac{D \cdot t}{V \cdot F} \right)^1 \cdot \left(\frac{t}{L} \right)^{0,9} \cdot \left(\frac{t^2}{F} \right)^{0,74}. \quad (5.40)$$

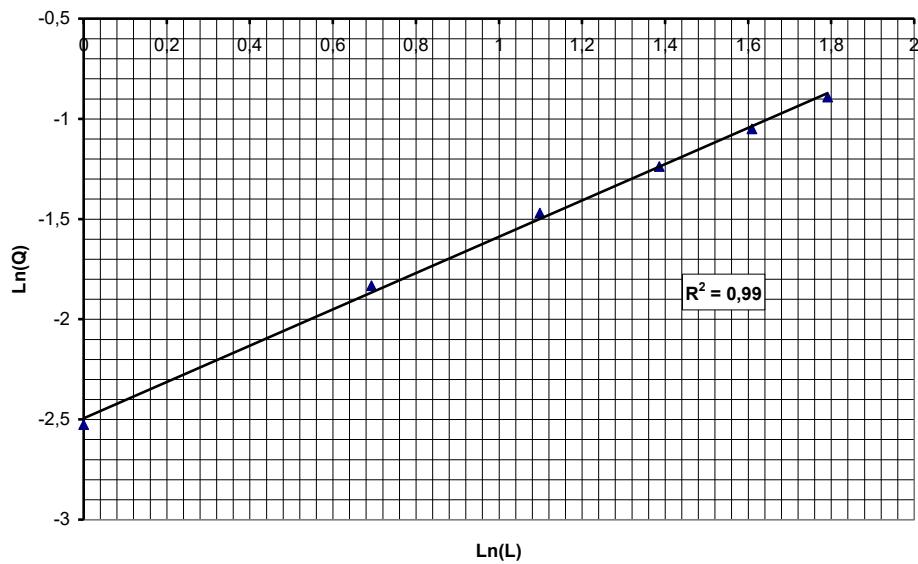


Рисунок 5.19 – Зависимость выхода (расхода пермиата) (Q) от скорости потока воды (L) вдоль мембраны

5.2 Выбор оптимальной конфигурации обратноосмотической установки

Одним из методов повышения эффективности работы мембранных оборудования является выбор оптимальной конфигурации подключения мембранных элементов. Проанализировав разные схемы включения элементов в

установке, разную производительность, удельную стоимость полученного пермиата (воды) было установлено, что среди рассмотренных производителей мембранных установок, мембранные элементы фирмы «Filmtec» являются самыми приемлемыми для очистки воды солесодержанием $1000\div3000$ мг/дм³ (наиболее представителен диапазон солесодержания для шахтных вод). К тому же элементы фирмы «Filmtec» имеют существенное отличие от других мембран тем, что при автоматическом наматывании патрона достигается большая плотность и равномерность сборки модулей.

Анализ выполнен с помощью моделирования возможных конфигураций в программах ROSA 6.01, 4.03, IMSdesign 8.8.1.6, с разными типами мембранных элементов.

Программа расчета установок, работающих на принципе обратного осмоса ROSA, позволяет разработчикам и проектировщикам легко и просто прогнозировать рабочие показатели и эксплуатационные расходы на обслуживание установок с элементами FILMTEC в тех или других рабочих условиях. В программе ROSA также имеется возможность сравнения разных типов элементов с получением сравнительных показателей за счет функции «EVA (Element Value Analysis)». Для того, чтобы инженеры и проектировщики владели максимально полной и достоверной информацией ROSA содержит интерактивную техническую базу данных.

Программа IMSdesign 8.8.1.6 имеет похожие параметры и также дает основную необходимую информацию для успешного проектирования и эксплуатации мембранных установок Hydranautics. В этой программе также, как и в ROSA проектировщики имеют возможность прогнозировать рабочие показатели и эксплуатационные расходы на обслуживание установок. На рисунках 5.20 и 5.21 приведен внешний вид главных окон программ ROSA и IMSdesign для расчетов основных эксплуатационных параметров работы мембранных установок фирм «FILMTEC» и «Hydranautics».

Моделирование с использованием элементов фирмы «Filmtec» и «Hydranautics» показало, что при одинаковых условиях (например, при

максимально возможной нагрузке) элементы «Hydranautics» в некоторых случаях имеют несколько большее энергопотребление, а также более подвержены усаживанию структуры (вследствие небольшого превышения рабочего давления). Поэтому для дальнейшего моделирования приняты элементы «Filmtec».

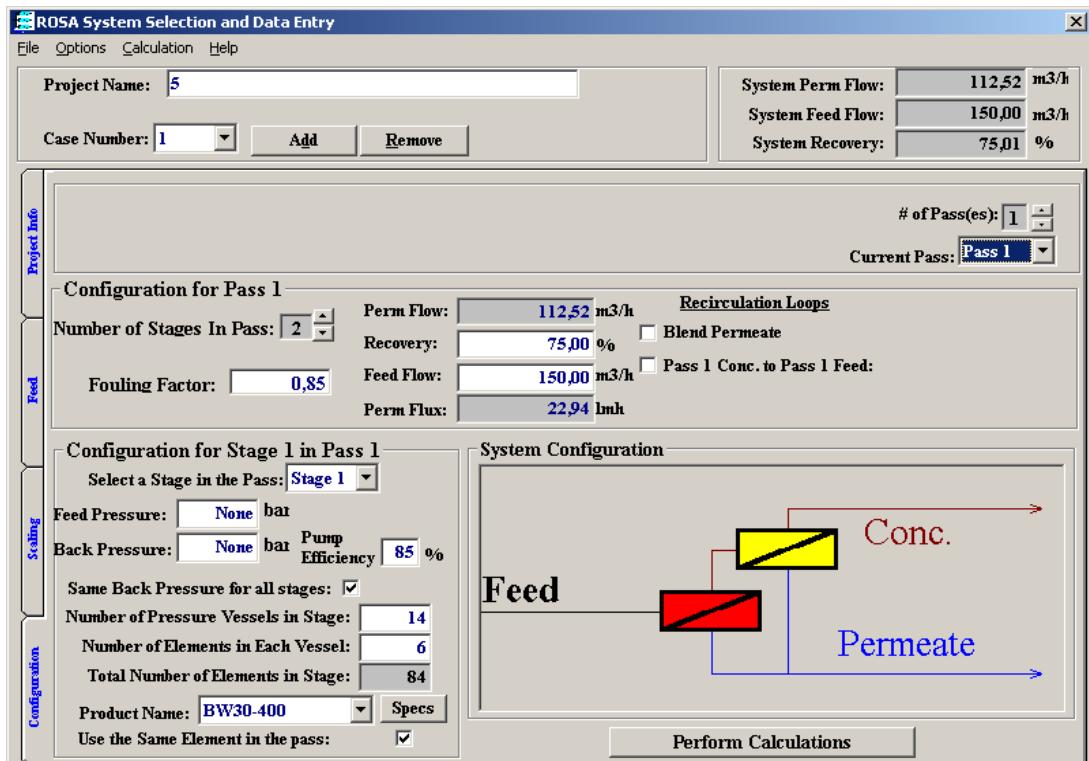


Рисунок 5.20 – Главное окно проекта программы ROSA 6.01(«Filmtec»)

Мембранные элементы в обратноосмотической установке могут быть собраны по разным схемам, конфигурациям [655, 167, 188].

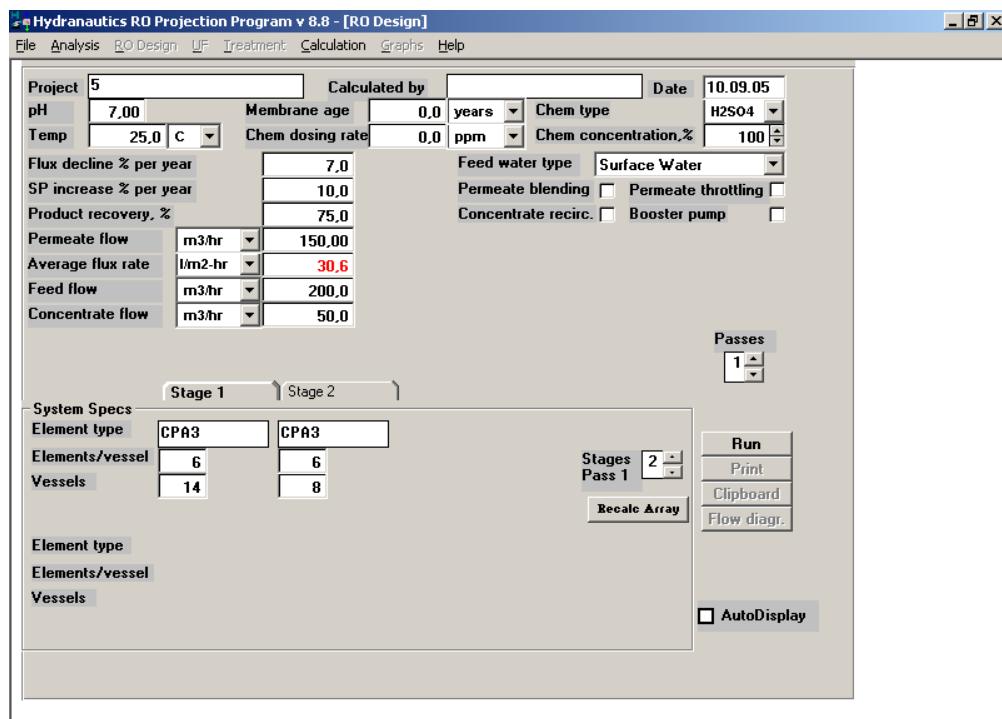


Рисунок 5.21 – Главное окно проекта программы IMSdesign 8.8.1.6 («Hydranautics»)

В схеме обессоливания (по концентрату) воды (рисунок 5.22) первая и третья ступени по концентрату включаются как первая ступень, а вторая ступень эксплуатируются в обычном режиме. При этом нормально закрытые задвижки находятся в открытом состоянии, а нормально открытые – в закрытом.

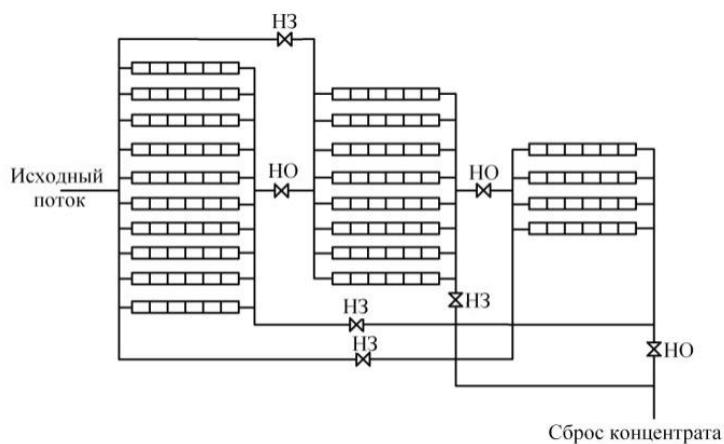


Рисунок 5.22 – Организация потоков обрабатываемой воды с переходом от трехступенчатой схемы к двухступенчатой (по концентрату):
HO, H3 – соответственно, нормально открытые и закрытые задвижки.

На рисунках 5.22 и 5.23 указаны только потоки обрабатываемой (обессоленой) воды).

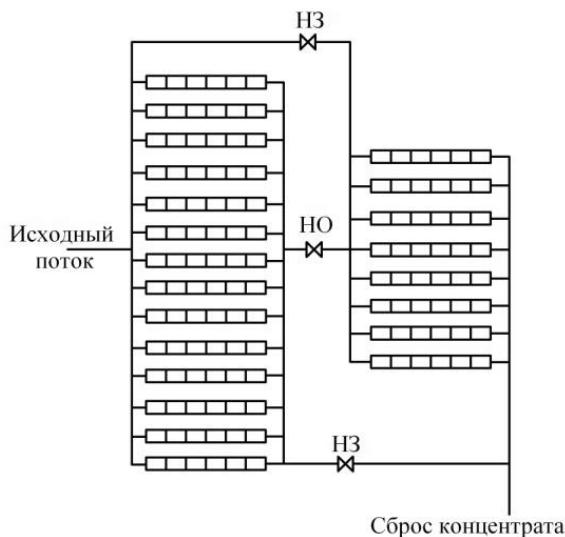


Рисунок 5.23 – Изменение схемы подключения корпусов для двухступенчатой установки с последовательной (по концентрату), на параллельную

Изменение схемы подключения корпусов (рисунки 5.22, 5.23) дает возможность, не повышая давление, увеличить выход обессоленой воды, при этом предотвращается «крип» мембран.

В результате совместных исследований с Высоцким С.П., Коновалчиком М.В. и Фаткулиной А.В. [189] было установлено, что для обратноосмотического оборудования доля общего выхода обессоленой воды связана с выходом воды на каждом элементе, следующим образом:

$$1 - (1 - \alpha)^n = r, \quad (5.41)$$

где α – доля выхода пермиата по отдельному мембранныму аппарату;

r – доля выхода пермиата по всей установке.

При этом принято, что (α) является постоянной величиной, то есть мало изменяется в процессе обессоливания воды в отдельных модулях. Таким образом, взаимная связь между (α) и (r) описывается уравнением:

$$(1 - \alpha)^n = (1 - r), \quad (5.42)$$

соответственно

$$n = \frac{\ln(1-r)}{\ln(1-\alpha)}. \quad (5.43)$$

Например, при $r = 0,75$ и $\alpha = 0,11$, $n = 12$.

Средневзвешенный выход на один элемент составляет 0,15, при этом необходимое количество ступеней обессоливания находится по формуле:

$$n = \frac{\ln(1-r)}{\ln(1-\alpha)} = \frac{\ln(0,25)}{\ln(0,85)}. \quad (5.44)$$

Для выхода пермиата: $r = 0,75$, $n = \frac{-1,386}{-0,162} = 8,5$ ступеней.

Проанализировав возможные конфигурации, было установлено, что при обессоливании воды с минерализацией $1500 \div 300$ мг/дм³ наиболее рациональной является двухступенчатая схема включения мембранных элементов, при которой достигается достаточно большая производительность и лучшее качество пермиата, наименьшие удельные расходы электроэнергии, и достаточно большой срок эксплуатации мембранных элементов. Хотя по данным таблицы 5.6 затраты электроэнергии, в случае использования одноступенчатой схемы включения, меньше, чем при двухступенчатой, но значительно превышен допустимый выход на элемент (норма 15%, максимум 17%), который вызывает быстрое снижение ресурса мембран. Такой анализ схем включения элементов был выполнен на наиболее распространенных и используемых в производстве мембранных элементах «Filmtec» BW 30-400. Также был выполнен анализ возможных конфигураций установок с использованием элементов другого типа (элементов «Filmtec» низкого давления LE и новых мембран сверхнизкого давления XLE).

Анализ возможных конфигураций компоновки обратноосмотического оборудования проводился при следующих условиях (для таблиц 5.3-5.8): поток обрабатываемой воды – 150 м³/ч; тип воды – поверхностная или грунтовая; общее солесодержание – 2000 мг/дм³; выход пермиата – 75%.

Таблица 5.3 – Основные показатели работы мембранных элементов

| Ступень | Элемент | Выход из каждого элемента | Показатели пермиата | | Показатели концентрата | | Давление, бар |
|---------|---------|---------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|---------------|
| | | | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 1 | 0,16 | 1,07 | 14,87 | 6,82 | 2000,03 | 12,07 |
| | 2 | 0,17 | 1,00 | 19,69 | 5,75 | 2368,09 | 11,88 |
| | 3 | 0,20 | 0,93 | 26,98 | 4,75 | 2865,04 | 11,74 |
| | 4 | 0,22 | 0,84 | 38,69 | 3,82 | 3557,13 | 11,64 |
| | 5 | 0,24 | 0,71 | 58,94 | 2,98 | 4545,12 | 11,56 |
| | 6 | 0,25 | 0,56 | 97,11 | 2,27 | 5959,75 | 11,51 |

Таблица 5.4 – Общие данные по установке (соответственно для предыдущей таблицы)

| Ступень | Концентрат | | Пермиат | | Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч/м ³ |
|------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---|
| | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| На выходе из установки | 37,51 | 7886,25 | 122,49 | 37,09 | 0,54 |

Таблица 5.5 – Основные показатели работы мембранных элементов

| Ступень | Элемент | Выход из каждого элемента | Показатели пермиата | | Показатели концентрата | | Давление, бар |
|---------|---------|---------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|---------------|
| | | | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 1 | 0,11 | 1,15 | 13,01 | 10,71 | 2000,03 | 12,96 |
| | 2 | 0,11 | 1,09 | 15,80 | 9,56 | 2239,10 | 12,61 |
| | 3 | 0,12 | 1,04 | 19,35 | 8,47 | 2526,01 | 12,31 |
| | 4 | 0,13 | 0,98 | 23,97 | 7,44 | 2875,10 | 12,05 |
| | 5 | 0,14 | 0,92 | 30,11 | 6,46 | 3306,42 | 11,85 |
| | 6 | 0,15 | 0,85 | 38,56 | 5,54 | 3847,29 | 11,68 |
| 2 | 1 | 0,09 | 0,76 | 46,74 | 8,22 | 4533,53 | 11,20 |
| | 2 | 0,09 | 0,69 | 56,37 | 7,46 | 4993,09 | 10,95 |
| | 3 | 0,09 | 0,62 | 68,59 | 6,76 | 5500,29 | 10,73 |
| | 4 | 0,09 | 0,55 | 84,30 | 6,14 | 6053,14 | 10,55 |
| | 5 | 0,09 | 0,48 | 104,73 | 5,58 | 6645,21 | 10,387 |
| | 6 | 0,08 | 0,41 | 131,53 | 5,10 | 7264,81 | 10,24 |

Примечание: тип элемента BW 30-400.

Таблица 5.6 – Общие данные по установке (соответственно для предыдущей таблицы)

| Ступень | Концентрат | | Пермият | | Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч/м ³ |
|------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---|
| | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 65,75 | 4533,53 | 84,25 | 22,58 | 0,58 |
| 2 | 37,48 | 7895,14 | 28,27 | 76,24 | |
| На выходе из установки | | | 112,52 | 36,06 | |

Таблица 5.7 – Основные показатели работы мембранных элементов

| Ступень | Элемент | Выход из каждого элемента | Показатели пермиата | | Показатели концентраты | | Давление, бар |
|---------|---------|---------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|---------------|
| | | | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 1 | 0,09 | 1,30 | 11,27 | 15,00 | 2000,03 | 14,78 |
| | 2 | 0,09 | 1,24 | 13,29 | 13,70 | 2189,47 | 14,20 |
| | 3 | 0,09 | 1,17 | 15,71 | 12,46 | 2405,47 | 13,69 |
| | 4 | 0,10 | 1,11 | 18,62 | 11,29 | 2653,14 | 13,24 |
| | 5 | 0,10 | 1,05 | 22,14 | 10,18 | 2940,58 | 12,86 |
| | 6 | 0,11 | 1,00 | 26,45 | 9,43 | 3277,27 | 12,52 |
| 2 | 1 | 0,09 | 0,91 | 31,62 | 10,16 | 3676,21 | 11,90 |
| | 2 | 0,09 | 0,85 | 37,60 | 9,25 | 4036,58 | 11,56 |
| | 3 | 0,09 | 0,78 | 45,00 | 8,4 | 4439,21 | 11,27 |
| | 4 | 0,09 | 0,71 | 54,32 | 7,62 | 4886,79 | 11,01 |
| | 5 | 0,09 | 0,63 | 66,17 | 6,92 | 5379,44 | 10,79 |
| | 6 | 0,09 | 0,56 | 81,44 | 6,29 | 5914,46 | 10,60 |
| 3 | 1 | 0,04 | 0,49 | 95,76 | 11,45 | 6484,53 | 10,08 |
| | 2 | 0,04 | 0,43 | 113,33 | 10,96 | 6769,36 | 9,67 |
| | 3 | 0,03 | 0,37 | 134,86 | 1,54 | 7038,51 | 9,28 |
| | 4 | 0,03 | 0,31 | 161,52 | 10,17 | 7288,26 | 8,92 |
| | 5 | 0,03 | 0,26 | 194,52 | 9,85 | 7515,42 | 8,57 |
| | 6 | 0,02 | 0,22 | 237,65 | 9,59 | 7717,60 | 8,23 |

Примечание: тип элемента BW 30-400.

Таблица 5.8 – Общие данные по установке (соответственно для предыдущей таблицы)

| Ступень | Концентрат | | Пермиат | | Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч/м ³ |
|------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---|
| | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 81,28 | 3676,21 | 68,72 | 17,45 | |
| 2 | 45,81 | 6484,53 | 35,47 | 49,93 | |
| 3 | 37,48 | 7893,35 | 8,33 | 143,82 | 0,66 |
| На выходе из установки | | | 112,52 | 37,04 | |

Таблица 5.9 – Основные показатели работы мембранных элементов

| Ступень | Элемент | Выход из каждого элемента | Показатели пермиата | | Показатели концентрата | | Давление, бар |
|---------|---------|---------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|---------------|
| | | | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 1 | 0,08 | 1,21 | 6,74 | 15,00 | 1477,03 | 12,45 |
| | 2 | 0,08 | 1,15 | 7,65 | 13,79 | 1605,85 | 11,87 |
| | 3 | 0,09 | 1,09 | 8,73 | 12,64 | 1750,97 | 11,35 |
| | 4 | 0,09 | 1,05 | 10,02 | 11,55 | 1915,98 | 10,90 |
| | 5 | 0,10 | 1,00 | 11,58 | 10,50 | 2105,73 | 10,49 |
| | 6 | 0,10 | 0,97 | 13,46 | 9,50 | 2326,84 | 10,15 |
| 2 | 1 | 0,08 | 0,90 | 15,76 | 10,67 | 2588,76 | 9,50 |
| | 2 | 0,09 | 0,85 | 18,36 | 9,77 | 2824,76 | 9,14 |
| | 3 | 0,09 | 0,80 | 21,52 | 8,92 | 3090,72 | 8,82 |
| | 4 | 0,09 | 0,75 | 25,39 | 8,13 | 3391,30 | 8,54 |
| | 5 | 0,09 | 0,70 | 30,16 | 7,38 | 3731,56 | 8,30 |
| | 6 | 0,10 | 0,65 | 36,09 | 6,68 | 4117,14 | 8,09 |
| 3 | 1 | 0,05 | 0,58 | 41,44 | 12,07 | 4553,39 | 7,56 |
| | 2 | 0,05 | 0,52 | 47,90 | 11,49 | 4780,61 | 7,12 |
| | 3 | 0,04 | 0,47 | 55,44 | 10,97 | 5005,80 | 6,71 |
| | 4 | 0,04 | 0,42 | 64,28 | 10,50 | 5226,67 | 6,32 |
| | 5 | 0,04 | 0,37 | 74,70 | 10,08 | 5440,88 | 5,96 |
| | 6 | 0,03 | 0,33 | 87,09 | 9,71 | 5646,08 | 5,61 |

Примечание: тип элемента BW 30-400.

Выполнен также анализ возможных конфигураций включения обратноосмотических аппаратов с использованием шахтной воды из одной из шахт донецкого региона. Испытания проводились при следующих условиях: поток обрабатываемой воды – 150 м³/ч; общее солесодержание – 1483 мг/дм³ (в программу вводились данные по ионному составу воды); выход пермиата – 75%.

Таблица 5.10 – Общие данные по установке (соответственно для предыдущей таблицы)

| Ступень | Концентрат | | Пермиат | | Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч/м ³ |
|------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---|
| | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 85,32 | 2588,76 | 64,68 | 9,51 | |
| 2 | 48,28 | 4553,39 | 37,04 | 23,77 | |
| 3 | 37,52 | 5840,03 | 10,77 | 58,85 | |
| На выходе из установки | | | 112,48 | 18,85 | 0,56 |

Таблица 5.11 – Основные показатели работы мембранных элементов

| Ступен | Элеме | Выход из каждого элемента | Показатели пермиата | | Показатели концентрата | | Давление, бар |
|--------|-------|---------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|---------------|
| | | | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 1 | 0,09 | 1,07 | 7,56 | 11,54 | 1477,03 | 10,86 |
| | 2 | 0,10 | 1,02 | 8,70 | 10,47 | 1626,89 | 10,46 |
| | 3 | 0,10 | 0,98 | 10,12 | 9,45 | 1801,79 | 10,11 |
| | 4 | 0,11 | 0,94 | 11,88 | 8,47 | 2008,84 | 9,81 |
| | 5 | 0,12 | 0,91 | 14,14 | 7,53 | 2258,32 | 9,56 |
| | 6 | 0,13 | 0,87 | 17,11 | 6,62 | 2565,16 | 9,35 |
| 2 | 1 | 0,10 | 0,81 | 20,41 | 8,31 | 2951,41 | 8,82 |
| | 2 | 0,10 | 0,76 | 24,24 | 7,50 | 3267,04 | 8,57 |
| | 3 | 0,11 | 0,72 | 29,04 | 6,73 | 3633,77 | 8,36 |
| | 4 | 0,11 | 0,67 | 35,17 | 6,02 | 4062,32 | 8,17 |
| | 5 | 0,12 | 0,62 | 43,08 | 5,35 | 4564,87 | 8,02 |
| | 6 | 0,12 | 0,56 | 53,50 | 4,73 | 5154,74 | 7,89 |

Примечание: тип элемента BW 30-400.

Таблица 5.12 – Общие данные по установке (соответственно для предыдущей таблицы)

| Ступень | Концентрат | | Пермиат | | Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч/м ³ |
|------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---|
| | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 74,75 | 2951,41 | 75,25 | 9,17 | 0,49 |
| 2 | 37,50 | 5844,44 | 37,25 | 29,52 | |
| На выходе из установки | | | 112,2 | 18,43 | |

Таблица 5.13 – Основные показатели работы мембранных элементов

| Ступень | Элемент | Выход из каждого элемента | Показатели пермиата | | Показатели концентраты | | Давление, бар |
|---------|---------|---------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|---------------|
| | | | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 1 | 0,14 | 0,96 | 8,80 | 6,82 | 1477,03 | 9,69 |
| | 2 | 0,16 | 0,93 | 10,85 | 5,86 | 1717,80 | 9,50 |
| | 3 | 0,18 | 0,89 | 13,90 | 4,93 | 2038,11 | 9,36 |
| | 4 | 0,21 | 0,85 | 18,75 | 4,04 | 2482,64 | 9,25 |
| | 5 | 0,25 | 0,79 | 27,09 | 3,20 | 3133,19 | 9,16 |
| | 6 | 0,29 | 0,70 | 42,98 | 2,41 | 4147,76 | 9,10 |

Таблица 5.14 – Общие данные по установке (соответственно для предыдущей таблицы)

| Ступень | Концентрат | | Пермиат | | Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч/м ³ |
|------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---|
| | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| На выходе из установки | 37,51 | 5839,52 | 112,49 | 19,18 | 0,44 |

Сравнивая приведены выше данные параметров работы обратноосмотического оборудования (мембранных элементов) можно сделать вывод, что двухступенчатая схема включения обратноосмотического оборудования, как уже говорилось выше, является наиболее рациональной, так как при такой схеме наблюдаются оптимальные рабочие давления элементов,

установка имеет достаточный запас по перегрузке (целесообразно при аварийных ситуациях на предприятии), как следствие этого – более длительный срок эксплуатации, при умеренном энергопотреблении.

Как известно, мембранные элементы в обратноосмотическом оборудовании имеют относительно небольшой выход обессоленной воды $0,15 \div 0,17$ для мембран, которые используются для обессоливания пресных и солоноватых вод и $0,08$ для мембран, которые используются для обессоливания морской воды, а потому использование трехступенчатой схемы включения мембранных аппаратов является не рациональным потому, что третья степень работает с малой эффективностью. Наряду с этим одноступенчатая схема работает с превышенным процентом выхода на элемент. Эти основные сравнения можно представить на диаграмме (рисунок 5.24).

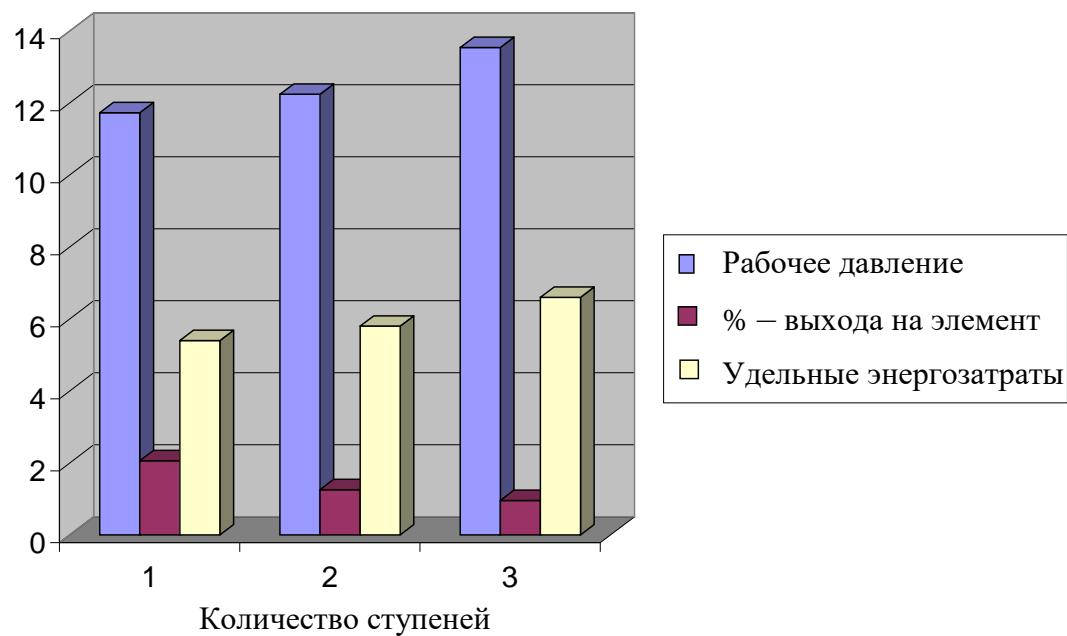


Рисунок 5.24 – Сравнение параметров работы установок из разной конфигурации

5.3 Расчет экономического эффекта в результате изменения конфигурации установки

Из предыдущего раздела можно сделать вывод, что наиболее рациональной является двухступенчатая (по ходу обессоливания воды) схема включения

мембранных аппаратов с позиции эксплуатационных характеристик. В данном разделе приведен расчет экономической эффективности от изменения конфигурации.

Общие капитальные расходы на мембранные составляют:

$$B_{\text{эл.}} = \Pi_{\text{эл.}} \cdot n, \quad (5.45)$$

где $\Pi_{\text{эл.}}$ – цена одного элемента (810÷855 долл. США);

n – количество элементов, шт.

Сравнивая с трехступенчатой установкой производительностью 112,5 м³ (по пермидату) в которой используется 132 элемента, можем определить их стоимость:

$$B_{\text{эл.}} = 855 \cdot 132 = 112860 \text{ долл. США.} \quad (5.46)$$

Используя формулу (7.45), можно вычислить капитальные удельные расходы на элементы. Определим капитальные удельные расходы на элементы для установки, которая имеет 132 элемента, срок эксплуатации которой составляет 0,9 года.

$$B_{\text{к.уд.}} = 132 \cdot 855 / 112,5 \cdot 8760 \cdot 0,9 = 0,127 \text{ долл. США/м}^3. \quad (5.47)$$

Вычислим капитальные удельные расходы для двухступенчатой схемы включения, с учетом затрат мембранных аппаратов, срок эксплуатации которой составляет 3 года (за счет уменьшения нагрузки на элементы и снижения рабочего давления элемента).

$$B_{\text{к.уд.}} = 132 \cdot 855 / 112,5 \cdot 8760 \cdot 3 = 0,038 \text{ долл. США/м}^3. \quad (5.48)$$

Сравнивая два значения удельных капитальных затрат можно сделать вывод,

что внедрение двухступенчатой схемы включения мембранных аппаратов целесообразно и дает экономию расходов в три раза.

Так для промышленной установки на концерне «Стирол», которая имеет общее количество элементов 1512 штук [35, 190], капитальные расходы на элементы по формуле (7.45) составляют:

$$B_{\text{эл.}} = 1512 \cdot 855 = 1292760 \text{ долл. США.} \quad (5.49)$$

Сравнение двух схем включения выполнялось с неизменным количеством элементов. При этом учитывая то, что при трехступенчатой схеме мембранные элементы имеют срок эксплуатации 0,9 года, а при двухступенчатой схеме – 3 года эксплуатации, можно вычислить расходы на замену мембран:

$$B_{\text{з.эл.}} = B_{\text{эл.}} / T, \quad (5.50)$$

где T – срок эксплуатации мембран, год.

Так, для промышленной трех ступенчатой установки замена мембран обратного осмоса на год составит:

$$B_{\text{з.эл.1}} = 1292760 / 0,9 = 1436400 \text{ долл. США.} \quad (5.51)$$

Для двухступенчатой установки замена мембран будет стоить на год:

$$B_{\text{з.эл.2}} = 1292760 / 3 = 430920 \text{ долл. США.} \quad (5.52)$$

Годовой экономический эффект от изменения конфигурации можно вычислить по формуле:

$$E_p = B_{\text{з.эл.1}} - B_{\text{з.эл.2}}. \quad (5.53)$$

Годовой экономический эффект от изменения конфигурации составит:

$$E_p = 1436400 - 430920 = 100548 \text{ долл. США.}$$

На основе приведенных расчетов можно вычислить срок окупаемости внедренной установки (с измененной конфигурацией):

$$1436400 / 1005480 \approx 1,5 \text{ года.} \quad (5.54)$$

Приведенные расчеты свидетельствуют об экономической целесообразности использования двухступенчатой схемы. Сравнительный расчет также сделан в программе ROSA 6.01 и функции «EVA».

5.4 Исследование установок разной конфигурации на максимальную производительность

Выполненный анализ работы мембранных элементов (по производительности) каждой из конфигураций при изменении рабочих параметров, и при неизменном количестве элементов. При этом контролировались параметры работы элементов и показатели пермиата и концентраты. В таблицах 7.15-7.16 приведена возможная производительность разных конфигураций. Результаты исследований, приведенные в таблицах 5.17-5.18 выполнены с использованием шахтной воды.

Таблица 5.15 – Показатели работы мембранных элементов и качества продуктов

| Ступень | Элемент | Пермиат/Концентрат | Показатели пермиата | | Показатели концентраты | | Давление, бар |
|---------|---------|--------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|---------------|
| | | | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 1 | 0,09 | 1,44 | 5,98 | 15,92 | 1477,03 | 15,17 |
| | 2 | 0,10 | 1,38 | 6,82 | 14,48 | 1623,40 | 14,54 |
| | 3 | 0,10 | 1,33 | 7,84 | 13,10 | 1793,59 | 13,99 |
| | 4 | 0,11 | 1,28 | 9,12 | 11,78 | 1994,45 | 13,51 |
| | 5 | 0,12 | 1,24 | 10,74 | 10,50 | 2235,85 | 13,10 |
| | 6 | 0,13 | 1,20 | 12,84 | 9,26 | 2532,41 | 12,76 |
| 2 | 1 | 0,10 | 1,13 | 14,93 | 11,65 | 2906,63 | 12,13 |
| | 2 | 0,10 | 1,07 | 17,62 | 10,52 | 3217,74 | 11,73 |
| | 3 | 0,11 | 1,02 | 21,02 | 9,44 | 3581,61 | 11,38 |
| | 4 | 0,11 | 0,96 | 25,32 | 8,43 | 4010,34 | 11,08 |
| | 5 | 0,12 | 0,89 | 30,89 | 7,47 | 4519,41 | 10,83 |
| | 6 | 0,13 | 0,83 | 38,20 | 6,58 | 5127,33 | 10,62 |

Примечание: тип элемента BW 30-400.

Таблица 5.16 – Общие данные по установке (соответственно для предыдущей таблицы)

| Количество ступеней | Концентрат | | Пермиат | | Расходы электроэнергии, кВт·ч/м ³ |
|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--|
| | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 104,85 | 2906,63 | 102,15 | 8,73 | 0,68 |
| 2 | 51,77 | 5855,53 | 53,08 | 23,81 | |
| На выходе установки | | | 155,23 | 13,83 | |

Таблица 5.17 – Показатели работы мембранных элементов и качества продуктов

| Ступень | Элемент | Выход пермиата | Показатели пермиата | | Показатели концентрата | | Давление, бар |
|---------|---------|----------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|---------------|
| | | | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | 1 | 0,08 | 1,25 | 4,84 | 15,50 | 1483,19 | 12,92 |
| | 2 | 0,08 | 1,19 | 5,66 | 14,25 | 1612,29 | 12,31 |
| | 3 | 0,09 | 1,13 | 6,62 | 13,07 | 1757,67 | 11,77 |
| | 4 | 0,09 | 1,08 | 7,78 | 11,94 | 1922,94 | 11,29 |
| | 5 | 0,10 | 1,04 | 9,18 | 10,86 | 2112,94 | 10,87 |
| | 6 | 0,10 | 1,00 | 10,89 | 9,82 | 2334,31 | 10,50 |
| 2 | 1 | 0,08 | 0,93 | 12,96 | 11,03 | 2596,53 | 9,84 |
| | 2 | 0,09 | 0,88 | 15,31 | 10,10 | 2833,19 | 9,47 |
| | 3 | 0,09 | 0,82 | 18,17 | 9,23 | 3099,84 | 9,13 |
| | 4 | 0,09 | 0,77 | 21,69 | 8,40 | 3401,30 | 8,84 |
| | 5 | 0,09 | 0,72 | 26,04 | 7,63 | 3742,60 | 8,59 |
| | 6 | 0,10 | 0,67 | 31,46 | 6,91 | 4129,41 | 8,36 |
| 3 | 1 | 0,05 | 0,60 | 36,30 | 12,48 | 4567,11 | 7,83 |
| | 2 | 0,05 | 0,54 | 42,12 | 11,88 | 4795,77 | 7,37 |
| | 3 | 0,04 | 0,49 | 48,94 | 11,33 | 5022,45 | 6,93 |
| | 4 | 0,04 | 0,43 | 56,93 | 10,85 | 5244,82 | 6,53 |
| | 5 | 0,04 | 0,39 | 66,38 | 10,41 | 5460,50 | 6,15 |
| | 6 | 0,03 | 0,34 | 77,62 | 10,03 | 5667,09 | 5,79 |

Примечание: тип элемента BW 30-400.

Таблица 5.18 – Общие данные по установке (соответственно для предыдущей таблицы)

| Ступень | Концентрат | | Пермият | | Расходы электроэнергии, кВт·ч/м ³ |
|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--|
| | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 88,23 | 2596,53 | 66,77 | 7,34 | |
| 2 | 49,91 | 4567,11 | 38,31 | 20,24 | |
| 3 | 38,76 | 5862,31 | 11,16 | 52,03 | |
| На выходе установки | | | 116,24 | 15,88 | 0,58 |

В данном исследовании одноступенчатая схема включения мембранных аппаратов показала производительность по пермияту 112,5 м³/ч, таблица с параметрами работы элементов не приведена, так как исходя из вышеприведенных данных (см. таблицу 5.17) можно увидеть, что элементы работают с перегрузкой (превышен допустимый выход на элемент), которая повлечет быстрый выход их из строя (за счет деформации структуры).

Из анализа показателей работы мембранных установок следует, что наибольшую производительность обеспечивает двухступенчатая схема включения, при которой пермият имеет наилучшие показатели. Сравнение трех конфигураций можно представить диаграммами, приведенными на рисунках 5.25-5.26.

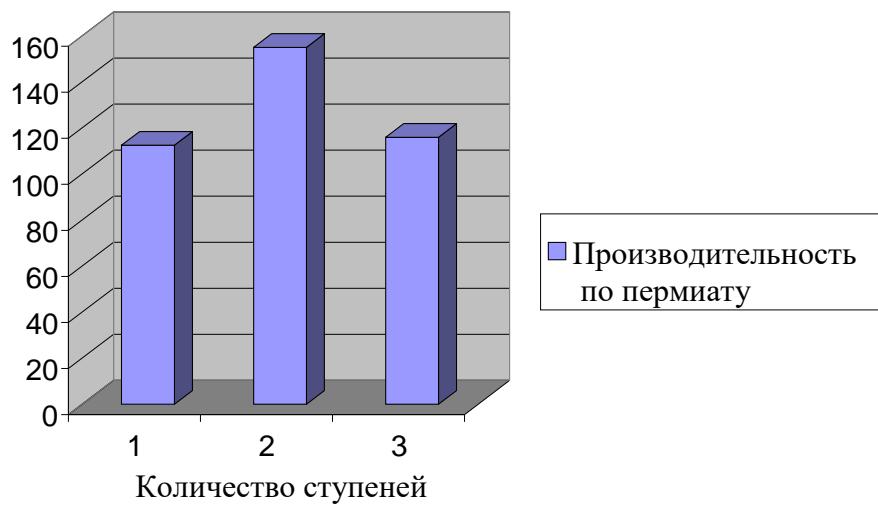


Рисунок 5.25 – Диаграмма производительности установок разной конфигурации

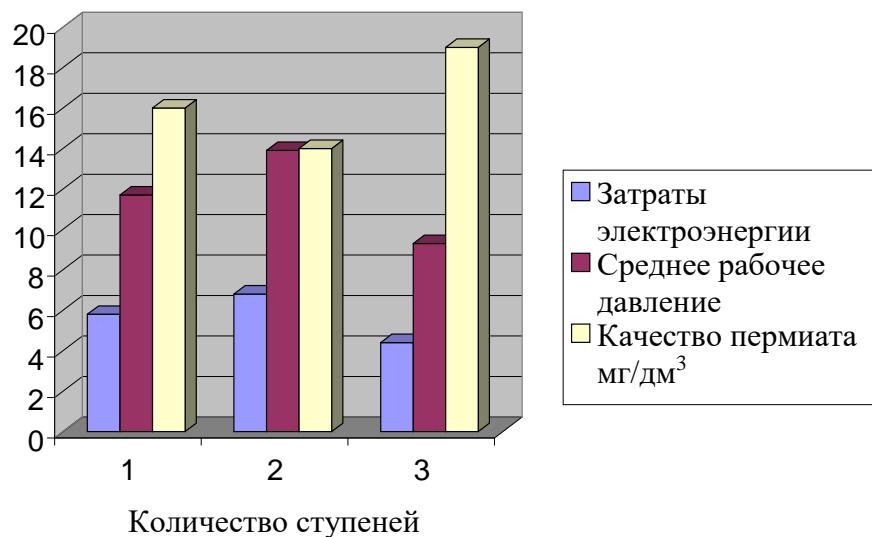


Рисунок 5.26 – Сравнительная диаграмма установок разной конфигурации

Были рассмотрены параметры работы нанофильтрационной установки, которая может использоваться для предочистки воды перед обратным осмосом или для получения воды питьевого качества из высоко минерализованных шахтных вод. Нанофильтрационные установки наиболее целесообразно использовать для получения питьевой воды потому, что они обладают невысокой селективностью по хлориду натрия, и имеют остаточную минерализацию на уровне воды питьевого качества. Такие установки широко применяются в странах Европы (например, нанофильтрационная установка во Франции в Париже производительностью

140000 м³/сут).

Ниже приведены показатели работы нанофильтрационной установки с использованием шахтной воды минерализацией 2311 мг/дм³.

Таблица 5.19 – Общие данные по установке (соответственно для предыдущей таблицы)

| Ступень | Концентрат | | Пермият | | Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч/м ³ |
|------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---|
| | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 54,51 | 2311,30 | 95,49 | 159,78 | |
| 2 | 37,50 | 6071,11 | 17,01 | 738,90 | |
| На выходе из установки | | | 112,5 | 247,47 | 0,29 |

5.5 Сравнительная характеристика использования элементов разного типа с вычислением технико-экономических показателей

Для моделирования возможных схем обратноосмотических установок были использованы и элементы другого типа, которые имеют высокие показатели по качеству полученного пермията и экономии энергии (благодаря меньшему номинальному давлению обрабатываемой воды), однако имеют несколько большую стоимость. Результаты исследований приведены в таблицах 5.20-5.25. Исследования проводились при расходе обессоливаемой воды 150 м³/ч; солесодержании – 1480 мг/дм³; выходе пермията – 75%.

Таблица 5.20 – Показатели работы мембранных элементов и качества продуктов

| Ступень | Элемент | Выход из каждого элемента | Показатели пермиата | | Показатели концентраты | | Давление, бар |
|---------|---------|---------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|---------------|
| | | | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 1 | 0,10 | 1,20 | 16,80 | 11,54 | 1456,72 | 7,39 |
| | 2 | 0,11 | 1,12 | 19,68 | 10,34 | 1623,26 | 7,04 |
| | 3 | 0,11 | 1,05 | 23,28 | 9,22 | 1817,81 | 6,73 |
| | 4 | 0,12 | 0,99 | 27,82 | 8,17 | 2048,21 | 6,47 |
| | 5 | 0,13 | 0,93 | 33,68 | 7,19 | 2325,91 | 6,26 |
| | 6 | 0,14 | 0,88 | 41,45 | 6,25 | 2667,41 | 6,08 |
| 2 | 1 | 0,10 | 0,77 | 51,48 | 7,76 | 3097,02 | 5,59 |
| | 2 | 0,10 | 0,70 | 62,69 | 6,99 | 3433,88 | 5,38 |
| | 3 | 0,10 | 0,63 | 76,98 | 6,29 | 3810,73 | 5,20 |
| | 4 | 0,10 | 0,56 | 95,33 | 5,65 | 4228,74 | 5,05 |
| | 5 | 0,10 | 0,50 | 119,08 | 5,09 | 4686,35 | 4,92 |
| | 6 | 0,09 | 0,43 | 150,02 | 4,60 | 5178,14 | 4,81 |

Примечание: тип элемента BW30LE-440.

Таблица 5.21 – Общие данные по установке (соответственно для предыдущей таблицы)

| Ступень | Концентрат | | Пермиат | | Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч/м ³ |
|------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---|
| | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 69,88 | 3097,02 | 80,12 | 26,23 | 0,34 |
| 2 | 37,51 | 5693,90 | 32,37 | 86,04 | |
| На выходе из установки | | | 112,5 | 43,36 | |

Из приведенных данных видно, что при использовании элементов BW30LE-440 снижаются расходы на электроэнергию, однако необходимо учитывать, что эти элементы имеют несколько меньший уровень селективности по *NaCl*.

Выполнено сравнение еще одного типа элемента «Filmtec» LE-440i (элемент низкого давления) и проведено исследование его параметров работы при

производительности 112,5 м³/ч по пермиату и при максимально возможной производительности (но не превышая допустимых показателей и практически не снижая его срок эксплуатации). Использование элементов низкого давления целесообразно при высокой стоимости электроэнергии, а тем более элементов сверхнизкого давления, учитывая даже большие (по сравнению со стандартными элементами) капитальные затраты.

Приведенные ниже данные в таблицах 5.22-5.25 получены при использовании шахтной воды солесодержанием 1483 мг; при этом в таблицах 5.22-5.23 поток обрабатываемой воды составлял 150 м³/ч (выход пермиата 112,5 м³/ч), а в таблицах 5.24-5.25 составлял 192 м³/ч, то есть с обеспечением максимальной производительности.

Таблица 5.22 – Показатели работы мембранных элементов низкого давления и качества пермиата

| Ступень | Элемент | Выход из каждого элемента | Показатели пермиата | | Показатели концентраты | | Давление, бар |
|---------|---------|---------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|---------------|
| | | | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 1 | 0,11 | 1,25 | 11,28 | 11,54 | 1477,03 | 6,97 |
| | 2 | 0,11 | 1,16 | 13,64 | 10,29 | 1655,55 | 6,61 |
| | 3 | 0,12 | 1,08 | 16,66 | 9,12 | 1865,08 | 6,31 |
| | 4 | 0,13 | 1,01 | 20,58 | 8,04 | 2114,10 | 6,06 |
| | 5 | 0,13 | 0,94 | 25,76 | 7,03 | 2414,50 | 5,85 |
| | 6 | 0,14 | 0,87 | 32,77 | 6,09 | 2782,51 | 5,67 |
| 2 | 1 | 0,10 | 0,75 | 41,89 | 7,54 | 3240,32 | 5,19 |
| | 2 | 0,10 | 0,67 | 51,94 | 6,79 | 3593,58 | 4,99 |
| | 3 | 0,10 | 0,60 | 64,80 | 6,12 | 3982,26 | 4,82 |
| | 4 | 0,09 | 0,52 | 81,35 | 5,52 | 4404,31 | 4,68 |
| | 5 | 0,09 | 0,45 | 102,79 | 5,00 | 4854,43 | 4,55 |
| | 6 | 0,08 | 0,38 | 130,69 | 4,55 | 5323,54 | 4,44 |

Примечание: тип элемента LE-440i.

Таблица 5.23 – Общие данные по установке (соответственно для предыдущей таблицы)

| Ступень | Концентрат | | Пермиат | | Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч/м ³ |
|------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---|
| | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 67,85 | 3240,32 | 82,15 | 19,21 | 0,32 |
| 2 | 37,50 | 5798,88 | 30,35 | 72,22 | |
| На выходе из установки | | | 112,5 | 33,47 | |

Таблица 5.24 – Показатели работы мембранных элементов и качества продуктов

| Ступень | Элемент | Выход из каждого элемента | Показатели пермиата | | Показатели концентрата | | Давление, бар |
|---------|---------|---------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|---------------|
| | | | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 1 | 0,11 | 1,56 | 9,36 | 14,77 | 1477,03 | 8,77 |
| | 2 | 0,11 | 1,45 | 11,24 | 13,21 | 1650,75 | 8,27 |
| | 3 | 0,12 | 1,35 | 13,62 | 11,75 | 1853,19 | 7,83 |
| | 4 | 0,12 | 1,26 | 16,66 | 10,40 | 2092,47 | 7,47 |
| | 5 | 0,13 | 1,19 | 20,60 | 9,14 | 2379,69 | 7,17 |
| | 6 | 0,14 | 1,11 | 25,84 | 7,95 | 2731,01 | 6,91 |
| 2 | 1 | 0,10 | 0,99 | 31,93 | 9,88 | 3169,65 | 6,36 |
| | 2 | 0,10 | 0,89 | 39,36 | 8,89 | 3518,53 | 6,07 |
| | 3 | 0,10 | 0,80 | 48,80 | 8,00 | 3906,68 | 5,83 |
| | 4 | 0,10 | 0,71 | 60,88 | 7,20 | 4334,60 | 5,61 |
| | 5 | 0,10 | 0,62 | 76,45 | 6,49 | 4800,15 | 5,43 |
| | 6 | 0,09 | 0,53 | 96,66 | 5,87 | 5297,47 | 5,27 |

Примечание: тип элемента LE-440i.

Таблица 5.25 – Общие данные по установке (соответственно для предыдущей таблицы)

| Ступень | Концентрат | | Пермиат | | Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч/м ³ |
|------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---|
| | м ³ /ч | мг/дм ³ | м ³ /ч | мг/дм ³ | |
| 1 | 88,92 | 3169,65 | 103,08 | 15,56 | 0,40 |
| 2 | 48,03 | 5816,23 | 40,90 | 54,53 | |
| На выходе из установки | | | 143,97 | 26,58 | |

Анализ данных таблиц 5.20-5.25 показал, что использование элементов низкого давления является целесообразным для данного типа вод и дает ряд существенных преимуществ. В данном случае можно увеличить производительность до $143,9 \text{ м}^3/\text{ч}$ (по пермиату) при удельных расходах электроэнергии $0,40 \text{ кВт ч}/\text{м}^3$ по сравнению с элементами BW30-400 (см. таблицу 5.21), или такую же ($112,5 \text{ м}^3/\text{ч}$) производительность при энергопотреблении $0,32 \text{ кВт ч}/\text{м}^3$. Из приведенных данных следует, что производительность и степень обессоливания существенно зависят от качества обрабатываемой воды. Принимая во внимание то, что грунтовые воды имеют гораздо меньшие загрязнения соединениями органического происхождения и коллоидами, то это обеспечивает гораздо меньшее загрязнение мембран, что отражается на улучшении показателей их эксплуатации.

При эксплуатации обратноосмотического оборудования на шахтных водах возможно в некоторой степени улучшение эксплуатационных показателей обратноосмотических установок при соответствующей технологии предочистки воды от взвешенных веществ и частиц колloidной степени дисперсности.

Применение новых элементов низкого давления дает существенные преимущества, как уже отмечалось выше, и именно для этого была выполнена сравнительная технико-экономическая характеристика применения элементов разного типа. Для сравнения была принята двухступенчатая схема (как наиболее рациональная) с использованием в одном случае стандартных, широко применяемых элементов FILMTEC BW 30-400, а в другом случае элементов низкого давления XLE-440. В таблице 5.26 приведены характеристики для двух типов вод с разной минерализацией. Для воды с солесодержанием $2000 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (по хлориду натрия) и шахтной воде с ее полным ионным составом и минерализацией $1480 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Из приведенных расчетов в таблице 5.26 видно, что, используя элементы XLE-440 можно сэкономить до 35% электроэнергии, снизить удельные суммарные расходы до 28%, сократить эксплуатационные расходы с 20 до 26%, в зависимости от стоимости электроэнергии. Расчеты выполнены с помощью программы ROSA 6.01 и функции «EVA».

На диаграммах (рисунки 5.27-5.29) показано, что использование элементов низкого давления, а в данном случае сверхнизкого давления имеет существенные преимущества, особенно при высокой стоимости электроэнергии, учитывая даже несколько большие капитальные расходы на элементы.

Таблица 5.26 – Сравнительная характеристика двух типов элементов

| Параметр | Единица измерения | BW 30-400 (две ступени) | XLE-440 (две ступени) |
|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Производительность по пермииату | м ³ /ч | 112,5 | 112,5 |
| Выход продукта | % | 75 | 75 |
| Давление обрабатываемой воды | бар | 13,3 | 8,8 |
| Давление концентрата | бар | 10,1 | 5,9 |
| Капитальные расходы: | | | |
| Количество корпусов | шт. | 22 | 22 |
| Общее количество элементов | шт. | 132 | 132 |
| Расходы на элемент | долл. США | 700 | 800 |
| Расходы на корпус | долл. США | 4200 | 4800 |
| Стоимость элементов | долл. США | 92400 | 105600 |
| Капитальные расходы | долл. США | 92400 | 105600 |
| Капитальные расходы на 1 м ³ | долл. США | 0,0094 | 0,0107 |
| Условия | | | |
| Период эксплуатации | годы | 10 [3] | 10 [3] |
| Отчисление | % | 10 | 10 |
| Энергообеспечение: | | | |
| Расходы электроэнергии | кВт | 65,2 (54,9)* | 42,2 (31,9)* |
| Удельные расходы электроэнергии | кВт/м ³ | 0,58 (0,49)* | 0,37 (0,28)* |
| Стоимость электроэнергии | долл. США/ долл. США/кВт | 0,08 0,04** | 0,08 0,04** |
| Удельные затраты электроэнергии | | 0,0464 (0,039)* | 0,0304 (0,022)* |
| Расходы на мембранны: | | | |
| Норма замены | % | 13 | 13 |
| Цена замены одного элемента | долл. США | 810 | 910 |
| Расходы на замену элементов | долл. США | 13900 | 15616 |
| Замена мембран в перечислении на 1 м ³ | долл. США/ долл. США/м ³ | 0,0141 | 0,0158 |
| Удельные эксплуатационные расходы на 1 м ³ | долл. США | 0,00,091 [0,087] (0,076) 0,056** | 0,00,081 [0,107] (0,056) 0,044** |

Примечание: * – в скобках приведены данные, которые получены при использовании воды с солесодержанием 1500 мг/дм³, рядом без скобок для воды солесодержанием 2000 мг/дм³.

** – показатели при невысокой стоимости электроэнергии.

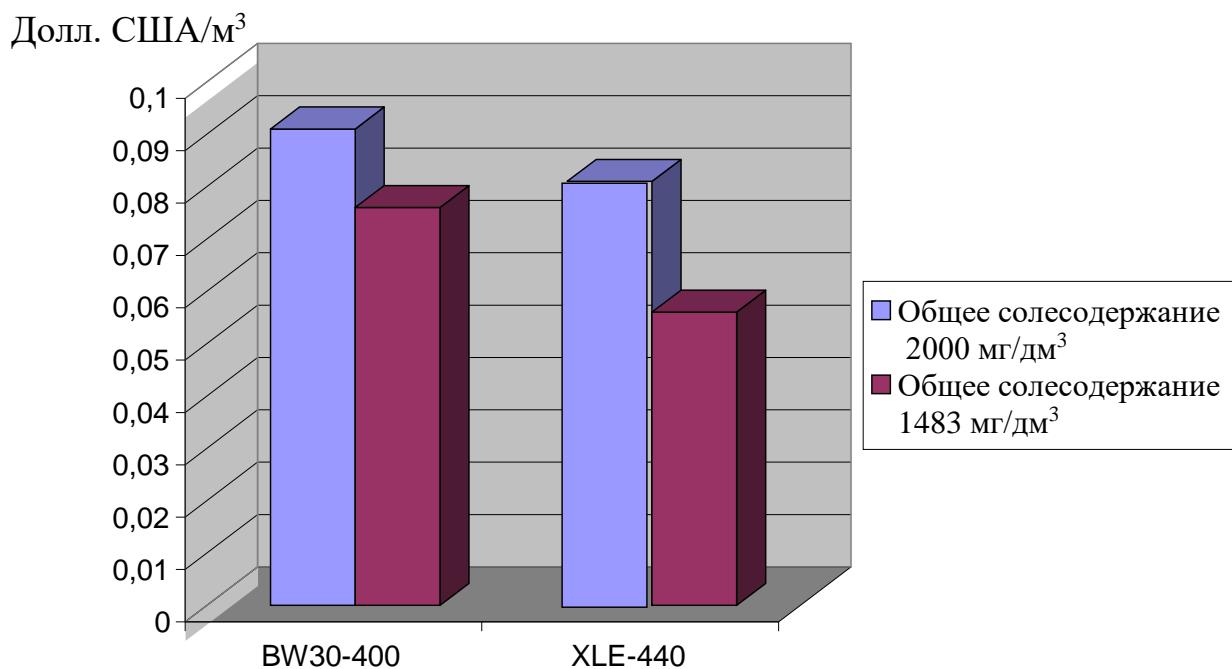


Рисунок 5.27 – Диаграмма удельных эксплуатационных расходов при разном качестве воды

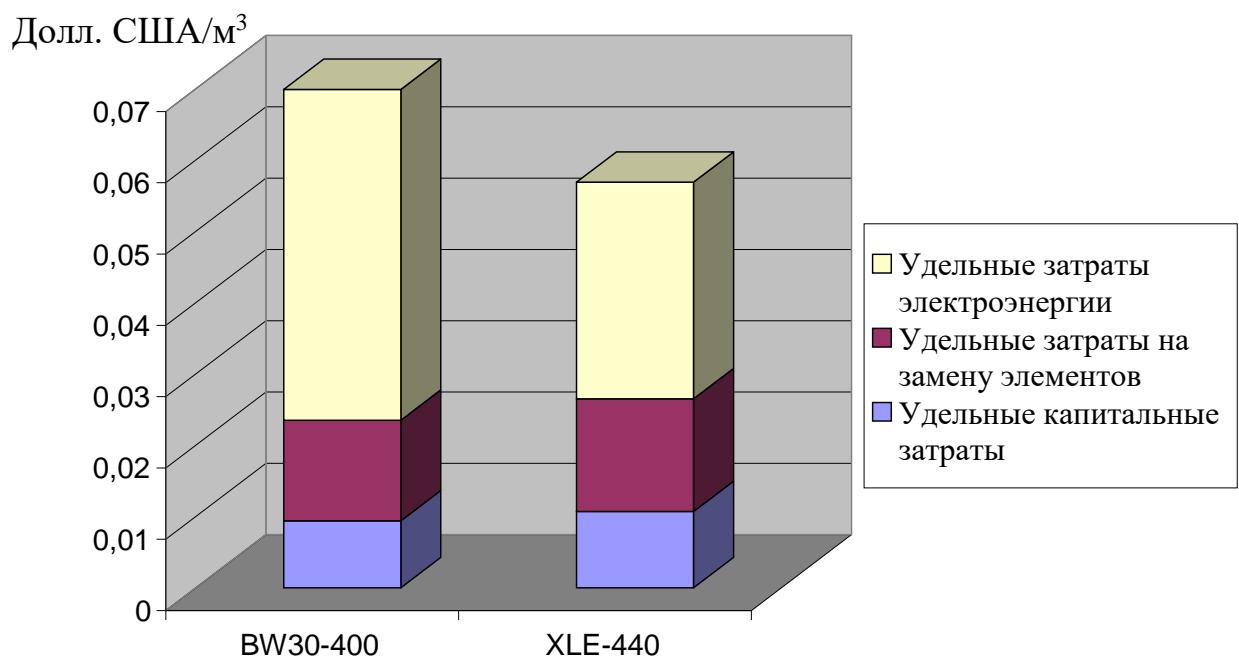


Рисунок 5.28 – Диаграмма удельных суммарных (капитальных и эксплуатационных) расходов при солесодержании обрабатываемой воды 2000 мг/дм³

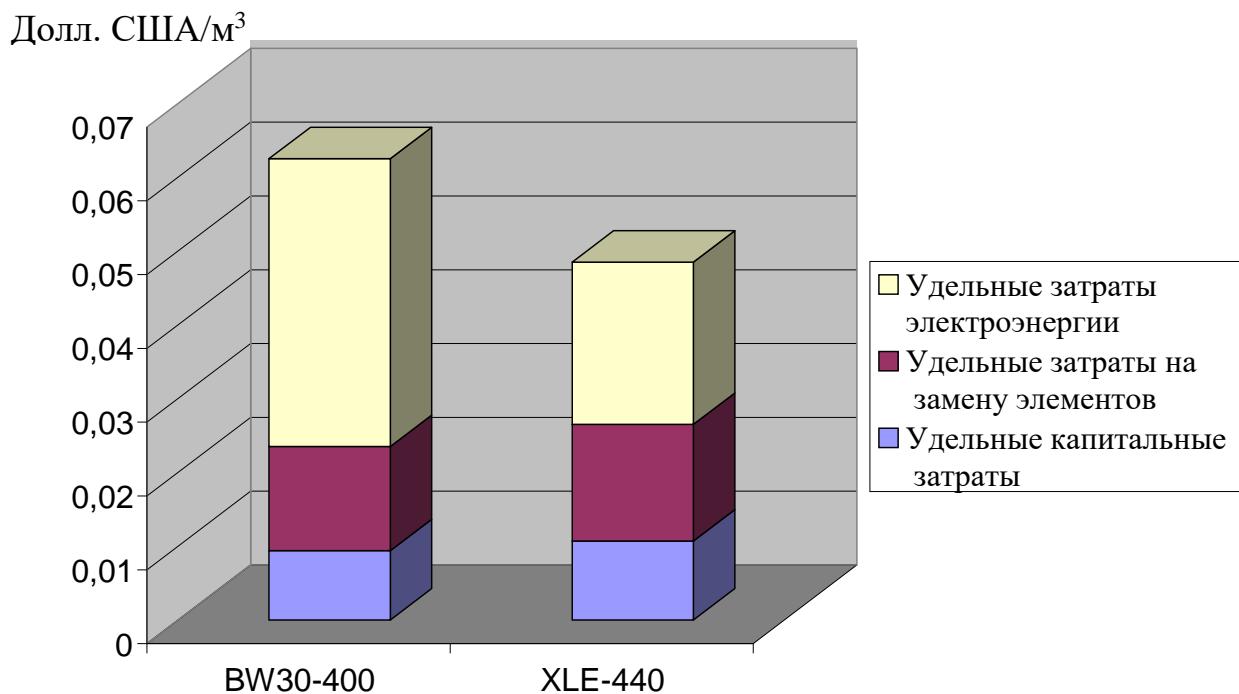


Рисунок 5.29 – Диаграмма удельных суммарных (капитальных и эксплуатационных) расходов при солесодержании обрабатываемой воды 1500 мг/дм³

Из приведенных данных следует, что обессоливание воды повышенной минерализации с помощью обратноосмотического оборудования позволяет получить воду достаточно низкой стоимости при существующий на данный момент стоимости воды хозяйственно-питьевого качества для промышленных предприятий приблизительно от 5 до почти 9 грн./м³. В данной работе показано, что себестоимость получения высококачественного пермиата составляет приблизительно 1,5÷2 грн./м³, воды хозяйственно-питьевого качества на уровне приблизительно 0,35÷0,40 грн./м³. Таким образом, использование данной технологии является обоснованным и целесообразным для условий нашего региона, даже учитывая достаточно высокие капитальные расходы на обратноосмотическое оборудование с предочисткой. Главным преимуществом является повышение экологической безопасности за счет использования высокоминерализованных (шахтных) вод.

РАЗДЕЛ 6

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ КОНЦЕНТРАТА (РЕТЕНТАТА)

6.1 Концентрирование и переработка шахтных вод

В качестве способа очистки высокоминерализованных стоков в настоящее время является технология обратного осмоса с предыдущей очисткой (например, использование коагуляции и ультрафильтрации) и дальнейшим концентрированием рассолов. С учетом экологической ситуации, рано или поздно, мы будем вынуждены внедрять технологии с полным исключением сбросов засоленных стоков.

Мембранные элементы в обратноосмотической установке могут быть собраны по разным схемам, конфигурациям. Например, при обессоливании соленоватых вод с солесодержанием до 2 г/дм³, мембранные элементы могут быть соединены в несколько корпусов, соединенных параллельно (для увеличения производительности оборудования) и последовательно (для увеличения выхода обессоленной воды – пермиата).

Пользуясь программами «ROSA» (Анализ системы обратного осмоса, разработанная компанией «Dow Chemical») и «IMS Design 8.8.1.6» (компании «Hydranautics») были выполненные расчеты разных конфигураций ОО-установки, в том числе двухступенчатой (146/86, мембранные элементы BW30-400) и трехступенчатой (106/86/46, мембранные элементы BW30-400) установки обратного осмоса производительностью 70 м³/ч и эффективности выхода пермиата 75% при обессоливании шахтной воды. При двух ступенях очистки расход электроэнергии на 1 м³/ч очищенной воды на 0,04 кВт меньше, чем при трех ступенях. А качество пермиата лучше. В трехступенчатой установке последние мембранные элементы на три ступени несут минимальную нагрузку, то есть используются не рационально, в то время как начальные элементы первой ступени нагружены в четыре раза сильнее. При двухступенчатой установке нагрузка между

мембранными элементами распределяется более равномерно, чем при трехступенчатой. Принимая во внимание эти факторы, наиболее выгоднее и лучшей является двухступенчатая установка, после которой мы получаем $70 \text{ м}^3/\text{ч}$ пермиата с солесодержанием $34,91 \text{ мг/дм}^3$ и $23,32 \text{ м}^3/\text{ч}$ концентрата с солесодержанием 5617 мг/дм^3 .

Для переработки полученного концентрата, а также же для достижения безотходной технологии очистки вод (без сброса рассола в поверхностные воды) предлагается использование двух технологий: концентрирование в мембранных аппаратах с рециркуляцией потока концентрата и выпаривания рассола в испарительной установке [55, 167].

6.1.1 Концентрирование солей в мембранных аппаратах с рециркуляцией потока концентрата

Для уменьшения объема концентрата и соответствующего уменьшения нагрузки на наиболее дорогие процессы с фазовым переходом, пользуясь программой «ROSA» (Анализ системы обратного осмоса), разработанной компанией «Dow Chemical», в работе [8, 191, 192], были выполненные расчеты процесса концентрирования солей в мембранных аппаратах с применением мембран для вод высокой минерализации, в том числе с использованием SW30XLF-400 с рециркуляцией потока концентрата. Основные показатели процесса приведены на рисунке 6.1 и в таблицах 6.1-6.2 по данным [55].

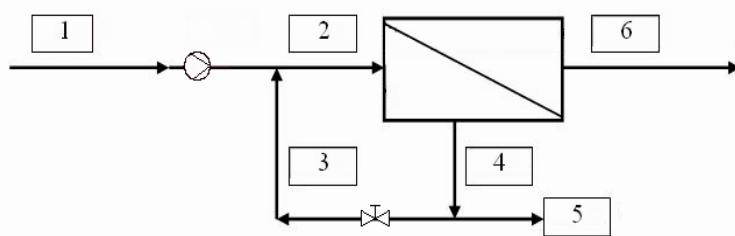


Рисунок 6.1 – Технологические параметры концентрирования рассола после обратноосмотического обессоливания воды (названия позиций и параметры потоков приведены в таблице 6.1)

Таблица 6.1 – Количественные и качественные характеристики потоков в обратноосмотической установке

| Поток | Название потока | Расход, м ³ /ч | Давление, бар | Солесодержание, мг/дм ³ |
|-------|-------------------------------|---------------------------|---------------|------------------------------------|
| 1 | Входной поток | 24,00 | 0,00 | 5602 |
| 2 | Входной поток с рециркуляцией | 44,00 | 12,47 | 8071 |
| 3 | Рециркуляция | 20,00 | 11,40 | 11088 |
| 4 | Рассол (суммарный поток) | 32,00 | 11,40 | 11088 |
| 5 | Рассол | 12,0 | 11,40 | 11088 |
| 6 | Пермиат | 12,0 | – | 26 |
| 6/1 | Выход, % | | | 50 |

Таблица 6.2 – Основные параметры, которые характеризуют процесс концентрирования

| Параметр | Значение | Единица измерения |
|--|------------|------------------------------------|
| Входной поток с рециркуляцией | 44,00 | м ³ /ч |
| Поток обрабатываемой воды | 24,00 | м ³ /ч |
| Давление входного потока | 12,47 | бар |
| Коэффициент, который характеризует загрязнение мембран | 0,85 | |
| Дозирование (100% H ₂ SO ₄) | 229 | мг/дм ³ |
| Фильтрующая площадь элементов (общая) | 892 | м ² |
| Расход пермиата | 12,0 | м ³ /ч |
| Выход, % | 50 | % |
| Температура раствора (воды) | 25,0 | °C |
| Общее солесодержание | 5556 | мг/дм ³ |
| Количество элементов | 24 | шт. |
| Средний поток сквозь элемент | 13,5 | дм ³ /м ² ·ч |
| Оsmотическое давление: | | |
| - входное | 2,23 | бар |
| - давление концентрат (рассола) | 4,22 | бар |
| - среднее | 3,22 | бар |
| - среднее на корпус | 8,08 | бар |
| Расходы электроэнергии: | 17,9 | кВт |
| - удельные | 1,5 | кВт·ч/м ³ |
| Тип воды | Концентрат | |

Параметры процесса концентрирования рассола, получены при обессоливании шахтной воды, приведенные в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Концентрация ионов в потоках

| Параметр | Количество в исходной воде | Концентрация основных ионов в потоках, мг/дм ³ | | | Рассол | Пермият |
|--------------------------------------|----------------------------|---|-------------------------|--------------------|--------|---------|
| | | Выходной | Скорректированный поток | После рециркуляции | | |
| <i>Na</i> | 744 | 744 | 1079 | 1482 | 7,28 | |
| <i>Mg</i> | 380 | 380 | 553 | 760 | 0,47 | |
| <i>Ca</i> | 468 | 468 | 681 | 935 | 0,57 | |
| <i>CO</i> ₃ | 13,8 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,00 | |
| <i>HCO</i> ₃ | 331 | 74 | 108 | 147 | 3,24 | |
| <i>NO</i> ₃ | 1,62 | 1,62 | 2,33 | 3,17 | 0,07 | |
| <i>Cl</i> | 723 | 723 | 1047 | 1436 | 9,71 | |
| <i>SO</i> ₄ | 2915 | 3139 | 4565 | 6275 | 4,40 | |
| <i>SiO</i> ₂ | 25,00 | 25,00 | 36,14 | 49,48 | 0,54 | |
| <i>CO</i> ₂ | 1,75 | 196 | 196 | 196 | 194,6 | |
| <i>TDS</i> (общее солесодержание) | 5602 | 5556 | 8071 | 11088 | 26,27 | |

В соответствии с приведенными данными, подключение мембранныго концентратора позволяет значительно сократить расходы продувочной воды с 25 до 6,25% на каждые 100 т обессоленной воды. При этом общий выход пермията увеличивается до 93,75%.

Для более эффективного процесса концентрирования соотношения рециркуляционного раствора по отношению к количеству поступающей воды должно составлять 1:1 [167], однако его можно увеличить до 1:1,5.

Таким образом, из 24 м³/ч поступающего концентрата с солесодержанием 5602 мг/ дм³ получаем 12 м³/ч пермията с солесодержанием 26,27 мг/дм³ и 12,0 м³/ч рассола с солесодержанием 11088 мг/дм³. Также были выполнены исследования с другими параметрами (элементами, потоками и так далее), что приведено в источнике [58]. Следует отметить, что при этом должны использоваться мероприятия по предотвращению образования осадков на мембранах [193, 194].

6.1.2 Концентрирование и переработка рассолов с использованием процессов испарения

Переработка рассолов, которые содержат, как правило, хорошо растворимые соли, сложная, поскольку рассолы нужно доводить до насыщенного состояния. Этого можно достичь вымораживанием раствора или испарением. В южных районах страны с теплым климатом концентрирования рассолов целесообразнее осуществлять испарением.

Испарение – процесс концентрации растворов твердых нелетучих веществ путем частичного удаления растворителя при кипении в виде пара. Испарения могут применять для удаления растворителя в чистом виде, например, при опреснении морской воды, когда полученный пар конденсируется и используется в бытовых или технических целях [13, 195].

Процесс испарения может осуществляться под вакуумом, при атмосферном и избыточном давлении.

При испарении под вакуумом снижается температура кипения раствора, что позволяет использовать для прогрева аппарата греющий пар низкого давления. Способ применим при испарении растворов, способных к термической деструкции. При таком испарении значительно сокращаются общие расходы теплоты. Необходимое тепло можно получить за счет использования вторичных энергоресурсов. Кроме того, увеличение разницы температур греющего пара и кипящего раствора позволяет уменьшить поверхность теплообмена и габаритные размеры аппарата. Однако вакуумные испарительные установки более сложны в аппаратурном оформлении и обслуживании.

Менее сложным в аппаратурном оформлении является испарение в открытых резервуарах с использованием для нагревания рассолов глухого пара низкого давления. Эффективными являются аппараты с заглубленными горелками.

Испарение при атмосферном давлении является самым простым, но наименее экономичным способом, поскольку вторичный пар обычно не используется и выбрасывается в атмосферу.

Испарение под избыточным давлением вызывает повышение температуры

кипения раствора, что позволяет использовать вторичный пар для других теплотехнических целей. Однако данный способ целесообразен только для испарения термически стойких веществ и осуществляется при использовании высокотемпературного греющего пара [112, 196].

Различают также простое испарение, которое проводится в однокорпусных испарительных установках, в которых греющий пар используется однократно. В случае простого испарения рассолов под избыточным давлением их нужно нагревать до температуры кипения (свыше 100 °C), что связано с большими расходами теплоты.

Для экономии греющего пара применяют многократное испарение, осуществляющееся в многокорпусных установках, в которых вторичный пар каждого предыдущего корпуса используется в качестве греющего для дальнейшего корпуса. Давление в корпусах по ходу движения пара при осуществлении такого способа постоянно снижается. При этом достигают значительного уменьшения расходов пара на 1 м³ испаренной жидкости сравнительно с испарением в однокорпусных аппаратах. Удельные расходы пара теоретически должны сокращаться пропорционально числу ступеней. Однако практически это не достигается. С увеличением числа корпусов до пяти, удельные затраты пара уменьшаются в четыре раза. При этом одновременно усложняется конструкция, увеличивается материалоемкость и удельные капитальные затраты, а также усложняется обслуживание. Поэтому выбор числа ступеней диктуется в основном экономическими соображениями и на практике, как правило, не превышает трех-четырех.

Экономия первичного пара может быть достигнута в однокорпусной испарительной установке благодаря применению теплового насоса через повышение теплосодержания вторичного пара в результате его сжатия в турбокомпрессоре или инжекторе с дальнейшим использованием в том же испарительном аппарате [197].

По принципу работы испарительные аппараты разделяются на аппараты периодического и непрерывного действия. Периодическое испарение применяется

для получения растворов высоких концентраций при небольшой производительности. Непрерывные испарительные установки имеют значительную производительность, более экономичны в тепловом отношении, легко автоматизируются и регулируются.

Главной конструктивной частью испарительной установки является греющая секция. Последняя должна отвечать ряду требований: быть простой, компактной, надежной в эксплуатации; иметь высокую производительность; допускать, возможно, больше напряжения поверхности нагрева и высокие коэффициенты теплопередачи при минимальном весе и стоимости.

6.1.3 Усовершенствование концентрирования высокоминерализованных стоков методом выпаривания

Использование технологии выпаривания для концентрирования засоленных стоков является необходимым с экологической точки зрения (получение чистой воды и ликвидация высокоминерализованных сточных вод), но в то же время дорогим мероприятием. Для сокращения эксплуатационных расходов на потребляемую на нагревание воды электроэнергию рационально использовать естественную энергию солнца для подогрева концентрата после обратноосмотической установки. Энергия солнца – это богатый альтернативный источник энергии, измеряется количеством тепла ($\text{МДж}/\text{м}^2$). Для середины лета (июль) в Донецкой Народной Республике средняя температура воздуха от 20 до 28°C , суммарная солнечная радиация (совокупность прямой и рассеянной солнечной радиации, которая поступает в естественных условиях на земную поверхность) составляет от $600 \text{ МДж}/\text{м}^2$ на севере и до $700 \text{ МДж}/\text{м}^2$ на юге страны.

При использовании перед испарительной установкой открытого бассейна для нагревания возможно одновременное испарение, которое может происходить на открытой поверхности практически при любой температуре. При естественном испарении происходит концентрирование раствора, при котором концентрация приближается к состоянию насыщения, что может сопровождаться выпадением кристаллов солей. Последние после удаления из открытого водоема (бассейна) и

высушивания применяют по назначению. Чем выше температура воды, тем интенсивнее происходит испарение, а значит концентрирование стоков.

Применение этого способа для концентрирования стоков особенно целесообразно в теплых засушливых районах, в теплые периоды года для концентрирования стоков водоподготовительного оборудования [63, 176].

В современных условиях на большей части водоподготовительного оборудования (ВПО) используются ионитные технологии обессоливания воды. При этом ионитные фильтры включаются в работу по схеме технологических цепочек. Это позволяет существенно сократить потребление поверхностной воды за счет рециркуляции большей части отмывочных вод на вход системы очистки воды при достижении показателей качества близких к качеству начальной воды. На современных ВПО расход воды на собственные потребности при отложенном режиме работы фильтров и использовании рециркуляции составляет $10\div12\%$ [54]. При концентрации солей в исходной воде $10\div12$ мг·экв/кг и удельном расходе регенеранта $2,5$ г·экв/г·экв концентрация солей в стоках составляет приблизительно 350 мг·экв/кг, что только в $1,5$ раза ниже минерализации воды Черного моря [105].

Очевидно, что для внедрения концепции «нулевого сброса» необходимо стремиться к максимальному сокращению объема сточных вод.

Для определения удельной производительности «солнечного» упаривания при разной интенсивности солнечной радиации была проведена серия экспериментов при использовании специально изготовленного испарителя с глубиной нагреваемой воды $50\div60$ мм. Интенсивность солнечной радиации измерялась прибором Пиранометр-м-80-м (для измерения суммарной и рассеянной радиации) и Актинометром термоэлектрическим М-3 (Савинова-Янишевского для измерения прямой радиации). Зависимость производительности испарителя от интенсивности радиации приведена на рисунке 6.2.

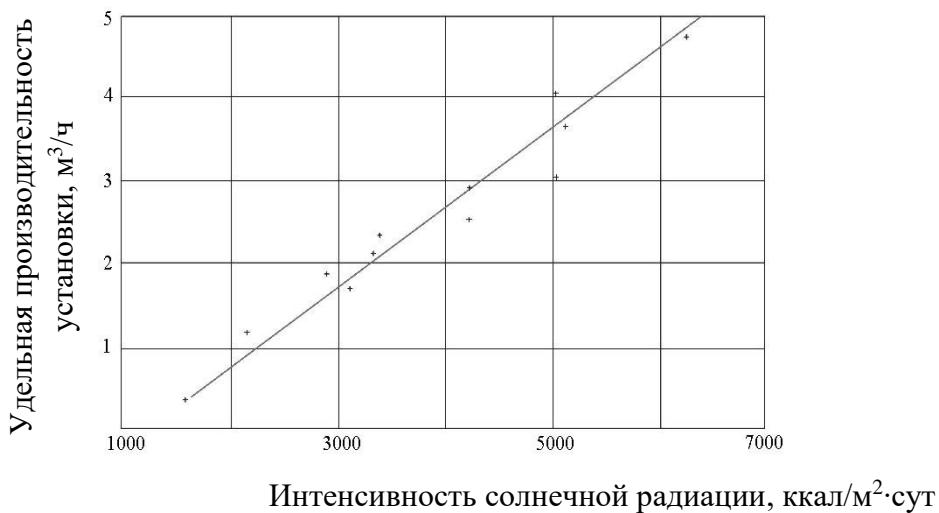


Рисунок 6.2 – Зависимость производительности горизонтального солнечного опреснителя парникового типа от интенсивности солнечной радиации

Для оценки возможности применения «солнечного» упаривания использованы справочные данные годового значения суммарной радиации (усреднено по многолетним данным) на территории Донецкой Народной Республике. Для широты Донецкой области суточная суммарная радиация составит $4660 \text{ МДж} / 360 = 1,11 \cdot 10^6 / 360 = 3083 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{сут}$. Для приведенной выше производительности опреснителя при упаривании воды приблизительно к пределам растворимости солей нужна существенная площадь.

Очень важно подобрать такую конструкцию установки упаривания, при которой достигался бы максимальный эффект при оптимальных размерах установки. Нами исследована работа установок нагревания и выпаривания высокоминерализованных стоков, в аппаратах, схема работы которых приближена к аппаратам идеального вытеснения и идеального смещивания.

Аппарат (реактор) идеального вытеснения (рисунки 6.3 и 6.4) характеризуется равномерным движением потока жидкости по всему живому сечению аппарата при отсутствии продольного перемешивания при равномерном распределении воды в направлении, перпендикулярном движению. В этом случае время пребывания всех частей у аппарата одинаково и равняется отношению объема к объемному расходу.



Рисунок 6.3 – Схема потока в реакторе идеального вытеснения

Поскольку испарение можно рассматривать как реакцию первого порядка, выход продукта (количество жидкости, которая перешла в пар) определяется уравнением (6.1) (рассматриваются односторонние реакции первого порядка) [6]:

$$x = 1 - e^{-k\tau} \quad (6.1)$$

где x – выход в реакторе;

τ – среднее время пребывания в реакторе.

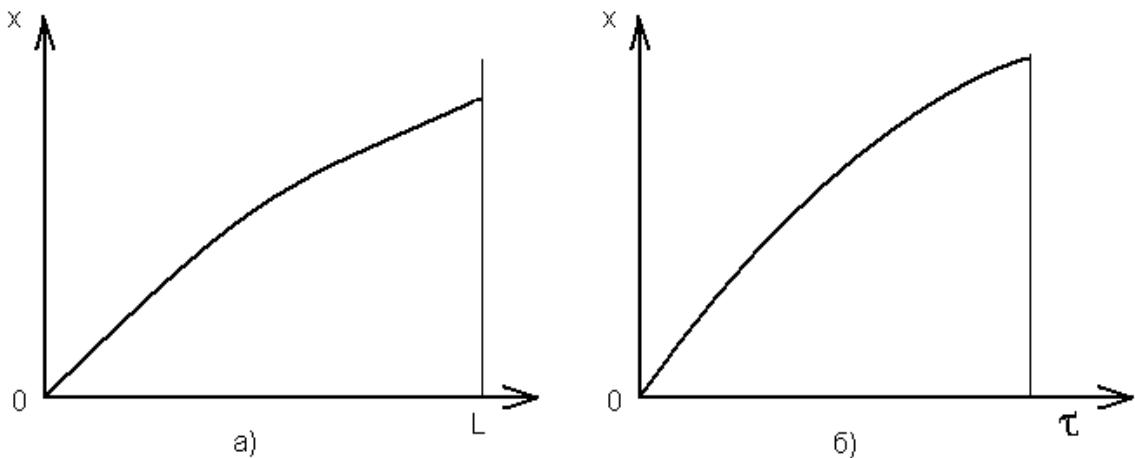


Рисунок 6.4 – Изменение выхода в реакторе полного вытеснения по его длине (а) и зависимость выхода от среднего времени (б)

Аппарат (реактор) идеального смещивания (рисунок 6.5) можно представить, как аппарат с мешалкой, через который проходит поток. Исходная жидкость мгновенно и равномерно перемешивается со всей массой воды, которая уже

побывала в аппарате.

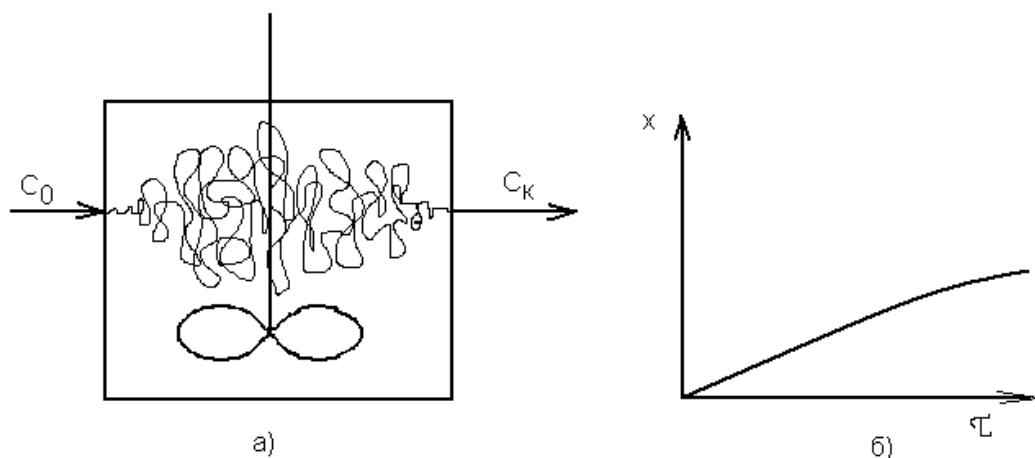


Рисунок 6.5 – Схема потока (а) и зависимость выхода (б)

в реакторе полного смещивания

В аппаратах химической технологии при рассмотрении реакций часто используют критерий Дамкелера, который характеризует выход полезного продукта к общему потоку вещества, которое поступает в аппарат.

Ход процесса определяется уравнением (6.2) (рассматриваются односторонние реакции первого порядка) [61]:

$$x = 1 - \frac{1}{1 + Da_1} = 1 - \frac{1}{1 + r'\tau}, \quad (6.2)$$

где x – выход в реакторе;

Da_1 – первый критерий Дамкелера;

τ – среднее время пребывания в реакторе.

Выполним сравнение эффективности моделей идеального смещивания и идеального вытеснения на примере простой реакции первого порядка (по времени пребывание) [130].

Для модели идеального вытеснения:

$$\bar{t}_B = -\ln(1-x)/k. \quad (6.3)$$

Для модели идеального смещивания:

$$\bar{t}_3 = x/k(1-x). \quad (6.4)$$

Разделив уравнение (6.4) на (6.3), найдем:

$$\frac{\bar{t}_3}{\bar{t}_B} = -\frac{x}{(1-x) \ln(1-x)}, \quad (6.5)$$

Учитывая, что время пребывания прямо пропорциональное объему реактора, найдем, что необходимый объем реактора идеального смещивания всегда будет больше объема реактора идеального вытеснения (таблица 6.4). Соответственно при равных объемах реакторов степень превращения (например, выпаривание) в реакторе идеального вытеснения всегда будет выше, чем в реакторе идеального смещивания.

В рассматриваемом случае выход полезного продукта отвечает массе испаряемой воды:

$$Da = \frac{k \cdot b \cdot l}{b \cdot h \cdot V} = \frac{k \cdot l}{h \cdot V}, \quad (6.6)$$

где k – скорость выпаривания, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$;

l – длина реактора, м;

h – высота слоя воды в реакторе, м;

v – скорость потока воды в реакторе, м/ч.

Таблица 6.4 – Объемы реакторов при выпаривании рассолов

| Реактор | Выход, x | | | |
|------------|------------|------|------|-------|
| | 0,50 | 0,75 | 0,90 | 0,99 |
| Вытеснения | 0,91 | 1,21 | 1,67 | 3,03 |
| Смешивания | 1,32 | 2,58 | 6,52 | 65,15 |

Таким образом, установка выпаривания стоков на основе реактора идеального вытеснения будет более эффективна, чем установка на основе реактора идеального смешивания (при одинаковых объемах, внешних размеров). Получение реактора идеального вытеснения возможно на основе реакторов идеального смешивания, включенных последовательно в каскад. Основой данной ячеичной модели (рисунок 6.6) является представление об идеальном перемешивании в пределах ячеек, расположенных последовательно, и отсутствия перемешивания между ячейками. Этим способом можно значительно увеличить выход. Параметром, который характеризует модель, служит число ячеек m (при $m = 1$ ячеичная модель переходит в модель идеального смешивания, а при $m = \rightarrow \infty$ в модель идеального вытеснения).

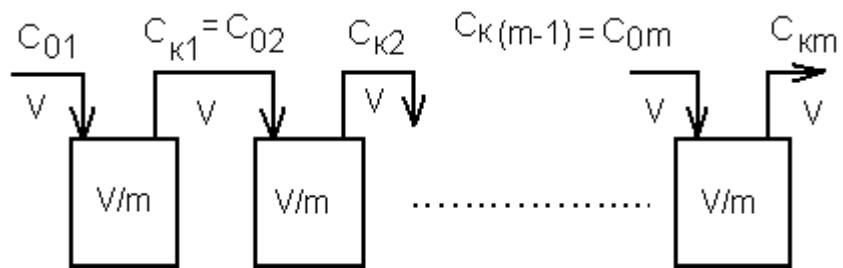


Рисунок 6.6 – Ячеичная модель

При таком каскаде, концентрация на выходе из первого реактора C_{k1} будет равняться концентрации на входе во второй реактор C_{02} и так далее. Концентрации на выходе определяются по уравнениям (6.7-6.8):

- первый реактор

$$\left(\frac{C_k}{C_o}\right)_1 = \left(\frac{1}{1 + Da_1}\right)_1, \quad (6.7)$$

- второй реактор

$$\left(\frac{C_k}{C_o}\right)_2 = \left(\frac{1}{1 + Da_1}\right)_2, \quad (6.8)$$

и так далее.

где Da_1 – первый критерий Дамкелера, который представляет собой отношение количества вещества, которое образуется во время реакции, к количеству вещества, которое переносится потоком.

При условии равенства $C_{k1} = C_{02}$ общее изменение концентрации в двух реакторах будет равняться:

$$\frac{C_{k2}}{C_{01}} = \frac{C_{k2}}{C_{01}C_{02}} = \left(\frac{1}{1 + Da_1}\right)_1 \left(\frac{1}{1 + Da_1}\right)_2. \quad (6.9)$$

Выход для каскада из двух реакторов можно найти как:

$$x_{\text{каск}} = 1 - \frac{C_{k2}}{C_{01}} = 1 - \left(\frac{1}{1 + Da_1}\right)_1 \left(\frac{1}{1 + Da_1}\right)_2. \quad (6.10)$$

Выход для каскада из m реакторов:

$$x_{\text{каск}} = 1 - \left(\frac{1}{1 + Da_1}\right)_1 \left(\frac{1}{1 + Da_1}\right)_2 \dots \left(\frac{1}{1 + Da_1}\right)_m = 1 - \sum_{i=1}^m \left(\frac{1}{1 + Da_1}\right)_i. \quad (6.11)$$

Для реакций, которые идут при постоянном объеме:

$$Da_1 = \frac{kV_{Ri}}{B} = k\tau. \quad (6.12)$$

Если объемы всех ступеней каскада равны $V_{R1} = V_{R2} = \dots = V_{Rm}$, причем реакция первого порядка идет в одном направлении, то первый критерий Дамкелера для всех аппаратов можно представить в виде:

$$Da_1 = \frac{k(V_R)_m}{B} = \frac{kV_R}{B_T} = const. \quad (6.13)$$

Из уравнения (6.13) получаем:

$$x_{\text{каск}} = 1 - \left(\frac{1}{1 + Da_1} \right)^m = 1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{kV_R}{B_T}} \right)^m. \quad (6.14)$$

Так как

$$\left(\frac{1}{1 + \frac{kV_R \cdot 1}{B \cdot m}} \right)^m = \left(1 + \frac{kV_R}{B} \cdot \frac{1}{m} \right)^{-m}, \quad (6.15)$$

то для $m \rightarrow \infty$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{kV_R}{B} \cdot \frac{1}{m} \right)^{-m} = e^{-\frac{kV_R}{B}}, \quad (6.16)$$

и для выхода

$$\lim_{n \rightarrow \infty} x_{\text{каск}} = x_{\text{гр}} = 1 - e^{-\frac{kV_R}{B}} = 1 - e^{-k\bar{t}}. \quad (6.17)$$

Отсюда ясно, что такой же выход, как из реактора идеального вытеснения, можно получить из бесконечного ряда последовательно соединенных малых реакторов смешивания (рисунок 6.7). Чем больше реакторов смешивания включены последовательно, тем более будет приближение к реактору вытеснения.

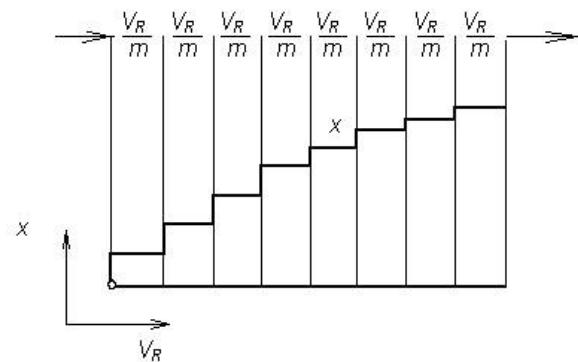


Рисунок 6.7 – Изменение выхода в каскаде реакторов смещивания, которое состоит из (m) элементов одинакового объема

Экспериментальные исследования эффективности испарения выполнены на стендовой установке (рисунок 6.8).

Разработана экспериментальная установка для выпаривания засоленных стоков после технологии обратного осмоса, которая является приближенной моделью аппарата идеального вытеснения (исследования выполнены при участии к.т.н. Николенко Н.А. и к.т.н. Коновальчика М.В.). Она является собой железный горизонтальный лоток (рисунок 6.9) из симметрично через ровные промежутки расположенными перегородками (вид «лабиринта»).



Рисунок 6.8 – Экспериментальная установка.

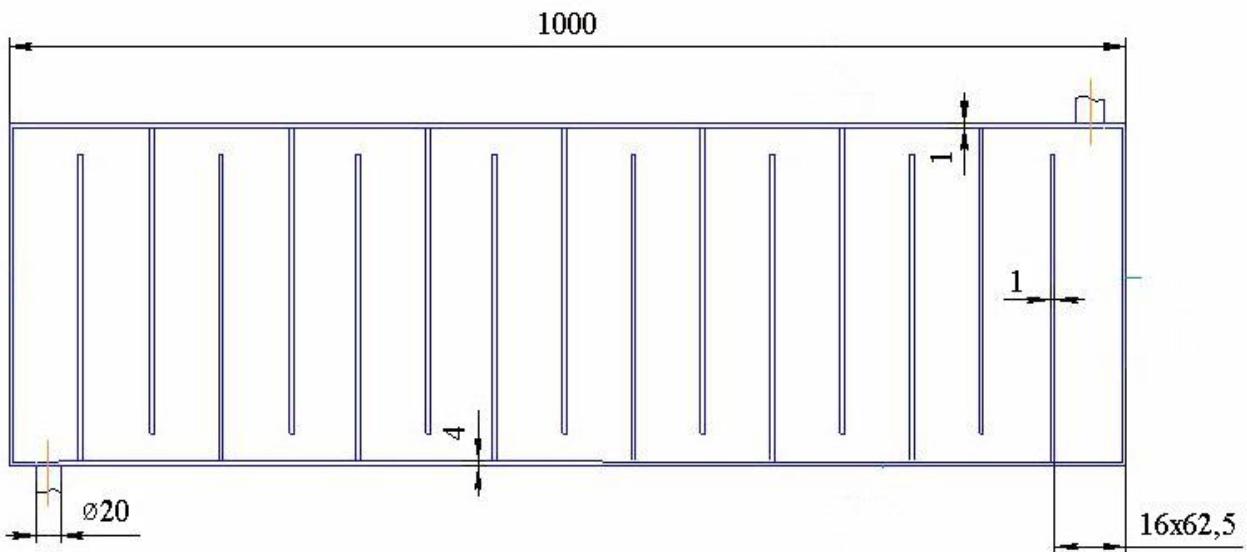


Рисунок 6.9 – Схематический чертеж установки

Первая серия экспериментов по определению количества испаренной воды проводилась в течение трех дней и состояла из пяти экспериментов. В помещении лаборатории поддерживались такие параметры среды: температура воздуха $t_{\Pi} = 23,5^{\circ}\text{C}$, давление $p = 736$ мм. рт. ст., влажность $\varphi = 40\%$.

Перед началом эксперимента выполнялся предыдущий нагрев лотка в течение 30 мин. (для нагревания использовались два спиральных нагревателя мощностью 1 кВт каждый, подвешенные над лотком). Впоследствии заливалась вода определенного объема с температурой $t_{\text{B}} = 19^{\circ}\text{C}$. Нагрев воды в лотке выполнялся два часа, после чего вода, которая осталась в лотке, сливалась и определялся ее объем. За разницей исходного объема воды и воды, которая осталась, находилось количество воды, которое испарилось за два часа. При проведении эксперимента измеряли температуру воды в каждой ячейке лотка, после чего вычислялась средняя температура воды в лотке после двух часов нагревания. Также были сделаны измерения высоты слоя воды в лотке при каждом эксперименте. Результаты экспериментов приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Усредненные результаты исследований на экспериментальной установке выпаривания

| Номер эксперимента | Средняя температура воды в лотке, $t_{Всеп}$, $^{\circ}\text{C}$ | Высота слоя воды в выпаривателе, $h_{ш}$, мм | Исходный объем воды $V_{Вых}$, дм 3 | Объем не выпаренной воды, $V_{Ост}$, дм 3 | Объем выпаренной воды, $V_{Вып}$, дм 3 | Выход, $V_{Вып}/V_{Вых}$ |
|--------------------|---|---|---|---|--|--------------------------|
| 1 | 45,1 | 5,8 | 1,5 | 0,555 | 0,945 | 0,63 |
| 2 | 43,9 | 7,8 | 2 | 0,98 | 1,02 | 0,51 |
| 3 | 43,0 | 11,0 | 2,5 | 1,52 | 0,98 | 0,394 |
| 4 | 44,4 | 15,7 | 4,5 | 3,68 | 0,82 | 0,19 |
| 5 | 47,1 | 19,9 | 5,5 | 4,6 | 0,9 | 0,16 |

Результаты исследований показали, что чем меньше высота слоя воды в лотке (меньше исходный объем) и выше температура, тем большее количество воды испарилось.

Вторая серия экспериментов выполнялась выпариванием воды с измерением общей жесткости воды.

При заполнении устройства водой определяли высоту слоя воды, расход поступающей воды и воды, которая выходила из реактора (вода на вход подается с помощью дозатора). Нагревание выполнялось с помощью двух спиральных нагревателей общей мощностью 2 кВт. Ежедневно определялась средняя температура воды в испарителе после нагревания.

Ниже, на рисунке 6.10 приведена графическая зависимость степени упаривания от толщины слоя воды. Также получена математическая зависимость, которая описывается уравнением (6.18).

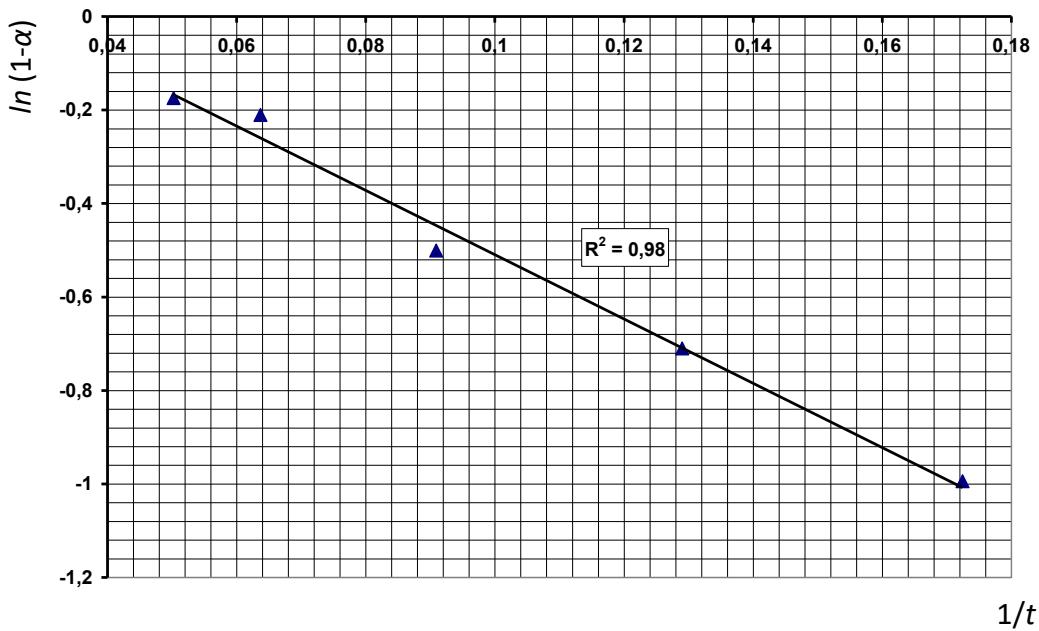


Рисунок 6.10 – Зависимость степени упаривания ($1-\alpha$) от толщины слоя (t) воды

В результате проведения серии экспериментов по упариванию концентрированных растворов, в солнечном испарителе робота которого приближена к реактору идеального вытеснения, была построена зависимость величины упаривания от высоты слоя воды в реакторе.

Зависимость аппроксимируется следующим уравнением (6.18):

$$\alpha = \frac{V_{\text{вых}}}{V} = 1 - \exp \left(0,19 - \frac{7,04}{t} \right). \quad (6.18)$$

При постоянном уровне солнечной радиации целесообразно испарение сточных вод осуществлять в слоях жидкости толщиной до 10 мм. При этом при изменении толщины от 5,5 до 15,5 мм выход (отношение количества выпаренной воды к объему на выходе реактора) изменяется с 0,6 до 0,2.

При выпаривании воды ежечасно проводилось определение общей жесткости и общее солесодержание воды в конце лотка. Определялась также общая жесткость исходной воды к началу нагревания (выпаривание). Общая жесткость определялась комплексонометрическим методом.

Общее солесодержание воды определялось кондуктометром WTW LF318,

который имеет температурную компенсацию.

При анализе данных, выявлено, что за 6 часов работы испарительной установки наблюдалось увеличение концентрации растворенных солей в среднем на 30%, солей жесткости на 26%.

Третья серия экспериментов по упариванию проводилась на лотке без перегородок (приблизительная модель идеального смещивания (рисунок 6.11) тех же геометрической формы и размеров, что и лоток с перегородками для сравнительных выводов об эффективности предложенной модели аппарата выпаривания высокоминерализованных стоков.

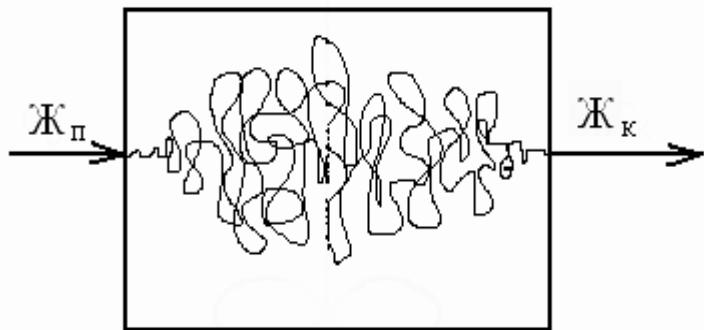


Рисунок 6.11 – Схема потока в реакторе

Сначала три дня выполнялись эксперименты по выпариванию воды, при которых определялись жесткость, температура и высота слоя испаряемой воды в начале и в конце потока. Полученные данные были использованы для построения сравнительного графика, который показал, большую эффективность выпаривания в предложенном реакторе с перегородками, –приблизительной модели идеального вытеснения.

На четвертый день измерение жесткости выполнено в четырех точках реактора. Эти данные показали изменение жесткости воды по длине реактора при выпаривании, которое подтвердило предположение о процессах смещения в реакторах.

6.1.4 Характеристика испарительных установок используемых для переработки рассолов

По принципу работы испарительные аппараты разделяются на периодично действующие и непрерывно действующие. Периодическое испарение применяется для получения растворов высоких концентраций при небольшой производительности. Непрерывно действующие испарительные установки имеют значительную производительность, более экономичны в тепловом отношении, легко автоматизируются и регулируются.

Главной конструктивной частью испарительной установки является испарительный аппарат. Испарительный аппарат должен отвечать ряду требований: быть простым, компактным, надежным в эксплуатации; иметь высокую производительность; допускать возможно большую площадь поверхности нагрева и высокие коэффициенты теплопередачи при минимальном весе и стоимости.

Разнообразие конструкций испарительных аппаратов усложняет их классификацию. Испарительные аппараты могут подразделяться в зависимости от:

- расположения и вида поверхности нагрева;
- конфигурации поверхности нагрева;
- компоновки поверхности нагрева;
- вида теплоносителя;
- взаимного расположения рабочих сред;
- кратности режима циркуляции.

По методу испарения испарительные установки бывают:

- поверхностного типа, в которых раствор контактирует с поверхностью теплообмена;
- контактного типа, в которых нагревание осуществляется без разделяющей поверхности теплообмена;
- адиабатного испарения (концентрация раствора изменяется при испарении растворителя в рабочей камере, давление в которой ниже давления насыщения, соответствующего температуре поступающей в камеру жидкости).

По способу передачи тепла все испарительные аппараты можно классифицировать следующим образом:

- греющий агент проходит по межтрубному пространству греющей камеры, в трубах которой кипит испаряемый раствор;
- греющий агент проходит внутри змеевика, рубашки, между двойными стенками и так далее;
- греющий агент приводится в непосредственное соприкосновение с испаряемой жидкостью;
- нагрев осуществляют солнечными лучами.

Большая часть испарительных аппаратов, которые используются в промышленности, имеет трубчатую греющую камеру.

Наиболее распространенным и используемым является испарительный аппарат с центральной циркуляционной трубой (рисунок 6.12), который имеет нагревательную камеру, которая состоит из корпуса 1 с кипятильными трубками 2 и центральной циркуляционной трубой 3 большого диаметра, закрепленными в трубных решетках.

Греющий пар подается в межтрубное пространство, конденсируется и отводится из аппарата в виде конденсата. Начальный упариваемый раствор непрерывно подается сверху, а упаренный раствор также непрерывно удаляется через штуцер, который находится в днище аппарата или через фонарь 7, который предназначен для поддержки постоянного уровня раствора в аппарате. В нем с помощью трубы 6 поддерживается тоже давление, что и в сепараторе 5. Парообразование внутри центральной трубы гораздо меньше, чем в кипятильных трубах, поскольку на единицу объема жидкости в ней приходится меньшая теплопередающая поверхность. Вследствие этого плотность парожидкостной эмульсии (практически жидкости) в центральной трубе больше, чем в кипятильных трубах. Это вызывает естественную циркуляцию раствора: гидростатическим давлением столба жидкости в циркуляционной трубе, раствор передавливается в кипятильные трубы, поднимается по них вверх, частично испаряется и, освобожденный наверху от пара, возвращается вниз по

центральной трубе. Образующийся пар отделяется в верхней части аппарата, пройдя прежде через каплеуловитель 4.

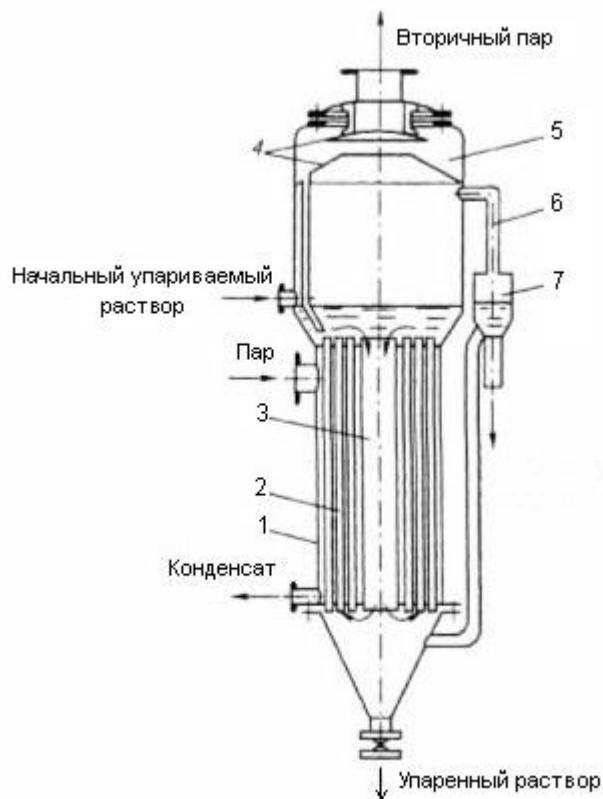


Рисунок 6.12 – Схема испарительного аппарата с центральной циркуляционной трубой:

1 – корпус; 2 – кипятильные трубы; 3 – циркуляционная труба; 4 – каплеуловитель; 5 – сепаратор; 6 – труба; 7 – фонарь.

Многокорпусные установки по взаимным направлениям движения греющего пара и испаряемого раствора делятся на: прямоточные, противоточные и с параллельным питанием.

В прямоточной многокорпусной установке (рисунок 6.13) предварительно нагретый до температуры кипения исходный раствор поступает в первый корпус, который нагревается свежим (первичным) паром. Образованный (вторичный) пар из этого корпуса сквозь каплеуловитель подают как греющий пар в камеру нагрева второго корпуса, где в результате сниженного давления раствор кипит при низшей температуре, чем в первом. Испаряемый раствор перемещается из первого во

второй корпус в результате снижения давления в корпусах в направлении движения рассола. Температура кипения в каждом следующем корпусе снижается, и за счет теплоты, которая при этом выделяется, образуется дополнительное количество вторичного пара. Аналогично испаряемый раствор самим течением перемещается из второго корпуса в третий, который обогревается вторичным паром второго корпуса. Следовательно, давление в корпусах снижается от первого до последнего. Обычно в первых корпусах раствор находится под небольшим избыточным давлением, а в последних – под вакуумом. Вторичный пар из последнего корпуса поступает в барометрический конденсатор, который охлаждается водой. В конденсаторе во время конденсации пара создается нужное разжижение. Воздух и сконденсированные газы попадают в установку с паром и охлаждающей водой конденсатора, а также через неплотности трубопроводов. Поэтому их отсасывают вакуум-насосом через каплеуловитель [2].

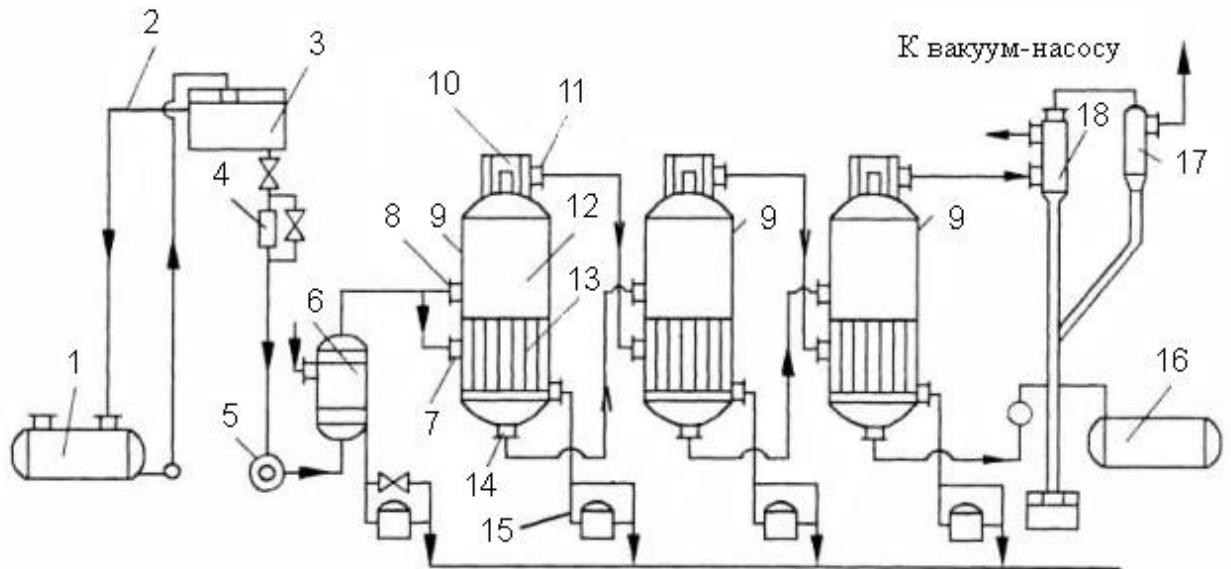


Рисунок 6.13 – Схема прямоточной многокорпусной испарительной установки:

- 1 – бак-накопитель раствора; 2 – перелив; 3 – напорный бак; 4 – расходомер; 5 – насос;
- 6 – подогреватель; 7 – штуцер для выхода греющего пара; 8 – штуцер для выхода раствора;
- 9 – испарительные корпуса; 10 – каплеуловитель; 11 – штуцер для выхода вторичного пара;
- 12 – паровое пространство; 13 – трубчатый теплообменник; 14 – штуцер испаряемого раствора;
- 15 – конденсационный горшок; 16 – бак-накопитель выпаренного раствора; 17 – ловушка;
- 18 – барометрический конденсатор.

Преимуществом прямоточной схемы является возможность перемещения раствора из корпусов самотеком. К недостаткам можно отнести неблагоприятные для теплопередачи условия. Коэффициенты теплоотдачи от пара к упариваемому раствору уменьшаются от корпуса к корпусу в связи со снижением теплосодержания греющего пара, уменьшением количества упариваемого раствора, но увеличением его концентрации. Таким образом, коэффициент теплопередачи в последнем корпусе оказывается в несколько раз меньше, чем в первом.

В противоточных многокорпусных испарительных аппаратах (рисунок 6.14) пар с низшими параметрами движется противотоком к испаряемому раствору, то есть в первом корпусе наиболее концентрированный раствор испаряется за счет теплоты пара высших параметров. Исходный раствор испаряется в последнем корпусе за счет теплоты вторичного пара низших параметров. Подают испаряемые растворы из корпуса с низшим давлением в корпус с высшим давлением с помощью насосов, что усложняет конструкцию испарительных установок, их обслуживание и значительно увеличивает эксплуатационные расходы. Противоточные испарительные установки применяют для выпаривания растворов с высокими конечными концентрациями, когда возможно выпадение кристаллических веществ в последнем корпусе. Преимуществом противоточной схемы является более интенсивный теплообмен во всех корпусах.

В многокорпусных испарительных установках с параллельным питанием (рисунок 6.14) исходный раствор поступает одновременно во все корпуса. Выпаренные растворы во всех корпусах имеют одинаковые концентрации. Такие установки используют преимущественно для выпаривания насыщенных растворов, которые содержат кристаллы солей, что усложняет перемещение раствора из корпуса в корпус. Эти установки можно применять также в процессах выпаривания, где не нужное достижение высоких концентраций.

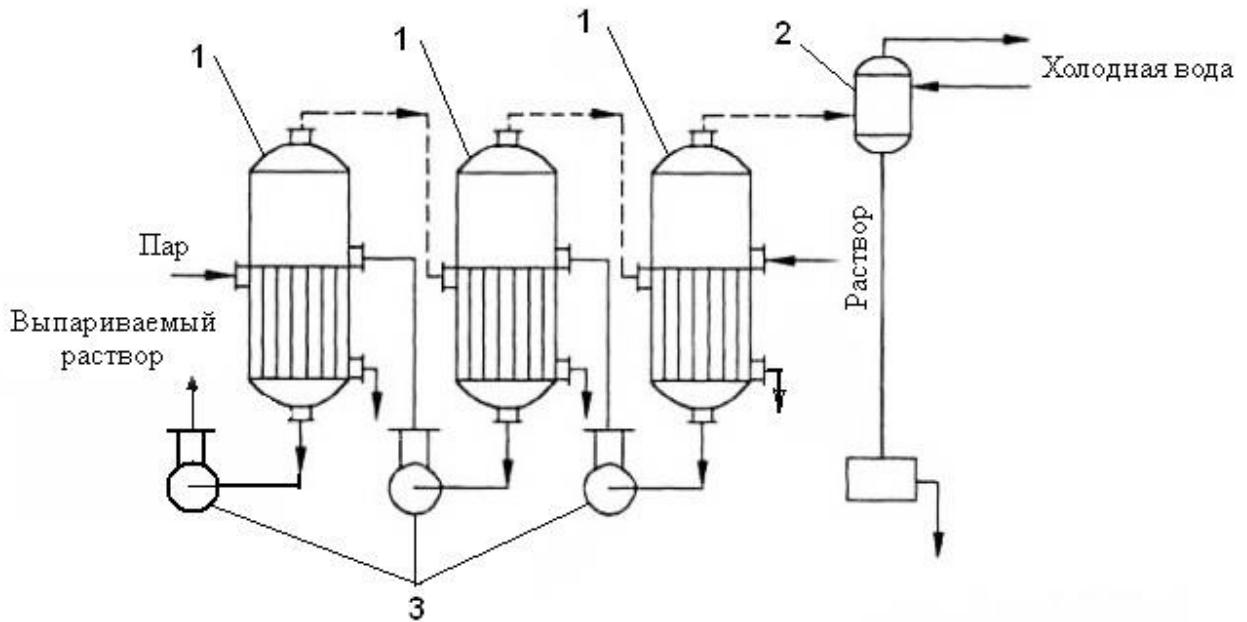


Рисунок 6.14 – Схема противоточной многокорпусной испарительной установки:

1 – испарительные корпуса; 2 – барометрический конденсатор; 3 – насосы.

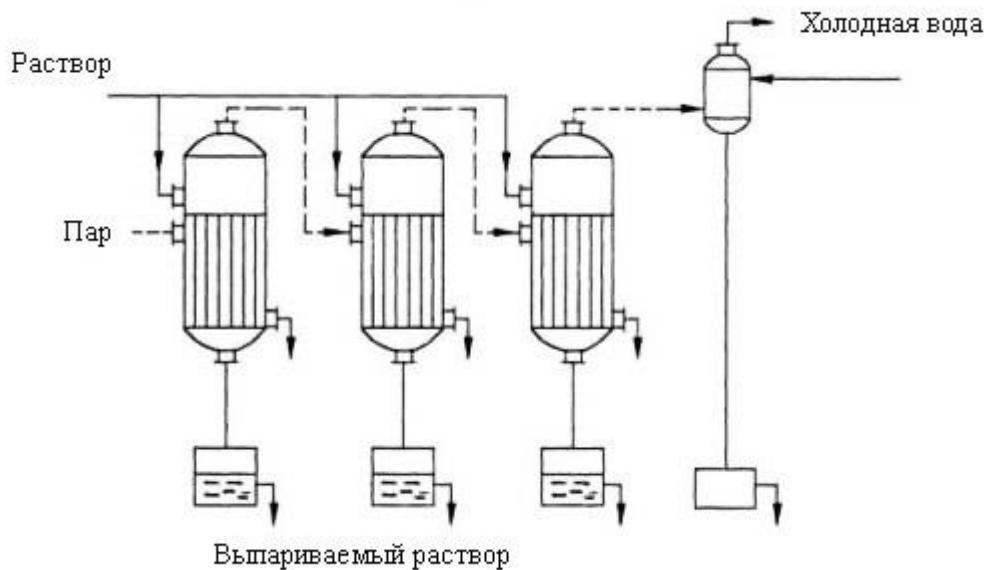


Рисунок 6.15 – Схема многокорпусной испарительной установки

с параллельным питанием

Выбор конструкции установки определяется физико-химическими свойствами испаряемых растворов, задачами, которые следует решить во время переработки рассолов и технико-экономическими соображениями. В этом случае

основной задачей является определение мощности установки, расхода греющего пара или другого теплоносителя и площади поверхности нагревания установки.

Материальный баланс многокорпусной установки включает два уравнения [198], которые составлены:

- по материальным потокам

$$G_H = G_K + W_1 + W_2 + \dots + W_n; \quad (6.19)$$

- по растворенному веществу

$$G_H x_H = G_K x_K = (G_H - W_1 - W_2 - \dots - W_n) \cdot x_K, \quad (6.20)$$

где G_H , G_K – массовый расход начального (упариваемого) и конечного (упаренного) раствора;

W – массовый расход испаряемого растворителя;

x_H , x_K – проценты (массовые части) растворенного вещества в восходящем (начальном) и конечном растворах.

$1, 2, \dots n$ – номера корпусов многокорпусной установки.

Тепловой баланс при расчете многокорпусной установки составляется обычно для каждого корпуса с целью определения необходимого количества греющего пара для первого корпуса и достаточного количества вторичного пара из предыдущего корпуса для нормальной работы дальнейшего корпуса. В случае излишка вторичного пара для обогрева дальнейшего корпуса он частично может отбираться как экстрапар для потребностей производства.

Для другого корпуса расходы греющего пара могут быть найдены по соотношению (6.21):

$$D = D_K \frac{C_K \cdot t_K - C_H \cdot t_K + 0,01x_K \cdot \Delta q}{i_{\text{пар}} - i_{\text{конд}}} + W \frac{i_{\text{в.п.}} - C_H t_H}{i_{\text{пар}} - i_{\text{конд}}} + \frac{Q_{\Pi}}{i_{\text{пар}} - i_{\text{конд}}}, \quad (6.21)$$

где $i_{\text{пар}}$, $i_{\text{в.п.}}$, $i_{\text{конд}}$ – удельные энталпии греющего и вторичного пара, а также конденсата;

- t_H ; t_K – соответственно начальная и конечная температуры раствора;
- Δq – теплота концентрации раствора от концентрации x_H к концентрации x_K ;
- C_H , C_K – удельные теплоемкости начального и конечного растворов;
- Q_{Π} – потери тепла в окружающую среду.

Общий расход пара для корпуса определяется тремя слагаемыми, которые можно интерпретировать таким образом: первый – расход пара на изменение теплоемкости упариваемого раствора, второй – расход пара на образование вторичного пара и третий – расход пара на компенсацию потерь теплоты в окружающую среду [100].

Использование данного уравнения в каждом из корпусов отдельно позволяет рассчитывать многокорпусные испарительные установки способом последовательных приближений.

Общее количество воды, которое испаряется в установке находят из уравнения (6.22):

$$W = G_H (1 - X_H / X_K), \quad (6.22)$$

где G_H – количество раствора, который попадает на установку;

X_H , X_K – соответственно начальная и конечная концентрации раствора.

Общую разницу температуры для многокорпусной установки – разница между температурой греющего пара $t_{\text{гр.п.}}$ поступающего в первый корпус, и

температурой вторичного пара $t_{\text{в.п.}}$, который отводится из последнего корпуса, определяют по формуле (6.23):

$$\Delta t_{\text{общ.}} = t_{\text{гр.п.}} - t_{\text{в.п.}} \quad (6.23)$$

Общую полезную разницу температур, которая меньше общей разницы температур на величину температурных расходов во всех корпусах установки, можно определить, как:

$$\sum \Delta t_{\text{п.п.}} = \Delta t_{\text{общ.}} - \sum_{i=1}^n \Delta t_{\text{п.п.}} \quad (6.24)$$

При расчете многокорпусных испарительных установок для определения площади теплопередающих поверхностей общую полезную разницу температур необходимо заранее распределить по корпусам установки.

Существует два подхода по проведению такого расчета [125]:

1. Равенство поверхностей нагрева корпусов, то есть используемые испарительные аппараты имеют одинаковые размеры. В этом случае полезная разница температур для каждого корпуса определяется по зависимости:

$$\Delta t_{\text{п.п.}i} = \sum \Delta t_{\text{п.п.}} \frac{Q_i/K_i}{\sum_{i=1}^n Q_i/K_i}, \quad (6.25)$$

где Q_i – тепловая нагрузка i -го корпуса;

K_i – коэффициент теплопередачи в i -ом корпусе.

2. Минимальная общая поверхность нагрева корпусов установки, то есть определение величин полезной разницы температур в каждом корпусе осуществляется в этом случае по зависимости (6.26):

$$\Delta t_{\text{п.п.}i} = \sum \Delta t_{\text{п.п.}} \frac{\sqrt{Q_i/K_i}}{\sum_{i=1}^n \sqrt{Q_i/K_i}}. \quad (6.26)$$

При этом следует учитывать, что для нормального функционирования испарительных аппаратов с естественной циркуляцией полезной разницы температур в каждом корпусе не должно быть менее $5\div 7^{\circ}\text{C}$, а для аппаратов с принудительной циркуляцией – не менее 3°C .

Несмотря на то, что установки с минимальной поверхностью нагрева имеют меньшую материалоемкость, унификация конструкций корпусов, а также удобство их обслуживания и ремонта, делает целесообразнее применение установок с ровными поверхностями нагрева.

Выбор количества корпусов проводится с учетом того, что основным преимуществом многокорпусной испарительной установки является использование первичного греющего пара только в первом корпусе. Остальные корпуса обогреваются теплотой вторичного пара, получаемого в предыдущем корпусе. Таким образом, увеличение числа корпусов приводит к уменьшению производственных расходов, связанных с получением греющего пара. Однако число корпусов нельзя увеличивать постоянно, поскольку каждый из них увеличивает температурные потери всей установки. Поэтому предельным числом корпусов в установках многократного испарения является такое их число, при котором полезная разница температур имеет положительное значение.

Оптимальное число корпусов установок многократного испарения обычно определяется экономическими соображениями (рисунок 6.16) – приведенными расходами на проведение процесса испарения (кривая а). Приведенные расходы состоят из расходов на производство пара (кривая б), которые уменьшаются с увеличением числа корпусов; амортизационных расходов, которые увеличиваются с ростом количества корпусов (кривая в); трудозатрат (линия г), практически не зависящих от числа корпусов. Оптимальное число корпусов в промышленных условиях, соответствующее минимальным приведенным расходам обычно составляет 3-4 корпуса.

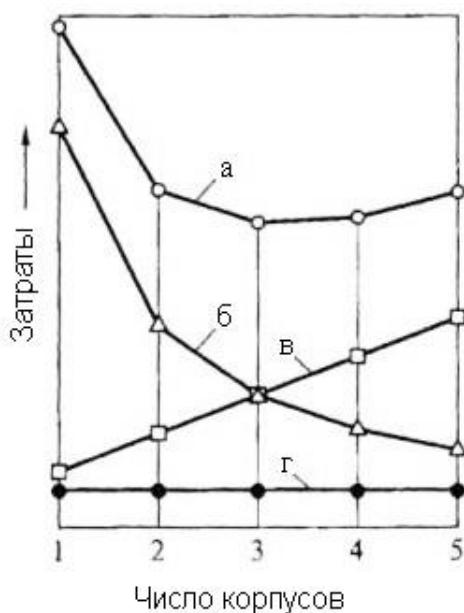


Рисунок 6.16. Определение расходов на проведение процесса испарения в зависимости от числа корпусов:

а – суммарные расходы на процесс испарения; б – расходы на производство пара;
в – амортизационные расходы; г – трудозатраты.

6.1.5 Расчет материальных потоков испарительной установки для переработки рассола после обратного осмоса

Для переработки полученных $12 \text{ м}^3/\text{ч}$ концентратов после установки ЗО (64 мембранные элементы SW30XLF-400) рассчитана трехступенчатая испарительная установка производительностью $12 \text{ м}^3/\text{ч}$ с системой удаления жесткости. При этом концентрат после выхода из установки обратного осмоса направляется в резервуар-накопитель (перед подачей в резервуар в концентрат вводится гипохлорит натрия для разрушения ингибиторов), оттуда направляется насосами в систему удаления жесткости и первую ступень испарительной установки, откуда направляется на вторую ступень (непосредственно или через промежуточный бак). Потом жидкость идет на третью ступень испарительной установки и дальше перекачивается на шнековый сгуститель. Твердые соли из шнекового сгустителя поступают в контейнер на утилизацию.

Пар из первой степени выпаривания поступает в нагреватель второй ступени, а пар из второй ступени – в нагреватель третьей ступени. Пар из третьей ступень

выпаривания поступает в поверхностный конденсатор. Пароконденсат после первой, второй, третьей ступеней и поверхностного конденсатора поступает в баки парового конденсата и оттуда подается за пределы установки. Инертные газы из второй ступени выпаривания выпускаются в вакуумную установку (поверхностный конденсатор и вакуумные насосы).

Конденсат, который направляется в бак очищенной воды после установки выпаривания имеет такую характеристику:

- $pH = 7,0 \div 8,6$;
- скорость потока $10 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- температура до 65°C ;
- содержание соли $< 100 \text{ мг/дм}^3$.

Характеристика концентратра после установки выпаривания:

- концентрация соли (криSTALL.) при 55°C , по взвешивающему коэффициенту 50%;
- скорость потока 1600 кг/ч.

Использование технологии выпаривания для концентрирования засоленных стоков является необходимым из экологической точки зрения (получение чистой воды и ликвидация высокоминерализованных сточных вод), но в то же время дорогим мероприятием. Для сокращения эксплуатационных расходов на потребляемую на нагревание воды электроэнергию рационально использовать естественную энергию – энергию солнца для подогрева концентратра после обратноосмотической установки. Энергия солнца – это богатый альтернативный источник энергии, измеряется количеством тепла (МДж/м^2). Для середины лета (июль) в Донецкой Народной Республике средняя температура воздуха от 20 до 28°C , суммарная солнечная радиация (совокупность прямой и рассеянной солнечной радиации, которая поступает в естественных условиях на земную поверхность) колеблется от 600 МДж/м^2 на севере, до 700 МДж/м^2 на юге страны.

При использовании перед испарительной установкой открытого бассейна для нагревания возможно одновременное испарение, которое может происходить на открытой поверхности практически при любой температуре. При естественном испарении происходит концентрирование раствора, которое приближается к

насыщению и выпадению кристаллов солей. Последние после исключения из открытого водоема (бассейна) и высушивания применяют по назначению. Чем выше температура воды, тем интенсивнее происходит испарение, а значит концентрирование стоков. Применение этого метода для концентрирования стоков особенно целесообразно в теплых засушливых районах, в теплые периоды года, в дневное время.

В отечественной практике, в Донецкой Народной Республике существует положительный опыт многотоннажного использования шахтных воды (150 т/с) на концерне «Стирол», что позволило исключить потребление воды из канала Северский Донец-Донбасс. На рисунке 6.17 приведен баланс потоков солей при испарительной переработке концентратов.

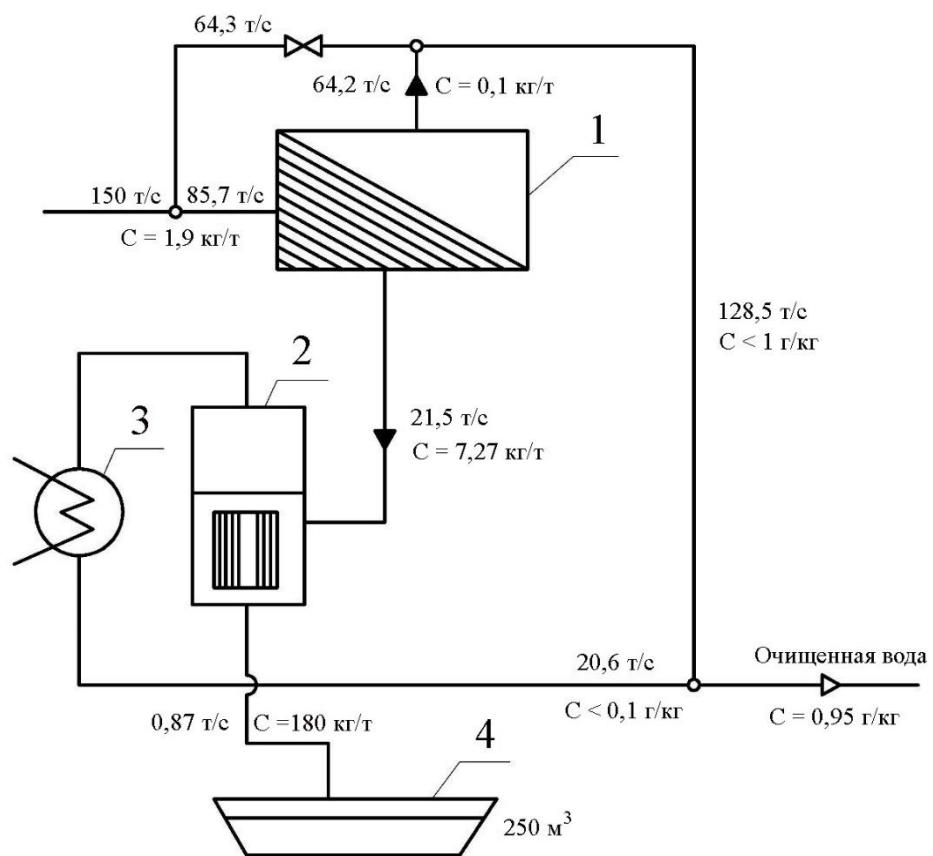


Рисунок 6.17 – Баланс потоков воды и концентрация солей в потоках

на примере концерна «Стирол»:

1 – обратноосмотическая установка; 2 – испаритель; 3 – конденсатор; 4 – бассейн выдержки.

6.2 Использование вымораживания для переработки концентратов

В обратноосмотических и нанофильтрационных процессах обессоливания воды степень конверсии (выход обессоленной воды) не превышает 75%. В большинстве случаев эта величина значительно меньше (~ 60%). Следует отметить, что в случае обессоливания морских вод не возникают проблемы малой конверсии исходной воды (степень ее преобразования в пермнат), так как количество исходной воды можно не ограничивать. Это обусловлено малыми затратами на предварительную подготовку воды, а также отсутствием ограничений сбросов засоленных стоков при размещении оборудования вблизи морской акватории.

При обессоливании сточных вод промышленных предприятий (например, шахтных вод) возникает проблема сбросов засоленных стоков (концентратов после обратноосмотического оборудования) и защиты поверхностных водоемов от засоления. Учитывая приведенные обстоятельства, важно разработать комбинированные схемы обессоливания воды, которые позволили бы сократить или значительно уменьшить сбросы солей к нормируемым показателям [6, 194, 223].

На сегодня практически не решен вопрос комплексной утилизации рассола, с экологической точки зрения. Большинство предприятий сбрасывают рассол в канализационную сеть или в ближайшие поверхностные водоемы без какой-либо обработки, только смешивая его с другими сточными водами. Поэтому переработка концентрата позволит уменьшить негативное влияние на окружающую среду рассола [27, 31, 175].

Для переработки концентрата можно использовать испарение или вымораживание. В процессе испарения и вымораживания вода превращается в чистый пар, который можно конденсировать, или в чистое твердое вещество, которое можно выделить из соляного раствора и растопить. В обоих случаях получают солевой осадок, который включает в себя все вещества, которые были растворены в исходной воде.

Выпарные аппараты широко применяются при обработке воды в таких технологических циклах, как подготовка подпиточной котловой воды, испарения

раствора, испарение морской воды для получения пресной и испарение сточных вод с целью уменьшения объемов сбросов [31, 197].

Но испарение воды связано со значительными энергетическими затратами: количество тепловой энергии составляет 1,5 МДж кг, а для вымораживания это значение составляет 0,34 МДж/кг (меньше в 4,5 раза). Поэтому с точки зрения экономии и энергосбережения предложено вымораживание концентратов после обратноосмотической технологии.

Вымораживание концентрата можно осуществлять с использованием холодильных машин или естественного холода.

Естественное вымораживание с применением естественного холода предпочтительно использовать в местности с относительно долговременной зимой.

Различают следующие методы опреснения минерализованных вод искусственным вымораживанием:

- вымораживание с охлаждением воды через теплопередающую стенку;
- вымораживание в вакууме;
- контактное вымораживание.

Применение искусственного вымораживания требует использования различных хладагентов, предназначенных для отвода теплоты от охлаждаемого тела. На сегодня большинство из хладагентов, такие как разнообразные фторхлоробразные метана (фреоны), отрицательно влияют на состояние озонового слоя планеты.

Очистка вод вымораживанием или кристаллизацией газогидратов основывается на вымораживании воды из растворов или образовании в них газогидратов. Эти методы в научно-технической литературе получили название кристаллизационных и включают следующие основные операции:

- образование кристаллов льда или газогидратов;
- сепарация и отмывания кристаллов от рассола;
- таяние кристаллов [130, 131, 148].

Процесс вымораживания заключается в том, что при температуре ниже температуры замерзания, вода подвергается фазовому превращению, сопровождающемуся образованием твердых кристаллов льда, а рассол в виде маточного раствора растворенных солей размещается в ячейках, превышает плотность льда, благодаря чему рассол постепенно стекает вниз через пористую массу кристаллов льда. Содержание солей в кристаллах, не отделенных от рассола, составляет 40-50% солесодержания исходной воды. Поэтому для получения пресной воды нужно отделить и тщательно отмыть от маточного рассола кристаллы льда, а затем их растопить [148, 200-202].

В основе вымораживания заключается следующий физический смысл: рассолы даже очень малых концентраций замерзают при более низких температурах, чем пресная вода. Поэтому вода с примесями при температуре 0°C разделяется на опресненный лед и остаточный рассол, вмещающий также хлопьевидную суспензию. Поскольку удельный вес рассола больше, чем льда, то рассол под действием силы тяжести стекает сквозь образующуюся массу ледяных кристаллов, накапливаясь в центральной и нижней части охлаждающего объема жидкости.

Процесс вымораживания может протекать по схемам, которые изображены на рисунке 6.18. На этом рисунке показаны схемы опреснения воды с фазовым переходом. Вода сначала подается на кристаллизатор, где вода подвергается фазовому превращению, в результате чего образуются твердые кристаллы льда. Рассол в виде маточного раствора растворенных солей постепенно стекает вниз через пористую массу кристаллов льда. После этого кристаллы льда поступают в промывную колонну, где очень тщательно отмываются от маточного рассола. Отмытые кристаллы льда продолжают поступать в емкость, в которой они тонут.

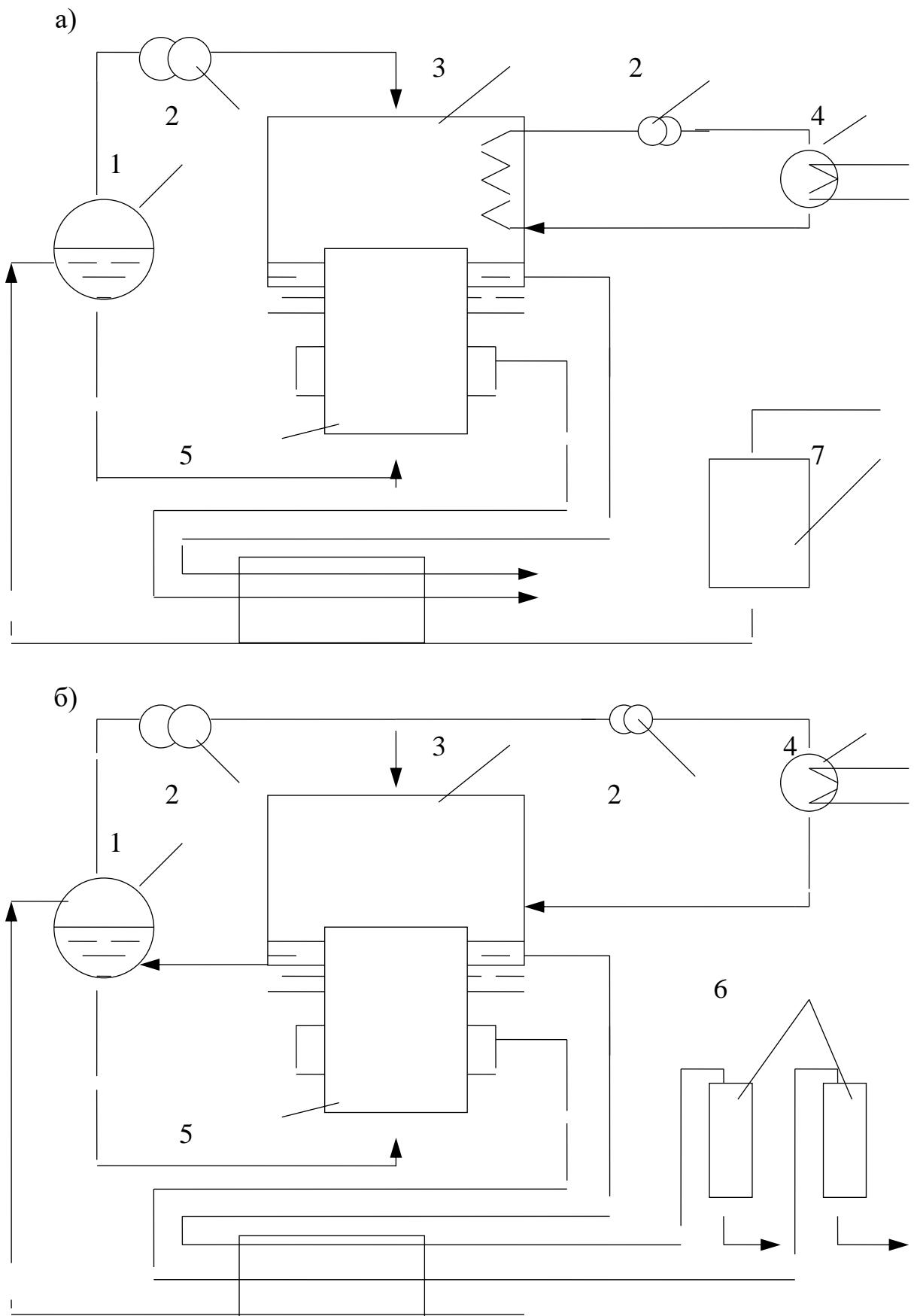


Рисунок 6.18 – Схемы опреснения воды с фазовым переходом:

1 – кристаллизатор; 2 – компрессор; 3 – ёмкость для таяния льда; 4 – ёмкость для охлаждения воды; 5 – промывная колонна; 6 – бак для отделения хладагента; 7 – деаэратор.

Вымораживание происходит при низких температурах, что существенно снижает коррозионное воздействие на технологическое оборудование. Это позволяет применять более дешевые конструкционные материалы [203]. Недостатком этого метода является сложное оборудование холодильных установок и их работа с текущим холодильным агентом, а также осложнения, связанные с отделением и промывкой льда и газогидратов от рассола. Газогидратный метод опреснения воды выгодно отличается от других методов возможностью проведения процесса при температурах окружающей среды с минимальными энергетическими затратами [130, 131, 204].

Вымораживание минерализованных вод, полученных после обратного осмоса, с использованием естественного холода характеризуется низкой удельной производительностью, относительно высокими капитальными затратами, занимает большие производственные площади, ограниченно применяется из-за климатических условий. Себестоимость получаемой воды и компонентов, которые при этом удаляются, зависят от солесодержания исходной воды и конструкции установки.

6.2.1 Исследование процессов вымораживания концентратов, которые получены после обратноосмотической технологии

Принимая во внимание то, что использование методов испарения концентратов связано со значительными энергетическими расходами, а также требует применения относительно дорогого оборудования и дорогих противонакипных присадок, внедрение вымораживания является альтернативным, перспективным методом переработки концентратов.

Однако для внедрения такой технологии необходимо определить основные параметры: коэффициент распределения солей между льдом и раствором, коэффициент концентрирования солей и определить производительность

оборудования для проектирования указанной технологии.

Были проведены серии опытов для определения возможности использования вымораживания концентратов, полученных после обратноосмотической технологии обессоливания воды.

Принципиальная схема установки для вымораживания концентратов, которые поступают после обратноосмотической технологии, изображена на рисунке 6.18, а принципиальная схема распределения потоков воды при вымораживании рассола на рисунке 6.19.

В мировой практике существует технология мембранных обессоливания шахтной воды, которая внедрена в Польше, с испарением рассолов до сухих солей [186]. Оборудование включает последовательную обработку воды в обратноосмотических аппаратах, рассола этих аппаратов в испарителях и концентратов испарителей – в кристаллизаторах соли. Оборудование предназначено для переработки 14,3 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$ шахтной воды солесодержанием от 8 до 115 г/дм³. Основные показатели установки, следующие: 4540 $\text{м}^3/\text{сут}$ питьевой и технологической воды, 4650 $\text{м}^3/\text{сут}$ дистиллята, 300 т/сут чистой поваренной соли, 30 т/сут сульфата кальция. Однако отсутствуют данные по возможности использования комбинированных схем обратный осмос – вымораживание концентратов.

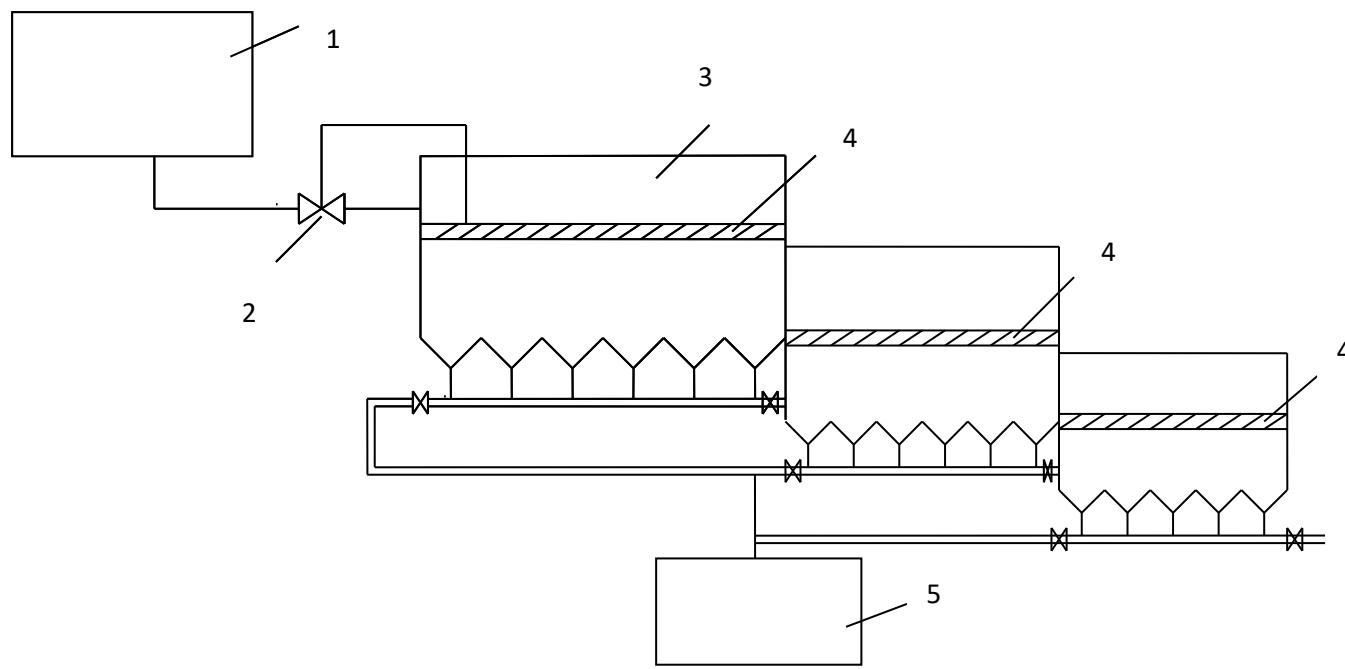


Рисунок 6.18 – Принципиальная схема установки для вымораживания концентратов:
 1 – бак исходной воды; 2 – регулятор уровня; 3 – вымораживающие устройства; 4 – лед; 5 – бак талой воды.

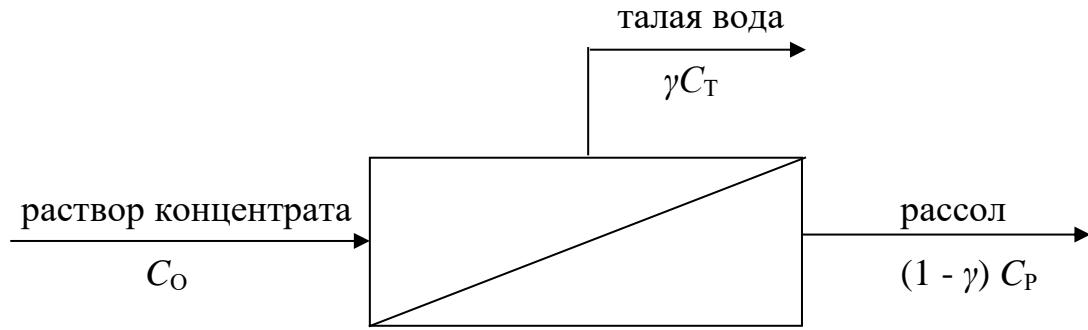


Рисунок 6.19 – Принципиальная схема распределения потоков воды при вымораживании рассола:

C_o – общее солесодержание раствора концентрата, г/дм³;

C_T – солесодержание талой воды, г/дм³; α – степень обессоливания раствора;

β – степень концентрирования солей; γ – степень перехода солей из раствора в лед.

Зависимость степени обессоливания воды от степеней концентрирования солей и перехода раствора в лед может быть описана уравнениями:

общий баланс солей:

$$C_o = \gamma \cdot C_T + (1 - \gamma) \cdot C_P, \quad (6.27)$$

степень обессоливания раствора:

$$\alpha = \frac{C_o - C_T}{C_o} = 1 - \frac{C_T}{C_o}, \quad (6.28)$$

степень концентрирования солей:

$$\beta = \frac{C_P}{C_o}. \quad (6.29)$$

После несложных превращений из уравнений (6.27-6.29) получаем уравнение (6.30), которое показывает взаимную связь между α , β и γ :

$$\alpha = \frac{(1 - \gamma) \cdot (\beta - 1)}{\gamma}. \quad (6.30)$$

6.2.2 Исследование процесса вымораживания минерализованных растворов

Опыты производились в лабораторных условиях с растворами солей: хлористого натрия, хлористого калия и хлористого кальция концентрацией 5, 10, 15, 20 и 25 г/дм³. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода.

Для устранения или значительного уменьшения ошибок при определении концентрации растворов опыты выполнялись с использованием чистых солей, а не их смесей. Это позволило использовать относительно простой кондуктометрический метод определения концентрации раствора.

Для приготовления растворов веществ использовались технические весы с точностью взвешивания 10 мг, а для измерения объема растворителя (дистиллята) мерная посуда. После растворения соли на протяжении 1-2 минут выполнялось перемешивание раствора.

Вымораживание минерализованных растворов проводилось в морозильной отделенной камере холодильника марки «CONTINENT 280/45» при температуре: -17°C...-18°C. Для вымораживания использовались прямоугольные пластмассовые емкости с размерами: длина – 170 мм, ширина – 130 мм и высота – 20 мм.

Время вымораживания начинало отчисляться, когда раствор приобретал температуру близкую к 0°C, контроль температуры выполнялся с помощью термометра ТМ-4 (ДСТУ 112-78). Растворы вымораживались в течение 60 и 30 мин.

После вымораживания из емкости сливался рассол, а лед взвешивался и плавился. Полученные рассол и талая вода исследовались кондуктометрическим и химическими методами. Перед проведением кондуктометрического анализа рассолов и талой воды после вымораживания и начальных растворов измерялась их температура для учета влияния температуры на удельную электропроводность.

По удельной электропроводности с помощью графиков находились солесодержания рассолов и талой воды. Все полученные результаты приведены в таблице 6.6. Анализ результатов процесса деминерализации воды путем ее вымораживания показал, что степень перехода солей в лед достигает 50%. Это обусловлено кластерной структурой воды [205, 206].

Таблица 6.6 – Определение степени обессоливания воды и концентрирования солей после вымораживания кондуктометрическим методом

| Раствор соли | Время вымораживания, мин. | Солесодержание раствора соли, C , г/дм ³ | Удельная электропроводность раствора соли при $t = 18^{\circ}\text{C}$, $\lambda\text{МСм}/\text{см}$ | Удельная электропроводность при $t = 18^{\circ}\text{C}$, $\lambda\text{МСм}/\text{см}$ | | Весовая часть льда, % | $k = \frac{C_p}{\lambda_p}$ | Солесодержание, C г/дм ³ | | Степень обессоливания, α | Степень концентрирования, β | Ошибка, % |
|--------------|---------------------------|---|--|--|------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| | | | | рассола | талой воды | | | рассола | талой воды | | | |
| $NaCl$ | 60 | 5 | 7,8 | 10,2 | 4,6 | 32,4 | 0,64 | 6,3 | 2,64 | 0,47 | 1,26 | +2,2 |
| | | 10 | 14,5 | 19,4 | 9,4 | 39,8 | 0,69 | 12,6 | 5,8 | 0,42 | 1,26 | -1,1 |
| | | 15 | 22,6 | 27,0 | 12,3 | 38,9 | 0,66 | 18,5 | 7,7 | 0,48 | 1,23 | -5,9 |
| | | 20 | 28,1 | 33,2 | 16,4 | 36,8 | 0,71 | 24,2 | 10,6 | 0,47 | 1,21 | -4,0 |
| | | 25 | 34,3 | 41,9 | 22,1 | 37,5 | 0,72 | 33,8 | 14,6 | 0,42 | 1,35 | +7,9 |
| KCl | 60 | 5 | 7,6 | 9,6 | 3,7 | 31,3 | 0,66 | 6,5 | 2,4 | 0,52 | 1,3 | +3,4 |
| | | 10 | 14,3 | 16,9 | 7,2 | 27,3 | 0,70 | 12,4 | 4,7 | 0,53 | 1,24 | +3,3 |
| | | 15 | 19,9 | 24,1 | 11,1 | 31,0 | 0,75 | 18,4 | 7,7 | 0,49 | 1,23 | +0,66 |
| | | 20 | 26,0 | 32,8 | 14,7 | 28,3 | 0,77 | 24,6 | 10,5 | 0,48 | 1,23 | +3,2 |
| | | 25 | 32,0 | 40,2 | 19,4 | 34,2 | 0,78 | 31,7 | 14,5 | 0,42 | 1,27 | +3,3 |

Продолжение таблицы 6.6

| Раствор соли | Время выморо-раживания, мин. | Соле-содержа-ние раствора соли, C , г/дм ³ | Удельная електро-провод-ность раствора соли при $t = 18^{\circ}\text{C}$, $\lambda\text{МСм/см}$ | Удельная электро-проводность при $t = 18^{\circ}\text{C}$, $\lambda\text{МСм/см}$ | | Весовая часть льда, % | $k = \frac{C_p}{\lambda_p}$ | Солесодержание, C г/дм ³ | | Степень обессоливания, α | Степень концентрирования, β | Ошибка, % |
|-----------------|------------------------------|---|---|--|------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| | | | | рассола | талой воды | | | рассола | талой воды | | | |
| CaCl_2 | 60 | 5 | 4,1 | 4,8 | 2,2 | 26,7 | 1,21 | 5,6 | 2,56 | 0,49 | 1,12 | -4,2 |
| | | 10 | 7,7 | 8,7 | 3,7 | 26,4 | 1,29 | 11,6 | 4,4 | 0,56 | 1,16 | -3,1 |
| | | 15 | 10,5 | 12,7 | 6,4 | 30,4 | 1,42 | 18,6 | 7,9 | 0,47 | 1,13 | +2,8 |
| | | 20 | 12,9 | 17,7 | 9,6 | 30,9 | 1,55 | 24,1 | 10,9 | 0,46 | 1,2 | +0,1 |
| | | 25 | 15,8 | 20,6 | 3,2 | 31,1 | 1,58 | 29,0 | 13,3 | 0,47 | 1,16 | -3,6 |
| NaCl | 30 | 10 | 14,5 | 17,2 | 7,8 | 22,7 | 0,69 | 11,2 | 4,7 | 0,53 | 1,12 | -2,6 |
| | | 20 | 28,1 | 32,7 | 8,5 | 27,2 | 0,71 | 23,7 | 5,1 | 0,75 | 1,18 | -6,8 |
| KCl | 30 | 10 | 14,3 | 16,1 | 6,5 | 28,0 | 0,70 | 13,5 | 4,3 | 0,57 | 1,35 | +9,2, |
| | | 20 | 26,0 | 29,8 | 15,6 | 30,0 | 0,77 | 23,2 | 11,3 | 0,44 | 1,16 | -1,5 |
| CaCl_2 | 30 | 5 | 4,1 | 4,2 | 1,4 | 12,7 | 1,21 | 5,1 | 1,46 | 0,71 | 1,02 | -7,4 |
| | | 10 | 7,7 | 8,5 | 3,2 | 16,3 | 1,29 | 11,1 | 3,5 | 0,65 | 1,11 | -1,0 |
| | | 15 | 10,5 | 12,0 | 5,2 | 17,9 | 1,42 | 16,9 | 6,2 | 0,59 | 1,13 | -1,4 |
| | | 20 | 12,9 | 15,8 | 8,4 | 22,4 | 1,55 | 24,7 | 11,1 | 0,45 | 1,23 | +8,2 |
| | | 25 | 15,8 | 20,3 | 10,4 | 21,0 | 1,58 | 31,0 | 14,3 | 0,43 | 1,24 | +10, |

Таблица 6.7 – Определение степени обессоливания воды и концентрирования солей по концентрации ионов хлора после вымораживания растворов*

| Раствор соли | Время вымораживания, мин. | Соле-содержание раствора соли, C , г/дм ³ | Концентрация хлор иона в растворе соли, г/дм ³ | Концентрация хлор иона в растворе соли, г/дм ³ | | Степень обессоливания, α | Степень концентрирования, β | Весовая часть льда γ , % | Ошибка, % |
|--------------|---------------------------|--|---|---|------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------|
| | | | | рассола | талой воды | | | | |
| $NaCl$ | 30 | 10 | 6,1 | 7,7 | 2,1 | 0,65 | 1,27 | 0,23 | +5,8 |
| | | 20 | 12,1 | 16,5 | 3,4 | 0,72 | 1,36 | 0,27 | +6,7 |
| KCl | 30 | 10 | 4,8 | 6,3 | 2,2 | 0,54 | 1,32 | 0,28 | +8,2 |
| | | 20 | 9,5 | 12,4 | 4,8 | 0,5 | 1,30 | 0,3 | +6,7 |
| $CaCl_2$ | 30 | 10 | 6,4 | 7,1 | 2,6 | 0,59 | 1,11 | 0,15 | +0,63 |
| | | 20 | 12,8 | 15,6 | 5,45 | 0,57 | 1,21 | 0,18 | +7,6 |

Таблица 6.8 – Определение степени обессоливания и концентрирования воды по кальциевой жесткости после вымораживания растворов*

| Раствор соли | Соле-содержание раствора соли, C , г/дм ³ | Общая жесткость раствора соли, г/дм ³ | Объем, дм ³ | | Жесткость, г/дм ³ | | Степень обессоливания, α | Степень концентрирования, β | Весовая часть льда γ , % | Ошибка, % |
|--------------|--|--|------------------------|------------|------------------------------|------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------|
| | | | рассола | талой воды | рассола | талой воды | | | | |
| $CaCl_2$ | 10 | 3,6 | 0,002 | 0,002 | 4,2 | 1,4 | 0,61 | 1,17 | 0,15 | +5,0 |
| | 20 | 7,2 | 0,002 | 0,002 | 8,1 | 3,5 | 0,51 | 1,13 | 0,18 | +0,97 |

* В проведении экспериментальных работ принимал участие магистр Одинцов Р.Ю., а в процессе обсуждения результатов к.т.н. Фатикулина А.В.

После нахождения степеней обессоливания и концентрирования вычислялась ошибка по материальному балансу солей по формуле:

$$C_O = \gamma \cdot C_T + (1 - \gamma) \cdot C_P, \quad (6.31)$$

где C_O – общее солесодержание, г/дм³;

C_T – солесодержание талой воды (льда), г/дм³;

C_P – солесодержание рассола, г/дм³;

γ – доля перехода солей в лед.

Определение электропроводности, концентрации хлор-ионов и катионов жесткости выполнялось по стандартным методикам [132].

Согласно полученным результатам степень обессоливания изменяется в пределах от 50 до 70%. Это свидетельствует о том, что одноступенчатое вымораживание шахтной воды повышенной минерализации не позволяет получить воду, которая отвечает требованиям ДСТУ на питьевую воду (до 1 г/дм³) из минерализованных вод (5 г/дм³).

Вместе с этим использование указанной технологии позволяет существенно снизить расходы на глубокое обессоливание воды с использованием обратного осмоса и позволяет вообще снизить расходы на процесс обессоливания воды.

При сравнении полученных нами экспериментальных данных с результатами, полученными в [198] можно отметить, что в последней работе достигнута большая степень обессоливания по аниону Cl^- вследствие меньшей кратности вымораживания. Существует аномалия перехода из раствора в талую воду и рассол анионов HCO_3^- , SO_4^{2-} и катионов K^+ + Na^+ . Это обусловлено изменением карбонатно-бикарбонатного равновесия при понижении температуры, что соответствует закону Генри (с понижением температуры увеличивается концентрация HCO_3^- в растворе).

Согласно полученным результатам степень обессоливания изменяется в пределах от 50 до 70%. Это свидетельствует о том, что одноступенчатое

вымораживание шахтной воды повышенной минерализации не позволяет получить воду, которая отвечает требованиям ДСТУ на питьевую воду (до 1 г/дм³) из минерализованных вод (5 г/дм³).

Вместе с этим использование указанной технологии позволяет существенно снизить расходы на глубокое обессоливание воды с использованием обратного осмоса и позволяет вообще снизить расходы на процесс обессоливания воды.

При сравнении полученных нами экспериментальных данных с результатами, полученными в [144] можно отметить, что в последней работе достигнута большая степень обессоливания по аниону Cl^- вследствие меньшей кратности вымораживания. Существует аномалия перехода из раствора в талую воду и рассол анионов HCO_3^- , SO_4^{2-} и катионов K^+ + Na^+ . Это обусловлено изменением карбонатно-бикарбонатного равновесия при понижении температуры, что соответствует закону Генри (с понижением температуры увеличивается концентрация HCO_3^- в растворе).

Таблица 6.9 – Результаты экспериментов вымораживания воды по отдельным компонентам

| Вода | Катионы | | | | Анионы | | | | |
|-----------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | жесткость общая, мг·экв/дм ³ | Ca^{2+} , мг/дм ³ | Mg^{2+} , мг/дм ³ | $K^+ + Na^+$, мг/дм ³ | HCO_3^- , мг/дм ³ | SO_4^{2-} , мг/дм ³ | Cl^- , мг/дм ³ | NO_3^{2-} , мг/дм ³ | сухой остаток, мг/дм ³ |
| входная водопроводная | 3,8 | 52 | 15 | 22 | 189 | 44 | 27 | 2 | 264 |
| талая | 0,64 | 6 | 4 | 3 | 24 | отс. | 13 | 0,5 | 42 |
| рассол | 10,64 | 126 | 53 | 28 | 433 | 80 | 85 | 6 | 632 |

Таблица 6.10 – Результаты экспериментов вымораживания воды из городского водопровода с определением степеней обессоливания воды, концентрирования солей и выхода льда

| Ступени | Катионы | | | | Анионы | | | | сухой остаток, мг/дм ³ |
|--------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | жесткость общая, мг·экв/дм ³ | Ca^{2+} , мг/дм ³ | Mg^{2+} , мг/дм ³ | $K^+ + Na^+$, мг/дм ³ | HCO_3^- , мг/дм ³ | SO_4^{2-} , мг/дм ³ | Cl^- , мг/дм ³ | NO_3^{2-} , мг/дм ³ | |
| Обессоливание, α | 0,83 | 0,88 | 0,73 | 0,86 | 0,87 | 1,0 | 0,52 | 0,75 | 0,84 |
| Концентрирование β | 2,8 | 2,42 | 3,53 | 1,27 | 2,29 | 1,81 | 3,15 | 3,0 | 2,39 |
| Переход в лед, γ | 0,68 | 0,62 | 0,78 | 0,24 | 0,60 | 0,45 | 0,81 | 0,73 | 0,62 |

Анализ результатов показывает, что обессоленная вода после вымораживания может смешиваться с пермнатом для получения питьевой воды (обычно вода проходит после этого стадию обеззараживания). Концентрат поступает на последующую степень вымораживания. Внедрение технологии вымораживания рассолов после обратноосмотического оборудования позволяет значительно уменьшить затраты на очистку воды. Однако следует отметить, что эта технология оправдывает себя при значительной продолжительности отрицательных температур (не менее одного месяца). При этом для внедрения технологии следует организовывать сбор засоленных вод в течение года и вымораживать их в период низких температур наружного воздуха. Очевидно, такое решение возможно при невысокой производительности оборудования (не больше нескольких десятков т/ч).

Таблица 6.11 – Результаты экспериментов вымораживания воды по отдельным компонентам

| Вода | Катионы | | | | Анионы | | | | |
|-----------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | жесткость общая, мг·экв/дм ³ | Ca^{2+} , мг/дм ³ | Mg^{2+} , мг/дм ³ | $K^+ + Na^+$, мг/дм ³ | HCO_3^- , мг/дм ³ | SO_4^{2-} , мг/дм ³ | Cl^- , мг/дм ³ | NO_3^{2-} , мг/дм ³ | сухой остаток, мг/дм ³ |
| входная водопроводная | 3,8 | 52 | 15 | 22 | 189 | 44 | 27 | 2 | 264 |
| таяя | 0,64 | 6 | 4 | 3 | 24 | отс. | 13 | 0,5 | 42 |
| рассол | 10,64 | 126 | 53 | 28 | 433 | 80 | 85 | 6 | 632 |

Таблица 6.12 – Результаты экспериментов вымораживания воды из городского водопровода с определением степеней обессоливания воды, концентрирования солей и выхода льда

| Ступени | Катионы | | | | Анионы | | | | |
|--------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | жесткость общая, мг·экв/дм ³ | Ca^{2+} , мг/дм ³ | Mg^{2+} , мг/дм ³ | $K^+ + Na^+$, мг/дм ³ | HCO_3^- , мг/дм ³ | SO_4^{2-} , мг/дм ³ | Cl^- , мг/дм ³ | NO_3^{2-} , мг/дм ³ | сухой остаток, мг/дм ³ |
| обессоливание, α | 0,83 | 0,88 | 0,73 | 0,86 | 0,87 | 1,0 | 0,52 | 0,75 | 0,84 |
| концентрирование β | 2,8 | 2,42 | 3,53 | 1,27 | 2,29 | 1,81 | 3,15 | 3,0 | 2,39 |
| переход в лед, γ | 0,68 | 0,62 | 0,78 | 0,24 | 0,60 | 0,45 | 0,81 | 0,73 | 0,62 |

ВЫВОДЫ

1. Разработаны и реализованы новые научно-обоснованные технологические решения получения экологически безопасных альтернативных источников водоснабжения в результате инновационной комплексной подготовки шахтных вод через снижение их минерализации и обеспечения нормативных требований для использования в коммунальных и промышленных системах, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие Донецкой Народной Республики.

2. Высокая теплоемкость воды обеспечивает приоритетное использование шахтных вод в качестве теплоносителя для отвода тепла в оборотных системах водопользования и для подвода тепла в тепловых сетях. Установлено, что основным ограничивающим фактором при использовании шахтных вод для указанных потребителей, является высокий карбонатный индекс, произведение кальциевой жесткости на щелочность воды, повышенная минерализация шахтных вод, а также низкие значения произведений растворимостей карбоната кальция и гипса.

3. Получены аналитические зависимости произведений растворимостей карбоната кальция и гипса от температуры подогрева водных растворов соответствующих солей. При использовании шахтных вод в оборотных циклах в качестве теплоносителя критическим фактором является выбор технологии очистки воды (циркуляционной или подпиточной), выбор оборудования и типа реагентов. Установлено, что обработка подпиточной воды раствором известкового молока обеспечивает повышение КПД очистки более чем в 2 раза. Для очистки от взвешенных веществ в подпиточной воде обосновано применение технологий осаждения с присадкой высокодисперсного песка. Исходя из экологических характеристик реагентов и их стоимости обосновано применение только извести вместо извести и кальцинированной соды. Инновационным является подготовка шахтных вод с помощью карбоксильных катионитов для снижения карбонатного индекса воды. Экспериментально и теоретически обосновано снижение

щелочности воды, которое эквивалентно снижению жесткости, что позволяет определить необходимый объем загрузки ионнообменной смолы для реализации процесса очистки воды.

4. Получены аналитические зависимости индукционных периодов кристаллизации карбоната кальция и гипса, что позволяет определить критическое время нахождения воды, содержащей потенциальные накипеобразователи, в зоне нагрева и необходимое время нахождения в реакторе-осадителе. Обосновано влияние концентрации ионов железа на степень снижения карбонат кальциевого накипеобразования.

5. Для повышения экологической безопасности поверхностных водных источников, представленных шахтными водами загрязненными соединениями тяжелых металлов, разработана технология очистки сбрасываемых в поверхностные водоемы вод от тяжелых металлов. Выполнен анализ оптимальных значений pH для осаждения тяжелых металлов. С учетом амфотерности свойств тяжелых металлов и существенного отличия стоимости реагентов-осадителей (извести и сульфата натрия), доказано преимущество применения ступенчатого осаждения, кроме увеличения степени очистки воды это обеспечивает возможность реализации соединений металлов в осадках.

6. Анализ технологий обессоливания шахтных вод показывает безальтернативность применения мембранных технологий обработки вод повышенной минерализации. Исследование эффективности применения обратноосмотических аппаратов для обессоливания вод повышенной минерализации позволило получить критериальное уравнение, характеризующее влияние основных режимов: расхода, скорости потока обессоливания воды, солесодержания воды, длины хода потока, расстояния между мембранами и давления исходной воды на степень обессоливания в обратноосмотических установках. Установлено, что оптимальное давление исходной воды для солесодержания исходной воды ~ 2 г/дм³ изменяется в пределах 10÷14 бар в зависимости от стоимости электроэнергии.

7. Для экологической безопасности применения обратноосмотических

технологий обессоливания шахтной воды обоснована целесообразность использования испарения и вымораживания для обработки ретентата. Доказано, что применение вымораживания обеспечивают ряд экологических преимуществ, обусловленных значительно меньшими затратами энергоресурсов. Характерно, что дискретные характеристики структур воды вызывают необходимость отмычки твердой фазы или применения ступенчатого вымораживания.

8. В соответствии с решением правительства Донецкой Народной Республики при использовании теоретических и практических разработок автора разработаны и утверждены в МОН рекомендации по использовании шахтных вод в промышленных целях. Материалы по исследованию вод повышенной минерализации применяются в учебном процессе при подготовке магистров в ДонНАСА по направлению 20.04.01 «Инженерная защита окружающей среды» по дисциплине «Технология очистки сточных вод». Результаты исследований используются при разработке проекта обеспечения питьевой водой г. Снежное. Ожидаемый экономический эффект от внедрения научно-технических разработок по использованию шахтных вод составляет 10,65 млн. руб. в год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Земля тивоги нашої: за матеріалами доповіді про стан навколошнього природного середовища в Донецькій області у 2004 р. [Текст] / під ред. С. В. Третьякова. – Донецьк : ЦЭПИ «ЭПИЦентр ЛТД», 2005. – 120 с.
2. **Высоцкий, С. П.** Риски затопления шахт и использование шахтных вод [Текст] / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько, В. В. Лихачева // Вестник Автомобильно-дорожного института Донецкого национального технического университета. – Горловка : АДИ, 2016. – № 1. – С. 88-95.
3. **Синявский, С.А.** «Донецксталь»: вовлечь шахтные воды в народнохозяйственный оборот [Текст] / С. А. Синявский, С. И. Резников // Инвест-Украина. Международный деловой журнал. – Донецк, 2010. – № 3. – С. 16-18.
4. **Гулько, С. Е.** Опыт и перспективы использования шахтной воды [Текст] / С.Е. Гулько, И.И. Гомаль // Уголь Украины. – 2013. – № 6. – С. 30-34.
5. **Шевченко, О. А.** Эколого-геохимические особенности углей и шахтных вод Донбасса (на примере Донецко-Макеевского углепромышленного района) [Текст] / О. А. Шевченко, Ю. А. Проскурня // Геолого-мінералогічний вісник. Криворізький технічний університет Міносвіти і науки України. – Кривой Рог, 2001-2002. – С. 38-44.
6. **Гавришин, А. И.** Некоторые важные закономерности химического состава шахтных вод [Текст] / А. И. Гавришин // Фундаментальные исследования. Геолого-минералогические науки. – М., 2014. – № 11. – С. 465-470.
7. **Ukhanyeva, M. I.** Khimicheskaya otsenka otkhodov ugledobychi [The chemical estimation of coal production tailing] [Text] / M. I Ukhanyeva, E. B Khobotova // Bulletin of the Kharkiv national university. – 2010. – Chemistry. – Issue 18 (41). – P. 260-268.
8. **Высоцкий, С. П.** Очистка, кондиционирование и использование вод повышенной минерализации [Текст] / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько. – Донецк :

Каштан, 2014. – 316 с.

9. Гребёнкин, С. С. Физико-химические основы технологии осветления и обеззараживания шахтных вод [Текст] / С. С. Гребёнкин, В. К. Костенко, Е. С. Матлак и др. – Донецк : ВИК, 2009. – 438 с.
10. Кульский, Л. А. Технология очистки природных вод [Текст] / Л. А. Кульский, П. П. Строкач. – Киев : Вища школа, 1986. – 352 с.
11. Регіональна доповідь про стан навколошнього природного середовища в Донецькій обл. у 2014 р. – 241 с.
12. Высоцкий, С. П. Совершенствование технологий обессоливания воды в обратноосмотических установках [Текст] / С. П. Высоцкий, М. В. Коновалчик, С. Е. Гулько // Теплоэнергетика. – М., 2017. – № 7. – С. 91-98.
13. Пилипенко, А. Т. Комплексная переработка минерализованных вод [Текст] / А. Т. Пилипенко, И. Г. Вахнин, И. Т. Гороновский и др. – Киев : Наукова думка, 1984. – 284 с.
14. Найманов, А. Я. Водоснабжение [Текст] / А. Я. Найманов, С. Б. Никиша, Н. Г. Насонкина и др. – Донецк : Норд-Пресс, 2004. – 649 с.
15. Robert L. P. Kleinman. Prediction of Water Quality at Surface coal mines [Text] / Robert L. P. Kleinman. // The National Mine Land Reclamation Center. West Virginia University in Morgantown. – 2016. – 239 p.
16. Кабаков, А. С. О целесообразности строительства на закрытых шахтах и водоемах комплексов по производству питьевой воды [Текст] / А. С. Кабаков, А. С. Язев, О. Н. Титомир // Уголь Украины. – Киев, 2007 – № 6. – С. 24-27.
17. Шевченко, О. А. Эколого-геохимические особенности шахтных вод Донбасса (на примере Донецко-Макеевского углепромышленного бассейна) [Текст] / О. А. Шевченко., Ю. А. Проскурня // Геолого-мінералогічний вісник. – Кривой Рог, 2001. – № 2. – С. 38-43.
18. Використання шахтних вод для технічного водопостачання. Загальні технічні вимоги [Текст] : СОУ 10.1.00174125.016:2008 : затв. Міністерством вугільної промисловості України 28.11.2008 : введення в дію с 01.07.2009. – Київ, 2008. – 24 с.

19. **Гриценко, А. В.** Управление промышленными отходами [Текст]. В 2 кн. Кн. 1. В 6 ч. Ч. 1. Промышленные отходы и окружающая среда в современном мире / А. В. Гриценко, Е. Л. Макаровский, И. Г. Черванев, И. А. Шеренков : Учебное пособие. – Харьков : РИП «Оригинал», – 2000. – 80 с.
20. **Кириллин, В. А.** Энергетика. Главные проблемы [Текст] : (В вопр. и ответах) / В. А. Кириллин. – М. : Знание, 1990. – 119 с.
21. **Гулько, С. Е.** Особенности использования шахтных вод в оборотных циклах промышленных предприятий [Текст] / С. Е. Гулько // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. – Луганск, 2017. – № 3 (5). Ч. 2. – С. 177–179.
22. **Баулина, А. И.** Обработка воды на тепловых электростанциях [Текст] / А. И. Баулина, С. М. Гурвич, В. М. Квятковский и др. ; под ред. В. А. Голубцева. – М. : Энергия, 1966. – 448 с.
23. **Paull, D.** Monitoring the Environmental Impact of Mining in Remote Locations through Remotely Sensed Data [Text] / D. Paull, G. Banks, C. Ballard, D. Gillieson // Geocarto International. – 2006. – № 1. – P. 33-42.
24. Evaluating Water Management Practice for Sustainable Mining [Text] / Xiang-feng Zhang, Lei Gao, Damian Barett, Yun Chen. Water. – 2014. – P. 414-433.
25. **Запольський, А. К.** Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод [Текст] / А. К. Запольський, Н. Г. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін, М. Т. Брик, П. І. Гвоздяк. – Київ : Лібра. – 2000. – 952 с.
26. **Высоцкий, С. П.** Шахтные воды – резервный источник водоснабжения [Текст] / С. П. Высоцкий, Ю. Д. Мышанов, Костас А. Паппас // Труды международной научно-технической конференции «Экология промышленных регионов», Горловка, 30-31 марта 1999 г. – Донецк : ООО «Лебедь». – 1999. – С. 33-38.
27. **Высоцкий, С. П.** Снижение вредного воздействия горных предприятий на окружающую среду [Текст] / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько // Научный вестник НИИГД Респиратор. – Донецк, 2017. – № 1 (54). – С. 65-74.
28. **Sikora, J.** Case Study : Desalination of Coal Mine Drainage for water Reuse

and Salt Production [Text] / J. Sikora, K. Szyndler, R. Ludlum, B. Ericson. – P. 413-421.

29. **Синявский, С. А.** О проблеме деминерализации шахтных вод [Текст] / С. А. Синявский // Уголь Украины. – Киев, 2010. – № 2. – С. 29-31.

30. **Henna Punkkinen.** Guidelines for mine water management [Text] / Henna Punkkinen, Lea Rasanen, Ulla-Maija Mroueh and Juhani Korkealaakso // VVT Technical Research Centre of Finland ltd. – 2016. – 157 p.

31. **Bernard Aube.** The Science of Treating Acid Mine Drainage and Smelter Effluents [Text] / Bernard Aube // Canada. www.enviraube.com. – 21 p.

32. **Karletta Chief.** Understanding the Gold King Mine Spill [Text] / Karletta Chief, Janick F. Artiola, Sarah T. Wilkinson, Paloma Beamer, Raina M. Maier. // University of Arizona Support and Research Program. – 2016. – 11 p.

33. **Абрамов, А. И.** Методы очистки производственных сточных вод [Текст] / А. И. Абрамов, А. И. Жуков. – М. : Стройиздат, 1977. – 156 с.

34. **Проскуряков, В. А.** Очистка сточных вод в химической промышленности [Текст] / В. А. Проскуряков, Л. И. Шмидт. – Ленинград : Химия, 1977. – 463 с.

35. **Янковский, Н. А.** Новейшие технологии очистки промышленных сточных вод химического производства [Текст] / Н. А. Янковский, И. М. Демиденко. – Горловка : ОАО «Концерн Стирол», 2007. – 172 с.

36. **Касимов, А. М.** Мероприятия по снижению степени отрицательного воздействия на ОПС шламонакопителей промышленных предприятий [Текст] / А. М. Касимов, А. А. Романовский // Вісник Міжнародного Слов'янського університету. – Харьков: Сер. «Технічні науки». – Т. VII. – 2004. – № 1. – С. 37-40.

37. **Касимов, А. М.** Управление опасными промышленными отходами. Современные проблемы и решения [Текст] / А. М. Касимов, Л. Л. Товажнянский, В. И. Тошинский, Д. В. Сталинский // Монография; под ред. А. М. Касимова. – Харьков : Изд. дом НТУ «ХПИ», 2009. – 512 с.

38. **Пилипенко, А. Т.** Аналитическая химия [Текст] / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. В 2 кн. Кн. 1. – М. : Химия, 1990. – 480 с.

39. **Выговская, А. П.** Концептуальные основы создания нормативно-правовой и методической базы в сфере обращения с отходами [Текст] / А. П. Выговская // Утилизация отходов, организация и контроль полигонов: Сб. научн. ст. – Одесса : ОЦНТЭИ, 1999. – С. 16-28.
40. **Ефимов, В. Г.** Об экономическом подходе к решению экологических проблем Донецкой области [Текст] / В. Г. Ефимов // Сборник докладов научно-практической конференции «Донбасс 2020: охрана окружающей среды и экологическая безопасность». – Донецк, 2005. – С. 199-203.
41. Экологическое управление и более чистое производство // The international institute for industrial environmental economics. – Lund, 2001. – 206 с.
42. **Горовой, А. Ф.** Твердые промышленные отходы Донбасса – нетрадиционный источник минерального сырья [Текст] / А. Ф. Горовой, Н. А. Горовая // Тез. докл. II Междунар. конфер. «Сотрудничество для решения проблемы отходов», 9-10 февраля 2005 г. – Харьков : ИД „ИНЖЭК”, 2005. – С. 142-146.
43. **Кононенко, Н. А.** Анализ влияния деятельности предприятий угольной промышленности на земельные ресурсы. Экологические аспекты загрязнения окружающей среды [Текст] / Н. А. Кононенко, Я. М. Пидгайный, Ю. Я. Ященко // Тезисы докладов международной научно-практической конференции, Минуглепром Украины Киев, 26-28 марта 1996 г. Часть 2. – Киев, 1996. – С. 23-25.
44. **Братчиков, В. Г.** Управление промышленными отходами. В 2 кн. Кн. 1 в 6 ч. Ч. 2: Система управления промышленными отходами в Украине [Текст] : учебное пособие / В. Г. Братчиков, А. П. Выговская, В. С. Мищенко. – Харьков : РИП «Оригинал», 2000. – 168 с.
45. ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов [Текст]. – Взамен ГОСТ 4245-48; введ. 1974-01-01. – М. : Изд-во стандартов.
46. ГОСТ 4151-72. Вода питьевая. Методы определения общей жёсткости [Текст]. – Взамен ГОСТ 4151-48; введ. 1974-01-01. – М. : Изд-во стандартов.

47. **Касимов, А. М.** Концепция обращения с отходами в бассейне Северского Донца [Текст] / А. М. Касимов, А. К. Кузин, А. М. Кирюхин // Украинский научно-практический журнал «Регион: проблемы и перспективы». – 2002. – Специальный выпуск. – С. 3-10.
48. Донеччина. Перехрестя цивілізацій. Кн. 1 [Текст] / Під заг. редакцієй В. І. Мозгового. – 2007. – 160 с.
49. **Марчук, Г. И.** Научные основы прогрессивной техники и технологии [Текст] / Г. И. Марчук, И. Ф. Образцов, Л. И. Седов и др. – М. : Машиностроение, 1986. – 376 с.
50. **Гусев, Н. Н.** Очистка шахтных вод до питьевого качества на ликвидированных шахтах [Текст] / Н. Н. Гусев, Ю. В. Капунов, А. Н. Подсевалов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2010. – № 2. – С. 308-313.
51. **David M. Ayres.** Removing Heavy Metals from Wastewater / David M. Ayres, Allen P. Davis, Paul M. Gietka // Engineering Research Center Report. University of Maryland. – 1994. – 22 p.
52. **Высоцкий, С. П.** Влияние различных факторов на растворимость металлов и степень удаления соединений железа из раствора [Текст] / С. П. Высоцкий, Т. И. Степаненко // Вестник автомобильно-дорожного института Донецкого национального технического университета. – Донецк, 2016. – № 1 (18). – С. 96-104.
53. **Андрianов, А. П.** Перспективы применения мембранных методов ультрафильтрации и нанофильтрации на крупных водопроводных станциях [Текст] / А. П. Андрianов, А. Г. Первов // Водоочистка. – 2007. – № 2. – С. 10-15.
54. Технический справочник по обработке воды [Текст]: в 2 т.; перевод с фр.; под редакцией Г. Н. Герасимова, М. И. Алексеева, В. Г. Иванова, А. М. Курганова и др. – СПб. : Новый журнал. – 2007. – С. 1611-1615.
55. **Громов, С. Л.** Использование современных интегрированных мембранных технологий для улучшения качества питательной воды на предприятиях энергетики [Текст] / С. Л. Громов, М. П. Ковалев, А. Р. Сидоров и

др. // Водоочистка. – 2007. – № 8. – С. 13-16.

56. Опреснение минерализованных вод [Текст]: сборник научных трудов. – М. : ВНИИВОДГЕО, 1987. – 128 с.

57. **Pervov, A. G.** Production of quality drinking water with membranes [Text] / A. G. Pervov, Y. V. Reztsov et al. // Desalination. – 1996. – Vol. 108.

58. **Когановский А. М.** Очистка и использование сточных вод в промышленности [Текст] / А. М. Когановский и др. – М. : Химия, 1983. – 288 с.

59. **Высоцкий, С. П.** Менеджмент использования шахтных вод [Текст] / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько // Научно-практический журнал «Строитель Донбасса». – Донецк, 2018. – № 4 (5). – С. 28-31.

60. **Гулько, С Е.** Уменьшение вредного влияния шахтных вод на окружающую среду [Текст] / С. Е. Гулько, С. П. Высоцкий // 22 марта - всемирный день водных ресурсов: Сборник тезисов и докладов // Материалы международной научно-практической конференции с международным участием (22 марта 2019 г.). – Луганск : Изд-во ЛНУ им. Даля, 2019. – С 57-75.

61. **George R. Watglaf.** The passive treatment of coal mine drainage [Text] / George R. Watglaf, Karl T. Schroeder, Robert L. P. Klinmann, Candaee L. Kairies and Robert W. Nairn. US Department of Energy. National Energy Technology Laboratory. – 2004. – Р. 72.

62. **Поворов, А. А.** Вода: экология и технологии [Текст] / А. А. Поворов // Матер. Междунар. конгресса. – М., 1994. – № 2. – С. 646-647.

63. **Высоцкий, С. П.** Проблемы выбора технологии обессоливания воды [Текст] / С. П. Высоцкий, М. В. Коновалчик // Энергосбережение и водоподготовка. – 2016. – № 2 (100). – С. 29-35.

64. **Кульский, Л. А.** Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды [Текст]. В 2 ч. Ч. 1 / Л. А. Кульский, И. Т. Гороновский, А. М. Когановский, М. А. Шевченко. – Київ : Наукова думка, 2000. – С. 200-201.

65. **Sheppard T. Powell.** Water Conditioning for Industry 2-nd Edition [Text] / McGraw-Hill Inc. – New York, 1990. – Р. 548.

66. **Высоцкий, С. П.** Кристаллизация карбоната кальция в оборотных

системах водопользования [Текст] / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько // Вода: химия и экология. – М. : Вода: химия и экология, 2016. – № 1. – С. 69-75.

67. Guidelines for Groundwater Modelling to Assess impacts of proposed Natural Resource Development Activities [Text]. / Report Robertson Geo Consultants Inc. and SRK consulting Inc. – Canada, 2012. – 16 p.

68. **Майдуков, Г. Л.** Комплексное использование угольных месторождений Донбасса, как основа экологической безопасности и энергосбережения в регионе [Текст] / Г. Л. Майдуков // Економічний вісник Донбасу. – 2007. – С. 12-19.

69. **Гаврилин, А. И.** Некоторые важные закономерности формирования состава шахтных вод в Восточном Донбассе [Текст] / А. И. Гаврилин // Геолого-минералогические науки. Фундаментальные исследования. – 2014. – № 11. – С. 2465-2470.

70. **Сірик, О. Г.** Вдосконалення моделі утворення уступу [Текст] / О. Г. Сірик, В. О. Пеньков, О. В. Грабар, М. В. Васечкін // Містобудування та територіальне планування. – Київ : КНУБА, 2004. – вип. 18. – С. 149-157.

71. **Софийский, К. К.** Нетрадиционные способы предотвращения выбросов и добычи угля [Текст] / К. К. Софийский, А. П. Калфакчян, Е. А. Воробьев. – М. : Недра, 1994. – 192 с.

72. **George R. Watzlaf.** The Passive Treatment of Coal Mine Drainage [Text] / George R. Watzlaf, Karl T. Schroeder, Robert L. P. Kleinman, Candau L. Kairies, Robert W. Nairn. // US Department of Energy National Energy Technology Laboratory. – Pittsburg, 2004. – Р. 71.

73. Водоподготовка [Текст]: справочник / под ред. д. т. н., действительного члена Академии промышленной экологии С. Е. Беликова. – М. : Аква-Терм, 2007. – 240 с.

74. **Янковский, Н. А.** Создание замкнутой системы водообеспечения промышленного предприятия [Текст] / Н. А. Янковский, В. А. Степанов, Б. В. Кравченко. – Донецк : ООО «Лебедь», 2004. – 284 с.

75. **Высоцкий, С. П.** Мембранные и ионитные технологии водоподготовки в энергетике [Текст] / С. П. Высоцкий. – Киев : Техника, 1989. – 176 с.

76. **Малахов, И. А.** Экономичные малоотходные технологии подготовки

воды на ТЭС и в котельных [Текст] / И. А. Малахов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2003. – № 1. – С. 24-25.

77. **Гомеля, М. Д.** Сучасні методи кондиціонування та очистки води в промисловості [Текст] / М. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик, Т. О. Шаблій. – Київ : Графіка, 2007. – 168 с.

78. **Саранчук, В. И.** Борьба с горением породных отвалов [Текст] / В. И. Саранчук. – Київ : Наукова думка, 1978. – 167 с.

79. **Пучков, Л. А.** Геомеханическое обоснование и разработка технологии извлечения метана из угольных пластов в режиме кавитации с использованием энергии массива [Текст] / Пучков Л. А., Сластунов С. В., Фейт Г. Н. // ФТПРПИ. – 2002. – № 4. – С. 11-15.

80. **Майстренко, В. Н.** Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов [Текст] / В. Н. Майстренко, Р. З. Хамитов, Г. К. Будников. – М. : Химия, 1996. – 318 с.

81. **Боковой, В. П.** Картирование оползневых участков и зон повышенного обводнения грунтов комплексом геофизических методов на склоне р. Днепр в г. Киев [Текст] / В. П. Боковой, С. П. Левашов, Н. А. Якимчук, И. Н. Корчагин // Докл. НАН Украины. – 2003. – № 11. – С. 96-103.

82. **Хоменко, Я. В.** Оценка проблемы терриконов Донбасса [Текст] / Я. В. Хоменко, А. С. Солдатова // Економічний вісник Донбасу. – 2015. – № 1. – С. 12-19.

83. **Сірик, Г.** Вдосконалення моделі утворення уступу [Текст] / О. Г. Сірик, В. О. Пеньков, О. В. Грабар, М. В. Васечкін // Містобудування та територіальне планування. – Київ : КНУБА, 2004. – вип. 18. – С.149-157.

84. **Ларченко, В. Г.** Высокоточный способ экспериментальных наблюдений за сдвижением и деформацией подработанной толщи пород и земной поверхности [Текст] / В. Г. Ларченко, Н. В. Хоружая // Збірник наукових праць Луганського національного аграрного університету. – Луганськ : ЛНАУ, 2016. – С. 76-84.

85. **Садовникова, Л. К.** Показатели загрязнения почв тяжелыми металлами при почвенно-химическом мониторинге [Текст] / Л. К. Садовникова, Н. Г. Зырин

// Почвоведение. – 1995. – № 10. – С. 84-89.

86. **Радовенчик, В. М.** Тверді відходи: збір, переробка, складування [Текст] / В. М. Радовенчик, М. Д. Гомеля. – Київ : Кондор, 2009. – 550 с.
87. **Альберт Гор** Земля у рівновазі. Екологія і людський дух [Текст]. Київ : Інтелсфера, 2001. – 394 с.
88. Правила технической эксплуатации электростанций и сетей [Текст]. – М. : Энергоиздат, 1989. – 288 с.
89. Emerging Issues Paper: Mine waterpollution 2009. Environment and fourosm. – 11 p.
90. Abandoned mines and the water environment. Science Report. Environment Agency. – 31 p.
91. **Julbe, A.** In «Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology» [Text] / A. Julbe, J .D. Ramsay // Membrane Science and Technology Series 4. /Ed. Burggraaf A. J. and Cot L. ELSEVIER. (Amsterdam, NL).Chapter 4. – 1996. – P. 67-118.
92. Техногенные последствия закрытия угольных шахт Украины [Текст] / под ред. Ю. Н. Гавриленко, В. Н. Ермакова. – Донецк : Норд-Пресс. – 2004. – 631 с.
93. **Гулько, С. Е.** Техносферная безопасность при ликвидации шахт в Донецке [Текст] / С. Е. Гулько, И. И. Гомаль // 14-я Международная Конференция по проблемам горной промышленности, строительства и энергетики «Социально-экономические и экологические проблемы горной промышленности, строительства и энергетики» 30-31 октября 2018 г. В 2 т. Т.1: материалы конференции. – Тула : Изд-во ТулГУ. – 2018. – С. 371-379.
94. **Гурвич, С. М.** Справочник химика-энергетика. Том 1. Водоподготовка и водный режим парогенераторов [Текст] / С. М. Гурвич. –М. : Энергия, 1972. – 465 с.
95. **Кульский, Л. А.** Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды [Текст] : в 2 ч. / Л. А. Кульский, И. Т. Гороновский, А. М. Когановский, М. А. Шевченко. – Київ : Наукова думка, 1980,– 1206 с.

96. Справочник химика-энергетика [Текст]. Т. 1; под общей ред. С. М. Гурвича. – М. : Энергия, 1972. – 456 с.
97. **Банников, В. В.** Проблемы накипи и энергосбережения [Текст] / В. В. Банников // Энергосбережение. – 2005. – № 3. – С. 58-60.
98. Правила технической эксплуатации тепловых электростанций и сетей [Текст]. – М. : Энергоиздат, 1989. – 288 с.
99. **Costa C. B. B.** Considerations on the crystallization modeling: Population balance solution [Text] / Costa C. B. B., Maciel M. R. W., Filho R. M. // Comput. Chem. Eng. – 2007. –Vol. 31. – № 3. – P. 206-218.
100. Обработка воды на тепловых электростанциях [Текст]; под ред. В. А. Голубцова. – М. : Изд. Энергия, 1966. – 448 с.
101. **Вихрев, В. Ф.** Водоподготовка [Текст] / В. Ф. Вихрев, М. С. Шкроб. – М. : Энергия, 1973. – 416 с.
102. **Бондаренко, Н. К.** О свойствах взвешенных веществ шахтных вод [Текст] / Н.К. Бондаренко, В. А. Сафонов, А. В. Лесогоров // Общегосударственный научно-технический журнал «Проблемы экологии». – Донецьк : ДонНТУ, 2008. – № 1. – С. 13-18.
103. **Гулько, С. Е.** Анализ состава и состояния гидротехнических сооружений угольных шахт [Текст] / С. Е. Гулько, И. И. Гомаль // Всеукраинский научно-технический журнал горного профиля «Вести Донецкого горного института». – 2013. – № 1 (32). – С. 78-84.
104. Amaid Filtration Systems. Cover story. Cooling towers: how to keep particulates at bay [Text] // Filtration and separation. – 2006. – July / august. – P. 18-20.
105. **Запольський, А. К.** Фізико-хімічні основи технологій очищення стічних вод [Текст]: підручник / А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін та ін. – Київ : Лібра, 2000. – 552 с.
106. **Высоцкий, С. П.** Совершенствование технологии очистки шахтных вод от взвешенных частиц [Текст] / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько // Научный вестник НИИГД «Респиратор». – 2016. – № 3 (53). – С.70-78.
107. **Bhatti M. K. I.** Developing testing plant and methods for water processing

and control for thermal power stations [Text] / M. K. I Bhatti, B. M. Larin, A. B. Larin and W. Q. Awan // International journal of Engineering @ Technology IJET-IJENS. – 2011. –vol. 11. – № 4. – P. 16-20.

108. **Почиталкина, И. А.** Изучение влияния химических факторов на кристаллизацию сульфата кальция из водных растворов [Электронный ресурс] / И. А. Почиталкина, А. И. Михаличенко, К. Г. Розвезев // Электронный журнал "Исследовано в России", 85, 1006-14, 2010. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2010/085.pdf>.

109. **Прокуряков, В. А.** Очистка сточных вод в промышленности [Текст] / В. А. Прокуряков, Л. И. Шмидт. – Ленинград : Химия, 1977. – 356 с.

110. **Высоцкий, С. П.** Выбор альтернативных решений для подготовки воды для подпитки тепловых сетей [Текст] / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько // Энергосбережение и водоподготовка. – 2016. – № 4. – С. 3-8.

111. **Громогласов, А. А.** Водоподготовка. Процессы и аппараты [Текст] : учеб. пособие для вузов / А. А. Громогласов, А. С. Копылов, А. П. Пильщиков; под ред. О. И. Мартыновой. – М. : Энергоатомиздат, 1990. – 272 с. : ил.

112. **Шкроб, М. С.** Водоподготовка и режим паротурбинных электростанций [Текст] / М. С. Шкроб, Ф. Г. Прохоров. – М.; Ленинград : Госэнергоиздат, 1961. – 471 с.

113. **Висоцький, С. П.** Накипеобразование в теплофикационных системах [Текст] / С. П. Висоцький, Г. В. Фаткуліна // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури: збірник наукових праць : інженерні системи та техногенна безпека. – Макіївка, 2009. – Вип. 2 (76). – С. 99-105.

114. **Гребенюк, В. Д.** Обессоливание воды ионитами [Текст] / В. Д. Гребенюк, А. А. Мазо. – М. : Химия, 1980. – 256 с.

115. **Фрог, Б. Н.** Водоподготовка [Текст] : учебн. пособие для вузов / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – М. : Издательство МГУ, 1996. – 680 с.

116. **Кочмарський, В. З.** Протинакипна обробка водного теплоносія поверхнево активними інгібіторами [Текст] / В. З. Кочмарський, О. В. Кочмарський // Вода і водоочисні технології. – 2010. – № 1. – С. 30-36.

117. **Булатов, М. А.** Комплексная переработка многокомпонентных жидких систем [Текст] / М. А Булатов. – М. : Мир, 2012. – 304 с.
118. **Балабан-Ирменин, Ю. В.** Закономерности накипеобразования в водогрейном оборудовании систем теплоснабжения [Текст] / Ю. В. Балабан-Ирменин, А. В. Богловский, А. Г. Васина, А. М. Рубанов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – № 3. – С. 10-16.
119. **Jackson S.** Recognizing indigenous water cultures and rights in mine water management: the role of negotiated agreements [Text] / Jackson S., Barbor M. // World Water Week. – Stockholm, Sweden. Aquatic Procedia. – 5 (2015). – P. 81-89.
120. **Mans Kjellander.** Formation and prevention of calcify scale of Davamyran [Text] / Mans Kjellander // UMFA Energi. – 2015, September. – P. 5-13.
121. **Гриссбах, Р.** Теория и практика ионного обмена [Текст] / Р. Гриссбах. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1963. – 499 с.
122. **Лосев, К. С.** Миры и заблуждения в экологии [Текст] / К. С. Лосев. – М. : Научный мир, 2011. – 221 с.
123. **Хімко, Р. В.** Малі річки дослідження, охорона, відновлення [Текст] / Р. В. Хімко, О. І. Мережко, Р. В. Бабко. – Київ : Інститут екології, 2003. – 380 с.
124. **Дрикер, Б. Н.** Предотвращение минеральных отложений и коррозии металла в системах водного хозяйства с использованием фосфорсодержащих комплексонов [Текст] : дис. канд. техн. наук / Дрикер Б. Н. – М., 1991. – 459 с.
125. **Кучеренко, Д. И.** Оборотное водоснабжение (системы водяного охлаждения) [Текст] / Д. И. Кучеренко. – М. : Стройиздат, 1980. – 169 с.
126. **G. Maggiotti di Celso.** Calcium carbonate scales on process equipments: a measure of the induction time for nucleation [Text] / G. Maggiotti di Celso, M. Prisciandaul, D. Kazatga, A. Lancia, D. Musmazza // Desalination and water treatment: Clean water and Energy. – 2016, May. – P. 173-177.
127. **Einaz Gunnlaugsson.** Scaling Prediction Modeling. Short Course on Geothermal Development and Geothermal Wells [Text] / Einaz Gunnlaugsson. – 2012, Match. – P. 1-9.
128. **Копылов, А. С.** Водоподготовка в энергетике [Текст] : учебное

пособие для вузов / А. С. Копылов, В. М. Лавыгин, В. Ф. Очков. – М. : Издательство МЭИ, 2003. – 309 с.

129. **Rogues, H.** Kinetics of the formation condition of carbonate tartars [Text] / H. Rogues, A. Girou // Water Research. – Vol. 8. – P. 907-920.

130. **Danny Harmsen.** Eutectic Freeze Crystallization. Towards achieving zero liquid discharge in water treatment [Text] / Danny Harmsen, Arslan Ahmad, Dragos Petruitiu, Don van Galen, Vincent Toussaint // AWE International, Water treatment. – 2016, December / 2017, January. – P. 13-21.

131. **Mtombeni T.** Evaluation of the performance of a new freeze desalination technology [Text] / T. Mtombeni, J. P. Maree, C. M. Zvinowanda, J. K. O. Asante, F. S. Oosthuizen, W. J. Louw // International Journal of Environmental Science and Technology. – 2013, May. – Vol. 10. – Issue 3. – P. 545-550.

132. **Кафаров, В. В.** Методы кибернетики в химии и химической технологии [Текст] / В. В. Кафаров. – М. : Химия, 1971. – 496 с.

133. **Левеншпиль, О.** Инженерное оформление химических процессов [Текст] / О. Левеншпиль. – М. : Химия, 1969. – 622 с.

134. **Карелин, Ф. Н.** Обессоливание воды обратным осмосом [Текст] / Ф. Н. Карелин. – М. : Стройиздат, 1988. – 208 с.

135. **Пэнтл Р.** Методы системного анализа окружающей среды [Текст] / Р. Пэнтл. – М. : Мир, 1979. – 232 с.

136. **Канило, П. М.** Глобальная и социальная экология [Текст] / П. М. Канило. – Харьков, 1996. – 162 с.

137. **Грубов, В. И.** Математическое моделирование непрерывных технологических процессов [Текст] / В. И. Грубов. – Киев : Изд. Киевского университета, 1971. – 174 с.

138. **Гройт, Г. Р.** Наука о коллоидах [Текст] / Г. Р Гройт. – М. : Ин. лит, 1955. – 538 с.

139. **Vojtech Dirner.** Qualitative analisys of problems associated with waste deposition in underground mine workings [Text] / Vojtch Dirner, Alexander Kiraly, Aleks Dobes. // Проблеми екології. – Донецьк, 2013. – № 2. – С. 3-9.

140. **Hanna Kyllonen.** Purification and reuse of mine water [Text] / Hanna Kyllonen // Green Mining. YTT. – 2015. – № 5. – 12 p.
141. **Зайфрид, Д.** Энергия : веские аргументы [Текст] / Д. Зайфрид. – Киев : Эхо-Восток, 1994. – 154 с.
142. Экология энергетики [Текст] / Под ред. Путилова В. Я. – М. : МЭИ, 2003. – 388 с.
143. **Абрамов, А. И.** Повышение экологической безопасности ТЭС [Текст] : учеб. пособие / А. И. Абрамов, Д. П. Елизаров, А. Н. Ремезов и др. – М. : МЭИ, 2001. – 402 с.
144. **James Pope.** Current Research on Mine Water and the Environment in New Zealand [Text] / James Pope, Dave Craw // Mine Water Environment. Springer. – 2015, October. – P. 34-35.
145. **Vysotsky S.** Economic and ecological features of water cleaning on weak acidic cation exchange resin for district heating systems [Text] / S. Vysotsky, S. Gulko // Проблеми екології. Загальнодержавний науковий журнал. – Донецьк, 2014. – № 1 (33). – С. 3-9.
146. **Хамский, Е. В.** Кристаллизация в химической промышленности [Текст] / Е. В. Хамский. – М. : Химия, 1979. – 344 с.
147. **Куликов, Н. И.** Теоретические основы очистки воды [Текст] / Н. И. Куликов, А. Я. Найманов, Н. П. Омельченко и др. – Макеевка : ДГАСА, 1999. – 227 с.
148. **F. van der Ham.** Eutectic freeze crystallization: Application to process streams and waste water purification [Text] / F. van der Ham, G. J. Witkamp, J. de Graauw, G. M. van Rosmalen // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 1998, March. – Vol. 37. – Issue 2. – P. 207-213.
149. **Rocha F.** A New theoretical approach to model crystal growth from solution [Text] / Rocha F., Martins P. M. // Chemical Engineering Science. – 2006. – Vol. 61. – № 19. – P. 5696-5703.
150. **Высоцкий, С. П.** Кристаллизация карбоната кальция в оборотных системах охлаждения воды [Текст] / С. П. Высоцкий, С. Канда // Химия и

технология воды. – 1994. – № 5. – С. 541-544.

151. Чураев, Н. В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах [Текст] / Н. В. Чураев . – М. : Химия, 1990. – 284 с.

152. Химическая энциклопедия [Текст]. В 5 т. Т. 2. – М. : Химия, 1990. – 416 с.

153. Дятлова, Н. М. Комплексоны и комплексонаты металлов [Текст] / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов. – М. : Химия, 1988. – 544 с.

154. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп [Текст] : Справочн. изд. / А. Л. Бандман, Г. А. Гудзовский, Л. С. Дубейковская; под ред. В. А. Филова. – Ленинград : Химия, 1988. – 512 с.

155. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп [Текст] : Справ. изд. ; под ред. В .А. Филова. – Ленинград : Химия, 1989. – 592 с.

156. Jacob A. Marinsky. Jon Exchange [Text] / Jacob A. Marinsky. – New York, 1976. – 552 p.

157. Запольский, А. К. . Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / А. К. Запольский, В. В. Образцов. – Киев : Техника, 1989. – 199 с.

158. Костюк, В. И. Les technologies membranairesdans la reutilization des eaux uses [Text] / В. И. Костюк, Gnid Kader, Donne Pascal, G. Basquet, J. C. Schrotter // Eau, ind., nuisances. –2003. – № 262. – Р. 45-50.

159. Долгополов, П. И. Особенности реагентного умягчения подземных вод и концентрата обратноосмотических установок в вихревых реакторах [Текст] / П. И. Долгополов, Э. Г. Амосова, С. П. Журавлев // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – № 2. – С. 32-37.

160. Acid Mine drainage [Text] / Mining and water pollution issues in BC. – 26 р.

161. Губіна, В. Г. Залізовмісні відходи України: Стан та перспективи використання [Текст] / В. Г. Губіна, Б. О. Горлицький. – Київ : Логос. – 2010. – 127 с.

162. **Чарыков, А. К.** Математическая обработка результатов химанализа [Текст] / А. К. Чарыков. – Ленинград : Химера, 1984. – 168 с.
163. **Michael R. Lindenburg.** Engineering economic analysis [Text] / Michael R. Lindenburg. – Professional publications. – 1988. – 233 p.
164. **Дытнерский, Ю. И.** Баромембранные процессы [Текст] / Ю. И. Дытнерский. – М. : Химия, 1978. – 272 с.
165. **Пампуря, В. И.** Оптимальное управление безопасностью экологически опасных объектов [Текст] / В. И. Пампуря. – К Київ : Наукова думка, 2012. – 598 с.
166. **Высоцкий, С. П.** Технологии очистки воды для систем питьевого и промышленного водоснабжения [Текст] / С. П. Высоцкий, А. В. Фаткулина // Вісник Донецького університету. Сер. А : Природничі науки. – 2003. – Вип. 1. – С. 312-316.
167. **Первов, А. Г.** Установки обратного осмоса в схемах подготовки воды для паровых котлов [Текст] / А. Г. Первов, В. И. Бондаренко // Водоснабжение и санитарная техника. – 2005. – № 6. – С. 17-23.
168. **Ярославцев, А. Б.** Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение [Текст] / А. Б. Ярославцев, В. В. Никоненко // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 3. – С. 33-53.
169. **Брык, М. Т.** Вода в полимерных мембранах [Текст] / М. Т. Брык, И. Д. Атаманенко // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12. – №5. – С. 235-398.
170. **Belfort.** The behavior of suspension and macromolecular solutons in crossflow microfiltration [Text] / Belfort, R. H. Davis // J. Membr. Sci. – 1994. – Vol. 96. – № 3. – P. 1-58.
171. **Vysotsky, S. P.** Improvement of water desalination Technologies in Reverse Osmosis Plants [Text] / S. P. Vysotsky, M. V. Konovalchik, S. E. Gulko // Thermal engineering. Pleiadesing, Inc. – 2017. – Vol. 64. – № 7. – P. 542-548.
172. **Machado, D. R.** Effect of solvent properties on permeate flow through NF membranes [Text] / D. R. Machado, D. Hasson, R. Semiat // Part I: investigation of parameters affecting solvent flux. J.Membrane Sci. 163. – 1999. – P. 93-102.

173. **Thorsen, T.** Flux and recovery influences on treatment efficiency in ultrafiltration of coloured drinking water [Text] / T. Thorsen // Desalination. – 1998. – Vol. 117. – № 1-3. – P. 131-138.
174. **Cho, J.** Membrane filtration of natural organic matter: factor and mechanisms affecting rejection and flux decline with three ultrafiltration membranes [Text] / J. Cho, G. Amy, G. Pellegrino // J. Membr. Sci. – Vol. 164. – № 1-2. – P. 89-110.
175. **Черкасов, С. И.** Обратный осмос: теория, практика, рекомендации [Текст] / С. И. Черкасов // Энергослужба предприятия. – Апрель 2006. – С. 21-23.
176. **Ясминов, А. А.** Обработка воды обратным осмосом [Текст] / А. А. Ясминов, А. К. Орлов, Ф. Н. Карелин и др. – М. : Стройиздат, 1978. – 121 с.
177. **Высоцкий, С. П.** Мембранные и ионитные технологии водоподготовки в энергетике [Текст] / С. П. Высоцкий. – К. : Техника, 1989. – 176 с.
178. **Мулдер М.** Введение в мембранные технологии [пер. с англ.] [Текст] / М. Мулдер. – М. : Мир, 1999. – 513 с. : ил.
179. **Хванг, С. Т.** Мембранные процессы разделения [Текст] / С. Т. Хванг, К. Каммемайер. – М.: Химия, 1981. – 463 с.
180. **Кавицкая, А. А.** Регенерация обратноосмотических мембран [Текст] / А. А. Кавицкая // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12. – № 10. – С. 875-887.
181. **Kulovaara, M.** Effects of aquatic humic substances on a hydrophobic ultrafiltration membrane [Text] / M. Kulovaara, S. Metsamuuronen // Chemosphere. – 1999. – Vol. 38. – № 15. – P. 3485-3496.
182. **Свитцов, А. А.** Мембранные технологии в процессах водоподготовки и очистки сточных вод [Текст] / А. А. Свитцов, Т. Ж. Абылгазиев, А. А. Акобян и др. – М. , 1991. – 110 с.
183. **Дытнерский, Ю. И.** Обратный осмос и ультрафильтрация [Текст] / Ю. И. Дытнерский. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
184. **Василенко, А. И.** Очистка малых количеств производственных сточных вод. [Текст] / А. И. Василенко, А. А. Василенко. Київ : Будівельник, 1976. – 141 с.

185. **Хантли Г.** Анализ размерностей [Текст] / Хантли Г. – М.: Мир, 1970. – 175 с.
186. **Эмануэль, Н. М.** Курс химической кинетики [Текст] / Н. М. Эмануэль., Д. Г. Кнорре. – М. : Высшая школа, 1974. – 400 с.
187. **Когановский, А. М.** Адсорбционная теория очистки сточных вод [Текст] / А. М. Когановский, Т. М. Левченко, И. Г. Рода, Р. М. Марутовский. – Київ : Техніка, 1981. – 176 с.
188. **Высоцкий, С. П.** Совершенствование технологий очистки воды [Текст] / С. П. Высоцкий, А. В. Фаткулина, М. В. Коновалчик // Збірник наукових праць Луганського національного аграрного університету. Серія: технічні науки. – Луганськ: Видавництво ЛНАУ, 2006. – № 67 (90). – С. 81-94.
189. **Висоцький, С. П.** Знесолення води із використанням зворотньоосмотичної технології при різній конфігурації включення апаратів [Текст] / С. П. Висоцький, Г. В. Фаткуліна, М. В. Коновалчик // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту: науково-виробничий збірник. – Горлівка : АДІ ДонНТУ, 2005. – № 1. – С. 62-67.
190. **Демиденко, И. М.** Водоподготовка энергетических производств [Текст] / И. М. Демиденко, Н. А. Янковский. – Горловка : ОАО «Концерн Стирол», 2005. – 368 с.
191. **Брык, М. Т.** Мембранные технологии в промышленности [Текст] / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк, А. А. Твердый. – Киев : Техника, 1990. – 248 с.
192. **Брык, М. Т.** Ультрафильтрация [Текст] / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк. – Киев : Наукова думка, 1989. – 288 с.
193. **Kabsch-Korbutowics, M.** Analysis of membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids and mineral salts [Text] / M. Kabsch-Korbutowics, K. Majewska-Nowak, T. Winnicki // Desalination. – 1999. – Vol. 126. – № 1-3. – P. 179-185.
194. **Sikora, J.** Case Study: Desalination of Coal Mine Drainage for water Reuse and Salt Production [Text] / J. Sikora, K. Szyndler, R. Ludlum, B. Ericson. – P. 413-421.

195. **Дытнерский, Ю. И.** Процессы и аппараты химической технологии [Текст] : учеб. пособие для вузов. Изд-2. В 2-х кн. Часть 2 : Массообменные процессы и аппараты / Ю. И. Дытнерский. – М. : Химия. 1995. – 368 с.
196. **Варламов, Г. Б.** Теплоенергетичні установки та екологічні аспекти виробництва енергии [Текст] / Г. Б. Варламов, Г. М. Любчик, В. А Маляренко / – Київ : Політехніка, 2003.– 228 с.
197. **Баулина, А. И.** Обработка воды на тепловых электростанциях [Текст] / А. И. Баулина, С. М. Гурвич, В. М. Квятковский и др. ; под ред. В. А. Голубцева. – М. : Энергия, 1966. – 448 с.
198. **Куликова, О. Н.** Результаты очистки питьевой воды вымораживанием в бытовых условиях [Текст] / О. Н. Куликова, А. П. Толстопят, Л. А. Флеер // III Всеукраинская научно-практическая конференция «Современная техника очистки воды»: Тезисы докладов. – Днепропетровск : Пороги, 1997. – С. 71-73.
199. **Пістун, І. П.** Безпека життєдіяльності [Текст] / І. П. Пістун. – Суми, 1999. – 300 с.
200. **Орехов, И. И.** Холод в процессах химической технологии [Текст] / И. И. Орехов, В. Д. Обрезков. – Ленинград, 1980. – 293 с.
201. **Пап Л.** Концентрирование вымораживанием [Текст] / Л. Пап. – М: ,1982. – 244 с.
202. **Buhle S. Manana.** Eutectic Freeze Crystallization process for the treatment of ternary textile wastewater concentrates Water [Электронный ресурс] [Text] / Buhle S. Manana, P. Nembudani, Marcos Rodriguez-Pascual // – UR@UCT: Undergraduate Research. – 2015. – Vol. 1. – № 1. – Режим доступа:
<https://journals.uct.ac.za/index.php/UR/issue/view/3>.
203. **Колодин, М. В.** Опреснение воды замораживанием [Текст] / М. В. Колодин; под ред. В. А. Клячко и Л. З. Мельцера. – Ашхабад: ІЛым, 1977. – 244 с.
204. **Sallanko Jarmo.** Wastewater purification by snowmaking [Электронный ресурс] / Jarmo Sallanko // Univ. of Oulu, Finland. – Режим доступа:
<https://www.irbnet.de/daten/iconda/CIB21305.pdf>.

205. **Захаров, С. Д.** Кластерная структура воды (обзор) [Текст] / С. Д. Захаров, И. В. Мосягина. – М. : [б. и.], 2011. – 24 с. : ил., табл.; 21 с. – (Препринт / Учреждение Российской акад. наук, Физ. ин-т им. П. Н. Лебедева ФИАН; 11).
206. **Эйзеберг, Д.** Структура и свойства воды [Текст] / Д. Эйзеберг, В. Колуцман. – Ленинград : Гидрометеоиздат, 1975. – 280 с.
207. Унифицированные методы анализа вод [Текст] / Под общ. ред. Ю. Ю. Лурье. – М. : Изд-во «Химия», 1971. – 375 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Объем шахтных вод, сбрасываемых в гидрографическую сеть шахтами на территории Донецкой Народной Республики

Таблица – Объем шахтных вод, сбрасываемых в гидрографическую сеть шахтами на территории Донецкой Народной Республики

| Наименование структурных подразделений, их состав | Приток шахтных вод | | Содержание взвешенных веществ, мг/дм ³ | Минерализация, мг/дм ³ | Очистные сооружения шахтных вод | Место сброса шахтных вод | Примечание |
|---|--------------------|--------------------------|---|-----------------------------------|--|---------------------------------------|------------------------------|
| | м ³ /ч | тыс. м ³ /сут | | | | | |
| ГП «ДУЭК» | | | | | | | |
| ОП «Шахта им. Челюскинцев» | 439 | 10,50 | 28 | 4228 | Горизонтальный отстойник, хлораторная | б. Сухой Яр р. Волчья | |
| ОП «Шахта «Трудовская» | 618 | 14,80 | 60 | 4104 | Горизонтальный отстойник, хлораторная | б. Сухой Яр. р. Волчья. | |
| ОП «Шахта им. Абакумова» | 400 | 9,60 | 45 | 5192 | Горизонтальные отстойники, хлораторная, 2 пруда-отстойника | б. Пасечная, р. Лозовая, р. Волчья | |
| ОП «Шахта им. Скочинского» | 590 | 14,10 | 60 | 5135 | Горизонтальные отстойники, хлораторная, 2 пруда-отстойника | б. Пасечная, р. Лозовая, р. Волчья | |
| ОП «Шахта им. Калинина» | 178 | 4,20 | 205 | 3015 | Горизонтальные отстойники, хлораторная, пруд-отстойник | б. Игнатьевская, р. Кальмиус | Старобешевское водохранилище |
| ОП «Шахта «Октябрьский рудник» | - | - | - | - | Горизонтальные отстойники, хлораторная, пруд-отстойник | б. Вербовая, р. Волчья | |
| ШУ «Донбасс» | | | | | | | |
| Ш. «Щегловская-Глубокая» | 910 | 21,80 | 30 | 3860 | Горизонтальные отстойники, хлораторная, пруд-отстойник | б. Игнатьевская, р. Кальмиус | Старобешевское водохранилище |
| Ш. № 22 «Коммунарская» | 140 | 3,30 | 30 | 3000 | хлораторная, пруд-отстойник | р. Крынка | Зуевское водохранилище |
| ГП «Макеевуголь» | | | | | | | |
| ОП «Шахта им. Бажанова» | 307 | 7,30 | 30 | 2570 | Горизонтальный отстойник, пруды-отстойники, хлораторная | б. Сухая Калиновская, р. Грузская | Старобешевское водохранилище |
| ОП Шахта «Холодная Балка» | 728 | 17,40 | 35 | 3000 | Пруд-отстойник | б. Холодная р. Грузская р. Кальмиус | Старобешевское водохранилище |
| ОП Шахта им. В.И. Ленина | 1400 | 33,60 | 40 | 3750 | Горизонтальные отстойники, пруды-отстойники | б. Калиновая р. Грузская, р. Кальмиус | Старобешевское водохранилище |

Продолжение таблицы

| Наименование структурных подразделений, их состав | Приток шахтных вод | | Содержание взвешенных веществ, мг/дм ³ | Минерализация, мг/дм ³ | Очистные сооружения шахтных вод | Место сброса шахтных вод | Примечание |
|---|--------------------|--------------------------|---|-----------------------------------|--|---|------------------------------|
| | м ³ /ч | тыс. м ³ /сут | | | | | |
| ОП Шахта «Бутовская» | 306 | 7,30 | 70 | 2986 | Пруд-отстойник | р. Кальмиус | Старобешевское водохранилище |
| ОП Шахта «Чайкино» | 69 | 1,60 | 27 | 2000 | Пруды-отстойники | р. Грузская | Старобешевское водохранилище |
| ОП Шахта им. С.М. Кирова | 228 | 5,40 | 63 | 3249 | Пруд-отстойник | б. Колесникова р. Грузская | Старобешевское водохранилище |
| ОП «Шахта «Ясиновская-Глубокая» | 320 | 7,60 | 17 | 2060 | Пруд-отстойник. Пруд-осветлитель | б. Скелевая р. Крынка | Зуевское водохранилище |
| ОП «Шахта «Северная» | 203 | 4,80 | 35 | 2065 | Пруды-отстойники | б. Скелевая р. Крынка | Зуевское водохранилище |
| ОП» ш. «Калиновская-Восточная» | 501 | 12,0 | 30 | 2260 | Пруд-отстойник | б. Калиновская р. Грузская | Старобешевское водохранилище |
| ГП «Артемуголь» | | | | | | | |
| СП «Шахта им. А.И. Гаевого» | 400 | 9,60 | 70 | 3050 | пруды | б. Россоховатая, р. Корсунь р. Крынка | Зуевское водохранилище |
| СП «Шахта им. В.И. Ленина» | 730 | 17,50 | 70 | 2670 | пруд | р. Кривой Торец | |
| СП «Шахта им. М.И. Калинина» | 450 | 10,80 | 50 | 1800 | Горизонтальные отстойники, пруд | б. Вашива р. Лугань | |
| СП «Шахта им. К.А. Румянцева» | 350 | 8,40 | 70 | 3090 | пруд | р. Лугань | |
| РП «Орджоникидзеуголь» | | | | | | | |
| СП «Шахта им. Карла Маркса» | 273 | 6,50 | 50 | 2650 | пруд | р. Садки р. Крынка | Зуевское водохранилище |
| СП «Шахта «Булавинская» | 285 | 6,80 | 30 | 2640 | пруды-отстойники | б. Должик р. Булавин р. Крынка | Зуевское водохранилище |
| СП «Шахта «Ольховатская» | 175 | 4,20 | 20 | 1500 | отстойник, пруды-отстойники | р. Булавин р. Крынка | Зуевское водохранилище |
| СП «Шахта «Углегорская» | 380 | 9,10 | 76 | 2240 | пруд | р. Карапулька р. Лугань | |
| СП «Шахта «Енакиевская» | 198 | 4,70 | 45 | 2170 | пруд | б. Миллионная р. Булавин р. Крынка | Зуевское водохранилище |
| СП «Шахта «Полтавская» | 191 | 4,50 | 60 | 2230 | пруд | б. Миллионная р. Булавин р. Крынка | Зуевское водохранилище |
| ГХК «Шахтерскантрацит» | | | | | | | |
| ГОАО «Шахта им. 1 Мая» | 168 | 4,0 | 40 | 1870 | Пруд-отстойник шахты им. Чапаева, хлораторная. | р. Кленовая р. Ольховая | Ольховское водохранилище |
| ОП «Шахта им. XVII партсъезда» | 233 | 5,60 | 40 | 1608 | Пруд-отстойник, хлораторная. | б. Контарная р. Ольховая | Ольховское водохранилище |

Продолжение таблицы

| Наименование структурных подразделений, их состав | Приток шахтных вод | | Содержание взвешенных веществ, мг/дм ³ | Минерализация, мг/дм ³ | Очистные сооружения шахтных вод | Место сброса шахтных вод | Примечание |
|---|--------------------|--------------------------|---|-----------------------------------|---|----------------------------|--------------------------|
| | м ³ /ч | тыс. м ³ /сут | | | | | |
| Шахта «Винницкая» | 298 | 7,15 | 22 | 1624 | Пруд-отстойник ш. им. Чапаева, хлораторная. | р. Кленовая р. Ольховая | Ольховское водохранилище |
| ОП «Шахта «Шахтерская-Глубокая» | 560 | 13,40 | 50 | 2100 | Пруд-отстойник ш. им. XVII партсъезда | р. Ольховая р. Крынка | Ольховское водохранилище |
| ОП «Шахта «Иловайская» | 183 | 4,30 | 50 | 2100 | | р. Крынка | Зуевское водохранилище |
| ОП «Шахта им. Ткачука» | - | - | - | - | - | - | - |

ГП «Торезантрацит»

| | | | | | | | |
|------------------------------|-----|-------|-----|------|-----------------------------------|--|---|
| ОП «Шахта Прогресс» | 450 | 10,80 | 201 | 2212 | Пруд-отстойник | б. Филиппова р. Севастьевка р. Крынка. | Можно перебросить в б. Запорожская и в Ольховское водохранилище |
| ОП «Шахта им. Л.И. Лутугина» | 356 | 8,50 | 87 | 2140 | Пруд-отстойник | б. Орлова, р. Севастьевка р. Крынка. | Можно перебросить в б. Запорожская и в Ольховское водохранилище |
| ОП «Ш/у «Волынское» | 28 | 0,25 | 18 | 1960 | Пруд-отстойник колхоза «Донецкий» | б. Контарная р. Ольховая р. Крынка | |
| ОП «Шахта «Схидна» | - | - | - | - | - | - | - |

ГП «Снежноеантрацит»

| | | | | | | | |
|-------------------------|-----|-------|----|------|----------------|-------------------------|--|
| ТЕ «Шахта «Заря» | 407 | 9,70 | 50 | 2500 | Пруд-отстойник | б. Долгая р. Миус | |
| Шахта-участок «Ударник» | 685 | 16,40 | 50 | 1900 | Пруд-отстойник | б. Погорелая р. Миус | |

РП «Донбассуглереструктуризация»

ОСП Донецкая ДИПЛиПШЛ

| | | | | | | | |
|--------------------|-----|------|----|------|--|---------------------------------|------------------------------|
| ЛШ им. М. Горького | 320 | 7,60 | 20 | 2500 | Горизонтальный отстойник | р. Бахмутка р. Кальмиус | Старобешевское водохранилище |
| ЛШ 17-17 бис | 222 | 5,30 | 45 | 4938 | Горизонтальный отстойник, хлордозаторная | б. Безымянная р. Кальмиус | Старобешевское водохранилище |
| ЛШ Лидиевка | - | - | - | - | - | - | - |
| ЛШ № 9 Капитальная | 280 | 6,70 | 15 | 3500 | Горизонтальный отстойник, хлордозаторная | б. Богодуховская р. Кальмиус | Старобешевское водохранилище |
| ЛШ Заперевальная-2 | 280 | 6,70 | 15 | 3500 | Горизонтальный отстойник, хлордозаторная | б. Богодуховская р. Кальмиус | Старобешевское водохранилище |

Продолжение таблицы

| Наименование структурных подразделений, их состав | Приток шахтных вод | | Содержание взвешенных веществ, мг/дм ³ | Минерализация, мг/дм ³ | Очистные сооружения шахтных вод | Место сброса шахтных вод | Примечание |
|---|--------------------------|--------------------------|---|-----------------------------------|--|-------------------------------|---|
| | м ³ /ч | тыс. м ³ /сут | | | | | |
| ЛШ Октябрьская | - | - | - | - | - | - | - |
| ОСП ШахтерскаяДИЛиПШЛ | | | | | | | |
| ВОК Постниковская | 185 | 4,40 | 38 | 2800 | Пруд-отстойник | б. Запорожская р. Ольховая | Ольховское водохранилище |
| Ш им. К.И. Киселева | 161 | 3,80 | 30 | 1900 | Пруд | б. Глинянная р. Севостьяновка | р. Крынка |
| ЛШ Кировская | 271 | 6,50 | 30 | 2000 | Пруд-отстойник | р. Ольховая | Ольховское водохранилище |
| ЛШ № 3 бис | 577 | 13,80 | 10 | 1627 | Пруды-отстойники ГОФ "Красная Звезда" | б. Прищепина р. Ольховая | Ольховское водохранилище |
| ЛШ Объединенная | 187 | 4,40 | 20 | 1700 | пруд | б. Запорожская р. Ольховая | Ольховское водохранилище |
| ЛШ Миусская | 762 | 18,2 | 20 | 1700 | - | б. Ореховая | Можно перебросить в б. Запорожская и в Ольховское водохранилище |
| ЛШ Лесная | - | - | - | - | - | - | - |
| ЛШ Московская | - | - | - | - | - | - | - |
| ЛШ Северная | - | - | - | - | - | - | - |
| ОСП ГорловскаяДИЛиПШЛ | | | | | | | |
| ЛШ Юный Коммунар | 400 | 9,60 | 30 | 2300 | Пруд | р. Булавин р. Крынка | Зуевское водохранилище |
| ЛШ Красный Профинтерн | 196 | 4,70 | 30 | 1700 | Пруд | р. Садки р. Крынка | Зуевское водохранилище |
| ЛШ Александр-Запад | 104 | 2,40 | 50 | 2500 | Пруд | Пруд р. Крынка | Зуевское водохранилище |
| ЛШ 2-БИС | - | - | - | - | - | - | - |
| ЛШ Красный Октябрь | 820 | 19,60 | 30 | 1700 | Пруд | р. Булавин р. Крынка | Зуевское водохранилище |
| ЛШ им. Ю.А. Гагарина | 855 | 20,50 | 50 | 3500 | Пруд-отстойник | б. Железная р. Кривой Торец | |
| ЛШ Комсомолец | Переток на ш. им. Ленина | | | | | - | - |
| ЛШ Кондратьевка | затоплена | | | | | - | - |
| Самостоятельные шахты | | | | | | | |
| Шахта им. А.Ф. Засядько | 553 | 13,20 | 80 | 8964 | Горизонтальный отстойник, хлораторная. | р. Кальмиус | Старобешевское водохранилище |
| ГОАО «Шахта «Бутовка-Донецкая» | 206 | 4,90 | 10 | 3015 | Пруд-отстойник, хлораторная | б. Белая р. Кальмиус | Старобешевское водохранилище |

Окончание таблицы

| Наименование структурных подразделений, их состав | Приток шахтных вод | | Содержание взвешенных веществ, мг/дм ³ | Минерализация, мгдм ³ | Очистные сооружения шахтных вод | Место сброса шахтных вод | Примечание |
|---|--------------------|---------------------------------------|---|----------------------------------|---|--------------------------|-----------------------------|
| | м ³ /ч | тыс. м ³ /сут | | | | | |
| Шахта «Комсомолец Донбасса» | 800 | 19,20 | 3 | 2092 | Пруд-отстойник, хлораторная, пруд-отстойник ш. Чапаева с очистными сооружениями | р. Кленовая | Шахта «Комсомолец Донбасса» |
| Шахта «Ждановская» | 660 | 15,80 | 23 | 2242 | Пруд-отстойник | р.Ольховая, р.Крынка. | Ольховское водохранилище |
| Общий объем сброса в бассейн Ольховского водохранилища | | 94,25 тыс. м³/сутки | | | Дополнительно можно перебросить до 37,5 тыс. м ³ в сутки шахтных вод по шахтам «Прогресс», «Миусская», им. Лутугина. Тогда общий объем сброса достигнет 131,75 тыс. м³ в сутки | | |
| Общий объем сброса в бассейн Зуевского водохранилища | | 99,2 тыс. м³/сутки | | | | | |
| Общий объем сброса в бассейн Старобешевского водохранилища | | 177,8 тыс. м³/сутки | | | | | |
| Общий объем сброса в гидрографическую сеть | | 557,5 тыс. м³/сутки | | | | | |

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт внедрения результатов проектных и научно-исследовательских работ по технологии очистки шахтных вод на шахте УК «Краснолиманская»



Акт внедрения
результатов проектных и научно-исследовательских
работ по технологии очистки шахтных вод

Мы, нижеподписавшиеся, главный механик ГП.. УК «Краснолиманская» Костев Н.С. и главный инженер ГП.. УК «Краснолиманская» Лосев В.И.

составили настоящий акт в том, что в 2005 году было завершено строительство очистных сооружений шахтных вод по «Рабочему проекту «Использование шахтных вод для технических нужд шахты «Краснолиманская», г. Родинское, РП 578-695-ПЗ, разработанным институтом «Донгипрошахт», (Акт рабочей комиссии, утвержденный 22.09.2005 г. Генеральным директором ГП «УК «Краснолиманская» Пастернаком З. Г.).

Рабочим проектом предусмотрено обеспечение шахты «Краснолиманская» очищенной и обеззараженной шахтной водой для целей технического водоснабжения, качество которой соответствует нормативным требованиям.

Рабочим проектом предусмотрено создание санитарно-защитной зоны источника водоснабжения и применены современные технологии и методы очистки шахтных вод воды, которые обеспечивают их очистку до требуемых нормативов по содержанию взвешенных веществ, бактериологическим показателям, что обеспечивает возможность их использования для технических нужд предприятия с минимальными капитальными и эксплуатационными затратами.

Технологической схемой предусмотрена механическая очистка на скорых напорных песчаных фильтрах с применением прогрессивных реагентов, обеззараживание бактерицидным излучением на бактерицидных установках «Sanitron» модель S25000B фирмы «Atlantic Ultraviolet», с дополнительным обеззараживанием гипохлоритом натрия с целью поддержания нормативной величины остаточного активного хлора в воде при использовании потребителями.

Опыт эксплуатации комплекса очистных сооружений за период 2005-2016 г.г. показал, что принятая в рабочем проекте технологическая схема, оборудование и реагенты обеспечивают высокие показатели очистки шахтных вод.

Использование очищенных и обеззараженных шахтных вод из погашенных горных выработок пласта L₇ шахты в количестве до 1200 м³/сутки для технических нужд шахты «Краснолиманская» взамен питьевой, улучшило санитарное состояние шахты путем использования ограниченных объемов питьевой воды, получаемой по графику из сетей горводоканала г. Родинское только для питьевых нужд трудающихся шахты, и обеспечения в полном объеме других технических нужд шахты: орошение горных выработок, котельная, приготовление эмульсии и т. д. - за счет очищенной и обеззараженной шахтной воды.

Фактический срок окупаемости капитальных вложений на строительство комплекса сооружений по очистке шахтных вод не превысил расчетный по рабочему проекту и составил 2 года.

От Шахты «УК «Краснолиманская»
Главный механик
(должность)

(Костев Н.С.)
Лосев
(подпись)

От Института «Донгипрошахт»
Главный инженер проекта
(должность)

(Хузин В.А.)
Хузин
(подпись)
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНСТИТУТ
«ДОНГИПРОШАХТ»
* 51001837 *
ДНР, г. Донецк

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт внедрения результатов проектных и научно-исследовательских работ по
технологии очистки шахтных вод на шахте
«Щегловская-Глубокая» Ш/У «Донбасс»



Акт внедрения
результатов проектных и научно-исследовательских
работ по технологии очистки шахтных вод

Мы, нижеподписавшиеся, главный механик шахты «Щегловская-Глубокая» Дубовой Н. В., главный инженер проекта института «Донгипрошахт» Ещенко Г. А. составили настоящий акт в том, что в 2005 году было завершено строительство очистных сооружений шахтных вод по «Рабочему проекту «Использование шахтных вод для хозяйственных и бытовых нужд шахты «Щегловская-Глубокая», г. Макеевка» РП 1530-4-П3», разработанным институтом «Донгипрошахт».

Рабочим проектом предусмотрено обеспечение шахты «Щегловская-Глубокая» очищенной и обеззараженной шахтной водой для целей бытового и технического водоснабжения, качество которой соответствует нормативным требованиям.

Рабочим проектом предусмотрено создание санитарно-защитной зоны источника водоснабжения и применены современные технологии и методы очистки шахтных вод воды, которые обеспечивают их очистку до требуемых нормативов по содержанию взвешенных веществ, жесткости, бактериологическим показателям, что обеспечивает возможность их использования для бытовых и технических нужд предприятия с минимальными капитальными и эксплуатационными затратами.

Технологической схемой предусмотрена механическая очистка на скорых напорных песчаных фильтрах с применением прогрессивных реагентов, умягчение на натрий-калийонитовых фильтрах и обеззараживание гипохлоритом натрия.

Опыт эксплуатации комплекса очистных сооружений за период 2007-2016 г.г. показал, что принятая в рабочем проекте технологическая схема, оборудование и реагенты обеспечивают высокие показатели очистки шахтных вод.

Использование очищенных и обеззараженных шахтных вод ликвидированных шахт им. Орджоникидзе и «Красногвардейская» в количестве до 500 м³/сутки для хозяйственных, бытовых и технических нужд шахты «Щегловская-Глубокая» взамен питьевой, улучшило санитарное состояние шахты путем использования ограниченных объемов питьевой воды, получаемой по графику из сетей Макеевского Горводоканала только для питьевых нужд трудящихся шахты, и обеспечения в полном объеме других нужд шахты за счет очищенной и обеззараженной шахтной воды: душевые установки, котельная и др.

Фактический срок окупаемости капитальных вложений на строительство комплекса сооружений по очистке шахтных вод не превысил расчетный по рабочему проекту и составил 2,5 года.

От Шахты «Щегловская_Глубокая»
Ш/У «Донбасс»
Главный механик
(Дубовой Н. В.)

От Института «Донгипрошахт»
Главный инженер проекта
(Ещенко Г. А.)

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Поручение Управления делами Совета министров
Донецкой Народной Республики



**ДОНЕЦКАЯ НАРОДНАЯ РЕСПУБЛИКА
УПРАВЛЕНИЕ ДЕЛАМИ СОВЕТА МИНИСТРОВ
ДЕПАРТАМЕНТ АНАЛИЗА И СТРАТЕГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ**

проспект Александра Матросова, 24 а, г. Донецк, 83087,
тел. (062) 203-88-12, +38(071)331-50-58, e-mail: info@dasd.smdnr.ru

05.10.2017 № 05.4/05/522
на № _____ от _____

Директору
ГУ «Донгипрошахт»

О разработке технического задания

В соответствии с предварительными обсуждениями вопроса возможности использования шахтных вод, а также принимая во внимание существенное потребление водных ресурсов промышленным сектором Донецкой Народной Республики, сверхнормативный объем потерь питьевой воды предприятиями водоснабжения, прошу Вас разработать техническое задание на использование шахтных вод промышленными предприятиями, как альтернативного источника водоснабжения в технических целях.

Директор Департамента

Н.Н. Загоруйко

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Поручение Аппарата Правительства Донецкой Народной Республики



**АППАРАТ ПРАВИТЕЛЬСТВА
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ**

бульвар Пушкина, 34, г. Донецк, 83050, тел.(062)300-26-66, идентификационный код 51020302

05.11.2019 № 04.1.2/1918
на № _____ от _____

Директору Государственного
учреждения «Донгипрошахт»

С.Е. Гулько

О рассмотрении обращения

Уважаемый Сергей Евгеньевич!

В адрес Председателя Правительства Донецкой Народной Республики Ананченко А.Е. поступило письмо администрации города Снежное Донецкой Народной Республики от 19.09.2019 № 02/19-825 относительно организации круглосуточной подачи воды в городе (копия прилагается).

Принимая во внимание, что с Грабовского водохранилища Енакиевского производственного управления водопроводно-канализационного хозяйства Коммунального предприятия «Вода Донбасса» возможна подача лишь 21 тыс. м³ питьевой воды в сутки, а для нормального водоснабжения города Снежное необходимо 36 тыс. м³ питьевой воды в сутки, администрация города предлагает в качестве дополнительного источника водоснабжения рассмотреть возможность использования очищенных шахтных вод.

Исходя из вышеизложенного, прошу Вас выполнить технико-экономическое обоснование возможности использования шахтных вод закрытых угледобывающих предприятий для дополнительного водоснабжения города Снежное.

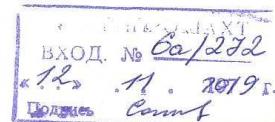
Приложение: на 1 л. в 1 экз.

С уважением,

заместитель Руководителя
Аппарата Правительства

Кузько Владислав Владимирович
071-375-19-03

В.В. Санин



ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Расчет экономической эффективности от применения новых схем для подпитки тепловых сетей (одной установки)



РАСЧЁТ экономической эффективности от применения новых схем для подпитки тепловых сетей (одной установки)

В настоящее время при обработке воды для подпитки тепловых сетей используется, в основном, схема обработки воды методом ее умягчения в натрий-катионитных фильтрах. Применение указанной технологии было оправдано в прошлые десятилетия, которые существенным образом отличаются по экономической и экологической ситуациям.

В наше время цены на реагенты, поступающие на очистку воды и плата за сброс засоленных стоков выросли в несколько раз. Коренным образом измененная ситуация, заставляет искать новые технические решения при выборе схем очистки воды.

Нами разработаны новые технические решения для обработки воды, которые одобрены украинским научно-гигиеническим центром и утверждены главным санитарным врачом Минздрава Украины.

В основу выбора технологии положены знания закономерностей накипеобразования. Известно, что интенсивность накипеобразования зависит от произведения кальциевой жесткости на квадрат щелочности исходной воды в обратных циклах и щелочность воды в тепловых сетях.

Если сравнивать три технологии очистки воды для тепловых сетей:

- а) умягчение в натрий-катионитных фильтрах;
- б) умягчение в фильтрах, загруженных карбоксильным катионитом;
- в) подкисление с периодическим дозированием диспергаторов при повышенных температурах воды, то индекс интенсивности накипеобразования для общепринятой в настоящее время схемы при умягчении воды до жесткости 0,05 мг · экв/дм³ для имеющегося в настоящее время качества воды составит:

$$ж \cdot щ^2 = 0,05 \cdot 16 = 0,8 \text{ мг} \cdot \text{экв}/\text{дм}^3$$

При обработке воды на карбоксильном (слабокислотном) катионите указанный индекс составит:

$$\Delta ж \cdot щ^2 = (ж_{исх} - ж_{ф}) \cdot щ^2 = 3,2 \cdot 0,04 = 0,128 \text{ мг} \cdot \text{экв}/\text{дм}^3$$

Для схемы подкисления с буферным нерегенерируемым катионированием:

$$ж \cdot щ^2 = 7 \cdot 0,04 = 0,28 \text{ мг} \cdot \text{экв}/\text{дм}^3$$

Становится очевидным, что по интенсивности накипеобразования существующая схема проигрывает по крайней мере в несколько раз двум новым схемам.

Важным экологическим обстоятельством, показывающим на недостатки применяемой схемы, является значительное потребление реагентов и сброс засоленных стоков, а также опасность загрязнения умягченной воды диоксинами. Последняя проявляется в результате использования загрузок в фильтрах сульфоуглей. При поступлении на фильтры воды с остаточным содержанием хлора последний взаимодействует с производными фенолов, содержащимися в сульфоуглях. При этом образуется самый токсичный из всех «рукотворных» токсикантов.

Можно отметить, что максимально допустимая годовая и норма потребления самого токсичного диоксина для всего населения Украины составляет 0,17 г.

Теперь рассмотрим экономические характеристики применения традиционной схемы (натрий-катионирования) и самой простой из рассматриваемых схем – подкисления с буферным (нерегенерируемым) катионированием.

Приведем сопоставление затрат для средней установки производительностью 200 т/ч. Затраты на реагенты приняты по данным интернет-источников. Расход воды (100 т/ч) и длительность работы установки (8600 ч) приняты для упрощения пересчетов:

| | |
|------------------------|--------------|
| соль поваренная, табл. | 18,5 руб./кг |
| кислота серная, 40 % | 35 руб./кг |

Стоимость воды принята по данным «Донецкводоканала» (28,87 руб./т) включая затраты на сброс стоков.

1. При умягчении воды в натрий-катионитных фильтрах затраты на очистку складываются из затрат на реагенты, исходную воду (затраты на собственные нужды), а также экологических платежей. Затраты на реагенты составят:

$$Зр = Q \cdot ж \cdot d \cdot \tau_x \cdot \mathcal{E} \cdot Цр \cdot 10^{-6} = 100 \cdot 7 \cdot 3 \cdot 8600 \cdot 58,5 \cdot 10^{-6} \cdot 18,5 \cdot 10^{-6} = \\ = 19,54 \text{ млн. руб./год}$$

где Q - расход обрабатываемой воды, т/ч;

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

d - удельный расход поваренной соли на регенерацию, г · экв/г · экв;

τ_x - число часов работы установки в году, час;

\mathcal{E} - эквивалентная масса поваренной соли, 58,5;

$Цр$ - цена поваренной соли, руб./кг.

При расходе воды на собственные нужды 10% (см. «Справочник химика-энергетика»):

$$Зсп = Q \cdot \alpha \cdot \tau \cdot Цв = 100 \cdot 0,1 \cdot 8600 \cdot 28,87 \cdot 10^{-6} = 2,48 \text{ млн. руб./год}$$

Суммарные затраты составят:

$$\sum Z_n = Z_p + Z_{ch} = 19,54 + 2,48 = 22,02 \text{ млн. руб./год}$$

2. При подкислении воды с буферным катионированием затраты на кислоту составят:

$$Z_k = Q \cdot \bar{W}_{\text{исх}} - \bar{W}_{\text{обр}} \cdot \tau \cdot \bar{\mathcal{E}} \cdot \bar{C}_p \cdot 100/k \cdot 10^{-6} = 100 \cdot (4-0,4) \cdot 8600 \cdot 49 \cdot 10^{-3} \cdot 100/40 \cdot 87,5 \cdot 10^{-6} = 13,27 \text{ млн. руб./год}$$

где $\bar{W}_{\text{исх}}$, $\bar{W}_{\text{обр}}$ - соответственно, щелочность исходной и очищенной воды, $\text{мг} \cdot \text{экв}/\text{дм}^3$;

$\bar{\mathcal{E}}$ - эквивалентная масса кислоты, 49;

\bar{C}_p - концентрация технической серной кислоты (40%).

Годовая экономия затрат по рассмотренной установке составит:

$$\mathcal{E} = \sum Z_n - Z_k = 22,02 - 13,27 = 8,75 \text{ млн. руб./год}$$

Следует отметить еще одно важное обстоятельство, грузовые перевозки, которые осуществляются, в основном, автотранспортом в предлагаемом варианте сокращаются в 3 раза, а именно, с 1056,5 т до 379 т. При нынешней ситуации с увеличением цены топлива для автотранспорта, это обстоятельство является весьма существенным.

На основании вышеизложенного можно отметить следующее:

1. Новые, существенно изменившиеся условия хозяйствования и ухудшившаяся экологическая ситуация в регионе требует внедрения новых технических решений в технологиях обработки воды для теплосети.

2. Переход на предлагаемую технологию обработки воды позволяет значительно сократить затраты на обработку воды. Для установки 100 т/ч затраты сокращаются на 8,75 млн. руб./год.

3. Грузовые перевозки реагентов сокращаются в 3 раза.

4. Переход на новую технологию позволяет исключить загрязнение воды диоксинами, сброс засоленных стоков в поверхностные водоемы, а также существенно сократить водопотребление.

Зав. кафедрой «Техносферная
безопасность» д.т.н., проф.

С.П. Высоцкий

Главный инженер института
ГП «ДОНПКТИ»

В.А. Яковлев

Директор
ГУ «Донгипрошахт»

С.Е. Гулько