

УДК 628.1 + 629.33

С. Е. ГУЛЬКО^а, С. П. ВЫСОЦКИЙ^б^а ДонГИПРОшахт, ^б ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШАХТНЫХ ВОД В ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕЛЯХ

Аннотация. Уникальные свойства воды объясняют ее широкое распространение в различных сферах жизнедеятельности: для питьевого водоснабжения, в сельском хозяйстве и для промышленных целей. Энергетические процессы в атмосфере и гидросфере во многом обусловлены теплофизическими свойствами воды. Дефицит пресных вод вызывает необходимость применения таких альтернативных источников водоснабжения, как шахтные воды. При использовании этих вод в промышленно-сти ограничивающим фактором является накипеобразование. Основным накипеобразователем является карбонат кальция, интенсивность образования которого зависит от карбонатного индекса – произведения концентраций ионов кальция и гидрокарбонатной щелочности воды. Образование отложений карбоната кальция начинается уже в процессе откачки шахтной воды из подземных горизонтов. Приведены данные по увеличению перепада давления в ставах и дополнительным затратам средств на откачку шахтной воды в результате накипеобразования в трубопроводах. Одним из альтернативных решений по сокращению использования пресной воды является применение очищенных шахтных вод для подпитки тепловых сетей. Приведено сравнение двух технологий умягчения воды при использовании сильно- и слабокислотных катионитов. Основным преимуществом применения слабокислотных катионитов является то, что при умягчении воды обеспечивается стабильное качество воды, сброс засоленных стоков сокращается в 4–5 раз, и при обработке воды удаляются оба иона накипеобразователя: катион кальция и гидрокарбонат ион.

Ключевые слова: пресная вода, шахтная вода, умягчение, стоки, катионит, накипеобразование, став.

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Большие и закономерно возрастающие масштабы использования воды в коммунальных целях, в сельском хозяйстве, в различных отраслях промышленности являются результатом ее широкого распространения в природе и ряда уникальных свойств. Как известно, количество воды на земном шаре огромно – $1,37 \cdot 10^9$ км³ (примерно 7 % от веса земной коры). Однако на долю пресной воды приходится менее 2 % ($3 \cdot 10^7$ км³) от ее общего количества, а если исключить ледники – то всего лишь $8 \cdot 10^5$ км³ (0,04 %). Тем не менее именно воды озер, почвы, атмосферы и рек являются основными источниками для подавляющего большинства водопользователей.

Значение воды для процессов жизнедеятельности (питьевое водоснабжение, сельское и рыбное хозяйство) и для промышленных целей, помимо широкой ее распространенности в природе, обусловлено уникальными свойствами воды: высокими теплоемкостью, теплопроводностью и растворяющей способностью. В свою очередь все они определяются значительной полярностью молекул воды и, следовательно, как значительной энергией взаимного притяжения (ориентационное взаимодействие), так и высокой диэлектрической проницаемостью.

Теплофизические свойства (теплоемкость, теплопроводность) воды во многом обуславливают энергетические процессы в гидросфере и атмосфере, а в промышленности являются причиной широкого использования воды как теплоносителя (охлаждение греющих поверхностей) и рабочего тела в тепловой и атомной энергетике. Способность воды растворять многие вещества, главным образом электролиты, обеспечивает жизнедеятельность растений и животных (осмотические процессы, большинство биохимических реакций), а также обуславливает промышленное применение ее как средства очистки и среды для проведения химико-технологических процессов [1].

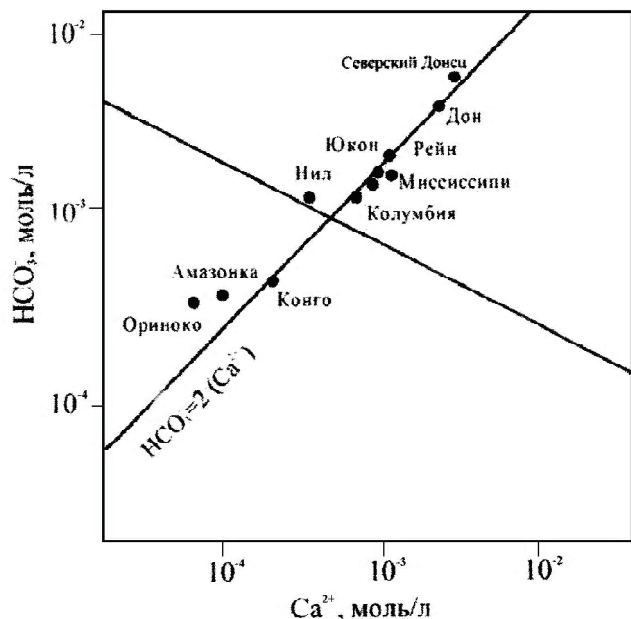


Рисунок 1 – Концентрация анионов HCO_3^- и катионов Ca^{2+} в мировых реках.

Основными катионами, которые содержатся в природной 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, растворимость этих соединений увеличивается с повышением температуры. Основным накипеобразователем является карбонат кальция. Концентрация основных накипеобразователей: катионов кальция и гидрокарбонат-ионов в основных мировых реках изменяется в широких пределах, что показано на рисунке 1.

Приведенные на рисунке 1 данные показывают, что даже поверхностная вода в нашем регионе обладает самым высоким карбонатным индексом – произведением концентраций кальция и щелочности, определяющих интенсивность накипеобразования. При использовании для производственных целей шахтных вод, концентрация потенциальных накипеобразователей в которых больше возникает необходимость решения проблемы предотвращения накипеобразования [2].

Целью исследования являются обоснование и решение проблемы использования шахтных вод в различных отраслях промышленности.

ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА ИССЛЕДОВАНИЙ

Образования осадка происходит, когда размер зародышей кристаллов превышает критическое значение. Зародыши, не достигшие критического размера, распадаются, а достигшие его – растут. Критический зародыш представляет собой мельчайшую частицу с максимальным поверхностным натяжением, способную к самопроизвольному росту. Относительно размеров критического зародыша единого мнения нет. По одним данным эта частица должна содержать от 2 до 9 ионов, по другим – около 100.

Образование первичных кристаллов и дальнейшее срастание их в агрегаты, состоящие из нескольких десятков и сотен молекул, еще не представляет осаждения вещества. Эта стадия формирования осадка соответствующих коллоидным системам.

Пресыщенные растворы могут находиться в метастабильном (относительно устойчивом) состоянии, т. е. могут остаться без изменения какое-то время и осадок не образуются при условии отсутствия посторонних центров кристаллизации (пылинок, примесных компонентов и др.). Кристаллизация из них начинается лишь после индукционного периода. Существуют пресыщенные растворы, в которых произвольно кристаллизация вообще не идет. В других случаях кристаллизация начинается сразу при возникновении пересыщения. Индукционный период с ростом пересыщения сокращается, и при некоторой его степени метастабильный раствор превращается в лабильный (неустойчивый), из которого идет самопроизвольная кристаллизация, т. е. происходит спонтанное зародышеобразование. Концентрационная граница между метастабильным и лабильным состоянием раствора (предельное пересыщение) не является определенной, она зависит от температуры, состава раствора и др.

Индукционным периодом называют интервал от момента смешивания анализируемого раствора с реагентом-осадителем до момента появления зародышей. В зависимости от природы растворенного вещества и растворителя, степени пересыщения, наличия примесей индукционный период может продолжаться от нескольких секунд до нескольких месяцев.

Образования отложений карбоната кальция начинается уже в процессе откачки шахтной воды из подземных горизонтов. На шахтах Донбасса имелись место случаи, когда ставы зарастали отложениями с 250...300 до 50 мм. Это приводило к перерасходу энергоресурсов и к необходимости выполнению дорогостоящей замены ставов. В таблице приведены расчетные характеристики только затрат энергии на откачку шахтной воды при уменьшении диаметра става в результате отложения солей.

Таблица – Расчетные скорости потока и затрат электроэнергии в зависимости от диаметра трубы при расходе воды 100 м³/ч

№ п/п	Диаметр тр-да, мм	Скорость потока, м/с	Перепад давления, бар	Затраты энергии, кВт	Затраты средств, тыс. евро
1	50	11,9	28,3	113	98,90
2	65	7,1	7,8	31,2	27,32
3	80	5,2	3,5	14	12,25
4	100	3,1	1,0	4,0	3,50
5	125	2,0	0,42	1,68	1,47
6	150	1,4	0,21	0,84	0,73
7	200	0,8	0,1	0,4	0,35
8	250	0,5	0,06	0,24	0,21

Примечание: Данные таблицы для трубопровода длиной 100 м; $\eta_n = 0,75$; $\eta_{электр} = 0,90$; длительность работы насоса 8 760 час/год (365 дней), стоимость электроэнергии 0,10 €/кВтч. Труба имеет 5 колен со стандартным радиусом 1,5 диаметра.

При использовании шахтной воды в оборотных системах охлаждения первичных газовых холодильников коксохимических производств увеличение толщины слоя карбоната кальция с 0,2 до 2 мм приводит к снижению теплопередачи примерно на 20 % и повышению температуры коксового газа на 8...10 °С. Это значительно снижает экстракцию из газа фенолов, аммиака и нафталина, увеличивает содержание этих компонентов в сточных водах.

При транспортировке шахтной воды в ставе происходит уменьшение статического давления жидкости, а при нагреве воды в подогревателях происходит изменение парциального давления угольной кислоты. В результате гидролиза гидрокарбоната-ионов это сопровождается тремя стадиями перестройки системы [3]:

1. CO_2 переходит из раствора в газовую фазу.
2. Изменяется ионное равновесие в жидкой фазе, которое сопровождается изменением рН и концентрации карбонат ионов. В результате произведение концентрации ионов кальция и карбонатов превышает произведение растворимости карбоната кальция.
3. Происходит перенос вещества из жидкой фазы в твердую, в результате увеличивается размер уже образовавшихся кристаллов или появляются новые кристаллы.

На рисунке 2 показано влияние концентрации угольной кислоты на рН раствора. Оно описывается уравнением:

$$pH = 6,95 - 0,98 \lg C,$$

где C – концентрации угольной кислоты (CO_2) в растворе, ммоль/дм³.

При подготовке воды для подпитки тепловых сетей в практике стран СНГ используются в основном две технологии: умягчение воды в натрий-катионных фильтрах и обработка воды водород-катионных фильтрах, регенерируемых в так называемом «голодном» режиме. Учитывая дефицит пресных вод, используемых в качестве исходного сырья, альтернативой является использование вод повышенной минерализации, в частности осветленных шахтных вод [4, 5]. В этом случае применение технологий с фильтрами, загруженными сильнокислотным катионом и регенерируемыми кислотами в голодном режиме не позволяет получить воду приемлемого качества. Это обусловлено тем, что в большей части фильтрации в обработанной воде присутствуют растворы кислот.

При использовании технологии умягчения воды в натрий-катионных фильтрах, загруженных катионом КУ-2-8 (наиболее распространенный отечественный катионит) при его регенерации необходим избыток раствора поваренной соли в соотношении 3:1 (3 г-экв $NaCl$ на 1 г-экв погашенных катионов). Кроме этого, при повышенной минерализации исходной воды увеличивается концентрация противоионов-натрия, что уменьшает емкость поглощения и дополнительно увеличивает расход регенеранта и проросок катионов жесткости в фильтрах. Последнее вызывает существенные экологические и экономические издержки [6].

Обоснованным выходом из создавшегося положения является использование технологии умягчения воды в фильтрах, загруженных слабокислотным, карбоксильным катионитом и регенерируемым

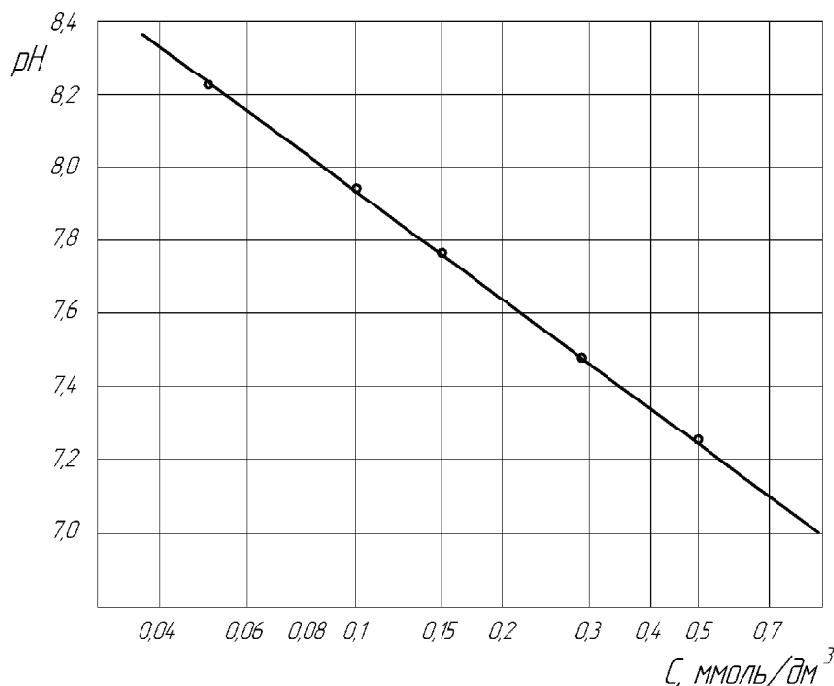


Рисунок 2 – Зависимость уровня pH от концентрации угольной кислоты (CO_2).

раствором серной кислоты малой концентрации. Карбоксильный катионит обладает высокой регенерируемостью – быстро восстанавливает поглотительную способность при малых удельных затратах реагентов, близких к стехиометрическим значениям.

При использовании этого материала имеется ряд достоинств:

- при обработке воды из нее удаляются оба иона накипеобразователя: катион кальция и гидрокарбонат ион, что создает возможность уменьшить нагрузку на ионообменную смолу, уменьшить ее расход, увеличить длительность фильтроцикла;
- качество фильтра на протяжении всего фильтрационного цикла при использовании карбоксильных катионитов остается постоянным, кальций поглощается пропорционально щелочности воды;
- катиониты с карбоксильными группами химически стойкие в кислых, нейтральных и щелочных водных растворах, а также могут использоваться при повышенных температурах (100...120 °С);
- при использовании карбоксильных катионитов обеспечивается основное экологическое преимущество – сброс засоленных стоков сокращается в 4–5 раз;
- при использовании карбоксильного катионита исключается влияние противоионного эффекта на качество умягченной воды и расход реагента.
- при регенерации катионита обеспечивается возможность получения востребованного продукта – гипса, который обезвоживается на вакуум-фильтрах.

Принципы расчета основных технологических параметров обработки воды повышенной минерализации, на карбоксильных катионах изложены в [2].

При передаче тепла в теплообменниках очень важно, чтобы коэффициент загрязнения находился на наиболее низком уровне. По выполненным нами оценкам на рисунке 3 приведены данные, которые показывают значительное влияние толщины отложений такого основного для большинства оборотных систем отложения, как карбонат кальция, на коэффициент теплопередачи « K » и соответствующее увеличение энергозатрат « ΔZ ». При этом:

$$K = \frac{471}{\delta^{1,15}}, \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}; \Delta Z = 34 \cdot \delta^{0,97}, \%$$

где ΔZ – процент превышения затрат от работы оборудования без отложений по сравнению с «чистыми» поверхностями нагрева.

По накоплению 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.

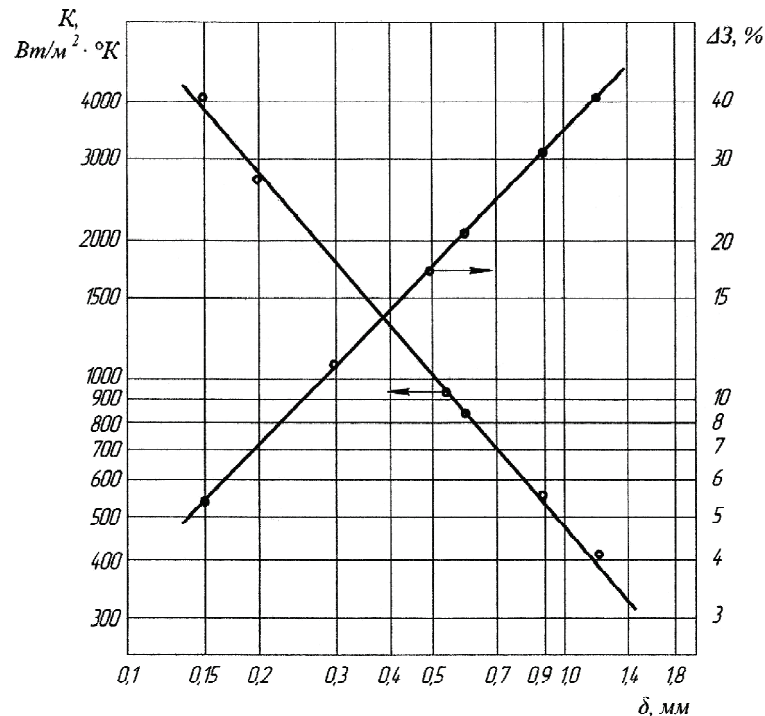


Рисунок 3 – Изменение коэффициента теплопередачи и увеличение энергозатрат в зависимости от толщины накипи.

В практике ДНР существуют нормативы качества воды для подпитки тепловых сетей, установленных еще в Советском Союзе. Качество воды нормируется по так называемому карбонатному индексу – произведению концентрации 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). Учитывая то, что интенсивность накипеобразования зависит от температуры подогрева воды, а также от длительности пребывания в зоне нагрева, то при увеличении длительности нагрева в водогрейных котлах по сравнению с сетевыми подогревателями необходимо обеспечить меньшее значение карбонатного индекса в подогретой воде.

ВЫВОДЫ

1. Дефицит пресных вод в Донбассе вызывает необходимость поиска альтернативных источников водоснабжения промышленных предприятий. Рассмотрены особенности использования шахтных вод для указанных целей.
2. Основной проблемой применения шахтных вод в промышленности в качестве альтернативного источника водоснабжения является повышенная интенсивность образования осадка – карбоната кальция. В результате изменения карбонаткальциевого равновесия осадок образуется уже на ставах, что создает экономические и экологические проблемы.
3. Рассмотрены экологические проблемы при очистке воды от потенциальных накипеобразователей для подпитки тепловых сетей на сильноокислотных и карбоксильных катионитах. Обоснованы преимущества использования карбоксильных катионитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Высоцкий, С. П. Риски глобального изменения климата [Текст] / С. П. Высоцкий // Вестник Автомобильно-дорожного института Донецкого национального технического университета, 2016. – № 2(19). – С. 74–84.
2. 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(102). – С. 3–8.
3. Высоцкий, С. П. Кристаллизация карбоната кальция в оборотных системах водопользования [Текст] / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько // Вода: химия и экология. – 2016. – № 1. – С. 69–75.

4. Vysotsky, S. Economic and ecological features of water cleaning on weak acidic cation exchange resin for district heating systems [Текст] / S. Vysotsky, S. Gulko // Проблемы экологии. – 2014. – № 1 (33). – С. 3–9.
5. 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. – 2016. – № 1(18). – С. 88–95.
6. Высоцкий, С. П. Использование шахтных вод для питьевого водоснабжения и в производственных циклах промышленных предприятий [Текст] / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько // Проблемы экологии. Загально-державний науково-технічний журнал. – 2013. – № 2. – С. 51–57.

Получено 10.10.2018

С. Е. ГУЛЬКО ^а, С. П. ВИСОЦЬКИЙ ^б

ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ШАХТНИХ ВОД В ПРОМИСЛОВИХ ЦІЛЯХ

^а ДонГППРОшахт, ^б ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. Унікальні властивості води пояснюють її широке поширення в різних сферах життєдіяльності: для питного водопостачання, в сільському господарстві і для промислових цілей. Енергетичні процеси в атмосфері і гідросфері багато в чому обумовлені теплофізичними властивостями води. Дефіцит прісних вод викликає необхідність застосування таких альтернативних джерел водопостачання, як шахтні води. При використанні цих вод в промисловості обмежуючим фактором є накипоутворення. Основним накипоутворювачем є карбонат кальцію, інтенсивність утворення якого залежить від карбонатного індексу – добутку концентрацій іонів кальцію і гідрокарбонатної лужності води. Утворення відкладень карбонату кальцію починається вже в процесі відкачування шахтної води з підземних горизонтів. Наведено дані щодо збільшення перепаду тиску в ставах і додаткових витрат коштів на відкачування шахтної води в результаті накипоутворення в трубопроводах. Одним з альтернативних рішень щодо скорочення використання прісної води є застосування очищених шахтних вод для підживлення теплових мереж. Наведено порівняння двох технологій пом'якшення води при використанні сильно- і слабокислотних катіонітів. Основною перевагою застосування слабкислотних катіонітів є те, що при пом'якшенні води забезпечується стабільна якість води, скидання засолених стоків скорочується в 4–5 разів, і при обробленні води видаляються обидва іони накипоутворювача: катіон кальцію і гідрокарбонат іон.

Ключові слова: прісна вода, шахтна вода, пом'якшення, стоки, катіоніт, накипоутворення, став.

SERGEY GULKO ^а, SERGEY VYSOTSKIY ^б

FEATURES OF THE USE OF MINE WATER FOR INDUSTRIAL PURPOSES

^а Dongiproshakht, ^б Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. The unique properties of water explain its wide distribution in various spheres of life: for drinking water supply, in agriculture and for industrial purposes. Energy processes in the atmosphere and hydrosphere are largely due to the thermo physical properties of water. The lack of fresh water necessitates the use of such alternative sources of water supply as mine water. When using these waters in industry, scale formation is a limiting factor. The main scaler is calcium carbonate, the intensity of the formation of which depends on the carbonate index – the product of the concentrations of calcium ions and alkalinity of hydrocarbon water. The formation of calcium carbonate deposits begins already in the process of pumping mine water from underground horizons. The data on the increase in pressure drop in the stakes and additional costs of funds for pumping mine water as a result of scale formation in pipelines are given. One of the alternative solutions to reduce the use of fresh water is the use of treated mine water to feed heating networks. A comparison of two technologies of water softening using strongly and weak acid cation exchangers is given. The main advantage of using weak-acidic cation exchangers is that water softening ensures a stable water quality, saline effluent discharge is reduced by a factor of 4–5, and when water is treated, both scale ions are removed: the calcium cation and the hydrogen carbonate ion.

Key words: fresh water, mine water, softening, drains, cationite, scale formation, becoming.

Гулько Сергей Евгеньевич – кандидат технических наук, директор института Донгипрошахт. Научные интересы: защита окружающей среды, экологические проблемы при эксплуатации и закрытии угольных шахт, очистка шахтной воды.

Высоцкий Сергей Павлович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой техносферной безопасности ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: техносферная безопасность при эксплуатации промышленных предприятий, очистка промышленных и природных вод, энергосбережение.

Гулько Сергій Євгенович – кандидат технічних наук, директор інституту Донгіпрошахт. Наукові інтереси: захист навколишнього середовища, екологічні проблеми при експлуатації та закритті вугільних шахт, очищення шахтної води.

Висоцький Сергій Павлович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри техносферної безпеки ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: техносферна безпека при експлуатації промислових підприємств, очищення промислових і природних вод, енергозбереження.

Gul'ko Sergey – Ph. D. (Eng.), Director of the Dongiproshakht Institute. Scientific interests: environmental protection, environmental problems in the operation and closure of coal mines, cleaning of mine water.

Vysotskiy Sergey – D. Sc. (Eng.) Professor, the Head of Technosphere Safety Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: technospheric safety during operation of industrial enterprises, purification of industrial and natural waters, energy saving.