

А. А. Тарелин, чл.-кор. НАН України
 В. Г. Михайленко, канд. техн. наук
 А. В. Антонов,
 А. А. Тарелин, канд. техн. наук

Институт проблем машиностроения
 им. А. Н. Подгорного НАН Украины,
 г. Харьков, Украина
 e-mail: port342017@gmail.com

УДК 622.5:66.065.31

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ КОМПЛЕКС ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ ШАХТНОЙ ВОДЫ

Проаналізовано існуючі технології очищення шахтних вод. Показано, що здебільшого їх піддають лише освітленню і механічному очищенню. Очищені таким чином шахтні води мають підвищену мінералізацію і при скиданні у поверхневі водойми забруднюють їх. Запропоновано комплексну безстічну технологію глибокої переробки шахтних вод. Технологія полягає в їхній демінералізації і виділенні домішок як товарних продуктів для використання в будівельній промисловості, виробництві скла, комунальному господарстві та ін. За результатами розробки виконаний проект (стадія П) комплексу безстічної переробки води для шахти «Любельська», ведеться підготовка до випуску робочої документації.

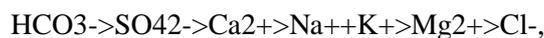
Ключові слова: шахтні води, пом'якшення, електромембранна обробка, демінералізація, зворотний осмос, випарювання з кристалізацією.

Введение

Все горнодобывающие работы сопровождаются образованием большого количества минерализованных дренажных вод, которые, как правило, сбрасываются в природные балки шахтерских регионов, загрязняя поверхностные водоемы. Эти воды представляют собой смесь вод подземных горизонтов, встречающихся по ходу увеличения глубины выработки. Опыт эксплуатации существующих шахт свидетельствует о том, что средняя минерализация шахтных вод имеет тенденцию к возрастанию. Так, в начале 50-х годов в Донецком угольном бассейне величина минерализации шахтных вод не превышала 1,5 – 2,0 г/дм³. По мере увеличения глубины добычи угля минерализация шахтных вод росла, достигая 4,0 – 5,0 г/дм³ в 1990 году. К 2013 году 70 % шахт сбрасывали воду с минерализацией до 3,0 мг/дм³, около 25 % – с минерализацией 3,0 – 5,0 мг/дм³ и 5 % шахт – более 5,0 мг/дм³ [1].

Постановка задачи

Средневзвешенная по площади минерализация подземных вод в 1993 – 2013 годах возросла с 2,1 до 2,3 г/дм³, при этом площади подземных вод с минерализацией более 3,0 г/дм³ удвоились. Кроме того, изменилось и соотношение солей в подземных водах. Если в ненарушенных гидрогеологических условиях преобладал гидрокарбонат-ион и количественная взаимосвязь основных макрокомпонентов представлялась следующим образом:



то в условиях значительной техногенной нагрузки преобладающее положение занял сульфат-ион. Следует предположить, что тенденция к увеличению минерализации шахтных вод всеобщая и наблюдается также и в других регионах добычи угля. Сброс вод повышенной минерализации в открытые водоемы привел не только к повышению солесодержания воды в них, но и к росту минерализации подземных вод глубокого залегания, которые использовались для обеспечения населения и пищевой промышленности высококачественной питьевой водой. Как следствие, увеличиваются затраты на кондиционирование питьевых вод, а в регионах угледобычи практически не остается экологически чистых питьевых вод. Похожая ситуация складывается и в другом угледобывающем регионе Украины – Западно-Волинском, если не будут решены вопросы очистки и полезного использования компонентов шахтных вод.

Попытки решить проблему шахтных вод предпринимались давно, однако ни в Украине, ни в СНГ на сегодняшний день не существует ни одной промышленной установки такого типа. В целом, все действующие установки очистки шахтной воды базируются на принципах механической и коагуляционной очисток [2]. Очищенная от взвешенных веществ вода сбрасывается в поверхностные

водоемы. В настоящее время существуют способы глубокой переработки минерализованных вод, включающие обратноосмотическое обессоливание и дальнейшее выпаривание концентрата и кристаллизацию сухих солей [3]. Однако о промышленной реализации предложенного способа для шахтной воды разработчики не сообщают. Причиной такого частичного решения вопроса переработки шахтных вод является сложность подготовки воды к обессоливанию и трудность дальнейшей переработки концентрата обратного осмоса. [4]. Целью данной работы является создание бессточной технологии глубокой переработки шахтной воды.

Технология глубокой переработки шахтной воды

В Западно-Волынском каменноугольном бассейне обнаружены значительные залежи коксующихся углей. В настоящее время там строится шахта. Гидрогеологами выполнен прогноз ожидаемого состава воды данной шахты (таблица) и ее объемный расход, который составит от 145 м³/ч в начальный период до 133 м³/ч в период стабильной работы. Специфика данного региона состоит в том, что указанное количество воды при предполагаемой минерализации 10 – 20 г/м³ невозможно сбросить в поверхностный водоем.

Таблица. Прогнозный состав воды шахты «Любельская»

Период эксплуатации шахты	Приток воды, м ³ /год			Результаты прогноза						
	Q	Q ₁	Q ₂	К, мг/дм ³	HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	Cl ⁻ , мг/дм ³	Na ⁺ +K ⁺ , мг/дм ³	Ca ²⁺ , мг/дм ³	Mg ²⁺ , мг/дм ³
Начальный	145,5	90,9	54,6	18,7	238,2	1909,8	9123,5	5465,0	891,4	327,4
Стабильный приток воды	132,8	49,8	83,0	11,7	346,2	1181,5	5569,8	3394,7	557,5	211,4
Начальный ионный состав, мг-экв/дм ³	300,693А/309,462К			–	3,903	39,788	257,0	237,609	44,57	27,283
Стабильный ионный состав, мг-экв/дм ³	187,186А/193,088К			–	5,675	24,615	156,90	147,596	27,88	20,958

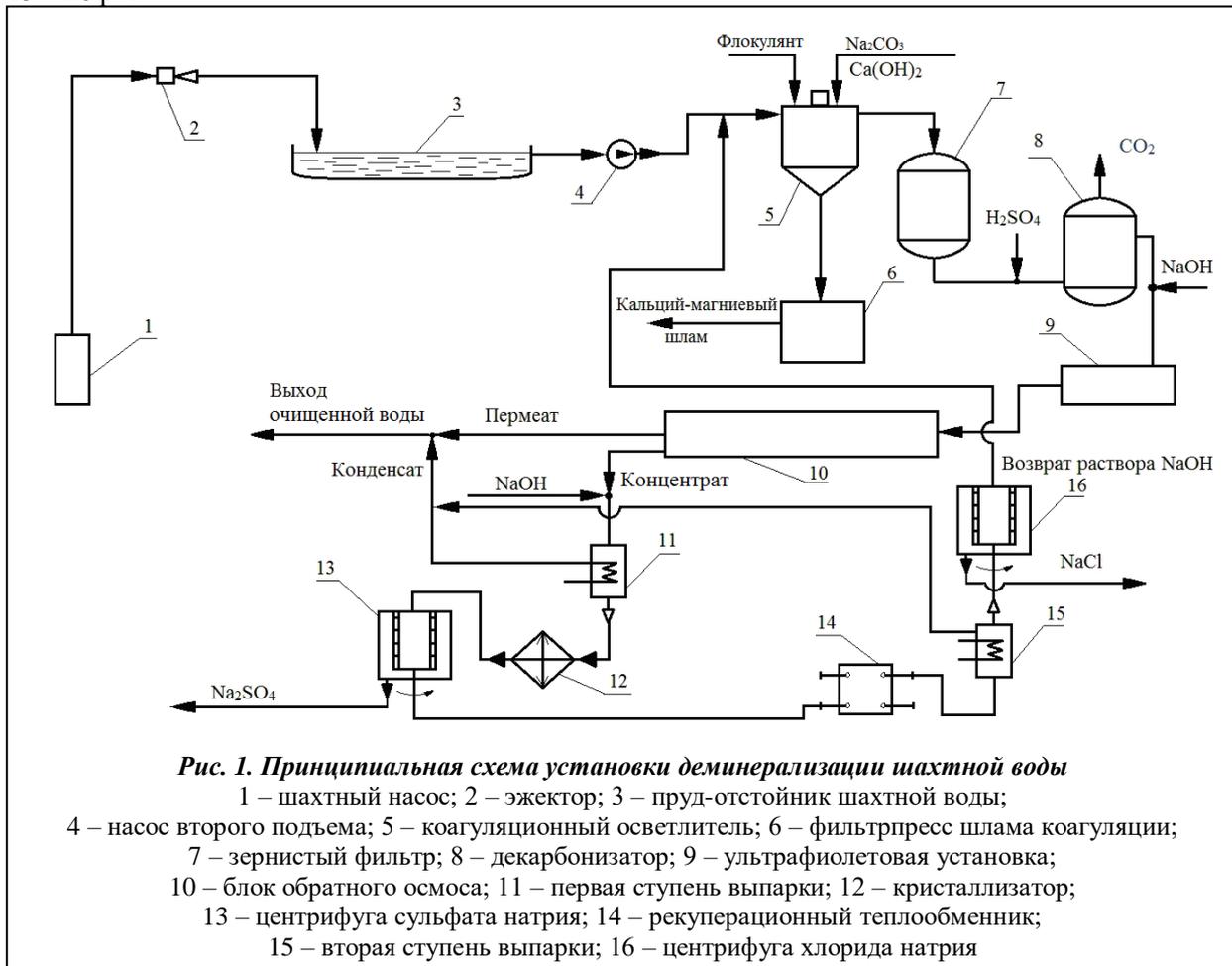
Как следует из приведенных данных, вода шахты «Любельская» имеет сложный хлоридно-сульфатный натриево-кальциево-магниевый характер, что делает практически невозможной ее переработку каким-либо одним из известных методов. Нами предложена технология комплексной переработки этой шахтной воды, которая включает реагентную обработку, обратноосмотическое концентрирование и выпаривание с кристаллизацией. Сущность предлагаемой технологии состоит в следующем (рис. 1).

Вода из шахты специальными насосами подается на поверхность под избыточным давлением 0,3 – 0,4 МПа и прокачивается через эжекторы, которые смешивают ее с большим количеством атмосферного воздуха. При этом из воды отдуваются газообразные примеси, затрудняющие ее дальнейшую обработку (сероводород и т. д.). Одновременно вода насыщается кислородом воздуха и поступает в пруд-отстойник шахтной воды. В этом пруду вода выдерживается не менее чем 10 суток. За это время происходит полное окисление и удаление из воды железа, взвешенных веществ и других нестабильных примесей.

Из пруда-отстойника вода направляется на реагентную обработку, которая заключается в последовательном проведении сначала коагуляции, а затем содо-известкового или электромембранного умягчения. Нами предложено осуществлять оба процесса одновременно в контактных осветлителях ВТИ-160и с использованием анионоактивных и катионоактивных органических флокулянтов. В качестве отхода в процессе коагуляции-умягчения образуется шлам CaCO₃ и Mg(OH)₂. Указанный шлам после уплотнения и фильтрования на фильтр-прессе представляет собой кальциево-магниевое сырье цементной промышленности.

После умягчения и фильтрования на зернистых фильтрах вода имеет рН на уровне 11 – 12. С такой реакцией среды она очень плохо поддается мембранной обработке. Поэтому перед подачей на модули обратного осмоса вода нейтрализуется раствором серной кислоты до рН 4. Затем её подвергают декарбонизации в декарбонизаторе, после чего нейтрализуют раствором едкого натра до рН 6,8. Общая жесткость воды после реагентного умягчения не будет превышать 0,5 мг-экв/дм³. Такие параметры исходной воды дают возможность осуществлять обратноосмотическое обессоливание без добавки специальных реагентов – ингибиторов осадкообразования (т.н. антискалантов). Использование

антискалантов в пропонованій схемі крайнє нежелательно, поскільки воно буде супроводжуватися забрудненням продуктів обессолювання фосфатами і іншими шкідливими домішками. Без використання антискалантов воду вказаної мінералізації і жорсткості можна сконцентрувати не більше ніж в 15 – 20 раз.



Умягченная, декарбонизованная и нейтрализованная вода подается на стерилизующую обработку в ультрафиолетовой установке и затем в блок обратноосмотического обессоливания. Здесь, под давлением в 2,5 МПа, примерно три четверти расхода воды фильтруются через мембраны с образованием пермеата с солесодержанием 200 – 220 мг/дм³. Оставшаяся вода вытекает из модулей в виде концентрата с общим солесодержанием примерно 80000 мг/дм³.

Раствор такой концентрации далее можно перерабатывать только выпариванием, поскольку при дальнейшем концентрировании его обратным осмосом существует опасность интенсивного отложения на мембранах осадков солей жесткости. рН концентрата обратного осмоса составит 6,8. При наличии в растворе высокой концентрации хлоридов (до 30000 мг/дм³) концентрат с таким значением рН является достаточно агрессивной жидкостью. Нужной стойкостью в данных условиях при высокой температуре обладает только титан. Выпарные установки из титана будут слишком дорогими. Поэтому нами предусмотрено повышение рН концентрата обратного осмоса до 10,0 – 11,0 путем дозирования небольших количеств едкого натра. При такой реакции среды достаточной стойкостью обладает легированная сталь X20.

На выпарной установке, состоящей из пяти аппаратов пленочного испарения, раствор выпаривается до суммарной концентрации сухих веществ 22 %. Затем его направляют в кристаллизатор, где охлаждают до температуры -10 °С. При этом из раствора выкристаллизовывается сульфат натрия в виде десятиводного мирабилита Na₂SO₄·10H₂O. Кристаллы мирабилита отделяются

центрифугой от маточника, промываются охлажденной до 0 °С деминерализованной водой, фасуются и отгружаются потребителям, производящим стекло.

Маточник кристаллизации сульфата натрия подогревается в рекуперационном теплообменнике и направляется в выпарные аппараты второй ступени для выделения кристаллического хлорида натрия. Кристаллы хлорида натрия отделяются центрифугой и реализуются для использования в процессах умягчения воды или в коммунальном хозяйстве. Остающийся маточник кристаллизации хлорида натрия в количестве до 1 % от исходной воды направляется на стадию умягчения. Таким образом, удается получить относительно чистый хлорид натрия, возвратив большую часть примесей сульфата натрия и едкого натра для использования в процессах умягчения воды, концентрирования и кристаллизации солей.

Пермеат обратного осмоса смешивается с конденсатом выпарных станций. Его минерализация в соответствии с расчетами составит 100 – 120 мг/дм. Указанная вода будет иметь температуру 50 – 55 °С. Такую воду предполагается использовать для горячего водоснабжения шахты и удовлетворения санитарно-технических потребностей предприятия в чистой воде. Излишек можно использовать в качестве питательной воды котлов низкого давления или теплосети, а также применять в качестве частично обессоленной воды при водоподготовке ТЭЦ и ТЭС. Таким образом, предложенная технология деминерализации шахтной воды может считаться практически безотходной, поскольку все макропримеси извлекаются из воды в виде ценного сырья.

Указанная технология после соответствующей модификации пригодна также для бессточной переработки стоков предприятий пищевой, нефте- и газодобывающей, химической, металлургической и других отраслей промышленности. В случае если сточная вода содержит значительные концентрации органических примесей, маточный раствор после кристаллизации минеральных солей можно использовать для гидрокавитационного приготовления композиционного топлива.

В настоящее время по результатам проведенных исследований выполнен проект (стадия П) комплекса бессточной переработки воды для шахты «Любелянская», ведется подготовка к выпуску рабочей документации.

Выводы

1. Проанализированы существующие технологии очистки шахтных вод, показано, что в основном они предполагают осветление и механическую очистку. Очищенные таким образом шахтные воды имеют повышенную минерализацию и при сбросе в поверхностные водоемы загрязняют их.

2. Предложена комплексная бессточная технология глубокой переработки шахтных вод. Технология заключается в их деминерализации и выделении примесей в качестве товарных продуктов для использования в строительной промышленности, производстве стекла, коммунальном хозяйстве и т.д.

3. По результатам разработки выполнен проект (стадия П) комплекса бессточной переработки воды для шахты «Любелянская», ведется подготовка к выпуску рабочей документации.

Литература

1. Галецкий Л. С., Сляднев В. А., Яковлев Е. А. Эколого-геологические аспекты формирования качества подземных вод в горно-промышленных районах центрального Донбасса. *Аква-Україна 2006: Матер. IV міжнар. водного форуму* (К., 19-21 вересня 2006 р.). К., 2006. С. 96 – 100.

2. Фрог Б. Н., Левченко А. П. *Водоподготовка: учеб. пособ. для вузов*. М.: Изд - во МГУ, 1996. 680 с.

3. Стариков Е. Н. Мембранные методы очистки сточных вод. *Водоподготовка 2007: Матер. II междунар. конф.* (М., 21 мая 2007 г.). М., 2007. С. 98 – 107.

4. Запольський А. К., Мішкова-Кліменко Н. А., Астрелін І. М., Брик М. Т., Гвоздяк П. І., Князькова Т. В. *Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: підручник*. К., Лібра, 2000. 552 с.

Поступила в редакцію 02.03.2018