

УДК 628.1; 44.1

С.П. ВЫСОЦКИЙ, докт. техн. наук, зав. каф., АДИ ДонНТУ, г. Горловка,
С.Е. ГУЛЬКО, канд. техн. наук, директор, Донгипрошахт, г. Донецк

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШАХТНЫХ ВОД В КАЧЕСТВЕ РЕЗЕРВНОГО ИСТОЧНИКА ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Рассмотрены основные причины загрязнения поверхностных вод в Донбассе. Обоснованы критерии использования минерализованных шахтных вод для полива сельскохозяйственных угодий. Исследованы процессы умягчения шахтных вод реагентными методами в оборотных системах охлаждения технологического оборудования, в том числе шахтного. Приведены показатели качества умягченной воды и удельные расходы реагентов-осадителей. Обоснована целесообразность разделения систем водоснабжения для питьевых, санитарно-гигиенических и технических целей. Приведены аналитические зависимости произведения растворимости карбоната кальция и сульфата кальция от температуры подогрева растворов соответствующих солей. Показано, что основной причиной накипеобразования при использовании шахтной воды является кристаллизация карбоната кальция.

Ключевые слова: шахтная вода, использование, оборотные циклы, умягчение, производство растворимости, водоснабжение.

Донбасс отличается высоким уровнем техногенной нагрузки на окружающую среду. Производственная деятельность большого количества предприятий угольной, химической, металлургической, энергетической и коксохимической промышленности приводит к загрязнению атмосферы, гидросферы и литосферы. Окружающая среда подвергается деградации под воздействием золоотвалов и породных отвалов, выбросов энергетических и теплофикационных котлов, установок дегазации и тушения кокса, вентиляторов главного проветривания, в результате сбросов шахтных вод, продувочных вод установок оборотного водоснабжения, растворов-отходов технологических процессов и др.

В Донбассе имеется острый дефицит пресной воды, используемой для питьевого водоснабжения и коммунальных нужд, а также для технологических процессов. Особо следует отметить большие объемы сбросов шахтных вод, из-за которых поверхностные водные источники, не отли-

чающиеся высоким дебитом, превращены в сточные канавы. Вода большей части указанных источников не может быть использована даже для полива сельскохозяйственных угодий.

По данным ГП «Углереструктуризация» шахтами Центрального района Донбасса выдаётся на поверхность 59580 тыс. м³ воды в год, в том числе: ПО «Дзержинскуголь» – 11400 тыс. м³, ПО «Артёмуголь» – 23690 тыс. м³, ПО «Орджоникидзеуголь» – 24890 тыс. м³. Из общего количества воды всего лишь 5400 тыс. м³ используется на производственные нужды – противовыбросные и противопылевые мероприятия.

Объём 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.

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. Из-за недостаточной предварительной очистки шахтной воды в подземных условиях и несвоевременной чистки канавок и водосборников околоствольных дворов, содержание взвешенных веществ в выдаваемой на поверхность воде в среднем составляет 232 мг/л, что в два раза выше нормативного (СОУ 10.1.00174125.015:2008 Техническая вода).

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 2–4 г/л, что выше нормативных значений (СОУ 10.1.00174125.005:2004 Питьевая вода).

Шахтные воды в большинстве случаев очень жёсткие и без умягчения или опреснения не могут широко использоваться для водоснабжения угольных предприятий, а также для питьевых и оросительных целей [1].

Данные по содержанию загрязняющих веществ в шахтных водах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сброс шахтных вод и их покомпонентный состав

| Наименование предприятия (шахты) | Производительность, м ³ /сутки | Содержание в сточных водах, мг/л | | | | |
|----------------------------------|---|----------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------|--------------|
| | | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Ca ²⁺ | Сухой остаток | Окисляемость |
| Лидиевка | 1050 | 370 | 1488 | 205 | 2979 | 6,4 |
| Заперевальная | 1200 | 420 | 2028 | отс.д. | 4428 | 7,2 |
| Красногвардейская | 10000 | 790 | 2540 | отс.д. | 6970 | 142,0 |
| Калининская | 2750 | 2750 | 2200 | 446 | 9212 | 2,1 |
| Бутовка Донецкая | 3050 | 5057 | 2452 | 390 | 13127 | 22,9 |
| Кировская | 6850 | 3062 | 7206 | 666 | 18474 | 37,7 |
| Центр. Заводская | 10450 | 2926 | 8464 | 1057 | 22154 | отс.д. |
| Засядько | 7400 | 7770 | 6216 | 1184 | 24938 | 65,9 |
| Челюскинцев | 11250 | 9675 | 24986 | 8161 | 45641 | 79,9 |
| Октябрьская | 17550 | 8038 | 17900 | 2950 | 53900 | 230,0 |
| 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/л.

Шахтная вода из 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.

Целью работы является определение возможности использования шахтных вод в сельскохозяйственном производстве, в качестве теплоносителя для оборотных систем водоснабжения, в качестве питательной воды котлов производственных котельных, для подпитки тепловых сетей и приготовления воды питьевого класса.

Учитывая дефицит водных ресурсов в восточных районах Украины, 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 зависи-

мости от химического состава воды с учетом классификации Алехина О.А. [2]:

$$\text{для вод I типа} \quad K = \frac{2040}{Cl^-} \leq 18; \quad (1)$$

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

$$\text{для вод III типа} \quad K = \frac{662}{Na^+ - 0,32 Cl^- - 0,43 SO_4^{2-}} \leq 18. \quad (3)$$

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

Зависимость использования воды для орошения от её минерализации показана в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика воды

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

Для орошения в Донбассе могут применяться шахтные воды сульфатного и сульфатно-хлоридного классов. В этом случае показатели ирригационной оценки качества воды разного ионного состава определяются по Буданову М.Ф.:

$$\frac{[Na^+]}{[Ca^{2+} + Mg^{2+}]} \leq 0,7; \quad \left[\frac{Na^+}{Ca^{2+}} \right] \leq 1. \quad *$$

* Примечание: в круглых скобках приведены концентрации ионов в мг/л, в квадратных – в мг·экв/л.

В настоящее время, как во многих странах мира, так и в Украине сложилась парадоксальная ситуация. Суточное потребление воды на человека в развитых странах составляет 150-300 л/сутки. В то же время для

питьевых целей, включая затрату воды на приготовление пищи, человеку необходимо около 4 л 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 не 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.

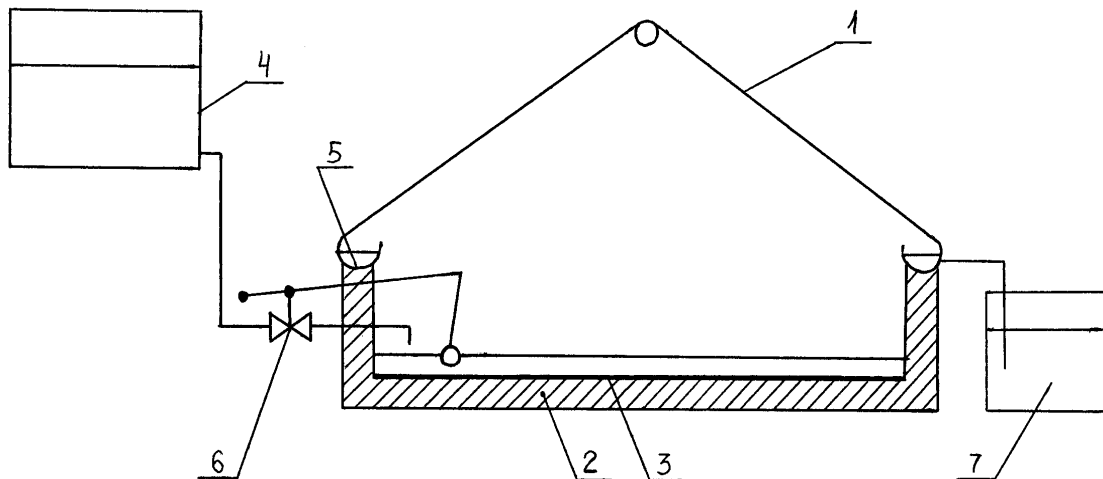


Рис. 1. Гелиоопреснительная установка парникового типа:

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

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.

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

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

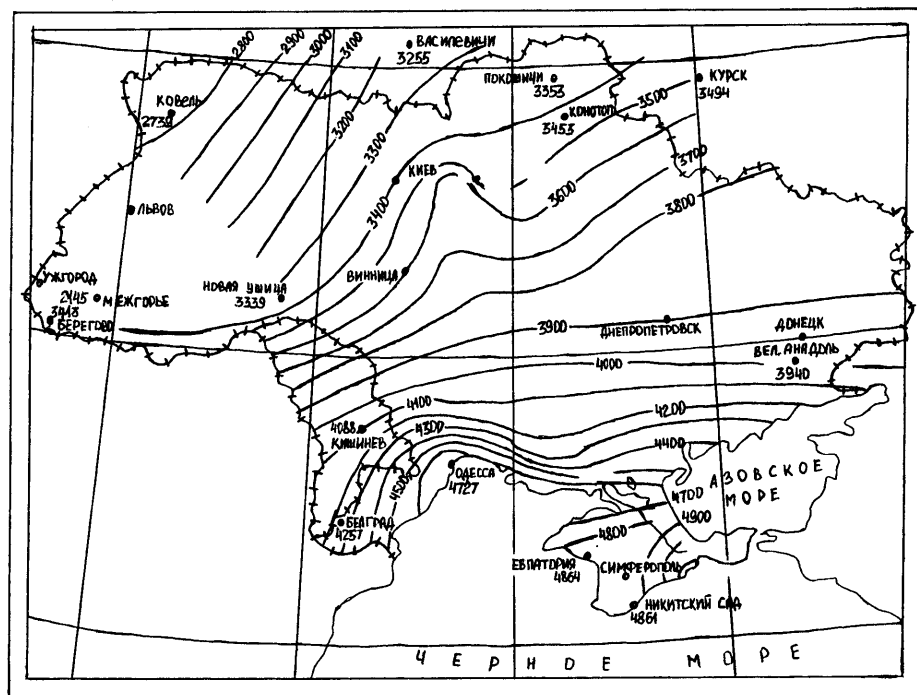


Рис. 2. Годовые суммы прямой солнечной радиации на нормальную к лучу поверхность при средних условиях облачности в $\text{МДж/м}^2/\text{год}$ на территории Украины:

— - изолинии; ● – метеорологические станции с актинометрическими наблюдениями.

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 МДж/кг). Таким образом в год на востоке Украины возможно получить при помощи энергии Солнца следующее количество воды $0,85 \cdot 3900 / 2,67 = 1241,6$ кг/м² (при КПД = 0,85).

Для питьевых целей на 1 человека в день требуется примерно 3,5-4 л воды, на семью из 3-х человек, следовательно, в день требуется 10-12 л очищенной воды ($(10-12) \cdot 365 \cdot 10^{-3} = 3,65-4,38$ м³/год). Площадь гелиоопреснительной установки при этом должна составлять: $4380 / 1241,6 = 3,5$ м². Такую установку несложно спроектировать и построить для обеспечения питьевого водоснабжения шахтных поселков, отдельных районов или группы жилых зданий. Таким образом, можно решить проблему дефицита пресной воды на востоке Украины.

При использовании шахтной воды для оборотных систем водоснабжения – в качестве теплоносителя для отвода теплоты от технологического оборудования, в том числе шахтного, 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 авторов выполнены исследования по умягчению шахтных вод с использованием извести и кальцинированной соды, а также каустической и кальцинированной соды. Расходы реагентов определялись по известным формулам [3].

Результаты опытов представлены в табл. 3. Как видно из представленных данных, относительно небольшие изменения дозировок реагентов-осадителей существенно сказывается на качестве полученной умягченной воды.

При использовании шахтных вод для подпитки оборотных циклов, подготовки питательной воды для производственных котельных и подготовки воды для подпитки тепловых сетей следует учитывать солевой состав указанных вод [4, 5].

Таблица 3

Результаты опытов при осаждении накипеобразователей
а) обработка воды кальцинированной содой и известью

| № п/п | Доза реагента | | Анализ обработанной воды | | | | |
|----------|---------------------|------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | | щелочность | | жесткость | | |
| | Извести мг·экв/л | Соды мг·экв/л | по ФФ мг·экв/л | общая мг·экв/л | общая мг·экв/л | Ca ²⁺ мг·экв/л | Mg ²⁺ мг·экв/л |
| 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/л | Соды мг·экв/л | по ФФ мг·экв/л | общая мг·экв/л | общая мг·экв/л | Ca ²⁺ мг·экв/л | Mg ²⁺ мг·экв/л |
| 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 |

Основными катионами, которые содержатся 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°C при отсутствии кипения. Малая величина произведения растворимости (ПР) характерна для MgCO_3 , CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и CaSO_4 . У этих соединений отрицательный температурный коэффициент растворимости и с увеличением температуры ПР уменьшается. В табл. 4 приведены величины ПР перечисленных выше солей.

Таблица 4

Произведение растворимости основных накипеобразователей

| Температура, $^\circ\text{C}$ | 25 | 50 | 100 | 150 | 200 |
|--|------|-----|-------|--------|--------|
| ПР(CaSO_4) $\cdot 10^{-5}$ ангидрит | 3,7 | 1,9 | 0,31 | 0,027 | 0,0014 |
| ПР(MgCO_3) $\cdot 10^{-6}$ | 7,9 | 1,8 | 0,098 | 0,0052 | 0,003 |
| ПР(CaCO_3) $\cdot 10^{-9}$ | 4,4 | 2,2 | 0,47 | 0,053 | 0,0043 |
| ПР($\text{Mg}(\text{OH})_2$) $\cdot 10^{-12}$ | 6,6 | 6,4 | 4,1 | 1,3 | 0,32 |
| ПР($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $\cdot 10^{-5}$ гипс | 2,54 | 2,1 | 1 | – | – |

Математическая обработка экспериментальных данных [6], представленных в табл. 4 для двух наиболее значимых с точки зрения накипеобразования солей карбоната кальция и сульфата кальция (ангидрита), позволила установить следующие зависимости произведений их растворимости от температуры (рис. 3).

Для CaSO_4 :

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

где $Y = \text{ПР}$.

Для CaCO_3 :

$$Y = 5,77 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\frac{3,4 \cdot 10^3}{T}} - 0,095, R^2 = 0,9857. \quad (6)$$

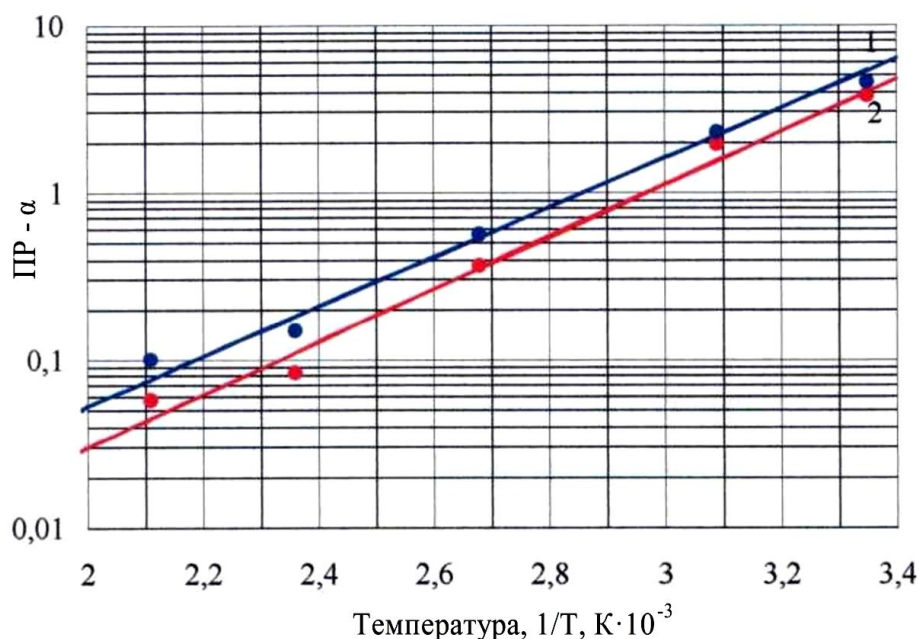


Рис. 3. Зависимость произведения растворимости от температуры:
1 – CaSO₄; 2 – CaCO₃.

В водном растворе устанавливается равновесие между тремя соединениями угольной кислоты CO₂, CaCO₃ и Ca(HCO₃)₂ водородными и гидроксильными ионами. Кристаллизация будет обусловлена тем, что изменятся равновесие в реакции:



В карбонатно-бикарбонатном равновесии можно рассматривать взаимодействие отдельных компонентов в 3-х фазах:

- 1) газообразной, такой, которая характеризуется отдельным парциальным давлением CO₂ в газах, контактирующих с жидкой фазой;
- 2) жидкой, в которой CO₂ абсорбируется из газовой фазы и карбонаты, растворяясь, переходят в жидкую фазу;
- 3) твёрдой фазой, в которой происходит образование новых кристаллов карбоната кальция или растворение в результате описанных выше процессов. Указанные равновесия представлены на рис. 4.

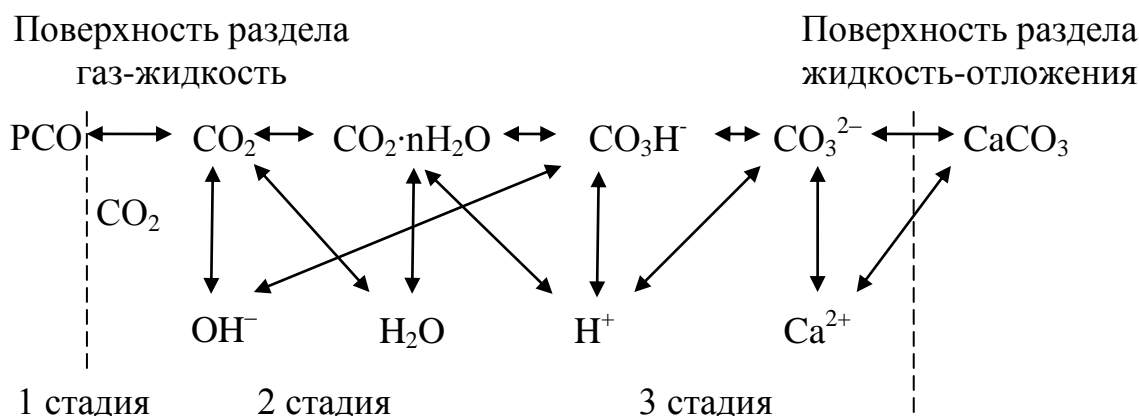


Рис. 4. Диаграмма равновесия разных модификаций карбоната кальция [7]

Изменения в системе при переходе растворённой угольной кислоты в газовую фазу, например, при изменении температуры жидкости и парциального давления угольной кислоты, в результате гидролиза бикарбонат-ионов сопровождается тремя стадиями перестройки системы:

1. CO_2 переходит из раствора в газовую фазу.
2. Изменяется ионное равновесие в жидкой фазе, которое сопровождается изменением pH и концентрации карбонат-ионов. В результате произведение концентраций ионов кальция и карбонатов превышает произведение растворимости карбоната кальция.
3. Происходит перенос вещества из жидкой фазы в твёрдую, в результате увеличивается размер кристаллов, которые уже возникли, или появятся новые кристаллы.

Указанные процессы обуславливают отложение карбонатной накипи в ставах шахтных систем откачки воды на поверхность.

Движущей силой процесса образования твёрдой фазы является градиент химического потенциала, который характеризуется величиной пересыщения по данному накипеобразователю. Однако при том самом пересыщении удельное количество накипи, которое образуется в водогрейном оборудовании, зависит от факторов, которые определяют кинетику процесса: температуры, гидродинамики, конструктивных характеристик оборудования, а также соединения воды.

Известно, что кристаллизация в объёме протекает в несколько стадий:

1 стадия – образование зародышей. Под зародышем понимают минимальное количество новой фазы, способное на самостоятельное существование. Существуют разные представления как про природу зародышей –

аморфные частицы или очень маленькие кристаллы, так и про их размеры: от нескольких молекул до нескольких сотен молекул [8].

2 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, пересыщения, температуры, интенсивности перемешивания раствора.

3 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 объёме.

При наличии пересыщения кристаллизация характеризуется определённым 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 [8]. Продолжительность периода индукции зависит от степени пересыщения 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. Для отложения солей индукционный период связан с образованием центров кристаллизации, и, следовательно, τ_3 имеет тенденцию к уменьшению при увеличении степени пересыщения раствора при неизменной температуре или при увеличении температуры раствора при неизменной степени пересыщения. Период задержки также уменьшается при увеличении шероховатости поверхности. Шероховатость создает добавочные центры кристаллизации. Кроме того, шероховатость поверхности уменьшает толщину вязкого подслоя и, следовательно, увеличивает турбулентный перенос частиц к стенке. Широко распространена модель процессов образования отложений, предложенная Керном и Сетоном [9]. В соответствии с данной моделью образование отложений осуществляется в результате протекания двух противоположных процессов: выпадения отложений, разрушения и уноса отложений:

$$\frac{dm_n}{dt} = \lambda_n \cdot \rho_n \cdot \frac{dR_n}{dt} = J_n - J_y, \quad (8)$$

где λ_n – коэффициент теплопроводности отложений;
 ρ_n – плотность отложений;

R_n – термическое сопротивление отложений;

J_n – удельный поток выпадения отложений;

J_y – удельный поток уноса отложений.

Керн и Сеттон предполагали, что J_n не зависит от времени, в то время как J_y пропорционально R_n :

$$J_n = \left(\frac{dR_n}{dt} \right)_{t=0} \quad (9)$$

$$J_y = \beta \cdot R_n.$$

где β - коэффициент неравномерности движения потока.

Если проинтегрировать уравнения при указанных начальных условиях, то получим экспоненциальную зависимость для изменяющегося во времени термического сопротивления отложений:

$$R_n = \frac{J_n}{\beta} (1 - e^{-\beta t}). \quad (10)$$

Учитывая то, что процесс кристаллизации протекает из пересыщенных растворов с определённым индукционным периодом, очевидно, что время пребывания в зоне нагревания должно быть меньше индукционного периода. В [5] была найдена эмпирическая зависимость индукционного периода от активности ионов гипса:

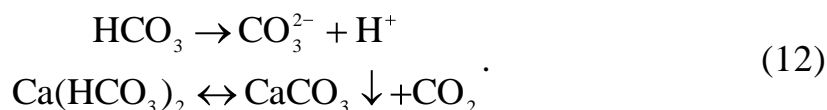
$$T_{\text{инд.}} = (a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} - a_{Ca^{2+}}^p \cdot a_{SO_4^{2-}}^p)^{1.74} \cdot e^{\frac{6.625 \cdot 10^3}{T} - 5.09}. \quad (11)$$

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 табл. 4 данных видно, что в соответствии с зависимостью остаточного содержания катионов жесткости от ПР 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 PP_{CaSO_4} значительно больше, чем у других рассмотренных солей. Однако, при больших концентрациях сульфатов-тонов 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 (12) 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 $\frac{SO_4^{2-}}{CO_3^{2-}} > \frac{PP_{CaSO_4}}{PP_{CaCO_3}}$, то на поверхностях труб откладывается только

карбонат кальция, когда $\frac{SO_4^{2-}}{CO_3^{2-}} = \frac{PP_{CaSO_4}}{PP_{CaCO_3}}$, то откладываются одновременно

обе соли, и когда $\frac{SO_4^{2-}}{CO_3^{2-}} < \frac{PP_{CaSO_4}}{PP_{CaCO_3}}$, 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 °С. Полугидрат – метастабильный при температуре более 98 °С. Гипс – низкотемпературная форма возникновения отложений, он стабилен при температуре ниже 42 °С и метастабильен в области температур между 42 °С и 98 °С. В водогрейных котлах и подогревателях могут откладываться практически все три формы сульфата кальция. На рис. 5 показаны области стабильных состояний для 3-х форм сульфата кальция: гипса, полугидрата и ангидрита.

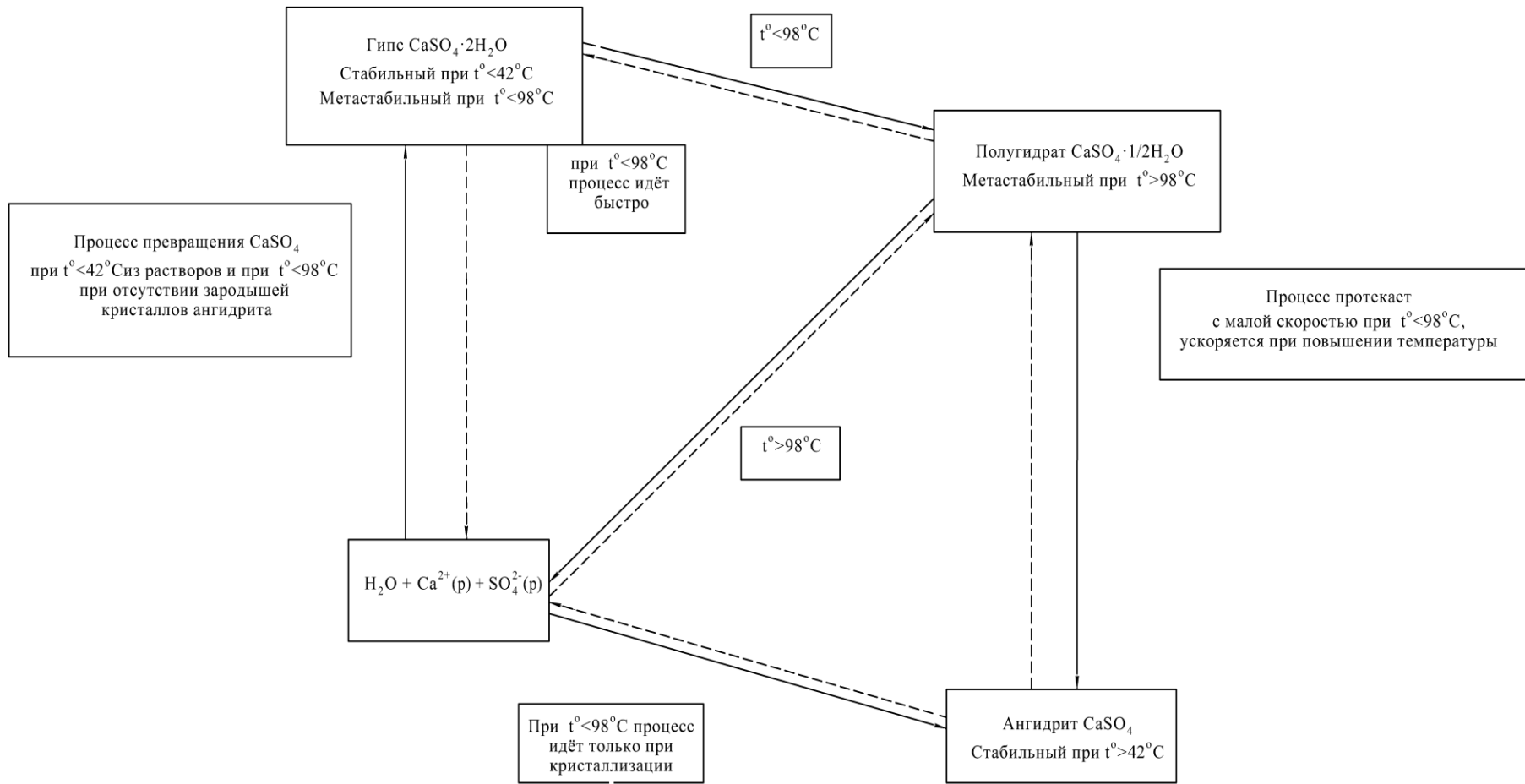


Рис. 5. Области стабильных состояний для 3-х форм сульфата кальция

ВЫВОДЫ

1. Обоснована возможность использования шахтных вод от некоторых шахт для полива сельскохозяйственных угодий.
2. На основании исследований процессов умягчения шахтных вод методами осаждения накипеобразователей с целью последующего их использования для подпитки оборотных систем охлаждения технологического оборудования, приведены показатели качества умягченной воды и удельные расходы реагентов-осадителей.
3. Обоснована целесообразность разделения в районах с дефицитом поверхностных вод питьевого класса систем водоснабжения для питьевых, санитарно-гигиенических и технологических целей.
4. Приведены аналитические зависимости произведений растворимости карбоната кальция и гипса от температуры подогрева водных растворов соответствующих солей.
5. При использовании шахтных вод в оборотных системах водоснабжения основным накипеобразователем на поверхностях нагрева является карбонат кальция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Высоцкий С. П. Очистка, кондиционирование и использование вод повышенной минерализации / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько. - Донецк: Каштан, 2014. – 316 с.
2. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / [Л. А. Кульский, И. Т. Гороновский, А. М. Когановский, М. А. Шевченко]. – К: Наукова думка, 1980. - [в 2-х ч.]. - 1206 с.
3. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / [А. К. Запольський, Н. Г. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін, М. Т. Брик, П. І. Гвоздяк]. - К.: Лібра, 2000. – 952 с.
4. Правила технической эксплуатации тепловых электростанций и сетей. М.: Энергоиздат, 1989. – 288 с.
5. Высоцкий С. П. Надежность работы систем теплофикации и технология обработки подпиточной воды / С. П. Высоцкий, Д. Н. Бут // Сантехніка, опалення та кондиціонування (СОК). - К.: Медиа Технолоджи, 2007. – № 7. – С. 12–15.
6. Балабан-Ирменин Ю. В. Закономерности накипеобразования в водогрейном оборудовании систем теплоснабжения / Ю. В. Балабан-Ирменин, А. В. Богловский, А. Г. Васина, А. М. Рубанов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – № 3. – С. 10–16.
7. Висоцький С. П. Накипоутворення в теплофікаційних системах /

С. П. Висоцький, Г. В. Фаткуліна // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури: зб. наук. пр. Інженерні системи та техногенна безпека. - Макіївка, 2009. – Вип. 76. – С. 99–105.

8. Высоцкий С. П. Кристаллизация карбоната кальция в оборотных системах водопользования / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько // Вода: химия и экология. - М.: Вода: химия и экология, 2016. – № 1. - С. 81–87.

9. Rogues, H. Kinetics of the formation condition of carbonate tartars / H. Rogues, A. Girou // Water Reseach, vol. 8. – P. 907–920.

Получено: 21.04.2014

Розглянуто основні причини забруднення поверхневих вод в Донбасі. Обґрунтовано критерії використання мінералізованих шахтних вод щодо поливу сільськогосподарських угідь. Досліджено процеси пом'якшування шахтних вод реагентними методами в оборотних системах охолодження технологічного обладнання, в тому числі шахтного. Наведено показники якості пом'якшеної води і питомі витрати реагентів-осаджувачів. Обґрунтовано доцільність розділення систем водопостачання для питних, санітарно-гігієнічних і технічних цілей. Наведено аналітичні залежності добуток розчинності карбонату кальцію і сульфату кальцію від температури підігрівання розчинів відповідних солей. Показано, що основною причиною накипоутворення при використанні шахтної води є кристалізація карбонату кальцію.

Ключові слова: шахтна вода, використання, оборотні цикли, пом'якшування, добуток розчинності, водопостачання.

The main causes of surface waters pollution in Donbass have been considered. The criteria of usage of mineralized mine waters for agriculturally used areas watering have been validated. The desalination processes of mine waters with chemical treatment in run-around cooling systems of technological equipment including mine equipment have been researched. The values for desalated water quality and precipitant reagents specific consumption have been set out. The reasonability of dividing the water-supply facilities for drinking, sanitary and hygienic and technical purposes has been validated. The analytical dependences of solubility product of calcium carbonate and calcium sulphate on pre-heating temperature of corresponding salts have been set out. It has been shown, that the main cause of scale building by using of mine waters is the crystallization of calcium carbonate.

Keywords: mine water, using, recirculation, desalation, solubility product, water-supply facilities.