

**Н. В. Быковская, канд. техн. наук доцент,
Донецкий национальный университет, г. Донецк**

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА РЕАГЕНТНОЙ ОЧИСТКИ ШАХТНЫХ ВОД ОТ ВЗВЕСЕЙ ТВЕРДЫХ ПРИМЕСЕЙ

Приведены результаты экспериментальных исследований по совершенствованию процесса реагентной очистки шахтных вод от взвесей твердых примесей путем применения высокомолекулярного флокулянта – модифицированного полиакриламида (МПАА) и смесей коагулянтов с флокулянтами. Уменьшение объема сброса загрязненных шахтных вод в наземную гидрографическую сеть значительно улучшает экологическую ситуацию в угледобывающих регионах.

***Ключевые слова:** шахтная вода, реагентная очистка, коагулянты, флокулянты, взвешенные вещества, степень очистки*

Состояние вопроса

Горнодобывающие предприятия угольной промышленности откачивают на поверхность большой объем шахтных вод. Так, например, только в Донбассе ежегодно из шахт откачивается около 800 млн м³ воды, загрязненной взвешенными веществами, бактериальными примесями и минеральными солями. Сброс такого количества шахтных вод в наземную гидрографическую сеть вызывает сильное заиливание, засоление и закисление водоемов, водотоков, дестабилизируя тем самым экологическое равновесие в регионе. Постоянный переход горных работ на более глубокие горизонты и усложнение при этом гидрогеологических условий приводят к дальнейшему увеличению объемов и загрязненности откачиваемых вод различными веществами. Кроме этого, происходит истощение подземных водоносных горизонтов, в том числе насыщенных чистой питьевой водой.

С учетом изложенного выше, становятся актуальными вопросы предотвращения загрязнения подземных вод, очистки откачиваемых загрязненных шахтных вод и повторного их использования для нужд угольной промышленности, а также ряда смежных отраслей.

Загрязненность шахтной воды обусловлена природными и эксплуатационными факторами. Стоки такой воды, поступающие из отработанных горизонтов и дренируемые капитальными горными выработками, обычно содержат не больше 2 мг/л взвешенных веществ и относятся к условно чистым. По мере перемещения по цепочке водоотливного хозяйства, в пределах действующих горизонтов, происходит сильное загрязнение шахтной воды взвешенными частицами различной природы и дисперсности. В шахтную воду также попадают нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, различные бактерии и т. д. Так, содержание взвешенных веществ в шахтной воде, стекающей из обводненных очистных забоев, может достигать 15 г/л. При движении по водоотливным канавкам уровень загрязненности может снижаться до 600–800 мг/л. Это позволяет разделять и накапливать условно чистые и сильно загрязненные шахтные воды. Такое разделение получило широкое распространение в зарубежной практике, что позволило значительно упростить технологии очистки и подготовки воды для использования в различных производственных целях.

Выдаваемая общешахтным водоотливом вода содержит в среднем от 10 до 200 мг/л взвешенных веществ, а в сточных водах обогатительных фабрик их содержание может достигать 2500 мг/л. По величине водородного показателя среды рН различают три типа шахтных вод: кислые (при рН < 6), нейтральные (рН = 6–9) и щелочные (рН > 9). Анализ шахтных вод Донбасса показал, что они в основном относятся к нейтральным (93,8 % шахт), кислые воды отмечены только на 4 %, а щелочные – на 2 % шахт.

© Быковская Н. В., 2012

По минерализации шахтные воды относятся к солоноватым (сухой остаток составляет больше 1000 мг/л) и пресным (при сухом остатке до 1000 мг/л). При этом шахтные воды 98 % шахт являются солоноватыми и только 2 % – пресными. Шахтные воды в западном Донбассе являются высоко минерализованными (сухой остаток в них составляет более 3000 мг/л), а в Новомосковском районе минерализация на отдельных участках достигает около 100 г/л.

Агрессивность шахтных вод определяется значениями водородного показателя среды рН, степенью минерализации, ионным составом и количеством растворенного кислорода. При содержании сульфатов в количестве 300–800 мг/л шахтная вода считается слабо агрессивной, а больше 800 мг/л – агрессивной. Агрессивные шахтные воды вызывают коррозию труб, металлической арматуры бетонных конструкций. Мутные жесткие воды являются причиной быстрого образования трудно-удаляемых отложений, которые приводят к резкому росту гидравлического сопротивления трубопроводов и, как следствие этого, уменьшению их пропускной способности.

Для нейтральных и слабощелочных шахтных вод со слабой минерализацией (меньше 10 г/л) основное назначение очистки сводится к удалению взвешенных веществ и различных бактериальных примесей. Для шахтных вод с повышенной минерализацией указанная выше очистка должна предшествовать процессу опреснения, а на кислых шахтных водах очистку от взвешенных веществ целесообразно совмещать с процессом нейтрализации.

До настоящего времени, как правило, очистка, обеззараживание, деминерализация и нейтрализация шахтных вод проводились после откачки их на поверхность. В последнее время были начаты работы по очистке вод непосредственно в шахте.

Цель исследования

Анализ литературных источников [1–7] показал, что в мировой практике для очистки шахтных вод от взвешенных веществ используются самые различные способы. При этом для реагентной очистки в промышленных масштабах выпускается большое количество коагулянтов и флокулянтов. К сожалению высокая стоимость этих реагентов сдерживает их использование на большинстве угольных предприятий Украины. Цель работы – повышение эффективности процесса реагентной очистки шахтных вод от взвесей твердых примесей путем использования выпускаемых отечественной промышленностью коагулянтов, флокулянтов и их смесей.

Изложение основного материала

Высокомолекулярные полиакриламид (ПАА), полиэтиленоксид (ПЭО), а также некоторые другие синтетические полимеры и полимеры биологического происхождения, являются эффективными флокулянтами, получившими в последнее время очень широкое распространение. Так, например, ПАА успешно используется в угольной, горнодобывающей, бумажной промышленности, в процессах очистки и осветления питьевой, технической и сточных вод. ПЭО, вследствие не ионной природы его молекул в растворе, можно использовать в более широком, чем ПАА, интервале водородного показателя среды (рН), а также в тех случаях, когда флокулирующая способность полиакриламида оказывается недостаточной.

В целом, действие флокулянтов основано на том, что полимерные молекулы, адсорбируясь, химически или физически связываются с поверхностью взвешенных частиц и объединяют их в агломераты (флокулы), способствуя тем самым более быстрому их осаждению. На процессы флокуляции сильно влияют такие факторы, как заряд осаждаемых частиц, молекулярная масса полимера, водородный показатель среды рН (а следовательно, и заряд макромолекулы), концентрация полимера и температура процесса. Так, например, увеличение молекулярной массы ПЭО в 3 раза (от $0,9 \cdot 10^6$ до $2,7 \cdot 10^6$) приводит к увеличению скорости осаждения угольной крошки также в 3 раза (при концентрации ПЭО $C = 4 \cdot 10^{-4}$ вес. %) с одновременным снижением концентрации частиц в осветленном слое приблизительно в 5 раз

[4]. Следует отметить также, что прочность образующихся при этом флокул достаточно велика. Это обеспечивает их сохранность даже при движении в турбулентном потоке.

Однако, применение ПЭО и ПАА в качестве флокулянтов связано с трудностями приготовления из них концентрированных однородных растворов с сохранением первоначальной молекулярной массы полимера. В связи с этим создание быстрорастворимых твердых, жидких и пастообразных полимерных композиций создает благоприятные условия для расширения границ применения ПЭО и ПАА в процессах очистки сточных вод и уплотнения образующегося осадка. При этом также следует отметить, что применение таких композиций в значительной мере упрощает технические решения при проектировании и уменьшает затраты на изготовление оборудования, обеспечивающего растворение, подачу и дозирование полимерных добавок в очищаемые жидкости [8].

Эффективность применения флокулянтов зависит от условий их введения в очищаемую воду. Эти условия должны обеспечивать быстрое распределение полимера по всему объему и образование достаточно крупных прочных и легко отделяемых флокул. Ввод флокулянта осуществляют исходя из технологической схемы очистки. Обычно для ускорения распределения флокулянтов используют его 0,01–0,02 %-ные растворы, ввод которых производят рассредоточено в нескольких точках при интенсивном перемешивании. Рассредоточенный ввод, по данным многочисленных исследований, позволяет сократить расход флокулянта на 15–30 %.

Для перемешивания используют механические смесители с вращающимся размешивающим устройством, различные гидравлические смесители (трубчатые, водоворотные, вихревые, перегородочные, дырчатые). Интенсивное перемешивание происходит при вводе флокулянта во всасывающий патрубок насосов, подающих загрязненную жидкость в очищающую установку. Однако в этом случае возникает опасность деструкции полимеров, особенно высокомолекулярных ПЭО и ПАА. Не рекомендуется вводить флокулянты в осветлители и камеры хлопьеобразования со взвешенным слоем, где движение жидкостей происходит в ламинарных условиях. Без специального перемешивания допускается рассредоточенный ввод флокулянта только в очищаемые жидкости, подаваемые на фильтры.

Скорость диффузии макромолекул полимера невелика, поэтому введение флокулянта во всех случаях (при наличии или отсутствии смесительных устройств) целесообразно производить в зону максимальной турбулентности. Соблюдение этого условия особенно важно, когда флокулянты применяют для очистки жидкостей, содержащих большое количество взвешенных веществ. Результаты исследований показали, что для активного смешивания флокулянта с очищаемой водой необходимо, чтобы средний квадратичный градиент скорости Z , реализуемый в смесителе, находился в пределах $200–4000\text{ с}^{-1}$.

Смешанная с флокулянтом очищаемая жидкость поступает в камеры хлопьеобразования – аппараты, которые конструктивно мало отличаются от смесителей. В этих камерах, в процессе медленного перемешивания при $G = (20–45)\text{ с}^{-1}$, происходит образование флокул. Градиент скорости, который следует поддерживать в камерах, и время, необходимое для образования хлопьев, зависят от природы флокулянта, его молекулярной массы, состава и количества находящихся в жидкости взвешенных частиц, а также от того, применяются ли дополнительно коагулянты или другие реагенты и добавки.

Камеры хлопьеобразования являются непременной частью технологических схем очистки жидкостей с применением флокулянтов. В них происходит отделение твердой фазы путем отстаивания, флотации, магнитной сепарации, вакуум-фильтрации или фильтр-прессования. В практике применяют также различные механические и гидравлические камеры. Наиболее эффективные камеры состоят из нескольких секций (зон) с постоянно уменьшающейся интенсивностью перемешивания.

Исследования, включая создание вспомогательного оборудования по введению флокулянтов, их смешиванию с очищаемой жидкостью, проводились на сильно загрязненных

шахтных водах. При этом учитывалось, что отделение флокул при очистке происходит путем отстаивания непосредственно в камерах хлопьеобразования.

Выше уже отмечалось, что одним из наиболее перспективных методов очистки шахтных вод, допускающих его реализацию непосредственно в шахте, является реагентный метод, который основан на применении коагулянтов, высокомолекулярных флокулянтов и их смесей. На первом этапе работы, с целью выбора наиболее эффективных реагентов, были апробированы: коагулянт – сернокислый алюминий и флокулянты – полиакриламид (ПАА) с молекулярной массой $M = (2,2-4,6) \cdot 10^6$, полиэтиленоксид (ПЭО) с молекулярной массой $(2,6-4,8) \cdot 10^6$ и модифицированный полиакриламид – МПАА. МПАА получали из обычного технического полиакриламида путем полимераналогичных преобразований. Сущность этого способа заключается в обработке однородного 1–2 %-ного водного раствора полиакриламида формальдегидом и диметиламином. При этом получают флокулянт в виде 2–4 %-ного раствора, который обладает ярко выраженными катионными свойствами, имеет большую молекулярную массу – $2-4 \cdot 10^6$, сохраняет свои свойства при хранении в течение 4–6 месяцев. Авторами работы [6] разработан способ осаждения МПАА с водного раствора с целью получения 100 % продукта.

В процессе исследований использовались маточные водные растворы индивидуальных флокулянтов и коагулянтов и их смеси с различным весовым соотношением. В качестве объекта исследования использовалась шахтная вода с первоначальной загрязненностью 185 мг/л. Степень очистки загрязненных вод определялась с помощью фотоэлектрокалориметра КФК-4. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Из приведенных в таблице данных видно, что в чистом виде ПАА и ПЭО являются малоэффективными флокулянтами для очистки шахтных вод. В то же время сернокислый алюминий эффективно образует хлопья из тонкодисперсных загрязнений. Однако, эти хлопья не обладают достаточной прочностью. Даже при незначительном перемешивании обработанной коагулянтом шахтной воды, хлопья легко разрушаются и мутность воды резко возрастает.

Таблица 1 – Результаты эксперимента по установлению степени очистки шахтной воды с помощью маточных водных растворов индивидуальных флокулянтов, коагулянтов и их смеси с различным весовым соотношением

№ п/п	Реагент	Доза, мг/л	Время реакции, с	Размер образуемых флокул, мм	Степень очистки, %
1	Сернокислый алюминий	50–150	60–90	0,5–1,0	70–80
2	Полиакриламид	5–15	30–40	До 0,5	5
3	Полиэтиленоксид	5–15	40–50	До 1,0	15
4	Модифицированный полиакриламид	5–30	35–50	0,1–0,5	60–70
5	Сернокислый алюминий + ПАА	(50–150) (5–8)	(50–90) (20–30)	0,5–2,0	75–85

Более глубокую очистку шахтных вод от твердых примесей можно получить путем последовательного ввода сернокислого алюминия и полиакриламида. При этом ПАА вводят

спустя 60–90 секунд после ввода сернокислого алюминия. Совместное воздействие коагулянта и ПАА заметно увеличивает, уплотняет и упрочняет образующиеся флоккулы.

Были также проведены исследования по влиянию модифицированного полиакриламида на очистку шахтных вод от твердых примесей. При обработке этим флокулянтном загрязненной шахтной воды образуются наиболее крупные (до 2,5 мм в диаметре) и плотные флоккулы. Однако степень очистки за равные промежутки времени несколько ниже, чем при совместном использовании сернокислого алюминия и полиакриламида.

Дальнейшие исследования были направлены на выбор наиболее эффективных составов реагентов для очистки шахтных вод с различной степенью загрязненности. В качестве объекта исследований были выбраны пробы шахтных вод ш/у им. А. Ф. Засядько и им. М. Горького ГП «Донецкуголь», содержащие 40,0; 185,0; 210,0; 400,0 и 535 мг/л взвешенных веществ. Данные экспериментальных исследований приведены в таблице 2. Из таблицы видно, что во всем диапазоне исследованных концентраций для очистки шахтных вод наиболее эффективными являются: из коагулянтов – хлорное железо, из флокулянтов – модифицированный полиакриламид (МПАА), из смеси «коагулянт + флокулянт» – смесь сернокислого алюминия и модифицированного полиакриламида. При этом также установлено, что для уплотнения осадков, полученных за счет введения коагулянтов, целесообразно использовать МПАА, который значительно эффективнее ПЭО и ПАА.

Таблица 2 – Содержание взвешенных веществ в шахтных водах после двухчасового отстаивания при применении различных химических реагентов

№ п/п	Наименование реагента	Доза, мг/г	Содержание взвеси в исходной шахтной воде, мг/л				
			$C_0 = 40$	$C_0 = 185$	$C_0 = 210$	$C_0 = 400$	$C_0 = 535$
КОАГУЛЯНТЫ							
1	Сернокислый алюминий	100	8	39	19	30	42
2	Хлорное железо	100	2	14	6	14	25
3	Сернокислое железо	100	3	20	30	20	30
ФЛОКУЛЯНТЫ							
1	Полиакриламид	1,5	12	29	94	44	28
2	Полиэтиленоксид	1,5	22	64	100	63	60
3	МПАА	1,5	10	24	13	16	23
СМЕСЬ «КОАГУЛЯНТ+ФЛОКУЛЯНТ»							
1	Сернокислый алюминий + полиакриламид	100 + 1,0	18	31	13	27	30
2	Сернокислый алюминий + полиэтиленоксид	100 + 1,0	24	29	16	28	38
3	Сернокислый алюминий + МПАА	100 + 1,0	9	19	4	10	20

Выводы

Проведенные лабораторные исследования по очистке шахтных вод, содержащих 40,0; 185,0; 400,0 и 535,0 мг/л взвешенных твердых веществ, с использованием в качестве коагулянтов – сернокислого алюминия, хлорного железа, сернокислого железа; флокулянтов – ПАА, ПЭО, МПАА, а также смесей «коагулянт + флокулянт» – смесь сернокислого алюминия с ПАА, сернокислого алюминия с МПАА показали, что наиболее эффективными являются: из коагулянтов – хлорное железо, из флокулянтов – МПАА, из смеси «коагулянт + флокулянт» – смесь сернокислого алюминия и МПАА. При этом также установлено, что для уплотнения осадков, полученных за счет применения коагулянтов, целесообразно использовать МПАА, который значительно эффективнее ПЭО и ПАА.

Список литературы

1. Запольский И. П. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / И. П. Запольский, А. К. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
Zapolskiy I. P. Koagulyanty i flokulyanty v protsessakh oshistki vody (Coagulants and flocculants in the water purification process) / I. P. Zapolskiy, A. K. Baran. – L.: Khimiya, 1987. – 208 s.
2. Singh R. P. Characteristics of copolymer – polymer, polymer – fibre combinations and grafted polymers as drag reducing agents and their industrial applications / R. P. Singh, P. Chang, G. V. Reddy, etc. // Drag Reduct. 3rd Int. Conf. / Robert H. J. Sellin, R. T. Moses. – Bristol: University of Bristol, 1984. – P. D4/1–D4/5.
3. Небера В. П. Флокуляция минеральных суспензий / В. П. Небера. – М.: Недра, 1983. – 288 с.
Nebera V. P. Flokulyatsiya mineralnykh suspenziy (Mineral suspension flocculation) / V. P. Nebera. – M.: Nedra, 1983. – 288 s.
4. Николаев А. Ф. Водорастворимые полимеры / А. Ф. Николаев, Г. И. Охрименко. – Л.: Химия, 1979. – 145 с.
Nikolayev A. F. Vodorastvorimyye polimery (Water soluble polymers) / A. F. Nikolayev, G. I. Okhrimenko. – L.: Khimiya, 1979. – 145 s.
5. Баран А. А. Флокулянты в биотехнологии / А. А. Баран, А. Я. Тесленко. – Л.: Химия, 1980. – 144 с.
Baran A. A. Flokulyanty v biotekhnologii (Flocculants in bioengineering) / A. A. Baran, A. Ya. Teslenko. – L.: Khimiya, 1980. – 144 s.
6. Осадження модифікованого поліакриламід у водного розчину як високоефективного флокулянту у вуглезбагаченні / В. П. Дулеба, Н. Я. Цюра, А. М. Малахівський // Вісн.нац. ун-ту. «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – Львів: НУ «Львівська політехніка», 2012. – С. 269–271.
Osadzhennya modyfikovanogo poliakrilamidu z vodnogo rozchynu yak vysokoeffektyvnogo flokulyantu u vuglezbagachenni (Modified polyacrylamide precipitation from water solution as of high efficiency flocculant in coal beneficiation) / V. P. Duleba, N. Ya. Tsyura, A. M. Malakhivskiy // Visn.Nats. un-tu. "Khimiya, tekhnologiya rehovyn ta yikh zastosuvannya" (Chemistry, the materials technology and use) . – Lviv: NU "Lvivska politekhnik", 2012. – S. 269–271.
7. Вейцер Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – М.: Стройиздат, 1984. – 201 с.
Veytser Yu. I. Vysokomolekulyarnyye flokulyanty v protsessakh oshistki prirodnykh i stochnykh vod (High-molecular flocculants in the water and sewage purification processes) / Yu. I. Veytser, D. M. Mints. – M.: Stroyizdat, 1984. – 201 s.
8. Ступин А. Б. Гидродинамически активные композиции в энергосбережении и экологии / А. Б. Ступин, А. П. Симоненко, П. В. Асланов. – Донецк: ДонГУ, 1999. – 230 с.
Stupin A. B. Hidrodynamicheski aktivnyye kompozitsii v energosberezenii i ekologii (Hydrodynamically active compositions in energy saving and ecology) / A. B. Stupin, A. P. Simonenko, P. V. Aslanov. – Donetsk: DonGU, 1999. – 230 s.

Рецензент: д-р техн. наук, проф., С. П. Висоцький, АДІ ДонНТУ.

Стаття надійшла до редакції 20.12.12

Н. В. Биковська

Донецький національний університет, м. Донецьк

Підвищення ефективності процесу реагентної очистки шахтних вод від зависі твердих домішок

Наведено результати експериментальних досліджень щодо вдосконалення процесу реагентної очистки шахтних вод від зависі твердих домішок шляхом застосування високомолекулярного флокулянта – модифікованого поліакриламиду (МПАА) та сумішей коагулянтів із флокулянтами. Зменшення об'єму скиду забруднених шахтних вод у наземну гідрографічну мережу значно покращує екологічну ситуацію у вуглевидобувних регіонах.

ШАХТНА ВОДА, РЕАГЕНТНА ОЧИСТКА, КОАГУЛЯНТИ, ФЛОКУЛЯНТИ, ЗАВИСЛІ РЕЧОВИНИ

N. V. Bykovskaya

Donetsk National University, Donetsk

Efficiency Process Improvement of Reactant Purification of Mine Water from Suspended Substances of Particulate Matters

There are a variety of ways used for mine water purification from suspended substances in the international experience. In this case a large bulk of coagulants and flocculants are industrially produced for reactant purification. Though high cost bounds its use in most coal enterprises of Ukraine.

The experimental results on improvement of process of reactant purification of mine water from suspended substances of particulate matters by using high molecular flocculant – modified polyacrylamide and coagulant and flocculant compositions produced by home industry are given. It is experimentally established that fine purification of mine water from particulate matters can be done by consecutive introduction of aluminium sulphate and polyacrylamide. The combined effect of coagulant and polyacrylamide increases, thickens and strengthens the occurring flocculus noteworthy. However, it is also established that for thickness of sludge got from coagulants it is expedient to use modified polyacrylamide which is more efficient than polyoxyethylene and polyacrylamide.

The reduction of volume of contaminated mine water discharge into the land hydrographic network significantly improves the ecological situation in coal mining regions.

MINE WATER, REACTANT PURIFICATION, COAGULANTS, FLOCCULANTS, SUSPENDED SUBSTANCES, PURIFICATION DEGREE