

Д. А. Плотников

ГОУВПО «Донбасская национальная академия строительства
и архитектуры», г. Макеевка

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ШАХТНЫХ ВОД,
ПРЕДВАРИТЕЛЬНО УМЯГЧЕННЫХ РЕГЕНЕРАТИВНЫМ
ПРОДУКТОМ ОТХОДОВ САМОСПАСАТЕЛЕЙ НА
ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОМ КИСЛОРОДЕ**

Исследовано влияние десорбции угольной кислоты на степень очистки шахтных вод с использованием кислородсодержащего продукта ОКЧ-3 отходов самоспасателей на химически связанном кислороде. Приведены показатели изменения концентрации катионов металлов в шахтной воде в зависимости от уровня pH, а также результаты предварительного барботирования шахтной воды после осаждения щелочными компонентами. Произведен анализ полученных экспериментально показателей общей щелочности и жесткости до и после декарбонизации шахтной воды (шахта им. А. Ф. Засядько и им. М. И. Калинина), предварительно обработанные регенеративным продуктом (ОКЧ-3) отходов самоспасателей.

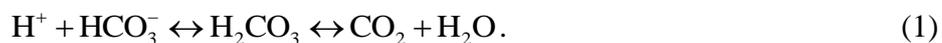
Ключевые слова: шахтный самоспасатель, утилизация отходов, декарбонизация воды, надпероксид калия, шахтная вода

Постановка проблемы

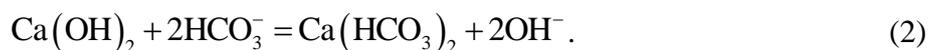
Исследование по умягчению шахтных вод Донбасского региона (шахта им. А. Ф. Засядько, шахта им. М. И. Калинина и др.) регенеративным продуктом отходов самоспасателей на химически связанном кислороде [1], основным компонентом которого является надпероксида калия (KO_2) – 85 %, показало, что в обработанной шахтной воде, которая выдерживалась около суток, увеличение содержания карбонат-ионов происходит в меньшей степени. Вероятной причиной этого может быть наличие в шахтной воде углекислого газа, который удаляется из воды в процессе естественной дегазации.

На примере работы декарбонизатора легко показать, что можно осуществлять избирательную десорбцию какого-либо газа. Это достигается, согласно закону Генри, снижением парциального давления данного газа над водой без снижения общего давления и подогрева воды, что уменьшает энергетические потери. Практически это реализуется продувкой воды атмосферным воздухом.

Диоксид углерода, образующийся в воде, являясь коррозионно-активным, уменьшает рабочую емкость [2]. Десорбция угольной кислоты по мере снижения давления приводит к зарастанию ставов шахт. Обычно CO_2 образуется по реакции:



Ион HCO_3^- диссоциирует значительно слабее, чем H_2CO_3 , поэтому взаимодействие продуктов гидратации с ионами жесткости шахтной воды в основном будет происходить с ионом HCO_3^- по схеме:



Теоретически растворимость CO_2 в воде при 40 °С при контакте с атмосферным воздухом, парциальное давление CO_2 в котором равно 30 Па (0,03 % по объему), составляет 0,4 мг/дм³. Практическое содержание CO_2 в декарбонизированной воде значительно выше (в среднем 4–5 мг/дм³). Это объясняется в первую очередь значительным отклонением процес-

са десорбции от равновесия [3]. Кроме физических факторов, большое значение на эффективность процесса декарбонизации оказывает величина рН, которая регулирует соотношение форм угольной кислоты в воде (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}). С уменьшением рН доля CO_2 возрастает и увеличивается эффективность декарбонизации воды. При $\text{pH} > 8,5$ CO_2 полностью переходит в ионные формы и поэтому в декарбонизаторе не удаляется.

Шахтные воды отличаются многокомпонентным составом катионов, зависящих от уровня рН. Величина уровня рН в значительной мере влияет на концентрацию веществ в шахтной воде [4]. В таблице 1 показано, как изменяется концентрация ионов (мг/кг) в зависимости от уровня рН при осаждении щелочными компонентами [5].

Таблица 1 – Изменение концентрации ионов металлов (Mt^{n+}) и неметаллов (Э^{n-}) (мг/кг) в шахтной воде в зависимости от уровня рН*[2]

рН	1,65	4,40	5,70	6,90	8,10	9,10	10,10	11,15	12,50
Al	249	168	139	3,40	0,267	0,0924	2,59	5,49	2,55
Ba	0,075	0,058	0,044	0,034	0,028	0,022	0,021	0,020	0,01
Ca	300	557	641	720	832	875	915	989	446
Cr	4,85	4,58	21,91	0,0055	0,0001	0,000	0,000	0,000	0,000
Cu	1,80	1,77	1,04	0,0302	0,0071	0,0051	0,0051	0,0050	0,0050
Fe	942	926	578	332	42,1	25,2	10,2	8,00	4,00
Mg	359	354	352	349	346	343	143	6,48	0,54
Mn	113	111	106	98,8	49,5	15,7	2,60	2,23	1,11
Ni	5,75	5,40	5,03	2,37	0,0907	0,0661	0,0587	0,0545	0,0525
Pb	0,349	0,068	0,023	0,005	0,0014	0,000	0,0010	0,0126	0,0125
Si	23,8	22,7	6,36	4,27	0,919	0,456	0,241	0,0954	0,325
Sr	1,77	1,72	1,39	1,20	1,06	1,02	1,02	1,02	1,01
Ti	3,35	0,26	0,031	0,019	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000
Zn	10,1	8,65	5,67	0,544	0,0001	0,000	0,000	0,000	0,0124
Zr	0,092	0,080	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070
Cd	0,260	0,255	0,241	0,220	0,160	0,088	0,080	0,090	0,108
Co	1,194	1,85	1,80	1,05	0,062	0,0041	0,000	0,000	0,000
F	431	257	141	101	44,0	38,5	28,3	10,70	0,507
Cl	954	825	673	658	478	452	451	448	448
Br	280	277	267	260	258	253	214	213	213

*Степени окисления ионов не указаны, так как для каждого элемента возможно проявление различной валентности.

Изучено влияние предварительного барботирования (обработки окислением) шахтной воды после осаждения щелочными компонентами (в данном случае использовалась известь). Результаты осаждения приведены в таблице 2 [4, 5].

Таблица 2 – Результаты предварительного барботирования шахтной воды после осаждения щелочными компонентами

Параметры	После окисления	Остаточное содержание катионов после обработки известью			Оптимальный результат
		5,70	6,90	8,10	
рН	1,45	5,70	6,90	8,10	6,0–8,5
Cr^{2+} (мг/кг)	4,85	2,31	0,005	0,0001	0,001
Cu^{2+} (мг/кг)	1,80	0,96	0,03	0,006	0,003–0,006
Fe (мг/кг)	942	322	18,5	0,452	> 0,2
Mn (мг/кг)	112	16,6	0,520	0,09	0,1
Ni^{2+} (мг/кг)	5,75	4,90	2,27	0,09	0,01–0,05
Pb^{2+} (мг/кг)	0,35	0,011	0,005	0,0012	0,02–0,1
Zn^{2+} (мг/кг)	10,1	4,88	0,541	0,0001	0,05–0,005
Cd^{2+} (мг/кг)	0,26	0,238	0,180	0,121	0,001–0,002
Co^{2+} (мг/кг)	1,94	1,80	1,033	0,0600	0,005

Цель

Целью работы является исследование влияния десорбции угольной кислоты на степень очистки шахтных вод с использованием кислородсодержащего продукта отходов самоспасателей.

Изложение основного материала исследования

Кислородсодержащий продукт ОКЧ-3 отходов самоспасателей не менее чем на 85 % состоит из надпероксида калия (KO_2), который может использоваться для очистки шахтных вод от соединений карбонатной жесткости в виде щелочи (KOH).

Проведены исследования по изменению показателей качества воды – снижению жесткости, измерению общей щелочности до и после барботирования в шахтных водах шахт им. А. Ф. Засядько и им. М. И. Калинина. Обработка шахтных вод проводилась раствором концентрацией 40 г/дм^3 , приготовленным из отходов ОКЧ-3 (KO_2 – 85 %). Раствор реагента в различных количествах (0; 0,1; 0,2; 0,3 ...1,2 мл) постепенно добавлялся в пробы шахтной воды, объем воды с раствором доводился до 25 мл. Перед исследованием образцы отфильтровывались обеззоленными фильтрами марки ФММ-D 12,5 см зеленая лента. Барботаж производился в декарбонизаторе, расход воздуха, нагнетаемого аспиратором, составил $0,245 \text{ м}^3/\text{ч}$.

В ходе исследований было выявлено, что по основным показателям, в том числе и общей жесткости, электропроводимости/минерализации и уровню pH, состав вод на шахтах им. А. Ф. Засядько и им. М. И. Калинина практически идентичен. Данный факт также находит подтверждение в сравнении результатов лабораторных исследований по отбору проб и анализу промышленных стоков, предоставленных шахтами. Поэтому, опубликованные в данной статье показатели обработки шахтных вод справедливы для обеих шахт.

Показатели щелочности и жесткости обработанной шахтной воды регенеративным раствором без барботирования представлены на рисунке 1.

Показатели щелочности и жесткости обработанной шахтной воды регенеративным раствором после барботирования представлены на рисунке 2.

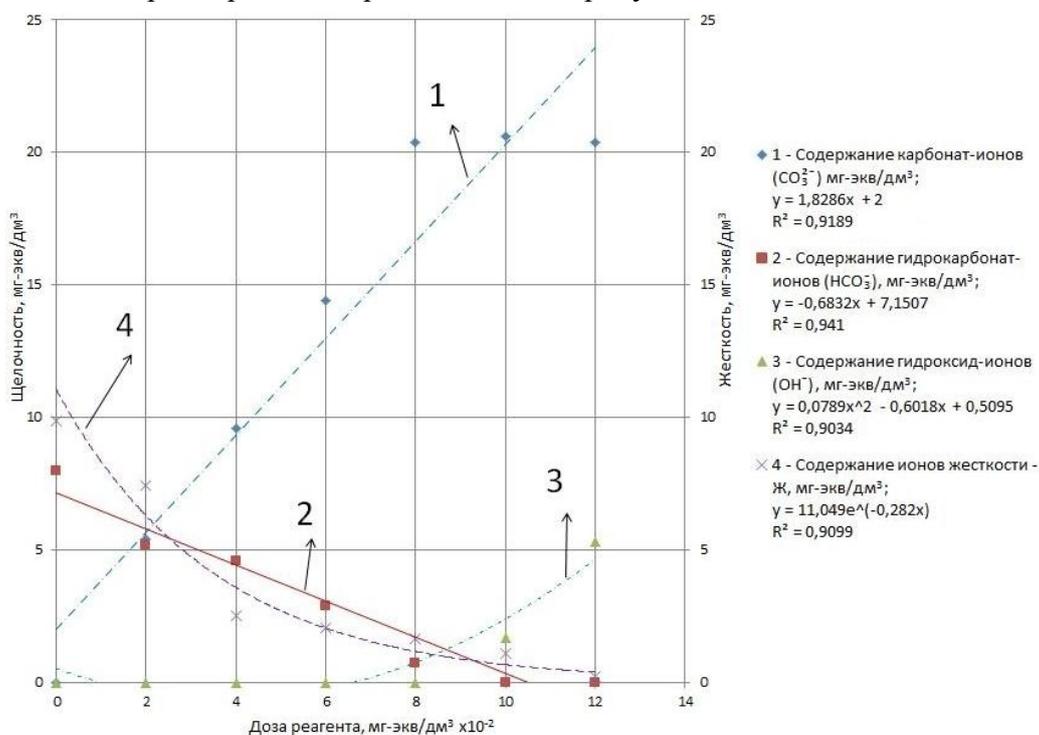


Рисунок 1 – Показатели щелочности и жесткости обработанной шахтной воды регенеративным раствором без барботирования

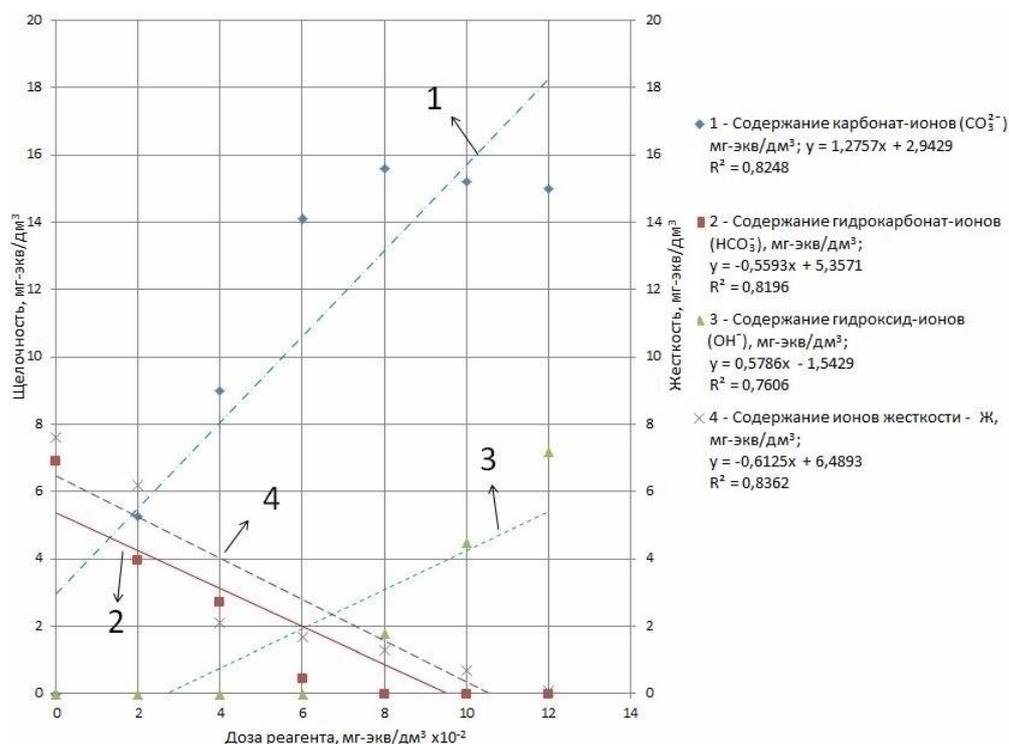
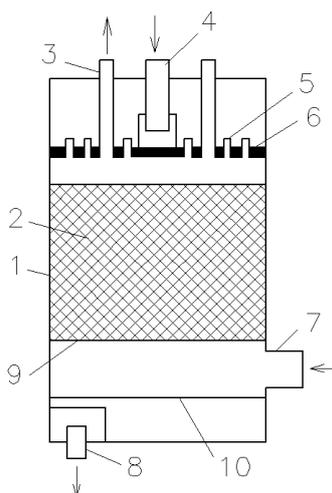


Рисунок 2 – Показатели щелочности и жесткости обработанной шахтной воды регенеративным раствором без барботирования

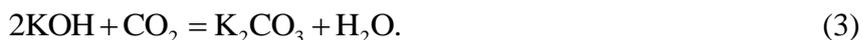
Как известно, процесс удаления диоксида углерода из шахтной воды не является сложным и дорогостоящим. Автором в качестве установки использовалась продувка шахтной воды воздухом в декарбонизаторе [6]. Декарбонизатор (рисунок 3) представляет собой колонну, заполненную насадкой (деревянная, керамические кольца Рашига, кольца Палля и др.) для дробления потока воды, подаваемой сверху на стекающие пленки, что увеличивает поверхность контакта воды и воздуха. Воздух, нагнетаемый вентилятором, движется в насадке навстречу потоку воды и затем вместе с выделившимся CO_2 выводится через верхний патрубок.



1 – цилиндрический корпус; 2 – насадка из колец Палля; 3 – отвод газов; 4 – подвод воды; 5 – распределительные трубки для подачи воды на насадку; 6 – верхний щит; 7 – подвод воздуха; 8 – отвод декарбонизированной воды; 9 – нижний, поддерживающий насадку, щит вместе с выделившимся CO_2 выводится через верхний патрубок; 10 – уровень воды

Рисунок 3 – Схема конструкции декарбонизатора

Приведенные на рисунках 1 и 2 данные показывают, что обработанная реагентом вода после декарбонизации имеет пониженные показатели по содержанию ионов жесткости, а также по содержанию гидрокарбонат-ионов. Удаление диоксида углерода способствует значительному снижению карбонатной жесткости шахтной воды (около 25–30 %). Однако снижение содержания двуоксида углерода, в теории, должно неизбежно привести к ухудшению очистки шахтной воды от хлорида кальция и магния, вследствие того, что основным действующим компонентом регенеративного продукта является гидроксид калия (KOH) и при его взаимодействии с диоксидом углерода (CO₂) образуется карбонат калия (K₂CO₃), который нейтрализует хлорид кальция (CaCl₂) и хлорид магния (MgCl₂), находящиеся в воде. Реакция образования карбоната калия (K₂CO₃):



Реакции нейтрализации хлорида кальция (CaCl₂) и магния (MgCl₂):



Таким образом, установлено, что декарбонизация шахтной воды при условии одновременной очистки воды регенеративным продуктом отходов самоспасателей, в случаях наличия большого количества таких солей, как хлорид кальция (CaCl₂) и хлорид магния (MgCl₂), находящихся в воде, может быть неэффективна вследствие снижения концентрации карбоната калия (K₂CO₃) в декарбонизированной шахтной воде.

Выводы

1. Определено, что обработка шахтных вод отходами регенеративного продукта шахтных самоспасателей позволяет обеспечить высокую степень умягчения шахтной воды.
2. Перед обработкой обоснована необходимость декарбонизации продувкой воздухом шахтной воды, что позволяет исключить нецелесообразный расход продукта на удаление CO₂.
3. Установлено, что декарбонизацию шахтной воды не всегда целесообразно производить до нулевого значения. Полное удаление CO₂ из шахтной воды снижает концентрацию карбоната калия (K₂CO₃), образующегося после очистки реагентами, в связи этим удаление солей хлорида кальция (CaCl₂) и магния (MgCl₂), которые находятся в воде, становится менее эффективным.

Список литературы

1. Плотников, Д. А. Использование отходов шахтных самоспасателей для снижения карбонатной жесткости шахтной воды / Д. А. Плотников // Вести Автомобильно-дорожного института = Bulletin of the Automobile and Highway Institute. – 2020. – № 3(34). – С. 73–80.
2. Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment – A Critical Review / D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel [et al.] // Water Research. – Vol. 139. – 1 August 2018. – P. 118–131.
3. Jarosite Versus Soluble Iron-Sulfate Formation and Their Role in Acid Mine Drainage Formation at the Pan de Azúcar Mine Tailings (Zn-Pb-Ag), NW Argentina / J. Murray, A. Kirschbaum, B. Dold [et al.] // Minerals. – 2014. – Vol. 4(2). – P. 477–502.
4. Tianfu, X. Numerical Simulation of CO₂ Disposal by Mineral Trapping in Deep Aquifers / X. Tianfu, J. A. Apps, K. Pruess / Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720, USA // Applied Geochemistry. – 2004, Issue 6. – Vol. 19. – P. 917–936.
5. Feng, D. Treatment of Acid Mine Water by Use of Heavy Metal Precipitation and Ion Exchange / D. Feng, C. Aldrich, H. Tan / Department of Chemical Engineering, University of Stellenbosch, South Africa // Minerals Engineering. – 2000. – Issue 6. – Vol. 13. – P. 623–642.

б. Ларин, Б. М. Оценка эффективности декарбонизации добавочной воды атмосферными деаэраторами / Б. М. Ларин, А. Б. Ларин // Теплоэнергетика. – 2015. – № 2. – С. 77–84.

Д. А. Плотников

**ГОУВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка
Исследование декарбонизации шахтных вод, предварительно умягченных регенеративным продуктом отходов самоспасателей на химически связанном кислороде**

Исследование по умягчению шахтных вод (шахты им. А. Ф. Засядько и М. И. Калинина) регенеративным продуктом отходов самоспасателей на химически связанном кислороде, основным компонентом которого является надпероксид калия (KO_2) – 85 %, показало, что в обработанной шахтной воде, которая выдерживалась около суток, увеличение содержания карбонат-ионов происходит в меньшей степени. Вероятной причиной этого может быть наличие в шахтной воде углекислого газа, который удаляется из воды в процессе естественной дегазации.

На примере работы декарбонизатора легко показать, что можно осуществлять избирательную десорбцию какого-либо газа. Это достигается, согласно закону Генри, снижением парциального давления данного газа над водой без снижения общего давления и подогрева воды, что уменьшает энергетические потери. Практически это реализуется продувкой воды атмосферным воздухом.

Диоксид углерода, образующийся в воде, являясь коррозионно-активным, уменьшает рабочую емкость. Десорбция угольной кислоты по мере снижения давления приводит к зарастанию ставов (этажей) шахт.

Проведено исследование влияния десорбции угольной кислоты на степень очистки шахтных вод с использованием кислородсодержащего продукта ОКЧ-3 отходов самоспасателей на химически связанном кислороде. Приведены показатели изменения концентрации ионов в шахтной воде в зависимости от уровня pH, а также результаты предварительного барботирования шахтной воды после осаждения щелочными компонентами. Произведен анализ полученных опытным путем показателей общей щелочности и жесткости до и после декарбонизации шахтной воды, предварительно обработанной регенеративным продуктом (ОКЧ-3) отходов самоспасателей.

ШАХТНЫЙ САМОСПАСАТЕЛЬ, УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ, ДЕКАРБОНИЗАЦИЯ ВОДЫ, НАДПЕРОКСИД КАЛИЯ, ШАХТНАЯ ВОДА

D. A. Plotnikov

**Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeevka
Investigation of Mine Water Decarbonization Preliminarily Softened with Waste Regenerative Product from Self-Rescuers Using Chemically Bound Oxygen**

The research on softening mine waters (mine named after A. F. Zasyadko, mine named after M. I. Kalinin) with a waste regenerative product of self-rescuers using chemically bound oxygen which main component is potassium superoxide (KO_2) – 85 %, has showed that in the treated mine water, which was kept for about a day, the increase in the content of carbonate ions occurs to a lesser extent. A likely reason for this may be the content of carbon dioxide in the mine water, which is removed from the water during natural degassing.

Using the example of the calciner operation it is easy to show that it is possible to desorb any gas selectively. This is achieved according to Henry's law by reducing the partial pressure of the given gas over water without reducing the total pressure and heating the water, which reduces energy losses. In practice, this is realized by blowing water with atmospheric air.

The carbon dioxide, which is formed in water, is corrosive and reduces the working capacity. The desorption of the carbonic acid with decreasing pressure leads to the overgrowth of mines staves (floors).

The article studies the effect of the carbonic acid desorption on the degree of mine water purification using oxygen-containing OKCh-3 waste product from self-rescuers using chemically bound oxygen. Indicators of changes in the concentration of ions in the mine water depending on pH, as well as the results of preliminary mine water bubbling after precipitation with alkaline components are given. The analysis of the empirically obtained indicators of total alkalinity and hardness before and after mine water decarbonization (mines named after A. F. Zasyadko and named after M. I. Kalinin) pretreated with a waste regenerative product (OKCh-3) of self-rescuers is carried out.

MINE SELF-RESCUER, WASTE RECYCLING, WATER DECARBONIZATION, POTASSIUM SUPEROXIDE, MINE WATER

Сведения об авторе:

Д. А. Плотников

SPIN-код: 7111-2362

Телефон: +38 (071) 403-53-70

Эл. почта: denypl90@gmail.com

Статья поступила 31.08.2020

© Д. А. Плотников, 2020

Рецензент: А. П. Карпинец, канд. хим. наук, доц., АДИ ГОУВПО «ДОННТУ»