

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 622.5 + 628.1

С. П. Высоцкий, д-р техн. наук¹, Д. А. Плотников¹, В. В. Мамаев, д-р техн. наук²

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

2 – Государственный научно-исследовательский институт горноспасательного дела, пожарной безопасности и гражданской защиты «Респиратор» МЧС ДНР, Донецк

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ОСАДКОВ ШАХТНЫХ ВОД ДОНБАССКОГО РЕГИОНА ПОСЛЕ УМЯГЧЕНИЯ РЕГЕНЕРАТИВНЫМ ПРОДУКТОМ ОТХОДОВ САМОСПАСАТЕЛЕЙ

Весовым и методом седиментационного анализа исследованы дисперсные характеристики осадков шахтной воды после ее умягчения регенеративным продуктом ОКЧ-3 (из отходов самоспасателей). Определены размеры твердых частиц по фракциям и их массы. С использованием аналитического метода, разработанного Н. Н. Цюрупой, вычислены минимальные и максимальные размеры осажденных частиц, изучена кинетика процесса осаждения, рассчитан параметр полидисперсности. Вычислены скорость и время осаждения частиц, выпавших в осадок после обработки шахтной воды отходами регенеративного продукта. Изучено влияние флокулянта полиакриламида на процесс седиментации осадка шахтной воды, умягченной регенеративным продуктом.

Ключевые слова: седиментационный анализ, шахтные воды, утилизация отходов, шахтные самоспасатели, надпероксид калия

Постановка проблемы

Одним из этапов исследования умягчения шахтных вод Донбасского региона, апробированных на угольных шахтах им. А. Ф. Засядько, М. И. Калинина и др., регенеративным продуктом отходов самоспасателей с химически связанным кислородом (основным компонентом которого является надпероксид калия KO_2) является изучение особенностей образования осадков солей общей жесткости из шахтных вод, осажденных реагентом для последующего выбора оптимальных средств процесса очистки.

Исследуемые шахтные воды Донбасского региона имеют следующие характеристики: довольно низкое содержание взвешенных веществ, высокие показатели прозрачности; в то же время умягчение шахтной воды регенеративным продуктом вызывает образование осадка, состоящего из: карбоната кальция (CaCO_3), гидроксида магния (Mg(OH)_2) и др. Предыдущие исследования по умягчению шахтных вод Донбасского региона [1] показали, что эти воды содержат, кроме того, значительное количество высокодисперсных включений угля, а также мелкий шлам, который, как известно, требует большего времени осаждения. Исходя из представленных данных, наиболее оптимальный вид аппарата для удаления осевшей дисперсной фазы – тонкослойный отстойник. К достоинствам тонкослойных отстойников (пластинчатых или трубчатых) следует отнести: малую чувствительность к изменению температуры и расхода воды, способность осаждать высокодисперсный шлам, высокую скорость очистки, экономичность вследствие небольшого объема аппарата и невысокие затраты на строительство, что крайне важно в условиях предприятия. Таким образом, следующим этапом для определения условий по подготовке шахтной воды и дальнейшего ее применения в хозяйственно-бытовых целях предприятия является проведение седиментационного анализа шахтной воды, предварительно умягченной раствором регенеративного продукта из отходов самоспасателей с химически связанным кислородом.

Цель исследования

Целью работы является изучение дисперсных (в том числе седиментационных) характеристик осадков шахтной воды, предварительно умягченной регенеративным продуктом ОЧК-3 из отходов самоспасателей, необходимых для выявления путей ее дальнейшего использования в хозяйственно-бытовых целях предприятий.

Изложение основного материала исследования

Поверхностные водные источники Донбасского региона в основном формируются за счет шахтных вод. Шахтные воды имеют повышенную минерализацию (около 2000–3000 ppm), что оказывает негативное влияние на экологические системы. При загрязнении поверхностных и подземных вод не просто исключается возможность их использования для питьевых целей и хозяйственной деятельности, а нарушается равновесие экологических систем и проявляется негативный результат, если не сразу, то не в столь отдаленном будущем [2, 3]. Использование шахтных вод Донбасского региона, предварительно очищенных и умягченных регенеративным продуктом ОЧК-3 из отходов самоспасателей, в хозяйственно-бытовых целях предприятий позволило бы не только утилизировать опасный отход, требующий нейтрализации, но и снизить поступление загрязняющих вод повышенной минерализации в поверхностные и подземные источники. Например, по данным ГУ «Донгипрошахт» только на шахтах г. Донецка откачивается на поверхность и сливается в поверхностные источники после отстаивания около 60 млн м³ шахтной воды в год.

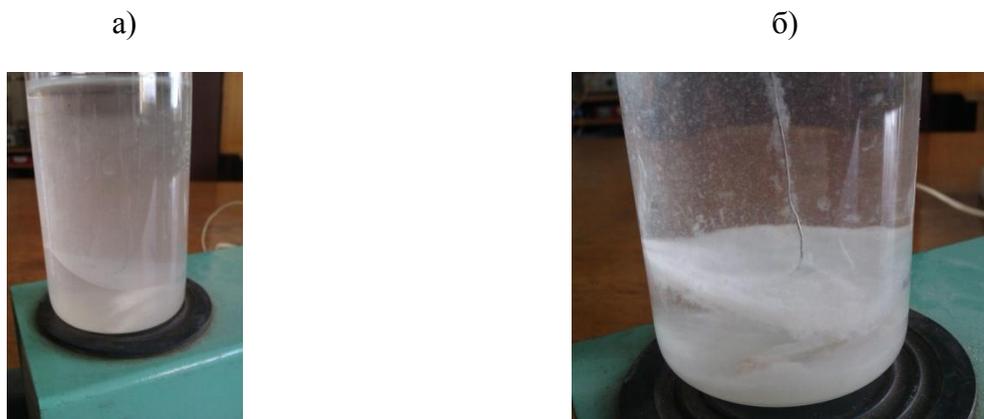
Авторами проведены исследования по седиментационному анализу методом непрерывного взвешивания осадка, образующегося при умягчении шахтной воды раствором регенеративного продукта, с помощью торсионных весов (рисунок 1). Обработка шахтных вод проводилась раствором концентрацией 40 г/дм³, приготовленным из отходов ОЧК-3 (КО₂). Раствор реагента в различных количествах от 3 до 6 мл постепенно добавлялся в стеклянный стакан с шахтной водой объемом 150 мл. При концентрации 6 мл раствора на 150 мл шахтной воды эквивалентное содержание ионов составляет: ионов жесткости – 0,21 мг-экв/дм³; карбонат-ионов – 6,8 мг-экв/дм³; гидроксид-ионов – 1,86 мг-экв/дм³; уровень pH – 8,8; удельная электропроводность – 3300 мкСм/см.



Рисунок 1 – Работа торсионных весов

В ходе исследований при помощи весового анализа выявлено, что частицы, образующиеся в шахтной воде в результате реакции с раствором регенеративного продукта, образуют различные структуры, размер которых изменяется в зависимости от концентрации раствора. Так, при содержании до 3,3–3,4 мл на 150 мл шахтной воды осадок выпадает в виде

мелких белых частиц однородно распределенных по всему объему, вода мутнеет (рисунок 2а). При более высоких концентрациях реагента частицы приобретают значительно более крупные размеры и распределяются хаотично в относительно прозрачной воде (рисунок 2б).



а) менее 3,3–3,4 мл; б) более 3,3–3,4 мл
Рисунок 2 – Вид суспензии при концентрациях регенеративного продукта на 150 мл шахтной воды

Для определения размеров частиц в системах от 1 до 100 мкм широко используется седиментационный метод анализа. Если плотность вещества дисперсной фазы больше плотности дисперсионной среды (жидкости), то частицы оседают и система расслаивается на два слоя – осадок и жидкость. Радиус частицы суспензии определяется по формуле [4]:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(d - d_{\text{H}_2\text{O}})g}} = K\sqrt{u}, \quad (1)$$

откуда постоянный коэффициент K :

$$K = 10^4 \sqrt{\frac{9\eta}{2(d - d_{\text{H}_2\text{O}})g}}, \quad (2)$$

где $u = \frac{h}{t}$ – скорость оседания частицы, см/с;

r – радиус частицы, мкм;

η и $d_{\text{H}_2\text{O}}$ – вязкость и плотность шахтной воды, Па·с и г/см³;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

d – плотность раствора с регенеративным продуктом для обработки шахтной воды, г/см³.

Уравнение (2) положено в основу седиментационного анализа размеров частиц крупнодисперсных систем [5]. Для более точного построения кинетической кривой распределения частиц суспензии по размерам был применен аналитический метод, предложенный Н. Н. Цюрупой [5]. Независимо от используемой экспериментальной техники седиментационного анализа, кривая накопления осадка полидисперсной суспензии описывается уравнением:

$$Q = Q_m \frac{t}{t + t_0}, \quad (3)$$

где Q – количество осадка, выпавшего к моменту времени t (% по массе);

Q_m – постоянная, значения которой находятся в пределах от 100 до 145 %;

t_0 – время осаждения половины осадка.

При $t = t_0$ из уравнения (3) следует, что $Q = Q_m/2$. Максимальный радиус r_{max} находим после определения времени полного выпадения первой фракции t_m . Расчет проводим по уравнению Стокса. Общая масса дисперсной фазы, осевшей к любому моменту времени t_x :

$$Q = Q_0 + q, \quad (4)$$

где Q_0 – массовая доля полностью выпавшей фракции, %;

q – массовая доля частично выпавшей фракции ко времени t_x только из нижних слоев суспензии, %.

Скорость оседания этой фракции можно выразить как dQ/dt при t_x , поэтому доля частично выпавших частиц q к моменту времени t_x будет $(dQ/dt)t_x$. Для полного количества осадка запишем:

$$Q = Q_0 + \left(\frac{dQ}{dt} \right) t_x. \quad (5)$$

Каждая точка на кинетической кривой соответствует доле (%) той фракции, частицы которой имеют радиус r_i и больше, полностью осевшей к заданному времени:

$$Q = 100P/P_k, \quad (6)$$

где P – масса дисперсной фазы, осевшей за время t , г;

P_k – масса дисперсной фазы, осевшей полностью, г.

Результаты экспериментальных наблюдений получаем в единицах массы Q (обычно выражаем в процентах).

Массу половины осажденных частиц Q_m и время их осаждения t_0 находим по линейному уравнению:

$$\frac{t}{Q} = \frac{t_0}{Q_m} + \frac{t}{Q_m}. \quad (7)$$

В таблице 1 приведены данные по массе, радиусу и другим параметрам, рассчитанным по формулам (2)–(7), по которым построены кинетическая кривая седиментации (рисунок 3), интегральная (рисунок 5), дифференциальная (рисунок 6) кривые распределения осажденных частиц в шахтной воде после ее обработки регенеративным продуктом. Для нахождения предела седиментации построили начальный участок зависимости $P = f(1000/t)$ и экстраполировали полученную кривую на ось ординат (рисунок 4), точка пересечения соответствует величине P_{max} , т. к. при $t \rightarrow \infty$, $1000/t \rightarrow 0$.

Минимальный радиус частиц определялся по формуле $r_{min} = r_0 \sqrt{0,1\sqrt{Q_m} - 1}$ и оказался равным 6,74 мкм, а максимальный – $r_{max} = 3 r_0$, т. е. 38,06 мкм. Данные, полученные при обработке седиментационной кривой, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Массовая доля осадка и радиусы осажденных частиц в шахтной воде после ее обработки регенеративным продуктом

Время оседания частиц t , с	Радиус частиц r , мкм	Интервал размеров частиц отдельных фракций, мкм	Длина отрезков между касательными h , мм	Содержание фракции Q , %	Содержание фракций ΔQ , % в данном интервале радиусов	Отношение величин $\Delta Q_i / \Delta r_i$
60	38,06	38,06–19,03	9	100	11	3,45
240	19,03	19,03–13,47	20	91	12	1,58
480	13,47	13,47–12,69	23	79	11	1,22
720	12,69	12,69–9,01	26	66	15	0,85
1080	9,01	9,01–7,78	40	51	13	0,69
1440	7,78	7,78–7,2	42	38	16	0,49
1680	7,2	7,2–6,74	24	22	14	0,52
1920	6,74	> 6,74	26	7	8	0,84

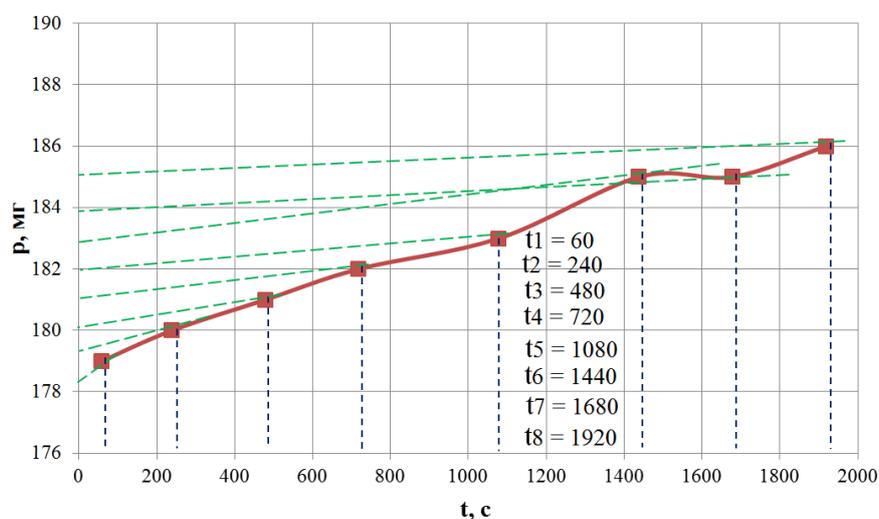


Рисунок 3 – Кинетическая кривая седиментации

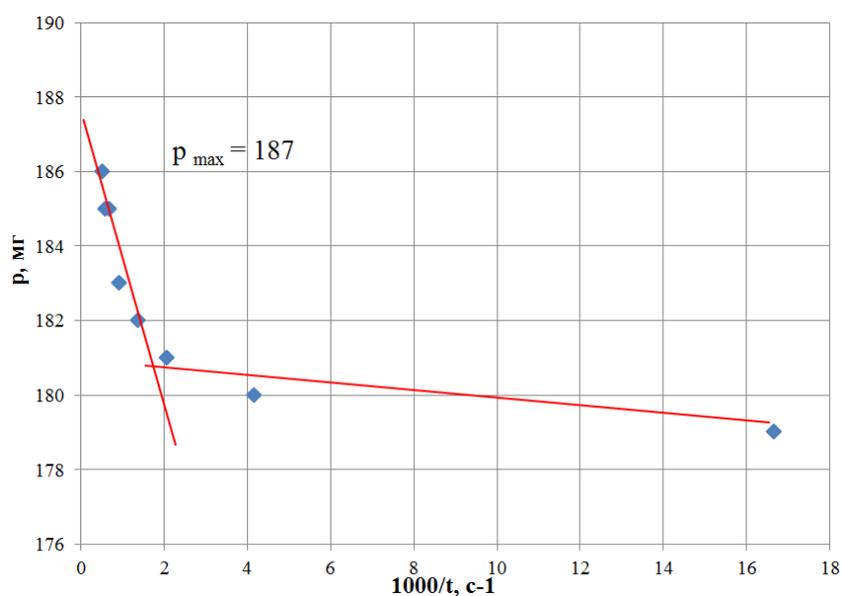


Рисунок 4 – Определение предела седиментации

Наиболее вероятный радиус частиц r_n соответствует максимальному значению диф-

дифференциальной функции распределения $r_u = r_0/2,24 = 5,67$ мкм. Степень полидисперсности суспензии σ , вычисленная по следующей зависимости: $\sigma = \frac{r_{max}}{r_{min}} = \frac{3}{\sqrt{0,1\sqrt{Q_m} - 1}}$, равна 5,65.

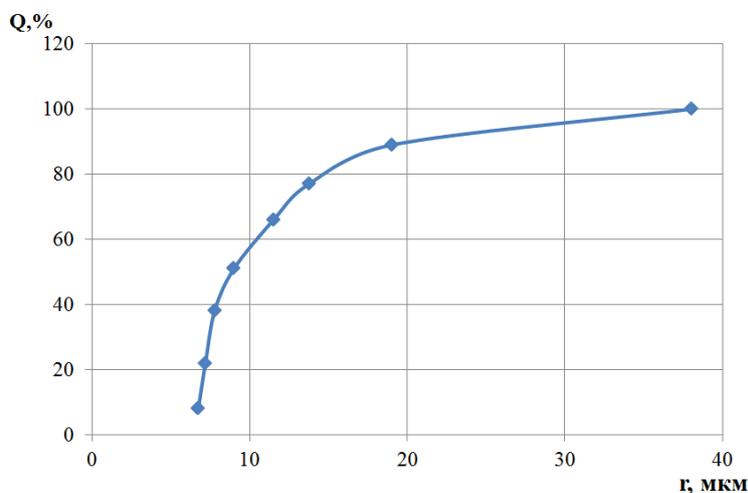


Рисунок 5 – Интегральная кривая распределения осажденных частиц в шахтной воде после ее обработки регенеративным продуктом

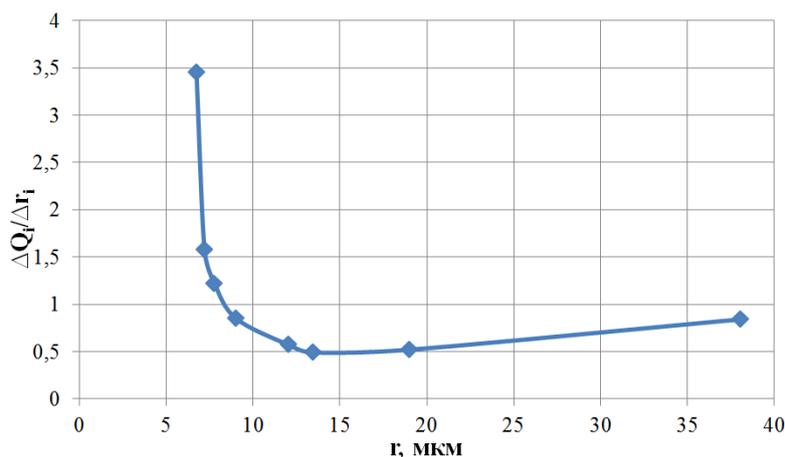


Рисунок 6 – Дифференциальная кривая распределения осажденных частиц в шахтной воде после ее обработки регенеративным продуктом

Результаты исследования показали, что шахтная вода содержит значительное количество высокодисперсного угля, помимо тонкодисперсных осадков, образованных в результате удаления солей жесткости из воды раствором с регенеративным продуктом. В соответствии с уравнением Стокса скорость осаждения частицы для ламинарного обтекания определяем на основании баланса сил:

$$\omega_0 = \frac{d^2(\rho_1 - \rho_2)}{\mu} g, \quad (8)$$

где ω_0 – скорость осаждения частицы под действием силы тяжести, м/с;

d – диаметр частицы, м;

ρ_1 – плотность частиц дисперсной фазы, кг/м³;

ρ_2 – плотность дисперсионной среды, кг/м³;

μ – вязкость среды, н·с/м²;

g – ускорение свободного падения, m/c^2 .

Учитывая, что твердость частиц угольного шлама (по шкале Мооса 2 – 5) значительно меньше, чем таковая у карбоната кальция (по шкале Мооса – 9), использование тонкослойных отстойников обеспечит фракционирование при удалении осадков из воды, что делает применение этих отстойников для данных целей практически безальтернативным вариантом. Таким образом, очищая шахтную воду, можно дополнительно извлекать полезную высокодисперсную угольную суспензию и в дальнейшем получать продукцию в виде тонкодисперсного водоугольного топлива, которое пригодно для прямого сжигания в топках тепловых котлов. Это подтверждает целесообразность отдельной сепарации высокодисперсного угольного шлама и продуктов умягчения шахтной воды [6]. Достичь (реализовать) отдельную сепарацию можно, применяя последовательное расположение отстойников при очистке шахтной воды.

В ходе проведения седиментационного анализа осадка шахтной воды, умягченной раствором регенеративного продукта ОКЧ-3 из отходов самоспасателей, было установлено, что при использовании флокулянта для укрупнения осаждаемых частиц (для этих целей применялся полиакриламид с концентрацией 0,5–1,5 мг/дм³, как наиболее доступный и широко распространенный флокулянт), сокращается время седиментации осадка на 19–27 %, однако параллельно наблюдается и уменьшение массы осадка, осевшего на чашечку торсионных весов, около 16–18 % от массы осадка без применения флокулянта. Это обусловлено тем, что частицы взвеси после обработки полиакриламида сорбируются на стенках стеклянного сосуда. Данная закономерность наиболее вероятно обусловлена явлением термофореза [7] (эффект Людвига – Соре) – равнодействующая различных сил, которые проявляются в данной системе, направлена в сторону адгезии коллоидных частиц к поверхности стекла.

Выводы

1. Впервые методом седиментационного анализа исследованы дисперсные характеристики шахтной воды, предварительно умягченной с использованием кислородсодержащего продукта ОКЧ-3 из отходов самоспасателей с химически связанным кислородом.

2. Впервые установлено, что при использовании флокулянта полиакриламида с концентрацией 0,5–1,5 мг/дм³ для укрупнения осаждаемых частиц шахтной воды Донбасского региона, предварительно умягченной с использованием кислородсодержащего продукта ОКЧ-3 из отходов самоспасателей, сокращается время седиментации осадка на 19–27 %, а масса осадка уменьшается на 16–18 % от массы осадка без применения флокулянта. Это наиболее вероятно обусловлено явлением термофореза.

3. Установлено, что, исходя из полученных дисперсных характеристик шахтной воды, умягченной отходами регенеративного продукта шахтных самоспасателей, для удаления осадков после обработки целесообразно применение тонкослойных отстойников в качестве аппаратов для очистки воды.

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: international scientific and technical journal. – 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. – 1 August 2018. – Volume 139. – P. 118–131.
3. Murray, J. 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 // Minerals. – 2014. – Vol. 4, Issue 2, 30 May 2014. – P. 477–502.
4. Сваровская, Н. А. Дисперсные системы. Седиментационный анализ суспензий / Н. А. Сваровская, И. М. Колесников, В. А. Винокуров // Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Физическая и коллоидная химия». – Москва : Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2014. – 46 с.

5. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Кинетические и оптические свойства дисперсных систем. Методы их исследования / Ж. И. Беспалова, И. А. Пятерко, Л. Г. Мирошниченко [и др.]. – 3-е изд., переработанное и дополненное. – Новочеркасск : ЮРГПУ (НПИ), 2014. – 88 с.
6. Scale Inhibition Properties of Metallic Cations on CaCO₃ Formation Using Fast Controlled Precipitation and a Scaling Quartz Microbalance / M. Gritli, H. Cheap-Charpentier, O. Horner [et al.] // Desalination and Water Treatment . – 2019. – Vol. 167, November. – P. 113–121.
7. Мартынов, С. И. Модель переноса частиц в неоднородно нагретой намагничивающейся или поляризуемой жидкости / С. И. Мартынов // IX Международная научная молодежная школа-семинар «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» имени Е. В. Воскресенского, 8–11 октября 2020. – Саранск. – С. 237–246.

С. П. Высокский¹, Д. А. Плотников¹, В. В. Мамаев²

1 – ГОУВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка; 2 – Государственный научно-исследовательский институт горноспасательного дела, пожарной безопасности и гражданской защиты «Респиратор» МЧС ДНР, Донецк

Седиментационный анализ осадков шахтных вод Донбасского региона после умягчения регенеративным продуктом отходов самоспасателей

Одним из этапов исследования умягчения шахтных вод Донбасского региона, апробированных на угольных шахтах им. А. Ф. Засядько, М. И. Калинина и др., регенеративным продуктом отходов самоспасателей с химически связанным кислородом (основным компонентом которого является надпероксид калия KO₂) является изучение особенностей образования осадков солей общей жесткости из шахтных вод, осажденных реагентом для последующего выбора оптимальных средств процесса очистки.

Поверхностные водные источники Донбасского региона формируются в основном за счет шахтных вод. Шахтные воды имеют повышенную минерализацию (около 2000–3000 ppm), что оказывает негативное влияние на экологические системы. При загрязнении поверхностных и подземных вод не просто исключается возможность их использования для питьевых целей и хозяйственной деятельности, а нарушается равновесие экологических систем и проявляется негативный результат, если не сразу, то не в столь отдаленном будущем. Использование шахтных вод Донбасского региона, предварительно очищенных и умягченных регенеративным продуктом ОКЧ-3 из отходов самоспасателей, в хозяйственно-бытовых целях предприятий позволило бы не только утилизировать опасный отход, требующий нейтрализации, но и снизить поступление загрязняющих вод повышенной минерализации в поверхностные и подземные источники.

Весовым и методом седиментационного анализа исследованы дисперсные характеристики осадков шахтной воды после ее умягчения регенеративным продуктом ОКЧ-3 (из отходов самоспасателей). Определены размеры твердых частиц по фракциям и их массы. С использованием аналитического метода, разработанного Н. Н. Цюрупой, вычислены минимальные и максимальные размеры осажденных частиц, изучена кинетика процесса осаждения, рассчитан параметр полидисперсности. Вычислены скорость и время осаждения частиц, выпавших в осадок после обработки шахтной воды отходами регенеративного продукта. Изучено влияние флокулянта полиакриламида на процесс седиментации осадка шахтной воды, умягченной регенеративным продуктом.

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ, ШАХТНЫЕ ВОДЫ, УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ, ШАХТНЫЕ САМОСПАСАТЕЛИ, НАДПЕРОКСИД КАЛИЯ

S. P. Vysotskiy¹, D. A. Plotnikov¹, V. V. Mamaev²

1 – Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeevka; 2 – The «Respirator» State Scientific Research Institute of Mine-rescue Work, Fire Safety and Civil Protection of the Ministry of the Donetsk People's Republic for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, Donetsk

Sedimentation Analysis of the Donbass Region Mine Water Sludge after Softening with a Regenerative Product of the Self-Rescuer Wastes

One of the stages in the study of softening the Donbass region mine waters by the regenerative waste product of the self-rescuers with the chemically bound oxygen (the main component of which is the potassium superoxide KO₂) tested at the coal mines named after A. F. Zasyadko, M. I. Kalinina and others, is the study of the formation peculiarities of

the precipitation of the general hardness salts from mine waters, precipitated by the reagent for the subsequent selection of the purification process optimal means.

Surface water sources in the Donbass region are mainly formed by mine waters. These mine waters have a high salinity (about 2000-3000 ppm), which has a negative impact on the ecological systems. When surface and underground waters are polluted, the possibility of their use for drinking purposes and economic activity is not simply excluded, but the balance of the ecological systems is disturbed and a negative result appears, if not immediately, then in the not so distant future. The use of mine waters of the Donbass region, previously purified and softened by the OCH-3 regenerative product from the self-rescuers waste, for household purposes of enterprises, would not only allow the disposal of hazardous waste requiring neutralization, but also reduce the flow of polluting waters of increased mineralization into the surface and underground sources.

The dispersed characteristics of the mine water after softening with the use of the oxygen-containing product OKCh-3 from the waste of self-rescuers with chemically bound oxygen are investigated by the weight and sedimentation analysis. The sizes of solid particles by fractions and their mass are determined. Using the analytical method developed by N. N. Tsurupa, the minimum and maximum sizes of deposited particles are calculated, the kinetics of the deposition process is studied, and the polydispersity parameter is calculated. The rate and time of the particles settling precipitated after the mine water treatment with the waste of the regenerative product are calculated. The influence of a flocculant (polyacrylamide) on the sedimentation process of the mine water sludge softened with the regenerative product is investigated.

SEDIMENTATION ANALYSIS, MINE WATER, RECYCLING, MINE SELF-RESCUEERS, POTASSIUM NADPEROXIDE

Сведения об авторах:

С. П. Высоцкий

SPIN-код: 7497-0100
Scopus Author ID: 7004891012
ORCID ID: 0000-00002-2988-7245
Телефон: +38 (071) 391-35-97
Эл. почта: sp.vysotsky@gmail.com

Д. А. Плотников

SPIN-код: 7111-2362
Телефон: +38 (071) 403-53-70
Эл. почта: denypl90@gmail.com

В. В. Мамаев

SPIN-код: 2881-5529
Телефон: +38 (062) 332-78-03
Эл. почта: respirator@mail.dnmchs.ru

Статья поступила 17.02.2021

© С. П. Высоцкий, Д. А. Плотников, В. В. Мамаев, 2021

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