

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ШАХТНЫХ ВОД ДЛЯ ИХ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ И УМЕНЬШЕНИЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

А.С. Ковров, ГВУЗ «Национальный горный университет», Украина

Выполнена оценка перспектив применения электрохимического способа обеззараживания шахтных вод для снижения общей минерализации и целенаправленного обеззараживания стоков. Представлены результаты лабораторных опытов по электролизу водных растворов, содержащих хлорид натрия.

Введение. Предприятия угольной промышленности оказывают наиболее отрицательное воздействие на гидросферу, что связано, прежде всего, с осушением месторождения угля при ведении подготовительных и очистных работ. Наиболее значимыми результатами этого воздействия являются: истощение запасов подземных вод, нарушение подземного питания рек и их загрязнение сбрасываемыми шахтными водами, повышение минерализации поверхностных водных объектов, угнетение флоры и фауны водных экосистем.

Для устранения вредного влияния минерализованных сточных вод на природные водоемы на практике применяется ряд мер, в том числе строительство прудов-накопителей и прудов-испарителей, регулируемый сброс в водотоки, максимальное использование на производственные нужды предприятий угольной и других отраслей промышленности, а также в сельском хозяйстве. Однако применяемые методы недостаточно эффективны. Радикальное решение проблемы обезвреживания минерализованных вод, особенно с содержанием свыше 2–3 г/л, заключается в строительстве деминерализационных установок с комплексной переработкой образующихся рассолов на товарные солепродукты. На основании изучения мирового опыта и выполнения научно-исследовательских работ определены основные способы деминерализации и область их применения: электродиализ — содержание 2–7 г/л (96,5% объема минерализованных вод), обратный осмос – 7–20 г/л (2%), дистилляция – более 20 г/л (1,5%) [1].

В настоящее время, одним из наиболее перспективных и целесообразных путей очистки шахтных вод с невысокой минерализацией (до 2...5 г/л) и высоким содержанием хлоридов является применение электрохимических методов. Такая обработка шахтных вод позволяет, с одной стороны, снижать общую минерализацию за счет уменьшения концентрации хлоридов, с другой стороны осуществлять целенаправленное обеззараживание стоков хлорсодержащими продуктами электрохимических реакций.

Целью данной работы является изучение процессов электрохимической очистки воды от хлоридов и оценка перспектив использования эффективных методов деминерализации и обеззараживания применительно к шахтным водам.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

- проанализировать химический состав шахтных вод шахт Центрального и Западного Донбасса;
- выполнить оценку эффективности электрохимической очистки и обеззараживания сточных вод;
- изучить процессы электрохимического извлечения хлоридов из водных растворов.

Химический состав шахтных вод. В Донбассе вследствие увеличения техногенной нагрузки на гидросферу и закрытия угольных шахт произошло развитие очагов загрязнения подземных вод и устойчивый рост их минерализации за последние 50 лет: от 0,5...1,0 до 1,5...3,0 г/дм³ и более. Содержание солей до 3 г/литр приходится на 70% всех шахт, от 3 до 7 г/литр на 26% всех шахт. В шахтных сточных водах уровень минерализации в 10 раз превышает допустимые нормы, из-за чего в водоемы и реки ежегодно сбрасывается более 3 млн. т.

минеральных солей и веществ. На некоторых шахтах (преимущественно в Западном Донбассе) концентрация солей в шахтных водах достигает 22 кг/м³. При этом площадь развития пресных подземных вод (солесодержание до 1,0г/дм³) сократилась в 4 раза, а воды с повышенной минерализацией (1,5 - 3,0 г/дм³) отмечены на 83 % территории района.

Кроме минеральных солей с шахтными водами в природные водоемы сбрасывается значительное количество взвешенных веществ, нефтепродуктов, фенолов и других загрязнений. Загрязненные в результате деятельности горнодобывающих предприятий водоемы становятся непригодными для питьевого, а часто и для технического водоснабжения, теряют рыбохозяйственное значение и т.д. [2].

В качестве объекта исследования в данной работе выбраны шахтные воды угледобывающих предприятий ГХК «Селидовуголь» и ПАО «ДТЭК Павлоградуголь». В табл. 1 приведены фактические среднегодовые концентрации основных загрязняющих веществ в шахтных водах. Из данных таблицы видно, что после глубокой очистки и спецподготовки возможно их использование для приготовления минеральной воды. Основными химическими ингредиентами шахтных вод являются сульфаты и хлориды, составляющие 50-70% от общего количества сухого остатка. Содержание сульфатов в шахтных водах колеблется в пределах 384-1732 мг/дм³, хлоридов – 367-14800 мг/дм³.

Таблица 1 – Фактические среднегодовые концентрации загрязняющих веществ в шахтных водах шахт ГХК «Селидовуголь» и ПАО «ДТЭК Павлоградуголь»

| Наименование предприятия | Содержание основных загрязняющих веществ, мг/дм ³ | | | | |
|---|--|---------|----------|--------|---------------|
| | Взвеш. в-ва | Хлориды | Сульфаты | Железо | Сухой остаток |
| <i>Шахты ГХК «Селидовуголь»:</i> | | | | | |
| Шахта «Украина» | 20 | 467 | 1732 | 3,62 | 3426 |
| Шахта «Россия» | 15,5 | 367 | 1678 | н/д | 3230 |
| Шахта «№ 1-3 Новгородовская» | 7,5 | 554 | 1395 | н/д | 3460 |
| Шахта №2 «Новгородовская» | 12,5 | 401 | 1378 | н/д | 4225 |
| <i>Шахты ПАО «ДТЭК Павлоградуголь»:</i> | | | | | |
| Шахта «Западно-Донбасская» | 80 | 14800 | 408 | 0,1 | 24948 |
| Шахта «Павлоградская» | 211 | 1500 | 384 | 0,3 | 2330 |
| Шахта «Терновская» | 156 | 3600 | 400 | 0,11 | 4700 |

Электрохимическая очистка и обеззараживание сточных вод. Обеззараживание (дезинфекция) очищенных сточных вод производится для уничтожения содержащихся в них болезнетворных микробов, вирусов и бактерий.

Для эффективного обеззараживания биологически очищенных сточных вод доза хлора должна подбираться так, чтобы содержание кишечных палочек в воде, сбрасываемой в водоем, не превышало 1000 в 1 л, а доза остаточного хлора составляла не менее 1,5 мг/л при продолжительности контакта 30 мин или 1 мг/л при продолжительности контакта 60 мин.

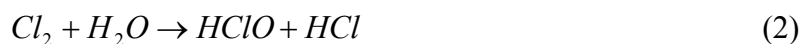
В настоящее время одним из перспективных способов обеззараживания сточных вод является электрохимическая обработка, сущность которой заключается в получении обеззараживающего реагента – гипохлорита натрия – из технической поваренной соли.

Электролитический метод получения гипохлорита натрия основан на получении хлора и его взаимодействии со щелочью в одном и том же аппарате – электролизере. При электролизе раствора NaCl в ванне без диафрагмы на аноде происходит разряд ионов хлора:



Выделяющийся хлор растворяется в электролите с образованием хлорноватистой и соля-

ной кислот:



или

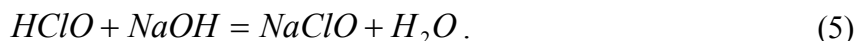


На катоде происходит расщепление молекул воды:

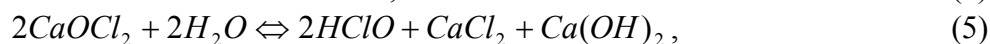
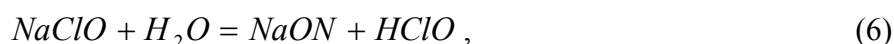


Атомы водорода выделяются из раствора в виде газа, оставшиеся же в растворе ионы OH^- образуют возле катода с ионами Na^+ щелочь.

При взаимодействии хлорноватистой кислоты со щелочью образуется гипохлорит натрия:



При введении в обрабатываемую воду гипохлорита натрия и хлорной извести образуются одни и те же бактерицидные агенты $HClO$ и ClO^- :



Таким образом, обеззараживание воды гипохлоритом натрия с помощью метода электролиза представляет собой по существу один из видов хлорирования.

Достаточная эффективность обеззараживания очищенной сточной воды гипохлоритом натрия наступает обычно при его концентрации 1,5–3,5 мг/л (в зависимости от хлоропоглощаемости), а содержание избыточного хлора при этом составляет 0,3–0,5 мг/л. Эффективность обеззараживания сточной воды зависит от температуры лишь при введении малых доз гипохлорита натрия, высокие его дозы нивелируют влияние температуры. Продукты электролиза в некоторой степени способствуют ускорению процессов коагуляции и осаждения взвешенных веществ [3].

На рис. 1 представлена схема электролизной установки для обеззараживания сточных вод продуктами электролиза, полученными из раствора поваренной соли.

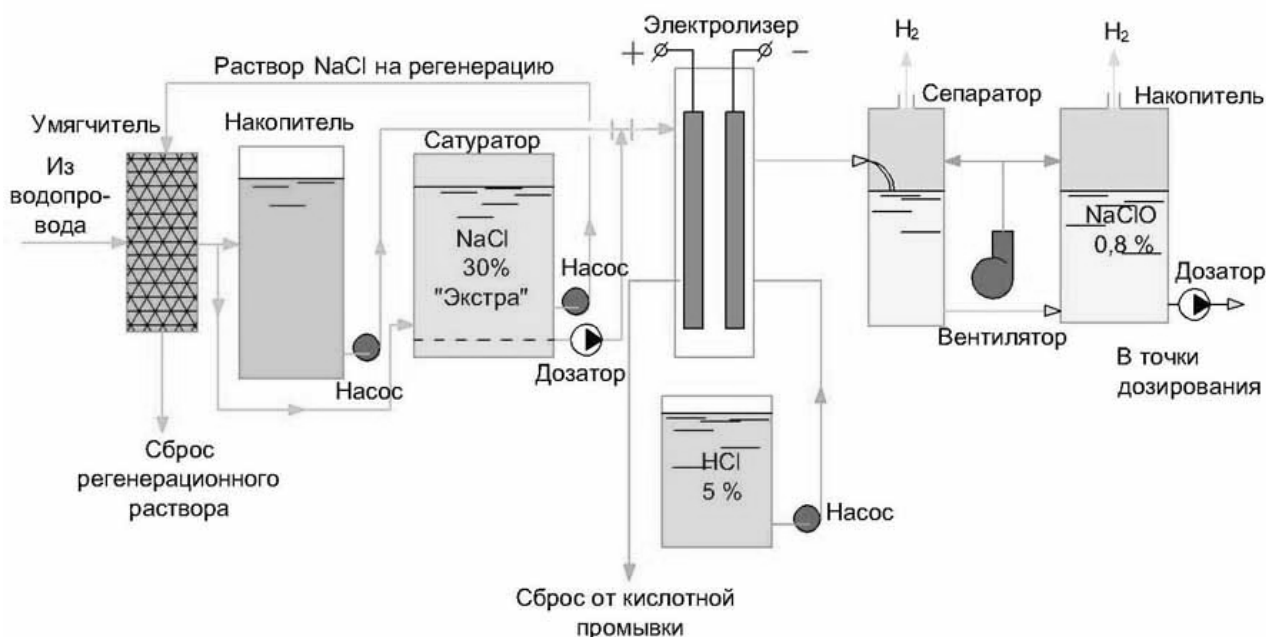


Рис. 1. Принципиальная схема получения гипохлорита натрия электролизом на установках «NEWTEK» и «Wallace & Tiernan» (OSEC) [4]

В растворный бак загружается поваренная соль, которая заливается водой и перемешивается до получения насыщенного раствора. Приготовленный раствор насосом подается в рабочий бак, где разбавляется водопроводной водой до концентрации 100–120 г/л. Из этого бака электролит через дозатор поступает в электролизер. Готовый продукт собирается в баке-накопителе, из которого дозируется в соответствии с колебаниями притока сточной воды. Контакт раствора соли со сточной водой должен продолжаться не менее 30 мин [4].

Технологические параметры работы электролизной установки представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Техническая характеристика электролизной установки

| Наименование параметров | Значения |
|--|----------|
| Производительность по активному хлору, кг/ч | 1–1,1 |
| Концентрация, г/л: | |
| электролита | 100–120 |
| активного хлора | 5–6 |
| Напряжение общее на клеммах электролизера, В | 60–62 |
| Сила тока, А | 120–130 |
| Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч на 1 кг хлора | 6,6–6,7 |

При использовании гипохлорита натрия обеззараживающий эффект, технологические показатели качества обрабатываемой воды и методы контроля такие же, как и при применении хлора или хлорной извести.

Хлораторные на электролитическом гипохлорите натрия предусматривают применение электролизеров ЭН-100 с графитовыми электродами производительностью 100 кг активного хлора в сутки.

Опыты по обеззараживанию сточной воды непосредственным электролизом раствора $NaCl$ показали, что оптимальное напряжение составляет 7–10 В; расход электроэнергии зависит от характера сточной воды и степени ее очистки.

При обеззараживании сточной жидкости электролизованным раствором оптимальное напряжение 4 В, оптимальная концентрация рабочего раствора соли 25 г/л. Затраты электроэнергии на 1 м³ обеззараживаемой жидкости составляет 12–25 Вт·ч, а расход соли – соответственно 7–30 г.

Высокое бактерицидное действие активного хлора, получаемого электролизом воды, является результатом наличия в воде значительного количества сульфат-ионов, вследствие чего помимо гипохлорита натрия образуются серосодержащие соединения, также обладающие бактерицидным действием. При электролизе этой воды оптимальной является температура 60–80°С. При такой температуре наблюдается максимальный выход активного хлора с минимальными затратами электроэнергии для обеззараживания. Проведение процесса электролиза при этих температурах увеличивает также электропроводность воды, что является благоприятным фактором.

При получении гипохлорита натрия из морской воды, расход которой составляет 4 л на 1 м³ сточной воды, затрачивается 3–5 кВт·ч электроэнергии.

Обработка сточной воды гипохлоритом натрия по стоимости практически равноценна обработке хлором и в 1,5–2 раза дешевле, чем обеззараживание хлорной известью.

Эксперимент по электролизу воды. Извлечение хлоридов методом прямого электролиза выполнялось при использовании электролизера TR-420-1 (рис. 2,а), который оснащен двумя парами алюминиевых и железных электродов (анод и катод). После включения электролизера через несколько секунд можно увидеть процесс электролиза и осадок в емкости с водой. Следует отметить, что данная модель электролизера предназначена для постановки исключительно качественных экспериментов, так как электрохимическая реакция сопровождается выделением в раствор активных ионов железа и алюминия. Ионы железа дают желтую

или желто-бурую окраску раствора, а ионы алюминия обуславливают интенсивное образование черных хлопьев коллоидной фазы. Процесс протекает с интенсивным выделением тепловой энергии, в результате чего температура раствора повышается в течение 2 минут электролиза с 20°C до 72°C. Трехвалентные ионы алюминия и железа являются эффективными коагулирующими агентами, потому изменение цвета раствора и образование хлопьев осадка является закономерным результатом электролиза. Тем не менее, использование электролизера TR-420-1 возможно для снижения общей минерализации водных растворов, содержащих хлорид натрия.

Для измерения уровня общей минерализации использован портативный прибор для измерения минерализации и электропроводности водных растворов TDS-3 фирмы Hanna Instruments (Германия) с диапазоном измерений концентрации подвижных ионов 0...10 г/л (рис. 2,б). Прибор сертифицирован в Украине и широко используется для определения содержания солей в водопроводной и очищенной воде, воде из скважин, колодцев, аквариумах и бассейнах, проверки эффективности работы бытовых очистительных систем и фильтров. Принцип действия прибора TDS-3 основан на прямой зависимости электропроводности раствора (силы тока в постоянном электрическом поле, создаваемом электродами прибора) от количества растворенных в воде соединений ионов.



а)



б)

Рис. 2. Оборудование и приборы для выполнения опытов по электролизу воды:
а – электролизер TR-420-1; б – портативный прибор для измерения минерализации водных растворов TDS-3

На рис. 3 продемонстрирован эксперимент по электролизу воды. Для его осуществления использовались две емкости объемом 500 мл каждая. Первая емкость заполнялась водопроводной водой с минерализацией 200 мг/л, вторая – приготовленным раствором $NaCl$ с минерализацией 500 мг/л. В результате электролиза наблюдается изменение цветности раствора и интенсивное образование хлопьев коллоида. Аналогичные эксперименты были проведены с водными растворами $NaCl$ с общей минерализацией 1000 мг/л и 1500 мг/л.

Результаты эксперимента по изменению общей минерализации водного раствора в процессе электролиза приведены на рис. 4. Временной диапазон для постановки эксперимента ограничен интервалом 180 с, что связано со значительным повышением температуры.



Рис. 3. Эксперимент по электролизу воды

В результате эксперимента минерализация водного раствора в процессе электролиза снижается, что обусловлено преимущественно выделением молекулярного хлора Cl_2 на аноде. Согласно вышеприведенным химическим реакциям в растворе могут синтезироваться хлорсодержащие продукты, однако при увеличении температуры они распадаются с выделением молекулярного хлора.

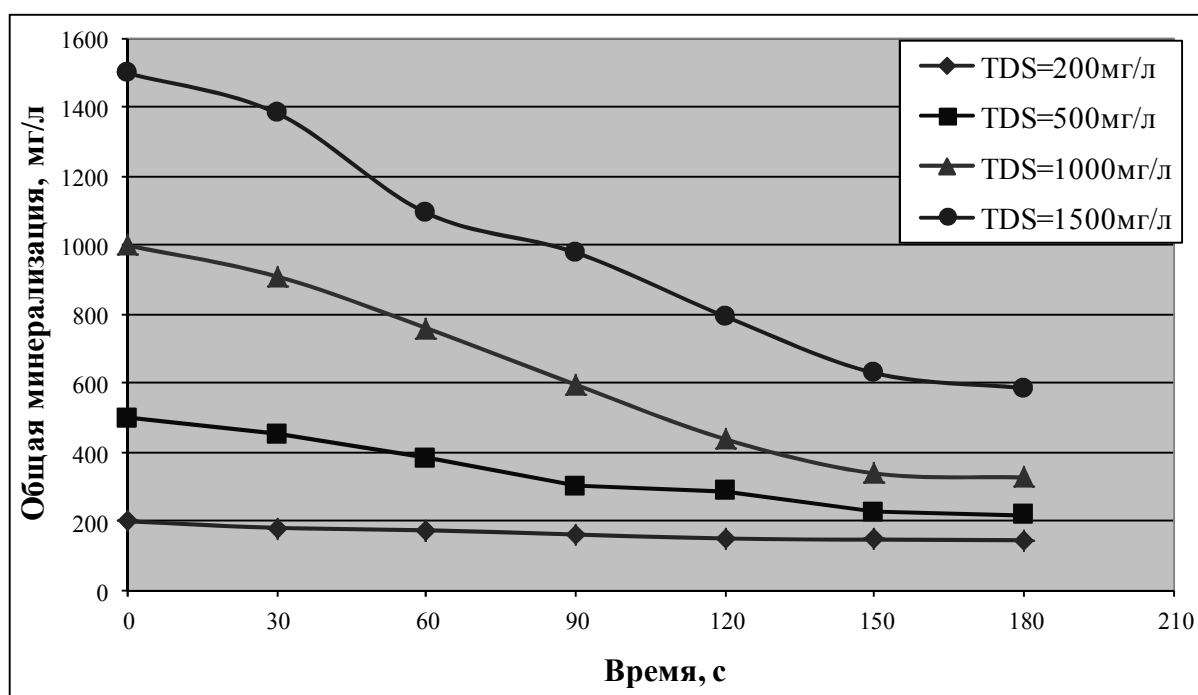


Рис. 4. Изменение общей минерализации (TDS) водного раствора в процессе электролиза

Протекание электрохимического процесса зависит от многих факторов, в числе которых наиболее значимыми являются концентрация подвижных ионов в растворе, сила тока, изменение температуры, время электролиза, плотность тока и др. [5] В целом, как видно из рис. 4, метод электролиза позволяет успешно решать проблему снижения общей минерализации воды и может эффективно использоваться для электрохимической обработки и обеззараживания шахтных вод на угледобывающих предприятиях Западного и Центрального Донбасса.

Выводы. Анализ химического состава шахтных вод и полученные результаты экспериментов позволили обосновать целесообразность использования электролиза воды, что позволит решать проблему сброса неочищенных стоков угледобывающих предприятий в поверхностные водоемы. При широкомасштабном внедрении технологий электрохимической очистки и обеззараживания высокоминерализованных шахтных вод Западного и Центрального Донбасса возможно существенно снизить негативное экологическое влияние на гидросферу в регионах добычи угля.

Список литературы

1. Малышенко В. С. Совершенствование природоохранных работ в угольной промышленности: Обзор [Текст] / В. С. Малышенко, Ю. В. Каплунов, А. П. Красавин, А. А. Харионовский. – ВНИИОСуголь / ЦНИЭИуголь. – М., 1992. – 64 с.
2. Матлак Е.С., Малеев В.Б. Снижение загрязненности шахтных вод в подземных условиях. – К.: Тэхника, 1991. – 136 с.
3. Очистка производственных сточных вод [Текст]: / Под ред. С.В. Яковлева. – 2-е изд., переработ. и доп. – М.: Стройиздат, 1985. – 335 с., ил.
4. Фесенко Л.Н. Сравнительный анализ электрохимических методов получения хлорсодержащих реагентов для обеззараживания воды / Л. Н. Фесенко // Водочистка. – 2010. – № 8. – С. 17–22.
5. Кучерик Г.В. Электрохимическое выделение хлоридов из природных вод и щелочных регенерационных растворов / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, Гомеля Н.Д. – Зб. наук. праць СНУАЕ та П, 2011. – С. 189–196.