

#### Список литературы

1. Львов А.П. Электрические сети повышенной частоты. – М.: Энергоиздат, 1981. –104 с.
2. Рыбалко А.Я. Оцінка витрати провідникового матеріалу в системі електропостачання безконтактних електровозів // Гірничая електромеханіка та автоматика: Наук. – техн. зб. – 2001. – Вип.67. – С.53–60.
3. Рыбалко А.Я. Снижение расхода проводникового материала в системе электроснабжения бесконтактных электровозов// Горн. информ.-аналит. бюл. – 2003. – №3. – С.207–210.
4. Транспорт с индуктивной передачей энергии для угольных шахт /Г.Г.Пивняк, И.П.Ремизов, С.А.Саратикянц и др.; Под ред. Г.Г. Пивняка. – М.: Недра, 1990. – 245 с.
5. Розенфельд В.Е., Староскольский Н.А. Высокочастотный электрический транспорт. М.: Транспорт, 1978. – 208 с.
6. Математичне моделювання електромагнітних процесів передачі енергії / Г.Г. Півняк, М.Г. Поляков, А.Я. Рыбалко, С.О. Сушко; За ред. акад. НАН України Г.Г. Півняка. – Д.: Національний гірничий університет, 2003. – 145 с.
7. Ватсон Г.Н. Теория бесселевых функций.– М.: Изд-во иностранной литературы, 1949. – Ч.1. – 798 с.
8. Рыбалко А.Я. Провод для сетей тока повышенной частоты. – Гірничая електромеханіка та автоматика: Науч.- техн. зб. – 2010. – Вип.84.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Зайкою В.Т.  
Надійшла до редакції 30.10.10*

УДК 504.4.054

© М.П. Рева, А.С. Редчук, Т.К. Макарова

### **ЕВАПОРИТОВА СЕДИМЕНТАЦІЯ СОЛЕЙ ЗІ СКЛАДНИХ РОЗЧИНІВ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ КРИВБАСУ**

Розглядається процес кристалізації солей при випаровуванні складних сольових розчинів. Рассматривается процесс кристаллизации солей при выпаривании многокомпонентных рассолов.

Process of crystallization of salts at evaporation of multicomponent brines is considered.

**Вступ.** Основними джерелами забруднення навколишнього середовища при видобуванні та збагаченню залізних руд Кривбасу являються відвали хвостосховища, ставки-накопичувачі, невід'ємною складовою яких є значні обсяги високо мінералізованих вод (до 20 млн. м<sup>3</sup> на рік). Мінералізація досягає 30 г/дм<sup>3</sup>. Фільтрація високо мінералізованих вод в ґрунти, в водоносні горизонти, та скиди в р. Інгулець згубно діють на довкілля.

Зосередженням декількох джерел забруднення в одному місці значно знижується негативний вплив на оточуюче середовище. Для Південного гірничо-збагачувального комбінату – це розміщення хвостосховища «Войково» на відвалі Лівобережний, загальна площа якого складає близько 900 га, а висота – 100 м. Площа поверхні, з урахуванням її грубоуламкової структури, - до 20 млн. м<sup>2</sup>. В теплий період року скальна поверхність відвалу розігрівається (за рахунок сонячної енергії) до 70<sup>0</sup>С, що дозволяє при відповідних режимах зрошення випаровувати значні обсяги високо мінералізованих вод, а надлишки (в зимовий період) акумулювати в тілі відвалу першого ярусу, де обсяг пустот досягає 20 млн. м<sup>3</sup>.

**Мета роботи** – виконати аналітичні дослідження процесу кристалізації солей при випаровуванні води з багатокомпонентних сольових розчинів. Для визначення режиму зрошення необхідно оцінити умови випадання твердих сольових залишків в осадок в залежності від хімічного складу технологічних вод. Джерела забруднення – хвостосховище “Войково” та ставок – накопичувач б. Свистунова.

**Ставок-накопичувач б. Свистунова.** Результати хімічного аналізу води зі ставка-накопичувача балки Свистунова представлені в табл. 1. Склад води за даними аналізу представлений в таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний склад води ставка-накопичувача б. Свистунова

Компонент	Вміст		Після кристалізації кальциту і гіпсу	
	(мг/л)	(моль-екв/л)	(моль-екв)	г
Cl <sup>-</sup>	18045	0,5083	0,5083	18,045
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1650	0,0337	0,0098	0,470
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	244,1	0,0040	0	0
Ca <sup>2+</sup>	571,1	0,0286	0	0
Mg <sup>2+</sup>	869,4	0,0725	0,0725	0,869
Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	10282	0,4470	0,4470	10,282

Згідно табл. 1 основними компонентами розчину є перші шість іонів. Нажаль, в результатах аналізу відсутні окремі дані по натрію і калію, але якщо припустити, що вміст калію досить значний, то баланс катіонів і аніонів погано сходиться. В зв'язку з цим у всіх подальших розрахунках вважалось, що в розчині присутній *лише натрій*.

Що стосується нітрату, нітриту, амонію та заліза, то їх вміст незначний і впливом цих компонентів на розчинність основних солей можна в першому наближенні знехтувати.

Евапоритова седиментація солей з розчину. **В основу подальших розрахунків покладені наступні припущення:**

1. Так як вміст солей у розчині досить малий (32 мг/л це приблизно 3% по масі), припускаємо, що літр розчину містить 1000 г води.
2. Випарювання розчину йде до зменшення кількості води у 20 раз (тобто до маси залишкової води 50 г).
3. Після випарювання розчин охолоджується до 0°C.

Кількість моль-еквівалентів кальцію в розчині суттєво менше кількості моль-еквівалентів гідрокарбонату, тому за моделлю Харді – Егстера [1], розчин відноситься до нейтральних. Еволюція такого розчину при його випарюванні відбувається так, що рН залишається близьким до нейтрального. В першу чергу наступає кристалізація найменш розчинного компоненту – кальциту за схемою:



Маса кальциту відповідає кількості гідрокарбонату: два моля HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> осаджують 1 моль CaCO<sub>3</sub>, тобто 0,004 моль гідрокарбонату дають 0,002 моль каль-

циту ( $m = 0,002 \cdot 100 = 0,2$  г, 100 – молярна маса кальциту). Кількість кальцію в результаті цього процесу зменшується на 0,004, тобто складає 0,0246 моль-екв.

Далі, за схемою Харді – Егстера йде осадження гіпсу ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Так як кількість еквівалентів кальцію менша за кількість еквівалентів сульфату в розчині, маса гіпсу визначається вмістом кальцію. Один моль-еквівалент  $\text{Ca}^{2+}$  дає 1 моль-еквівалент гіпсу, звідси маса гіпсу, що кристалізується дорівнює  $0,0246 \cdot 86 = 2,11$  г (86 – еквівалентна маса гіпсу).

Таким чином, результатом виділення найменш розчинних сполук – кальциту і гіпсу – є зменшення маси розчинених солей на 2,31 г (в розрахунку на літр вихідного розчину), повне зникнення кальцію і гідрокарбонату з розчину і зменшення кількості сульфату (в даному випадку до 0,0098 моль-екв). Абсолютний вміст іонів у розчині після осадження кальциту та гіпсу в моль-еквівалентах та в грамах представлений в двох останніх колонках таблиці 1. При дослідженні сумісної розчинності солей склад розчину найчастіше виражають представляючи його як вміст певних солей [2, 3]. У нашому випадку це будуть солі  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{MgCl}_2$ . З даних таблиці маємо вміст  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,0098 моль-екв) – 0,697 г,  $\text{MgCl}_2$  (0,0725 моль-екв) – 3,44 г і  $\text{NaCl}$  (0,436 моль-екв) –

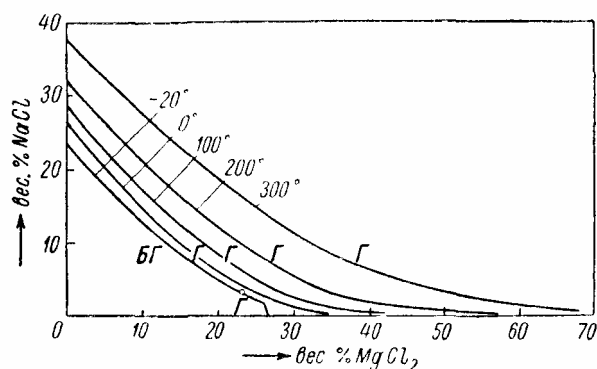


Рис. 1. Діаграма розчинності системи  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  [2]

25,50 г. Вміст натрій сульфату досить малий (0,88% за масою, що менше розчинності навіть при  $0^\circ\text{C}$ ). Якщо знехтувати цією величиною, то можна розглядати розчин як систему, що містить тільки натрій хлорид і магній хлорид. Діаграма розчинності для цієї системи показана на рис. 1. Слід відзначити, що для значних концентрацій натрій хлориду тверда фаза в рівновазі з насиченим розчином для температур  $0^\circ\text{C}$  і вище містить тільки на-

трій хлорид (галіт).

Якщо взяти до уваги, що в результаті упарювання маса води зменшується до 50 г, легко обчислити процентний вміст солей у пересиченому розчині. Нехтуючи натрій сульфатом, одержуємо:

$$\omega_{\text{NaCl}} = \frac{25,50 \cdot 100}{25,5 + 3,44 + 50,00} = 32,3\%; \quad \omega_{\text{MgCl}_2} = \frac{3,44 \cdot 100}{25,5 + 3,44 + 50,00} = 4,4\%.$$

За даними [2], при  $0^\circ\text{C}$  і при вмісті  $\text{MgCl}_2$  4,4% розчинність натрій хлориду складає 20,8% (ізотерма  $0^\circ\text{C}$  добре описується рівнянням  $y = 0,0146x^2 - 1,3134x + 26,269$ , де  $x$  і  $y$  – масові частки  $\text{NaCl}$  і  $\text{MgCl}_2$  відповідно). Звідси легко одержати масу  $\text{NaCl}$ , яка викристалізується з такого розчину. Нехай  $z$  – маса кристалів. Маса  $\text{NaCl}$  в розчині дорівнює  $25,5 - z$ , а маса розчину, відповідно  $78,94 - z$ . Складаємо рівняння:

$$\omega'_{\text{NaCl}} = \frac{(25,50 - z) \cdot 100}{(78,94 - z)} = 20,8\%$$

Розв'язок цього рівняння дає  $z = 11,5$ , тобто в результаті охолодження випареного розчину до  $0^{\circ}\text{C}$  викристалізується 11,5 г натрій хлориду.

В результаті кристалізації NaCl концентрація магній хлориду зростає до величини 5,1% (зменшується маса розчину), що приводить до подальшого зменшення розчинності натрій хлориду (до 19,95%). Повторне обчислення маси викристалізованої солі дає значення 12,2 г. Подальші ітерації не приводять до суттєвої зміни цієї величини.

Слід відмітити, що розчинність натрій хлориду в діапазоні від  $0^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$  мало залежить від температури (див. рис.1), тому при охолодженні, скажімо, до  $10^{\circ}\text{C}$  маса кристалів буде практично тією ж самою.

В результаті випарювання 1 літра водного розчину, склад якого представлений у таблиці 1, до маси води 50 г виділяються такі маси солей:  $\text{CaCO}_3$  (кальцит) – 0,2 г;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гіпс) – 2,11 г; NaCl (галіт) – 12,2 г.

Загальна маса осаду складає близько 14,5 г.

**Хвостосховище „Войково”.** Результати хімічного аналізу води з хвостосховища „Войково” наведені в табл.2

Таблиця 2

Хімічний склад води хвостосховища „Войково”

Компонент	Вміст		Після кристалізації кальциту і гіпсу	
	(мг/л)	(моль-екв/л)	(моль-екв)	г
$\text{Cl}^-$	7924	0,223	0,223	7,92
$\text{SO}_4^{2-}$	2280	0,0475	0,0367	1,76
$\text{HCO}_3^-$	378,3	0,0062	0	0
$\text{Ca}^{2+}$	340,7	0,0170	0	0
$\text{Mg}^{2+}$	693,1	0,0578	0,0578	0,693
$\text{Na}^+, \text{K}^+$	4667	0,203	0,203	4,67

Склад цього розчину теж в основному представлений першими шістьма рядками таблиці, тобто аніонами хлориду, сульфату і гідрокарбонату та катіонами натрію, магнію і кальцію. Відмінність від розчину зі ставка-накопичувача б. Свистунова полягає у суттєво меншій кількості натрію і, особливо, хлориду. Що стосується сульфату, то його концентрація більша – і абсолютна, і відносна. Зауваження з попереднього розділу, що стосуються компонентів, які є незначними домішками, справедливі і для даного розчину.

**Евапоритова седиментація солей з розчину.** В основу розрахунків були покладені ті ж припущення, що і для розчину зі ставка-накопичувача б. „Свистунова”. Єдина різниця полягає в тому, що при випарюванні розчину до маси води 50 г маса солей, які кристалізуються, досить незначна, тому розрахунки виконані як для маси води після випарювання рівної 50 г, так і для маси води, рівної 20 г.

Розчин, що досліджується, також відноситься до „нейтральних” [1]. При його випарюванні першою починається кристалізація кальциту і гіпсу.

Маса кальциту відповідає кількості гідрокарбонату:  $0,0031 \cdot 100 = 0,310$  г. Кількість кальцію в результаті цього процесу зменшується на  $0,0062$ , тобто складає  $0,0108$  моль-екв. Далі йде осадження гіпсу. Маса гіпсу, як і в попередньому випадку, визначається вмістом кальцію. Один моль-еквівалент  $\text{Ca}^{2+}$  дає 1 моль-еквівалент гіпсу, звідси маса гіпсу, що кристалізується дорівнює  $0,0108 \cdot 86 = 0,932$  г.

Абсолютний вміст іонів у розчині після осадження кальциту та гіпсу в моль-еквівалентах та в грамах представлений в двох останніх колонках таблиці 2. В цьому випадку маса розчинених речовин суттєво менша. Якщо представити склад розчину як суму  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{MgCl}_2$ , то отримаємо такі величини.

Маса  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  складає  $0,0367 \cdot 71 = 2,60$  г. Маса  $\text{MgCl}_2$  складає  $0,0578 \cdot 47,5 = 2,74$  г. Маса  $\text{NaCl}$  складає  $0,1655 \cdot 58,5 = 9,68$  г.

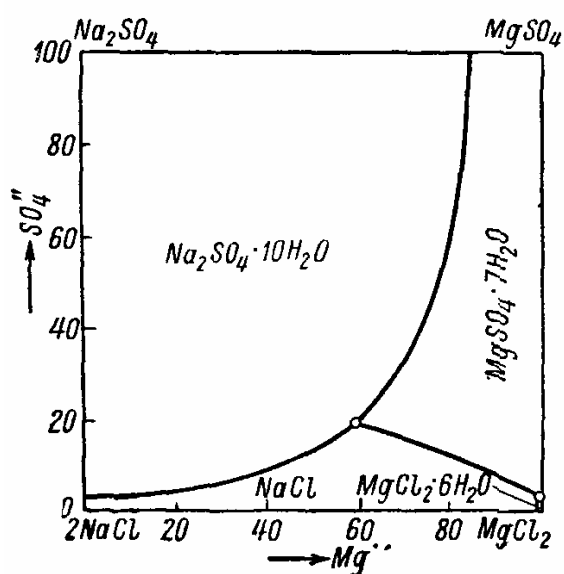


Рис. 2. Діаграма розчинності системи  $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$  (температура  $0^\circ\text{C}$ )

Маса натрій сульфату досить значна, тому ми не маємо права нехтувати його присутністю в розчині і повинні розглядати цей розчин як чотирьохкомпонентну систему:  $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ .

Розчинність в такій системі досліджена і досить детально описана в технічній літературі [3]. Розглянемо систему при двох масах залишкової води – 50 г і 20 г. Масові частки речовин у пересиченому розчині для цих двох випадків представлені в табл. 3.

Діаграма розчинності системи  $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$  для температури  $0^\circ\text{C}$  представлена на рис. 2.

Таблиця 3

Масові частки речовин в пересиченому розчині

Компонент	Вміст при залишку води	
	50 г	20 г
NaCl	14,9	27,6
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	4,00	7,43
$\text{MgCl}_2$	4,22	7,83

Добре помітно, що в обох випадках, представлених в таблиці 3, фігуративна точка системи відповідає зоні кристалізації мірабіліту ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) та галіту ( $\text{NaCl}$ ). Апроксимація даних таблиць розчинності [3] дає для вмісту  $\text{MgCl}_2$  4,22% розчинність натрій сульфату 1,86%, а розчинність натрій хлориду – 20,3%. Звідси витікає, що при залишку води 50 г повинен кристалізуватись лише мірабіліт. Обчислення маси кристалів можна провести як у випадку криста-

лізації хлориду натрію для попереднього розчину, але з урахуванням того, що мірабіліт містить кристалізаційну воду, маса розчину зменшується на  $2,27z$ :

$$\omega'_{Na_2SO_4} = \frac{(2,60 - z) \cdot 100}{(65,02 - 2,27z)} = 1,86\%.$$

Рішення цього рівняння дає масу мірабіліту ( $2,27z$ )  $3,26$  г. Зміщення фігуративної точки системи за рахунок зменшення маси розчину в цьому випадку незначне, причому розчинність натрій сульфату трохи зростає, тому одержана маса мірабіліту трохи завищена.

Для масової частки магній хлориду  $7,83\%$  розрахована розчинність натрій сульфату становить  $2,87\%$ , а розчинність натрій хлориду –  $15,6\%$ , тому у випадку залишкової маси води  $20$  г кристалізуються як мірабіліт, так і натрій хлорид. Це ускладнює розрахунок – доводиться розв'язувати систему двох рівнянь з двома невідомими:

$$\omega'_{Na_2SO_4} = \frac{(2,60 - z) \cdot 100}{(35,02 - 2,27z - t)} = 2,87\%; \quad \omega'_{NaCl} = \frac{(9,68 - t) \cdot 100}{(35,02 - 2,27z - t)} = 15,6\%.$$

Розв'язання системи дає масу мірабіліту  $4,28$  г і масу  $NaCl$   $5,79$  г. Зменшення маси розчину на  $10,07$  г приводить до зміни масової частки  $MgCl_2$  до  $10,98\%$ , при якій розчинність натрій сульфату дорівнює  $4,08\%$ , а розчинність натрій хлориду –  $11,2\%$ . Розв'язання системи рівнянь для цих значень розчинності дає масу мірабіліту  $2,06$  г, тоді як маса кристалів натрій хлориду складає в цьому випадку  $8,49$  г. Зміна маси розчину в цьому випадку –  $10,55$  г. Далі зміщенням фігуративної точки системи можна знехтувати.

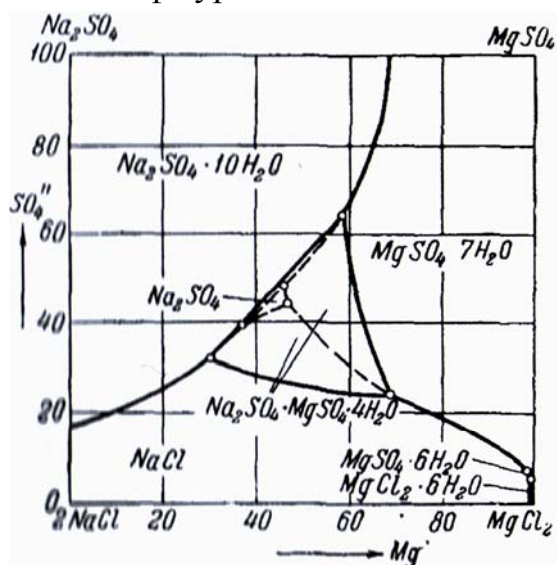


Рис. 3. Діаграма розчинності системи  $2NaCl + MgSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + MgCl_2$  при температурі  $15^\circ C$

Слід відзначити, що в даному випадку крім натрій хлориду з розчину кристалізуються і натрій сульфат, розчинність якого суттєво знижується від температури, тому, якщо розчин буде охолоджений до менш низької температури, мірабіліт може зовсім не випадати в осад (рис.3), тоді як маса кристалів  $NaCl$  залишається майже тією ж самою, тому що розчинність натрій хлориду, як уже згадувалось, в діапазоні  $0 - 100^\circ C$  від температури майже не залежить.

В результаті випарювання  $1$  літра водного розчину, склад якого представлений у таблиці 2, до маси води  $50$  г виділяються такі маси солей:  $CaCO_3$  (кальцит) –  $0,310$  г;  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (гіпс) –  $0,932$  г;  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (мірабіліт) –  $3,26$  г.

Загальна маса осаду складає близько  $4,5$  г. При випарюванні до маси води  $20$  г маси солей складають:  $CaCO_3$  –  $0,310$  г;  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  –  $0,932$  г;  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  –  $2,06$  г.;  $NaCl$  –  $8,49$  г.

Загальна маса осаду рівна приблизно 11,8 г. Якщо мірабіліт не буде кристалізуватись, маса твердих солей буде приблизно 9,7 г.

#### **Висновки.**

1. В багатокомпонентних сольових розчинах, якими являються високо мінералізовані технологічні води гірничо-збагачувальних комбінатів Криворіжжя, кристалізація окремих солей починається при концентраціях в межах 40-60%. У цьому випадку обсяг випаруваної води досягає 98%.

2. Зміна температури розчину з 100<sup>0</sup>С до 0<sup>0</sup>С майже не впливає на обсяги кристалізації (для досліджених розчинів)

3. Для утилізації складних сольових розчинів шляхом випарювання води, найбільш доцільним є мілкодисперсне зрошення розігрітої поверхні відвалу, що дозволяє за один цикл випарувувати 100% води. При наступних циклах зрошення, маса твердих сольових залишків нарощується, а потім “змивається” в тіло відвалу дощем або більшим обсягом зрошення. В тілі відвалу тверді сольові залишки можуть складуватися природнім шляхом, в процесі пошарової відсипки відвалу, передбаченої технологічним процесом складування грубоулашkových скальних порід.

#### **Список літератури**

1. Чарыкова М.В., Чарыков Н.А. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. – СПб.: Наука, 2003. – 262 с.

2. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Том 1 / состав. Здановский А.Б., Ляховская Е.И., Шлеймович Р.Э./ – Ленинград: Ленгосхимиздат, 1953. – 671 с.

3. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Том 2 / состав. Здановский А.Б., Ляховская Е.И., Шлеймович Р.Э./ – Ленинград: Ленгосхимиздат, 1954. – 600 с.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Зберовським О.В.  
Надійшла до редакції 03.11.10*

УДК 628.4.028

© С.Х. Авраменко, Ю.В. Волох

## **ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ВІД НАКОПИЧЕННЯ ТВЕРДИХ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ ТА ШЛЯХИ ВИКОРИСТАННЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ШЛАКІВ**

Наведено актуальність проблем від накопичення та поводження з відходами. Проаналізовано дольовий вклад металургійних шлаків у загальному об'ємі відходів. Запропоновані пропозиції щодо їх ефективного використання: виробництво шлакової вати, тепло – і звукоізоляційних матеріалів, у виробництві бетонних тротуарних плит. В цілому доцільно організувати територіально – виробничі комплекси, де відходи одних виробництв будуть сировиною для інших.

Показана актуальность проблем от накопления и обращения с отходами. Определен долевой вклад металлургических шлаков в общем объеме отходов. Предложены мероприятия для их эффективного использования: производство шлаковаты, тепло- и звукоизоляционных материалов, в производстве бетонных тротуарных плит. В целом целесообразно органи-