



ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – СОФИЯ

Факултет Енергомашиностроителен

Катедра „Хидроаеродинамика и хидравлични машини“

Маг. инж. Мартин Иванов Пушкар

ЧИСЛЕНО И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЗАМЪРСИТЕЛИТЕ В РУДНИЧНИ ВОДИ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за придобиване на образователна и научна степен
"ДОКТОР"

Област: 5. Технически науки

Професионално направление: 5.1. Машинно инженерство

Научна специалност: Механика на флуидите

Научен ръководител: доц. д-р Росица Величкова

СОФИЯ, 2020г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Катедрения съвет на катедра „Хидроаеродинамика и хидравлични машини“ към Факултет Енергомашиностроителен на ТУ-София на редовно заседание, проведено на 24.06.2020г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на 27.10.2020 г. от 13 часа в Конферентната зала на БИЦ на Технически университет – София на открито заседание на научното жури, определено със заповед № ОЖ-. 5.1-53/ 03.08.2020 г. на Ректора на ТУ-София в състав:

1. доц. д-р Ангел Терзиев – председател
2. доц. д-р Росица Величкова – научен секретар
3. Проф. д-р Иван Антонов
4. Проф. д-р Петър Станков
5. Проф. д-р Михаил Михайлов

Рецензенти:

1. Проф. д-р Иван Антонов
2. Проф. д-р Михаил Михайлов

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Факултет Енергомашиностроителен на ТУ-София, блок № 2, кабинет № 2344.

Дисертантът е редовен докторант към катедра „Хидроаеродинамика и хидравлични машини“ към Факултет Енергомашиностроителен. Изследванията по дисертационната разработка са направени от автора, като някои от тях са подкрепени от научноизследователски проекти.

Автор: маг. инж. Мартин Пушкарров

Заглавие: Числено и експериментално изследване на замърсителите в руднични води

Тираж: 30 броя

Отпечатано в ИПК на Технически университет – София

I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД ¹

Актуалност на проблема

Киселите руднични води се считат за най-големия екологичен проблем, асоцииран с миннодобивната дейност. Това явление е свързано с окислението на пирит и на други сулфидни минерали, в резултат на което в околната среда се отделят кисели води, съдържащи сярна киселина, разтворени тежки метали и суспендирани желязни утайки. Главните източници на кисели руднични води са откритите и подземни рудници, насипищата от скална маса и бедни руди, промишлени отпадъци, складираните сулфидни концентрати, както и богатите на пирит възлищни и уранови рудници. Освен желязо и други тежки метали, киселите руднични води от урановите рудници съдържат радиоактивни елементи като уран и радий. Токсични елементи като арсен и антимоон са други съществени компоненти на киселите руднични води (КРВ), разтворени от минерални суровини, съдържащи тези елементи.

Смесването на киселите руднични води с природните речни и езерни води причинява сериозно влошаване на качествата на последните. Такива замърсени води са неподходящи за повечето водни организми, за човешка консумация и за промишлени нужди. Почвите по пътя на водата също се замърсяват и стават неизползваеми за селскостопански нужди.

Цел на дисертационния труд, основни задачи и методи за изследване

Разработване на схема за ефективно пречистване на кисели руднични води. За да бъде постигната целта, ще бъдат решени следните задачи:

1. Създаване на стенд за провеждане на опитни изследвания на процеса пречистване на рудничните води;
2. По създаден метод да се проведат експериментални изследвания на процеса на очистване на замърсителите при руднични води;
3. Да се проведе числено симулационно изследване на течението. Да се валидира числения модел с експерименталното изследване ;
4. На основата на проведените лабораторни изследвания, да се разработи технологична схема за ефективно пречистване на рудничните води;

Научна новост

Поначало, киселите дренажни води се генерират както от изоставени минни разработки, така и от действащи такива, където в резултат на металодобивни дейности количествата на желязните сулфидни материали във водите достига стойности далеч над допустимите. В преобладаващата част от случаите, тези води се изпускат в околната среда без необходимото, или в незначителна степен третиране. През последните години, синхронизирането на българските с европейските нормативни и регулаторни уредби доведе до повишаване изискванията на регулаторните органи по отношение на качеството посочения по-горе тип кисели дренажни води. Това налага търсенето на ефективни и нескъпоструващи методи за пречистване на киселите води, които понастоящем използват химични, физични, биологични, или комбинация от няколко посочени метода.

Практическа приложимост

Поради горното, все по-често в инженерната практика се търсят експресни и надеждни методи за пречистване на води до нива, до които те могат да бъдат отвеждани в околната среда. Провеждането на експериментални изследвания с оглед на изучаването на механизма на утаяване и последващо пречистване е един от способите за реализиране на посочената цел.

¹ Информацията по тази част е с препоръчителен обем 2-3 страници

В последните години, с развитието на изчислителната техника, все по-често се използват средствата за числено моделиране и анализ на такъв тип течения. С оглед установяване на достоверността на получените от числените резултати решения е необходима тяхната валидация с експериментални такива

Апробация

1. *Научна конференция с международно участие ЕМФ 2018,2019,2020*
2. *Списание Механика ,транспорт и телекомуникации*
3. *Международна конференция CUBIC, Чехия 2019*
4. *Научна конференция с международно участие Сливен 2020*

Публикации

1. **Пушкарров М.**, Формиране и третиране на кисели руднични води, Научна конференция ЕМФ'2018, стр. 150-157 , ISSN 1314-5371
2. Petrova Ts., Simova I., Pushkarov M., Velichkova R., Markov D., Contamination of soils by heavy metals and their influence on the environment in Bulgaria, Proc. of Int. Conf. on Innovations in Science and Education, Prague,Czech Republic, March 20-22, 2019 pp 982-987, International Conference Website www.journals.cz with ISBN 978-80-907722-1-2
3. Velichkova R., Pushkarov M., Simova I., Test-rig for purification of mining water, Scientific Journal, Mechanics, Transport, Communication , vol. 17, num. 1 pp IX7-IX11, 2019, ISSN 1312-3823
4. **Pushkarov M.**, Denev I., Modelling of test-rig for purification of mining water, Scientific Conference EMF'2019, Sozopol, pp249-253, ISSN 1314-5371
5. **Pushkarov M.**, Velichkova R. Experimenatal investigation of mining acid water, Scientific Conference EMF'2020, Sozopol, submitted for publishing
6. Velichkova R., **Pushkarov M.**, Numerical investigation of mining acid water, Scinetific conference Sliven 2020, submitted for publishing

Основни постижения и резултати от дисертационния труд са публикувани в 6 бр. статии , от които 1 самостоятелна

Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд е в обем от **134** страници, като включва увод, **4БР** глави за решаване на формулираните основни задачи, списък на основните приноси, списък на публикациите по дисертацията и използвана литература. Цитирани са общо **101** литературни източници, като **72** са на латиница и **30 бр** на кирилица, а останалите са интернет адреси. Работата включва общо **29** фигури и **13** таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

II. СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

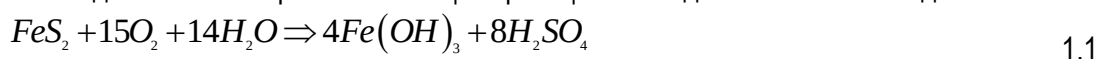
ГЛАВА 1. ОБЗОР ПО ПРОБЛЕМА

Киселите руднични води се считат за най-големия екологичен проблем, асоцииран с миннодобивната дейност. Това явление е свързано с окислението на пирит и на други сулфидни минерали, в резултат на което в околната среда се отделят кисели води, съдържащи сярна киселина, разтворени тежки метали и суспендирани желязни утайки (табл. 1.1.). Главните източници на кисели руднични води са откритите и подземни рудници, насипищата от скална маса и бедни руди, промишлени отпадъци, складираните сулфидни концентрати, както и богатите на пирит въглищни и уранови рудници. Освен желязо и други тежки метали, киселите руднични води от урановите рудници съдържат радиоактивни елементи като уран и радий. Токсични елементи като арсен и антимон са други съществени компоненти на киселите руднични води (КРВ), разтворени от минерални суровини, съдържащи тези елементи [

Смесването на киселите руднични води с природните речни и езерни води причинява сериозно влошаване на качествата на последните. Такива замърсени води са неподходящи за повечето водни организми, за човешка консумация и за промишлени нужди. Почвите по пътя на водата също се замърсяват и стават неизползваеми за селскостопански нужди.

В основни линии, формирането на киселите руднични (минни) води е в пряка връзка от геологията, хидрологията и минната технология за съответния рудник. По принцип киселите минни води се образуват под въздействието на серия от комплексни геохимични и микробиални процеси, които протичат при контакта на рудничните води с пирита и въглища от рудното тяло. Трудно може да се проследи и определи точния физикохимичен механизъм за тяхното формиране, което за всеки един рудник е строго специфично, но обикновено в повечето случаи тези води са силно кисели и с високо съдържание на метални катиони. Последните са предимно в разтворено състояние (обикновено под формата на сулфати) и отстраняването им от водите става при повишаване на нивата на алкалност pH до определени стойности, при които те се съутаяват под формата на неразтворими във вода метални хидроксиди [20,35,75,81].

Известни са четири основни реакции, които се определят от химическите взаимодействия на пирита. Най-общата реакция може да се опише по следния начин:



Първата реакция на изветряване на пирита включва окислението му с кислород, при което сярата се окислява до сулфати, като се получават и феро-йони:



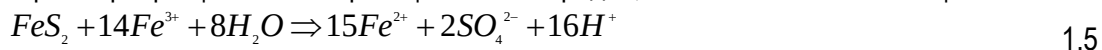
Втората реакция включва конверсия на феройоните до ферийони. При тази конверсия се консумира един мол киселина. Някои бактерии, и най-вече тези от вида *Tiobacillus Ferrioxidans* [78], повишават скоростта на окисление до тривалентно желязо. Тази реакция е в пряка зависимост от алкалност на pH средата, като следва да се отбележи, че протича бавно в кисела среда (pH 2-3) без присъствието на бактерии и е няколко порядъка по-бърза при pH 5 в условия на нарастване на тези бактерии. На практика тази реакция се счита за скоростно определяща общия процес на получаването на киселина, а именно:



Третата реакция, която може да протече, е тази, свързана с хидролизата на желязото. Хидролизата е реакция, която образно казано разцепва водната молекула, в резултат на което като вторичен продукт се генерират три мола киселинност. Много метали могат да бъдат подлагани на хидролиза. Формирането на фери - хидроксид (под формата на твърдо вещество) е в пряка зависимост от алкалност pH. Неразтворено вещество се получава при pH над 3,5, а при pH под 3 практически не се образува фери-хидроксид.[18,28]



Четвъртата реакция е окислението на неоокисления пирит до фери-желязо. Тривалентното желязо се формира в етапи 1 и 2. Това е цикълът и автокаталитичната част на общата реакция, която се извършва бързо и непрекъснато, докато фери-йоните и пиритът търпят превръщане. В тази реакция не кислородът, а желязото е окисляващият агент.



По принцип, киселинните руднични води са характерни за всички рудници или мини, които се разработват за добив на въглища, желязна руда, цветни метали и други. Степента на киселинност, съдържанието на желязо, манган и някои от основните цветни метали в тях са в пряка зависимост както от наличието на същите в самото руднично тяло, така също и от време-температурните условия на самото местонахождение на рудника, геохимичните особености на ландшафта и движението на подземните води. Това по своята същност определя и голямото разнообразие на различни методи, разработени за пречистването на киселите руднични води и е свързано предимно с особеностите на всяка една от тях.

Един от важните въпроси при търсенето на технически и технологични решения за пречистване на рудничните води от рудниците в България, характеризиращи се с висока киселинност и високо съдържание на желязо, тежки метали и сулфати, е методът за третирането им. По принцип, в зависимост от желаната степен на пречистване и възможностите за инвестиране и експлоатация, за отпадни води с подобна характеристика се прилагат активни или пасивни методи за пречистване.

Пасивните системи за пречистване на замърсени води са твърде разнообразни. Общото и характерно за тези системи е, че те се базират на естествени природни процеси, осъществяващи такива трансформации на замърсители, при които последните се превръщат в неразтворими форми. Повечето от трансформациите са резултат от биологични процеси, катализирани от различни микроорганизми. Ролята на човека се състои в създаването на подходящ тип пасивна система на строго определено място, съобразена с конкретните условия на обекта и най-вече дебита и състава на предвидените за пречистване замърсени води. Известно е, че няма универсален метод за пречистване на води замърсени с тежки метали и радиоактивни елементи, който да е приложим навсякъде в реални промишлени мащаби, а всеки отделен обект изисква специфичен подход за решаване на този проблем.

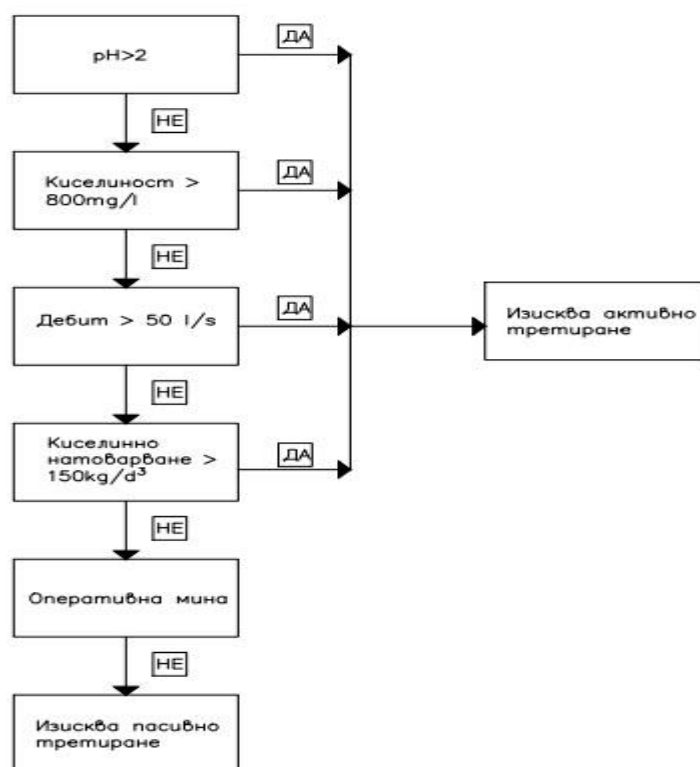
Пасивните системи разчитат на естествени физически, геохимични и биологични процеси, но могат да се провалят, ако не бъдат внимателно подбрани и проектирани. За разлика от системите за активно третиране, които редовно добавят неутрализиращ материал, за да неутрализират киселинността в КРВ за неопределено време, пасивните системи обикновено се изграждат с продължителност на живота (25 години) на неутрализиращ материал, така че да не са необходими допълнителни влагания. Повечето пасивни системи за обработка разчитат на разтварянето на неутрализиращ материал (обикновено варовик), за да неутрализират киселинността в КРВ и на достатъчно време за престой в системите, за да се случи това разтваряне. Като такива, пасивните системи обикновено изискват големи площи земя и са подходящи за допълване на активни системи или изолирани места в затворени мина. В дългосрочен план обаче третирането с пасивни системи често е по-икономично от активните системи, особено след затварянето на мина. КРВ в затворени и изоставени мини често има по-стабилна химия и дебит, отколкото в активни мини и земята обикновено е по-лесно достъпна за системи за саниране, фактори, които се вписват добре с пасивното третиране.

Характерно за пасивните системи е, че те могат да се прилагат за пречистване на води с разнообразен състав, като при подходящ избор на пасивна система или комбинация от пасивни системи от различен тип се постига ефективно комплексно отстраняване на всички замърсители. Пасивните системи могат да се комбинират с различни активни системи.

Тези системи функционират при разнообразни климатични условия. В страните с умерен и по-студен климат, през най-студените месеци може да се стигне до известно забавяне на скоростта на пречистване. За България този период е в порядъка 1-3 месеца и са възможни технологични варианти, чрез които могат да се избегнат възникналите трудности.

Активното третиране на КРВ до голяма степен се основава на технологиите за пречистване на промишлени отпадъчни води. Съществуват различни методи, които се считат за активни, но далеч най-преобладаващият е ODAS (O = окисляване, DA = дозиране с алкали и S = утаяване), което е общо с това на традиционните пречиствателни станции за отпадни води.

Обикновено първата доза е последвана от окисление (O) и утаяване (S). Степента на окисляване на разтворени метали в редуцирана форма като желязо (Fe_2^+) е силно повлияна от рН, поради което е полезно да се повиши рН преди етапа на окисляване при третиране на КРВ.



Фиг.1.5 Схема за избор на вид на третиране на КРВ

ГЛАВА 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ИЗСЛЕДВАНЕ

Лабораторните изследвания за избор на ефективен анионен, катионен или неонен полиелектролит – флокулант за утаяване на образувалите се по време на неутрализацията на рудничните води метални хидроксиди до формирането на подходяща за последваща обработка хидроксидна утайка са проведени при използване на Standart Beacker Test [41,42], при който първоначално към пробата от кисели руднични води с алкалност на рН около 3 в количество от 4000ml е подавано на порции при постоянно разбъркване варно мляко с предварително определено съдържание на неразтворени вещества – калциев хидроксид (в %), до достигане на рН на така третирани отпадни води на ниво около 10,5. Неутрализацията на кисели води е провеждана бавно при отчитане на временните изменения на активната им реакция в резултат на формирането на буферни разтвори, като на всеки един етап са отчитани времето за разбъркване и количеството на варното мляко, както и постигнатото ниво на рН.

След завършване на неутрализацията на кисели води с варното мляко до съответното ниво на активни нива на рН, към единични проби от тях, количество от по 250 ml, са подавани

под формата на разредени работни разтвори с концентрация 0,05% различни дози от сравняваните флокуланти (от 0,50 до 4,50 mg/dm³(ppm)). В съответствие с методиката на Standard Beacker Test [41,42] е отчитан балът на флокулация за всяка една проба. В тази част от провеждане на тестовете този показател е основен критерий за сравняване на резултатите, при който: - 2 – не се формира микрофлок; - 3 – начално формиране на микрофлок; - 4 – формиране на микрофлок; - 5 – ясно оформяне на флок от коагулация; - 6 – пълно оформяне на флок от коагулация; 6+ и 6++ - максимално формиране на здрав и бързоутаяващ се флок при равномерното му залягане в утайката и формиране на бистър горен слив при седиментацията. Изборът на подходящите флокуланти за провеждане на втория етап от изследването е извършен основно на база този критерий.

Лабораторните изследвания за определяне на нивата на неутрализация на рудничните води с най-ефективния неутрализиращ агент до стойности на активната реакция pH, гарантиращи постигане на максимално възможно съутаяване на съдържащите се в тях метални катиони, първоначално са проведени по методиката, описана в [39,42], като неутрализацията е проведена с неутрализиращ агент варно мляко – 10% суспензия и натриева основа – 10% разтвор. След постигане на зададеното ниво на активната реакция pH е отчитана скоростта на неутрализация и крайният обем на утайката, както и нейният вид и склонност към уплътняване.

На всички проби от изходната вода и пречистените при различни условия води е определяно основно съдържание на метални катиони и въз основа на това, както и на показателите, свързани със скоростта на утаяване и вида и влагата на отделените утайки, са сравнявани получените резултати. Въз основа на комплексната оценка на резултатите е направен и изборът на реагент и начинът за провеждане на неутрализацията.

Лабораторните изследвания за определяне на степените и начина на неутрализация на рудничните води с определения за най-ефективен неутрализиращ агент при разработване на ефективен метод за седиментация на формиралата се суспензия от примесите във водите първоначално са проведени по методиката, описана в [39,42]. Впоследствие изследванията за определяне нивото на оптимално съдържание на твърдо вещество в отделената при неутрализацията на киселите руднични води с варно мляко утайка с цел последващото ѝ обезводняване на проведените изследвания при използване на Standard Jar Test, Standard Pressure or Vacuum Filtration Test, Standard Unit and Method for Determination of Moisture Content of Different Minerals and Cakes from Mineral Filtration [50,73,76,80,89]. По време на провеждане на тези изследвания са определени балът на флокулация, промяната на обема на утайката от времето, бистротата на отделния горен слив и неговото pH, и влагата на крайната утайка при третиране на неутрализираните руднични води със селектирани и изследванията от 1-ата серия аниони флокуланти, в диапазон на дозите от 1,50 до 4 mg/dm³ (ppm) – 2-а серия.

При провеждане на тези изследвания първоначално при използване методиката на Standard Jar Test [30,36,63,64,70,74,92], към пробите от предварително неутрализирани с варно мляко до определените нива на активна реакция pH кисели руднични води в количество от 500 ml се подават предварително определени дози (в диапазон от 1,50 до 4 mg/dm³ (ppm) от селектираните през 1-ия етап флокуланти под формата на 0,05% работен разтвор. След съответното разбъркване на бързи и бавни обороти във всяка една проба се отчитат балът на флокулация, обемът на отделената утайка в определени периоди от време, бистротата и активната реакция pH на отделения горен слив, и крайната влага на седиментираната утайка след 30 минути престой. В тази част от провеждане на тестовете основните критерии за сравняване на резултатите са :

Бал на флокообразуването, при който: 2 – не се формира микрофлок; 3 – начално формиране на микрофлок; 4 – формиране на микрофлок; 5 – ясно оформяне на флок от коагулация; 6 – пълно формиране на флок от коагулация; 6+ и 6++ - максимално формиране на здрав и бързоутаяващ се флок при равномерното му залягане в утайката и формиране на бистър горен слив при седиментацията;

- **Обем на утайка** – в обемни % спрямо общия начален обем на пробата;
- **Бистротa на горния слив** – в $^{\circ}\text{CB}$ – по метода на CLARITY BALL – макс. – 46° .
- **Влагосъдържание на крайната утайка**, определена с влагомер

Изходни данни

2.2.1. Кисели руднични води за пречистване

Дебит на пречистваните води: Q средно ден. (m^3/d) – 290; Q макс. час (m^3/h) – 2160; Q средно год. (m^3/a) – 105809

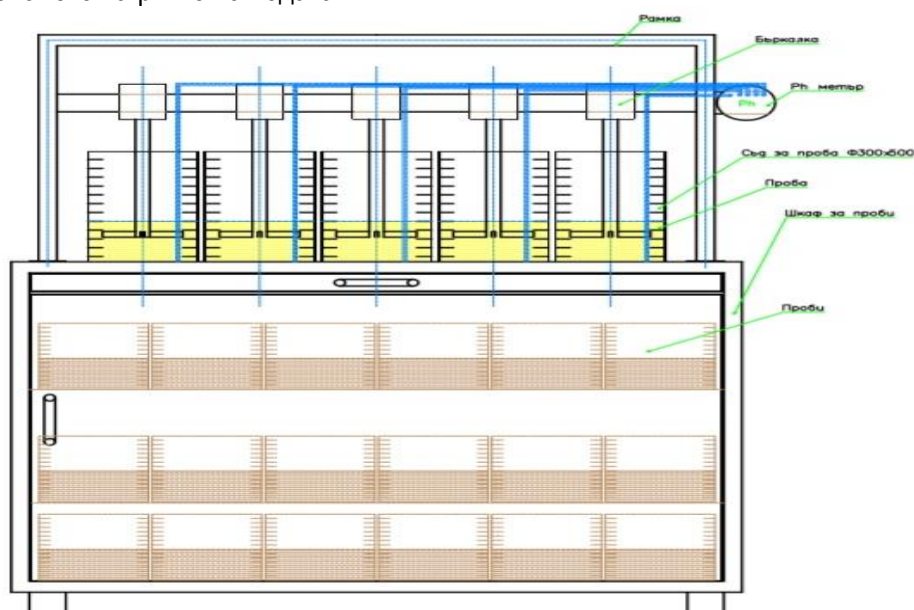
Максимално избрания дебит за разработване на методите за пречистване е $1200 \text{ m}^3/\text{h}$, като е прието разработката да се извърши на модулен принцип с основен модул $200 \text{ m}^3/\text{h}$.

Индивидуални емисионни ограничения – съгласно Разрешително №300164/07.11.2003 година МОСВ – Басейнова Дирекция за Управление на Водите [94,97,98] в Източнoбеломорския Район с Център Пловдив.

- Активна реакция pH – $6 \div 9$
- Неразтворени вещества (mg/dm^3) – 50
- Желязо (mg/dm^3) – 2,5
- Метали – общо (mg/dm^3) – 5

Експерименталната постановка е представена на фиг.2.1., като постановката се състои от следните детайли:

Шкаф за проби: в него се прибират пробите, които ще бъдат изследвани. Самите проби се пресипват в колби (съд за проба $\varnothing 300 \times 500$) с точно определено количество вода взета от изследвания рудник. Колбите се поставят в горната част на шкафа за проби и се поставят съответно в дадената си позиция. Върху тях се спуска стойка с монтирани на нея бъркалки, които да разбъркват водата в точно определено време, по – точно определен начин. Разбъркването на пробите с и без добавяне на флокулант, варно мляко, сярна киселина (H_2SO_4) и др., се следи от лаборанта, като се засича време за утаяване на елементи по дъното на колбата (съда за проба $\varnothing 300 \times 500$). Периодично се измерва pH на водата (на всички проби) от pH – метър, монтиран на рамката за бъркалките. След отделяне на утайката на дъното на съда ($\varnothing 300 \times 500$) се взима проба от утайката и се прави химически анализ (същото се отнася и за останалия бистър слой вода над утайката). На постановката се извършват експерименти с всеки един от използваните в този труд добавъчни елементи, като флокуланти, варно мляко и сярна киселина, като главната идея да се ускори времето за отделяне на металите под формата на утайка и повишаването на pH -то на водата.

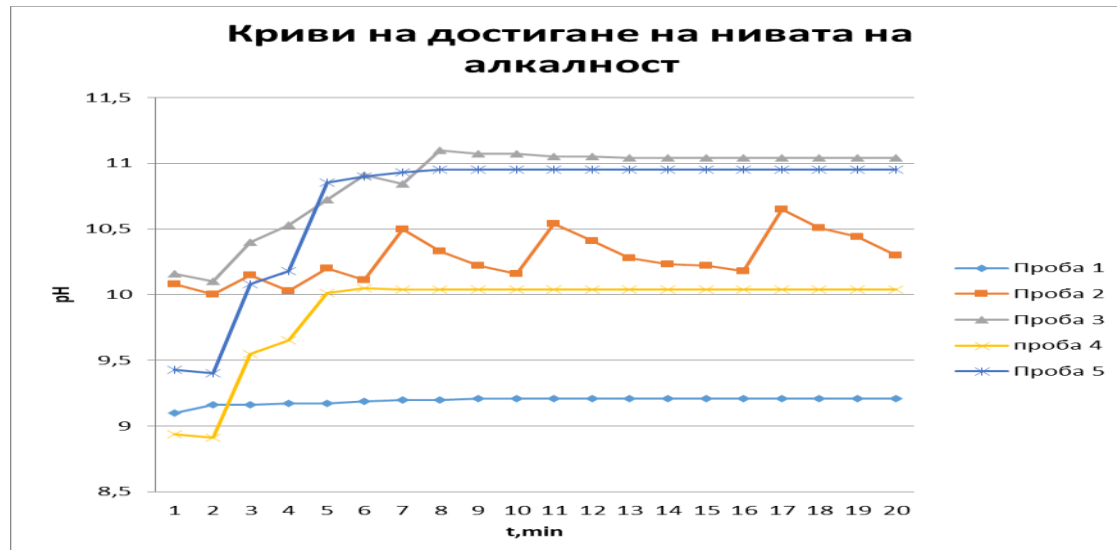


Фиг.2.1. Схема на експерименталната постановка

Резултатите от проведените през първия етап лабораторни изследвания за определяне бала на флокулация при третирането на неутрализираните кисели руднични води до алкалност рН от 10,46 с различни видове анионни, катионни и неонни флокуланти в диапазон на дозите от 0,50 до 4,50 mg/dm³ (ppm), посочени в таблица 2.2, показват, че съгласно критерия за оценка на резултатите – степен на формиране на флока, или т.н. бал на флокулация, най-добри резултати се постигат с анионни флокуланти **MAGNAFLOC 342**, **MAGNAFLOC 155**, **MAGNAFLOC 338**. При тестовите с тези реагенти в диапазон на дозите от 1,50 до 3,50 mg/dm³ (ppm) се отчита максимална степен на формиране на здрав и бързоутаяващ се флок при равномерното му залягане и формиране на бистър горен слив при седиментация. Това най-добре е изразено с използването на флокуланта **MAGNAFLOC 338**. При изследвания с останалите анионни, неонни и най-вече катионни флокуланти резултатите са незадоволителни. Поради тази причина в следващите етапи лабораторните изследвания са проведени с посочените по-горе три флокуланта, като е отчитано поведението им както при първоначалната и последващите степени на седиментация и формиране на хидратна утайка, така също и поведението им при последващото филтриране.

На фиг.2.2 са показани резултатите от проведените лабораторни изследвания по директно определяне нивата на неутрализация с варно мляко (10 % суспензия) и натриева основа (10 % разтвор) на киселите руднични води до стойности на активната реакция рН от 9,5 до 11 гарантиращи постигане на максимално възможни степени на десулфатизация и съответно съутаяване на металните катиони в хидратната утайка.

Резултатите от лабораторните изследвания по достигане на нивата на активната реакция рН при директната неутрализация на кисели руднични води с 10 % суспензия на варно мляко. (Проба 1 – 9,21;Проба – 2-10,30; Проба 3 – 11,04;) и с 10 % разтвор на натриева основа (Проба 4 – 10,04 и Проба 5 – 10,95) са изнесени и графично през интервали от 3 минути.



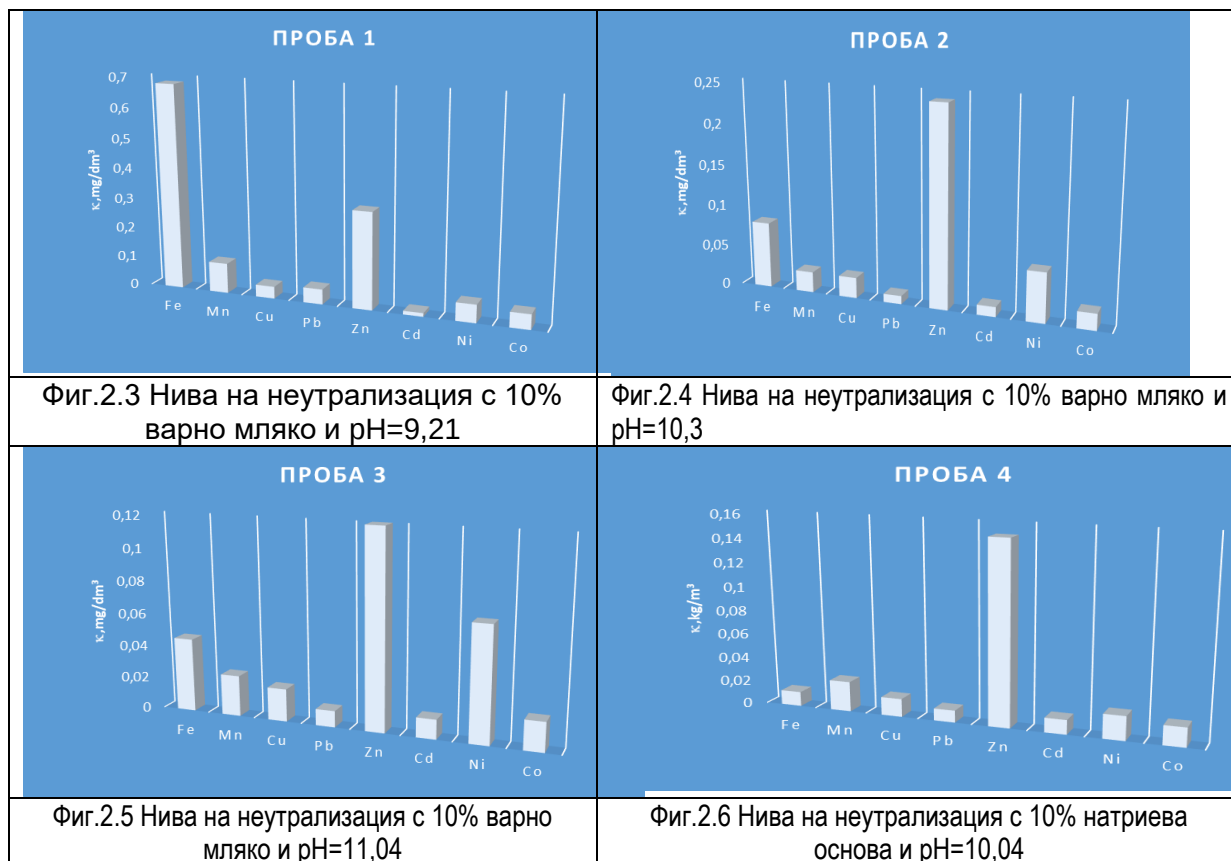
Фиг. 2.2 Криви за достигане на нивата на активната реакция

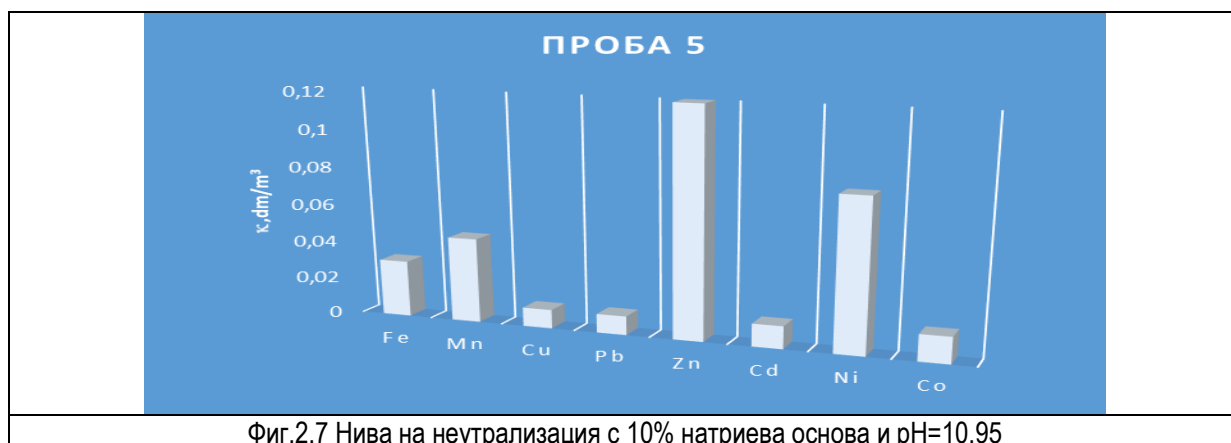
Резултатите от проведените лабораторни изследвания за определяне нивата на десулфатизация на киселите руднични води с различни неутрализиращи реагенти до стойности на активната реакция рН за постигане максимално възможно съутаяване на съдържащите се в тях метални катийони, показват, че неутрализацията им (при изходно рН около 3,3 за провеждането ѝ с 10% варно мляко и около 2,9 при провеждането ѝ с 10% разтвор на натриева основа) протича нормално при нива около рН-9,2 и 11 и рН 10 и 10,95 за варно мляко и натриева основа, респективно. При нива на крайно рН от порядъка на 10,30 обаче неутрализацията на кисели води с варно мляко се забавя във времето в диапазона 10 – 10,30, вероятно поради

формирането на споменатите кисели соли от типа $Me_x(OH)_y(SO_4)_z$ и забавяне на цялостния процес на десулфатизация. Това е видно и от характера на кривите посочени на фигура 2.2. За всички криви, с изключение тази на Проба 2, се отчита едно стабилизиране на нивото на активната реакция рН на подложените на десулфатизация от 10 тата до 18 минута, а за цитираната проба се отчита значително по – дълъг период от време. На практика това показва, че при необходимост от избор на ниво за десулфатизация при алкалност рН около 10 внимателно трябва да се подходи към избора и оразмеряване на съоръженията за този процес като се има предвид цитираното по-горе. Опитът показва, че за преодоляване на този проблем следва да се предвиди провеждане на процеса в няколко последователни етапа в различни камери при съответното правилно подбрано разбъркване и подаване на работния разтвор от използвания флокулант.

На фиг. 2.3-2.7 е посочено съдържанието на следните компоненти – неразтворени вещества, твърдост и метали в (mg/dm^3) определени аналитично в проби от пречистените води след неутрализация на киселите руднични води с варно мляко (проби 1-3) и натриева основа (проби 4-5) до различни нива на алкалност рН и последващо третиране на анионния флокулант MAGNAFLOC338 – $2 mg/dm^3$ с цел постигане максимално възможно съутаяване на намиращите се в тях метални катиони под формата на хидроокиси.

Тук следва да се отбележи, че проведените в рамките на тези лабораторни изследвания наблюдения определено показаха, че независимо от някои предимства, натриевата основа има определени недостатъци при използването ѝ като неутрализационен реагент при тези води. Най – важното от тях е вида и обемното количество на отделяната утайка, чиито обем е в пъти повече от този на отделяната утайка при неутрализация с варно мляко. Не е за пренебрегване факта, че на практика много трудно се осъществява поддържане на определено ниво на активната реакция рН в третираните води с натриева основа, както и рязкото увеличаване на разтворените вещества в пречистените води.





Фиг.2.7 Нива на неутрализация с 10% натриева основа и pH=10,95

За всички криви, с изключение тази на Проба 2, се отчита едно стабилизиране на нивото на активната реакция pH на подложените на десулфатизация от 10-ата до 18 минута, а за цитираната проба се отчита значително по-дълъг период от време. На практика това показва, че при необходимост от избор на ниво за десулфатизация при алкалност pH около 10 внимателно трябва да се подходи към избора и оразмеряване на съоръженията за този процес, като се има предвид цитираното по-горе. Опитът показва, че за преодоляване на този проблем следва да се предвиди провеждане на процеса в няколко последователни етапа в различни камери при съответното правилно подбрано разбъркване и подаване на работния разтвор от използвания флокулант.

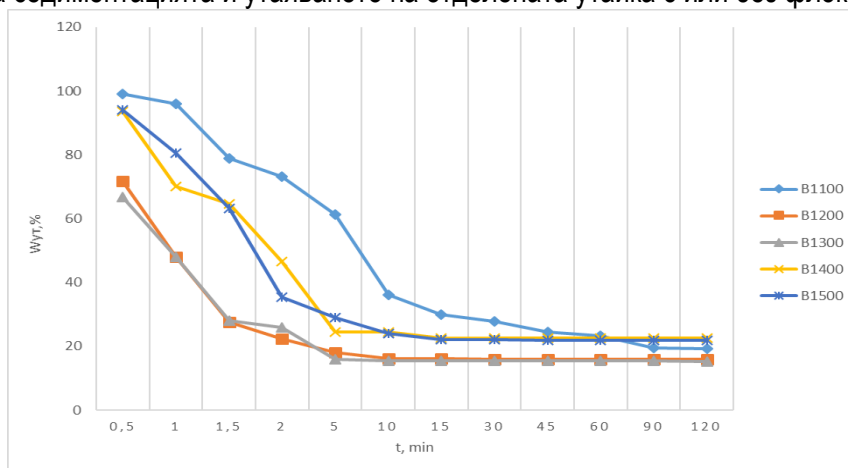
В таблица 2.3 са посочени обобщените резултати от проведените лабораторни изследвания по десулфатизация на киселите руднични води посредством неутрализация с 10 % суспензия на варно мляко - 1-ва серия опити, именно: **Проба B1100** - провеждане на неутрализацията до крайна активна реакция pH от 11,05 и отделяне на пречистената вода след третиране само с варно мляко **Проба B1200** - провеждане на неутрализацията до крайна алкалност pH от 10,40 и отделяне на пречистената вода след третиране с варно мляко и флокулант Magnafloc 338 – 1,2 mg/dm³ (ppm); **Проба B1300** - провеждане на неутрализацията до крайна алкалност pH от 9,50 и отделяне на пречистената вода след третиране с варно мляко и флокулант Magnafloc 338 – 1,2 mg/dm³ (ppm); **Проба B1400** - провеждане на неутрализацията до крайна алкалност pH от 10,65 отделяне на пречистената вода след третиране с варно мляко и флокулант Magnafloc 338 – 1,2 mg/dm³ (ppm); **Проба B1500** - провеждане на неутрализацията до крайна алкалност pH от 11,22 и отделяне на пречистената вода след третиране с варно мляко и флокулант Magnafloc 338 - 2 mg/dm³ (ppm), при определяне на етапите на неутрализацията с различни доза реагент и време от по 3 минути след всяко подаване на нова доза, както и общото количество подаван реагент и общо време на неутрализация.

Посочените в Таблица 2.2 резултати от химически анализ на сурови и пречистени кисели руднични води по следени показатели на база взети проби от проведените лабораторни изследванията в 1 ва серия опити, а именно : проба B1000 - Сурова вода с pH – 2,75 ; проба B1100 — Пречистена вода само с Варно мляко до pH – 11,01; проба B1200 - Пречистена вода с Варно мляко до pH – 10,04 и Флокулант; проба B1300 - Пречистена вода с Варно мляко до pH – 9,50 и Флокулант; проба B1400 - Пречистена вода с Варно мляко до pH — 10,65 и флокулант; проба B1500 — Пречистена вода с Варно мляко до pH – 11,22 и Флокулант.

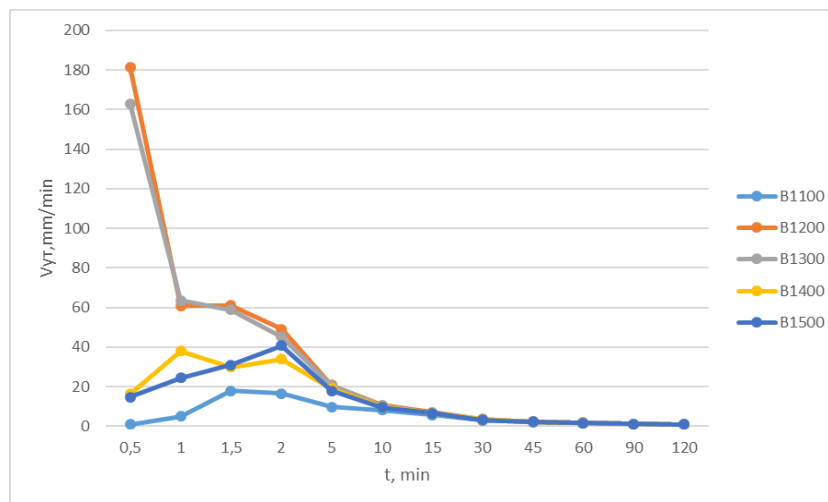
Следва да се отбележи, че при нива на алкалност на pH над 9,50 (проба B1300) всички стойности на следените показатели неразтворени вещества, желязо и общи метали (на практика манган и тежки цветни метали) са в изискуемите се норми, като тези за желязото и общите метали са значително под тях. Това дава основание за извода, че десулфатизацията на този вид кисели руднични води посредством неутрализация с варно мляко може да става при нива на алкалност на pH около 9,50.Посочените в таблица 2.3 обобщените резултати от

проведените лабораторни изследвания по десулфатизация на киселите руднични води посредством неутрализация с 10 % суспензия на варно мляко - 1-ва серия опити, а именно: Проба В1100 - провеждане на неутрализацията до крайна алкалност рН от 11,05 и отделяне на пречистената вода след третиране само с варно мляко; Проба В1200 - провеждане на неутрализацията до крайна алкалност рН от 10,40 и отделяне на пречистената вода след третиране с варно мляко и флокулант Magnafloc 338 – 1,2 mg/dm³ (ppm); Проба В1300 - провеждане на неутрализацията до крайна алкалност рН от 9,50 и отделяне на пречистената вода след третиране с варно мляко и флокулант Magnafloc 338 – 1,2 mg/dm³ (ppm); Проба В1400 - провеждане на неутрализацията до крайна алкалност рН от 10,65 и отделяне на пречистената вода след третиране с варно мляко и флокулант Magnafloc 338 – 1,2 mg/dm³ (ppm); Проба В1500 - провеждане на неутрализацията до крайна алкалност рН от 11,22 и отделяне на пречистената вода след третиране с варно мляко и флокулант Magnafloc 338 - 2 mg/dm³ (ppm) показват, че най-бързо се преминават етапите на неутрализацията при проба В1300 до алкалност рН от 9,50. Отчетеното време за постигане на това ниво е в порядъка на 18 минути, срещу от 30 до 45 минути за останалите нива на рН от 10,40 до 11,22. Направеният въз основа на тези резултати извод е изключително важен за технологичното изясняване на въпроса за времето на десулфатизация на тези кисели води при неутрализацията им с варно мляко, което се потвърждава и от извода направен въз основа на резултатите от таблица 2,5 посочен по-горе, а именно, че десулфатизацията на този вид кисели руднични води посредством неутрализация е варно мляко следва да се провежда при нива на алкалност на рН около 9,50 .

На фиг. 2.8 и 2.9 са показани лабораторни изследвания по неутрализация на проби от кисели руднични води с 10 % суспензия на варно мляко при директно определяне на основните показатели за седиментация и утаяването на отделената утайка с или без флокулант.



Фиг. 2.8. Обем на утайките при различни проби



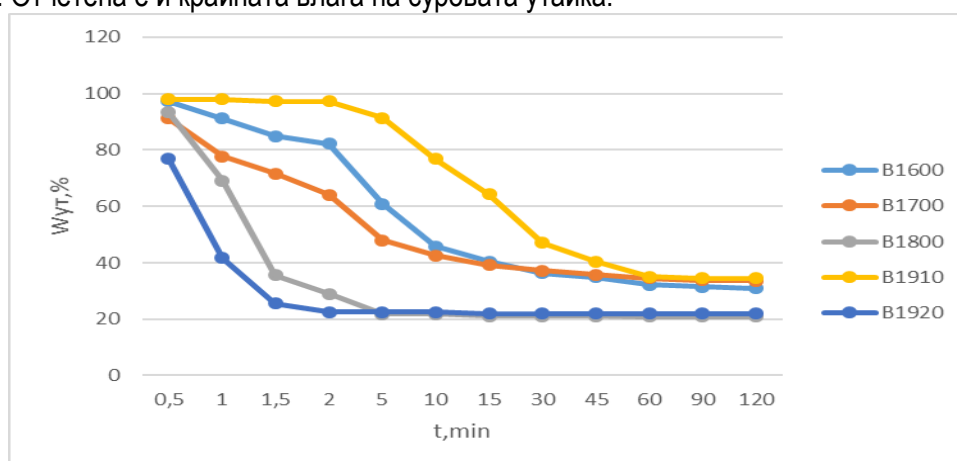
Фиг. 2.9. Скорост на утаяване при различни проби

Проба 1100 е само с неутрализация без използването на флокулант; **проба 1200** е третирана с варно мляко до pH – 10,40 и след това с флокуланта MAGNAFLOC 155 при доза от 1,2 mg/dm³ (ppm); **проба 1300** е третирана с варно мляко до pH - 9,50 и след това с флокуланта MAGNAFLOC 338 при доза от 1,2 mg/dm³ (ppm); **проба 1400** е третирана с варно мляко до pH – 10,65 и след това с флокуланта MAGNAFLOC 342 при доза от 0,6 mg/dm³ (ppm) и **проба 1500** е третирана с варно мляко до pH – 11,22 и след това с флокуланта MAGNAFLOC 155 при доза от 0,6 mg/dm³ (ppm). Освен показателите за мътността на изходната проба след неутрализация - в °C по метода на Кларити Бол[43,50,72] и респективно отчетения бал на флокулация в таблицата са дадени данни и за обема на формиралата се утайка - в % и картината на седиментацията, определяна като скорост на утаяване.

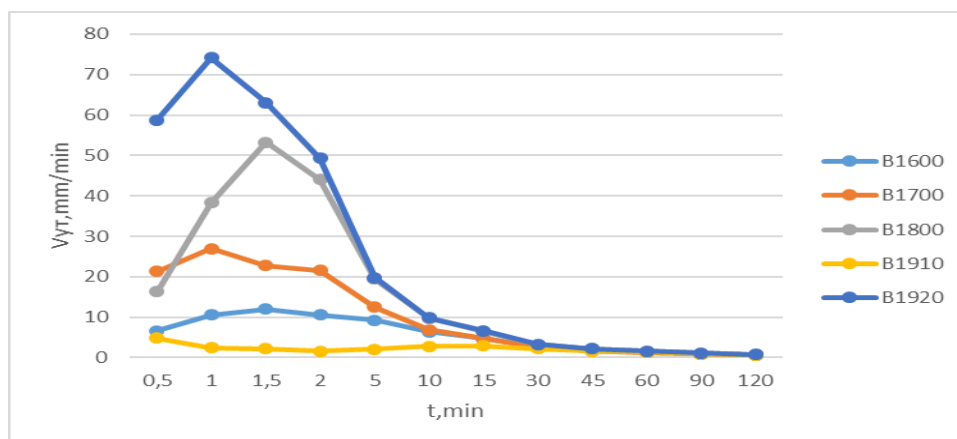
От проведените лабораторни изследвания по неутрализация на проби от кисели руднични води с 10% суспензия на варно мляко при директно определяне на основните показатели за седиментацията и утаяването на отделената утайка с или без флокулант - 1-ва серия опити а именно: проба 1100 - само с неутрализация без използването на флокулант; проба 1200 - третирана с варно мляко до pH —10,40 и след това с флокуланта MAGNAFLOC 155 при доза от 1,2 mg/dm³ (ppm); проба 1300 - третирана с варно мляко до pH — 9,50 и след това с флокуланта MAGNAFLOC 338 при доза от 1,2 mg/dm³ (ppm); проба 1400 - третирана с варно мляко до pH – 10,65 и след това с флокуланта MAGNAFLOC 342 при доза от 0,6 mg/dm³ (ppm) и проба 1500 - третирана с варно мляко до pH – 11,22 и след това с флокуланта MAGNAFLOC 155 при доза от 0,6 mg/dm³ (ppm). Освен показателите за мътността на изходната проба след неутрализация - в °C по метода на Кларити Бол, за всички проби е в порядъка 6-7 единици (при максимум над 46°C - по цитирания метод - питейна вода). Отчетеният бал на флокулация, посочен в таблицата, също така показва достигане на максималните стойността за всички проби от 6++ третирани с различните видове от избраните флокуланта при отчетена бистрота на горните сливови над 46°C - не е дадена в таблицата. Може да се каже, че данните за обема на формиралата се утайка - в % и картината на седиментацията, определяна като скорост на седиментация за време до 120 минути, дават много ценна технологична информация. Най-добра скорост на седиментация се отчита за проби B1200 и B1300 при неутрализация до алкалност на pH от 10,40 и 9,50 респективно при използване съответно на флокулантите MAGNAFLOC 155 и MAGNAFLOC 338. При тези проби, за разлика от останалите три, е характерно започване на утаяването със значително висока скорост на седиментация, която разбира се постепенно намалява с времето. След 5-тата минута скоростта на седиментация на четирите крайни проби почти се изравнява, от след 10-тата и най-видно след 30 минута тя е почти еднаква за всичките. Тези факти говорят, че процеса на начало на флокулация е най-бърз

при използването на флокулантите MAGNAFLOC 155 и MAGNAFLOC 338, което ги прави предпочитани при използването им в промишлени условия. Отчетената крайната влага на суровата утайка за всички проби, без тази обработвана без флокулант - B1100, е в порядъка 91,94 – 92,94, което може да се счита за нормално, но още от сега дава основание за провеждане на специфични изследвания за нейното обезводняване.

На фиг.2.10 и 2.11 са посочени обобщените резултати от проведените лабораторни изследвания по неутрализация на проби от кисели руднични води с 10 % разтвор на натриева основа или с 10 % суспензия на варно мляко при директно определяне на основните показатели за седиментацията и утаяването на отделената утайка с или без флокулант - 2-а серия опити - при пробите, посочени в таблица 2.4. Проба 1600 е само след неутрализация с натриева основа без използването на флокулант; проба 1700 е третирана с 10 % разтвор на натриева основа до pH – 10,70 и след това с флокуланта MAGNAFLOC 342 при доза от 1.5 mg/dm³ (ppm); проба 1800 е третирана с 10 % разтвор на натриева основа до pH – 10,74 и след това с флокуланта MAGNAFLOC 338 при доза от 1,5 mg/dm³ (ppm); проба 1910 е третирана с варно мляко до pH – 10,33 и след това с флокуланта MAGNAFLOC 342 при доза от 1,5 mg/dm³ (ppm) и проба 1920 е третирана с варно мляко до pH – 11,22 съвместно с флокуланта MAGNAFLOC 155 при доза от 1,5 mg/dm³ (ppm), като след това ѝ е добавена същата доза флокулант. Освен показателите за мътноста на изходната проба след неутрализация - в °C по метода на Кларити Бол и респективно отчетения бал на флокулация, в таблицата са дадени данни и за обема на формиралата се утайка - в % и картината на седиментацията, определяна като скорост на утаяване - за време до 120 минути. Отчетена е и крайната влага на суровата утайка.



Фиг.2.10 Обем на утайките при различни проби



Фиг.2.11 Скорост на утаяване

От проведените лабораторни изследвания по неутрализация на проби от кисели руднични води с 10% разтвор на натриева основа или с 10% суспензия на варно мляко при директно определяне на основните показатели за седиментацията и утаяването на отделената утайка с или без флокулант - 2-ва серия опити а именно: проба 1600 е само след неутрализация с натриева основа без използването на флокулант; проба 1700 е третирана с 10% разтвор на натриева основа до pH – 10,70 и след това с флокуланта MAGNAFLOC 342 при доза от 1,5 mg/dm³ (ppm); проба 1800 е третирана с 10% разтвор на натриева основа до pH – 10,74 и след това с флокуланта MAGNAFLOC 338 при доза от 1,5 mg/dm³ (ppm); проба 1910 е третирана с варно мляко до pH – 10,33 и след това с флокуланта MAGNAFLOC 342 при доза от 1,5 mg/dm³ (ppm) и проба 1920 е третирана с варно мляко до pH – 11,22 съвместно с флокуланта MAGNAFLOC 155 при доза от 1,5 mg/dm³ (ppm) като след това и е додадена същата доза флокулант показват, че показателите за мътноста на изходната проба след неутрализация - в °C по метода на Кларити Бол, за всички проби е в порядъка 6-7 единици (при максимум над 46°C - по цитирания метод - питейна вода). Отчетеният бал на флокулация, посочен в в таблицата, тук достига стойности за всички проби от 6+ третиран с различните видове от избраните флокуланти при отчетена бистрота на горните сливове над 46°C - не е дадена в таблицата. Може да се каже, че данните за обема на формиралата се утайка - в % и картината на седиментацията, определяна като скорост на седиментация - в mn⁻¹ /min за време до 120 минути, дават много ценна технологична информация. Най- добра скорост на седиментация се отчита за проби B1700 и B1800 при неутрализация с натриева основа до алкалност на pH от 10,75 и 10,74 респективно при използване съответно на флокулантите MAGNAFLOC 342 и MAGNAFLOC 338. При тези проби, за разлика от останалите три, е характерно започване на утаяването със сравнително висока скорост на седиментация, която разбира се постепенно намалява с времето. След 5-тата минута скоростта на седиментация на всички проби започва да се изравнява, като от след 10-тата и най-видно след 30 минута тя е почти еднаква. Тези факти говорят, че процеса на начало на флокулация тук е най-бърз при използването на флокулантите MAGNAFLOC 342 и MAGNAFLOC 338, което при тези изследвания характеризиращи се с по-високото ниво на алкалност pH ги прави предпочитани при използването им в промишлени условия. Отчетена крайната влага на суровата утайка за всички проби е в порядъка 96 - 97 %, което на практика е сравнително високо и може да се отдаде на определено количество хидратна вода намираща се във флокулите при тези нива на алкалност pH.

Изводи към втора глава

1. Десулфатизацията на киселите руднични води следва да се провежда посредством неутрализация със суспензия на хидратна вар (концентрация около 10% търговски продукт) в количество около 1,8 kg/m³ до ниво на активна реакция на pH максимум 10,30 но не по-ниско от 9,30 (за предпочитане около 10,15);
2. За ускоряване на процесите на седиментация и кондициониране на отделяната в процеса на неутрализация утайката, съдържаща основно калциев сулфат пресипитат и метални хидроокиси, следва да се използва анионния флокулант MAGNAFLOC 338 при ефективни дози от 1,5 – 2,5 mg/dm³ подаван като 0,05% разтвор непосредствено в последната степен на разбъркване при неутрализацията, като в камерата след подаването на флокуланта не следва да има рзбъркване;
3. При провеждане на неутрализацията по описания по-горе начин може да се очаква отчитане на ефективно време за почти пълно оползотворяване на варното мляко и достигане на зададеното ниво на активна реакция pH около 10 от около 15 минути , след което формиралата се суспензия от калциев сулфат-пресипитат и метални хидроокиси (основно фери и феро хидроокис) следва директно да се подава в утайтели за отстояване и отделяне на утайката като долен слив и пречистената вода, като горен слив;
4. При използването на флокуланта MAGNAFLOC 338 при ефективни дози от 1,5 до 2.5

mg/dm³ утаяването на формиралата се в резултат на флокулацията на примесите суспензия става със скорост от 163 mm/min на 30-тага секунда от началото на отстояването до 20,55 mm/min в края на 5-тата минута, т.е. реализира се една значително висока скорост на седиментния, която на практика позволява използването на различни видове утайтели, включително и бързи такива от ламелен тип при осигуряване на ефективен време престой на обработвания и подаването към съоръжението течение от около 60 минути;

5. По време на процеса на отстояване на формиралата се в резултат на неутрализацията на киселите руднични води с варно мляко и последващото третиране с разтвор на флокуланта MAGNAFLOC 338 суспензия, отделяната утайка е в количество от около 22 обемни % (отчетени след период от 20 минути) при първоначална влага в сурово състояние (т.е. отделянето и от утайтелното съоръжение) в порядъка на 96-97%, която след отстояване при допълнително третиране със същия флокулант може да достигне до нива на влага около 72 - 75%, които са напълно достатъчни за евентуалното ѝ транспортиране, при използването на различни целеви съоръжения;
6. Отделяните под формата на горен бистър слив пречистени кисели руднични води са с активна реакция рН като газ и отчетена след неутрализацията над 9,30 и под 10,30 (третирането с флокулант не променя нивото на алкалност рН), като при тези условия се гарантира постигане на заложените норми от неразтворени вещества - 50 mg/dm³, желязо – 2,5 mg/dm³ и общи метали 5 mg/dm³, като е наложително провеждането на корекция на активната реакция рН до свалянето ѝ под ниво 9, но не по-ниско от 6 със сярна киселина.

ГЛАВА 3. ИНТЕГРАЛЕН МЕТОД ЗА МОДЕЛИРАНЕ НА ДВУФАЗНИ ТЕЧЕНИЯ

Интегралният метод е много често използван при решаване на задачи за различни модификации на турбулентни струи. Това се дължи на възможността основните параметри на течението да се представят в безразмерен вид, валиден за основния участък на течението. Намира широко приложение и при моделиране на двуфазни турбулентни струи.

В предложеното решение се прилага т.нар. двуфлуидна схема на течението, разработена в [4,5,6,17,24].

При този подход се приема, съгласно хипотезата на Ландау [24], че всяка една от фазите има собствена скорост, температура и плътност. Записват се уравненията на Навие- Стокс във вид за двете фази, като връзката между тях са силите на междуфазово взаимодействие дадени подробно в [5,24,32,33,34].

Като се използва подобие при напречното разпределение на параметрите системата от диференциални уравнения се свежда до интегрални условия, които характеризират двуфазната струя.

След направени преработки на системата уравнения 3.31–3.34 описващи турбулентно течение [17,25], интегралните условия, които описват разпространението на двуфазни неизотермични турбулентни имат вида:

$$\int_0^{\infty} \rho_p U_p y^j dy = G_0 \quad (3.35)$$

$$\int_0^{\infty} \rho_g U_g (U_g - U_2) y^j dy + \int_0^{\infty} \rho_p U_p^2 y^j dy + \int_0^{\infty} g \pi \rho_2 y^{2j} dy = I_0 \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left[\int_0^\infty \rho_g U_g (U_g - U_2)^2 y^j dy \right] = & -2 \int_0^\infty \rho_g v_{tg} \left(\frac{\partial U_g}{\partial y} \right)^2 y^j dy - \\ & -2 \int_0^\infty (U_g - U_2) F_x y^j dy + 2 \int_0^\infty g \pi \rho_2 (U_g - U_2) y^{2j} dy \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_0^\infty \rho_p U_p^3 y^j dy = -2 \int_0^\infty \rho_p v_{tp} \left(\frac{\partial U_p}{\partial y} \right)^2 y^j dy + 2 \int_0^\infty U_p F_x y^j dy \pm m_p g U_p \quad (3.38)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_0^\infty \rho_p^2 U_p y^j dy = -2 \int_0^\infty \rho_p \frac{v_{tp}}{Sc_t} \left[\frac{\partial \rho_p}{\partial y} \right]^2 y^j dy \quad (3.39)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\int_0^\infty c_{pg} \rho_g U_g (T_g - T_2) y^j dy \right] = \int_0^\infty (U_g - U_p) y^j dy - \int_0^\infty Q y^j dy \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\int_0^\infty c_{pp} \rho_p U_p T_p y^j dy \right] = \int_0^\infty Q y^j dy \quad (3.41)$$

Уравнение (3.35) дава запазването на съдържанието на примесите. Уравнение (3.36) изразява запазването на сумарното, на носещата среда и на примесите, количество на движение. Уравнения (3.37) и (3.38) изразяват преноса на кинетична енергия на флуидите и примесите. Уравнение (3.39) е за запазване на концентрацията. Последните две уравнения (3.40) и (3.41) дават запазването на топлосъдържанието на течностите и примесите.

За решението на системата (3.35)÷(3.41) е необходимо да се въведе подобие относно напречното разпределение на променливите: скорост, концентрация, температура и плътност. Приемат се зависимости съгласно [19,44,45], от вида:

$$\left(\frac{U_g - U_2}{U_{gm} - U_2} \right) = \frac{U_p}{U_{pm}} = f_1(\eta) = \exp(-K_u \eta^2) \quad (3.44)$$

$$\left(\frac{U_g - U_p}{U_{gm} - U_{pm}} \right) = \frac{f_1(\eta)(U_{gm} - U_{pm})}{U_{gm} - U_{pm}} = f_1(\eta) = \exp(-K_u \eta^2) \quad (3.45)$$

$$\left(\frac{\chi}{\chi_m} \right) = f_2(\eta) = \exp(-K_\chi \eta^2) \quad (3.46)$$

$$\left(\frac{\rho_g}{\rho_{gm}} \right) = \left(\frac{T_{gm}}{T_g} \right) = f_3(\eta) = \exp(K_T \eta^2) \quad (3.47)$$

$$\left(\frac{\rho_p}{\rho_{pm}} \right) = f_4(\eta) = \exp(K_T \eta^2 - K_\chi \eta^2) \quad (3.48)$$

$$\left(\frac{T_p}{T_{pm}} \right) = \left(\frac{T_g - T_2}{T_{gm} - T_2} \right) = f_4(\eta) = \exp(-K_T \eta^2) \quad (3.49)$$

$$\left(\frac{T_g - T_p}{T_{gm} - T_{pm}} \right) = f_4(\eta) = \exp(-K_T \eta^2) \quad (3.50)$$

където:

η - безразмерна координата ($\eta = y/x$)

$K_u = 70; K_\rho = Sc_t K_u; K_T = Pr_t K_u$

Приетата безразмерна координата η не налага въвеждане на никакви условни дебелини на струйния граничен слой.

Към системата се прибавят още зависимости между динамичния, дифузионния и топлинен граничен слой при приетото $R_u \neq R_\rho; R_u \neq R_T$.

3.5. Алгоритъм на решението

3.5.1. Преработка на уравненията – Уравненията за пресмятане параметрите на двуфазна неизотермична а струя след преработка, съгласно [5,17,25]:

$$A_{11} \overline{\rho_{pm}} \overline{U_{pm}} \overline{x}^{j+1} = G_1 \quad (3.53)$$

$$\begin{aligned} A_{21} \overline{\rho_{gm}} (\overline{U_{gm}} - \overline{U_2})^2 \overline{x}^{j+1} + A_{22} \overline{U_2} (\overline{U_{gm}} - \overline{U_2}) \overline{x}^{j+1} + \\ + A_{23} \overline{\rho_{pm}} \overline{U_{pm}}^2 \overline{x}^{j+1} + \frac{\overline{\rho_2} \pi \overline{g} \overline{x}^{2j+1}}{2j+1} - A_{24} \overline{\rho_{gm}} \pi \overline{g} \overline{x}^{2j+1} = I_1 \end{aligned} \quad (3.54)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left[A_{31} \overline{\rho_{gm}} (\overline{U_{gm}} - \overline{U_2})^3 \overline{x}^{j+1} + A_{32} \overline{\rho_{gm}} \overline{U_2} (\overline{U_{gm}} - \overline{U_2}) \overline{x}^{j+1} \right] = \\ = -A_{33} \overline{\rho_{gm}} \overline{R_u} (\overline{U_{gm}} - \overline{U_2})^3 \overline{x}^{j-1} - 2(\overline{U_{pm}} - \overline{U_{gm}}) F_x + \\ + A_{34} \overline{\rho_2} (\overline{U_{gm}} - \overline{U_2}) \pi \overline{g} \overline{x}^{2j+1} - A_{35} \overline{\rho_{gm}} (\overline{U_{gm}} - \overline{U_2}) \pi \overline{g} \overline{x}^{2j+1} \end{aligned} \quad (3.55)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left[A_{41} \overline{\rho_{pm}} \overline{U_{pm}}^3 \overline{x}^{j+1} \right] = -A_{42} \overline{\rho_{pm}} \overline{R_u} \overline{U_{pm}}^3 \overline{x}^{j-1} + \\ + (\overline{U_{pm}} - \overline{U_{gm}}) F_x \end{aligned} \quad (3.56)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[A_{51} \overline{\rho_{pm}}^2 \overline{U_{pm}} \overline{x}^{j+1} \right] = -A_{52} \overline{\rho_{pm}}^2 \overline{R_u} \overline{U_{pm}}^3 \overline{x}^{j-1} \quad (3.57)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left[A_{61} \overline{\rho_{gm}} (\overline{U_{gm}^*} + m) (\overline{T_{gm}} - \overline{T}) \overline{x}^{j+1} \right] = A_{63} (\overline{T_{gm}} - \overline{T_{pm}}) \overline{x}^{j+1} + \\ + A_{62} \overline{\rho_{pm}} (\overline{U_{gm}^*} - \overline{U_{pm}} + m) \overline{x}^{j+1} \end{aligned} \quad (3.58)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[A_{71} \overline{\rho_{pm}} \overline{U_{pm}} \overline{T_{pm}} \overline{x}^{j+1} \right] = A_{72} (\overline{T_{gm}} - \overline{T_{pm}}) \overline{x}^{j+1} \quad (3.59)$$

$$\overline{R_u} = Sc_t \overline{R_p} \quad (3.60)$$

$$\overline{R_u} = Pr_t \overline{R_T} \quad (3.61)$$

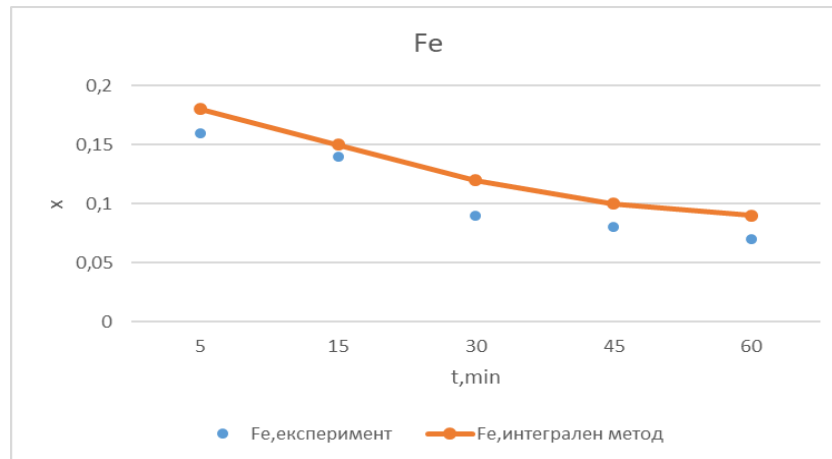
$$\overline{P} = \overline{\rho_g} \overline{R} \overline{T_g} \quad (3.62)$$

Системата уравнения (3.53) ÷ (3.62) е преработена подробно в [17].

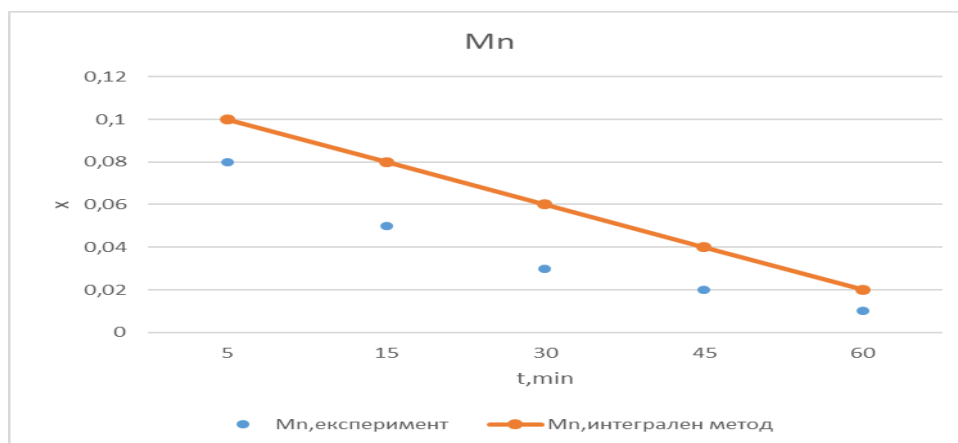
След направени преработки и полагания се стига до следното уравнение от седма степен:

$$\begin{aligned}
 & \left(L_{17} \overline{\rho_{gm}}^3 + L_{18} \overline{\rho_{gm}}^2 \right) \overline{U_{gm}^*}^7 + \\
 & + \left(L_{19} \overline{\rho_{gm}}^3 + L_{20} \overline{\rho_{gm}}^2 \right) \overline{U_{gm}^*}^6 + \\
 & + \left(L_{23} \overline{\rho_{gm}}^3 + L_{26} \overline{\rho_{gm}}^2 + L_{27} \overline{\rho_{gm}} \right) \overline{U_{gm}^*}^5 + \\
 & + \left(L_{31} \overline{\rho_{gm}}^3 + L_{36} \overline{\rho_{gm}}^2 + L_{37} \overline{\rho_{gm}} \right) \overline{U_{gm}^*}^4 + \\
 & + \left(L_{41} \overline{\rho_{gm}}^3 + L_{47} \overline{\rho_{gm}}^2 + L_{51} \overline{\rho_{gm}} + L_{52} \right) \overline{U_{gm}^*}^3 + \\
 & + \left(L_{55} \overline{\rho_{gm}}^3 + L_{61} \overline{\rho_{gm}}^2 + L_{67} \overline{\rho_{gm}} + L_{68} \right) \overline{U_{gm}^*}^2 + \\
 & + \left(L_{69} \overline{\rho_{gm}}^3 + L_{73} \overline{\rho_{gm}}^2 + L_{79} \overline{\rho_{gm}} + L_{83} \right) \overline{U_{gm}^*} + \\
 & + \left(L_{84} \overline{\rho_{gm}}^3 + L_{85} \overline{\rho_{gm}}^2 + L_{88} \overline{\rho_{gm}} + L_{91} \right) = 0
 \end{aligned} \tag{3.63}$$

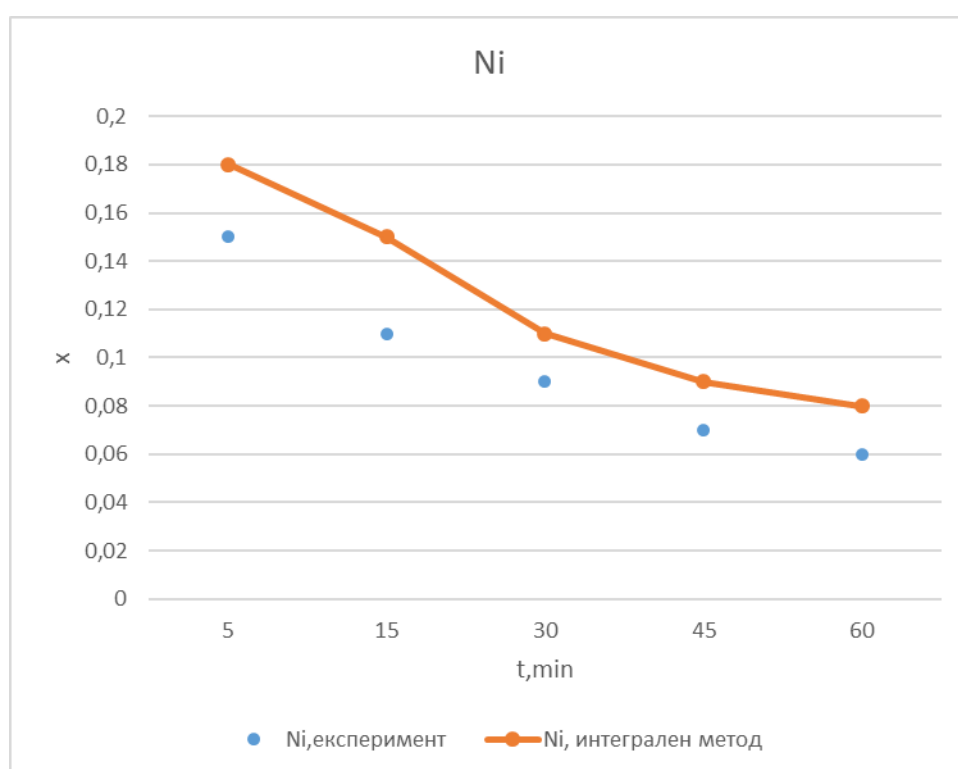
Сравнението се прави за концентрация на примеси на три замърсителя, Fe, Mn, Ni. Изследва се режим на изтичане при следните начални условия $D_p = 45 \mu m$; $U_{g0} = U_{p0} = 1 m / s$; $\rho_{g0} = 1000 kg / m^3$; $\rho_{p0Fe} = 7870 kg / m^3$; $\rho_{p0Mn} = 7210 kg / m^3$; $\rho_{p0Ni} = 8908 kg / m^3$; $T_{g0} = T_{p0} = T_2 = 293 K$. Използват се опитни резултати получени от лабораторните изследвания описани в Глава 2. На фиг. 3.1, 3.2 и 3.3 е дадено изменението на концентрацията на гореспоменатите замърсители, за период от време от 5 до 60 мин. Съответствието между опитните данни и числените резултатите са в рамките на допустимите 5 % на грешка, което дава основание да се приеме, че съставения модел и численото му решение отговарят на физическата картина на течението.



Фиг.3.1 Валидация на експеримента с численото решение за концентрацията на желязото



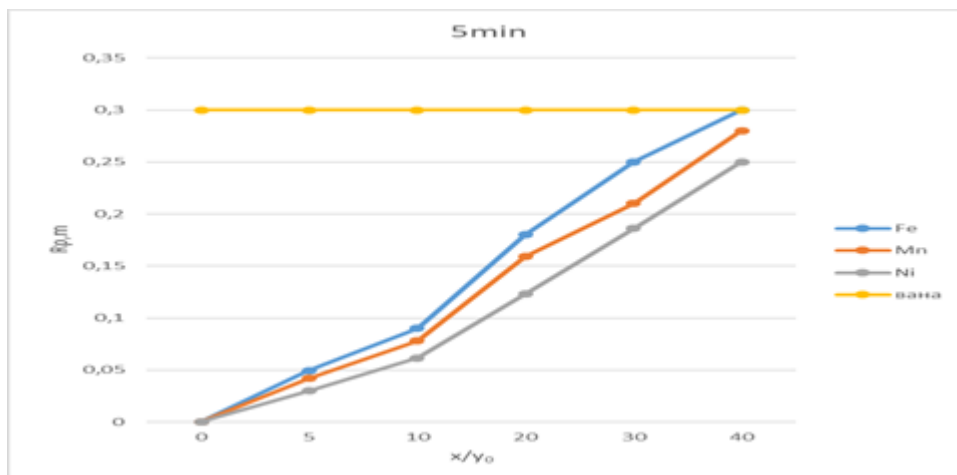
Фиг.3.2 Валидация на експеримента с численото решение за концентрацията на манган



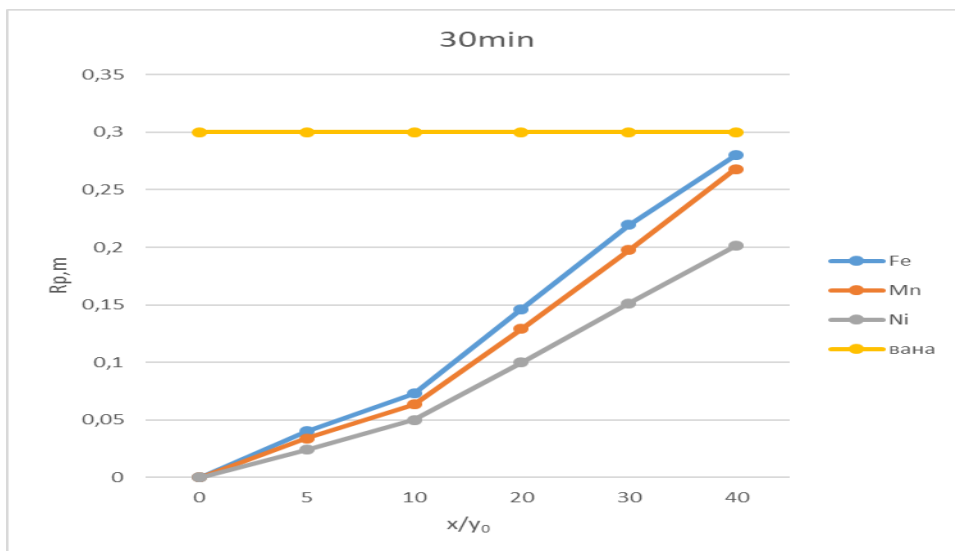
Фиг.3.3 Валидация на експеримента с численото решение за концентрацията на никел

На фиг. 3.4- 3.6. са дадени получените резултати за разширението на струята по примеси за три замърсителя-Fe,Mn и Ni. Условиата, при които са проведени са следните $D_p = 45\mu m$; $U_{g0} = U_{p0} = 1m / s$; $\rho_{g0} = 1000kg / m^3$; $\rho_{p0Fe} = 7870kg / m^3$; $\rho_{p0Mn} = 7210kg / m^3$; $\rho_{p0Ni} = 8908kg / m^3$; $T_{g0} = T_{p0} = T_2 = 293K$.

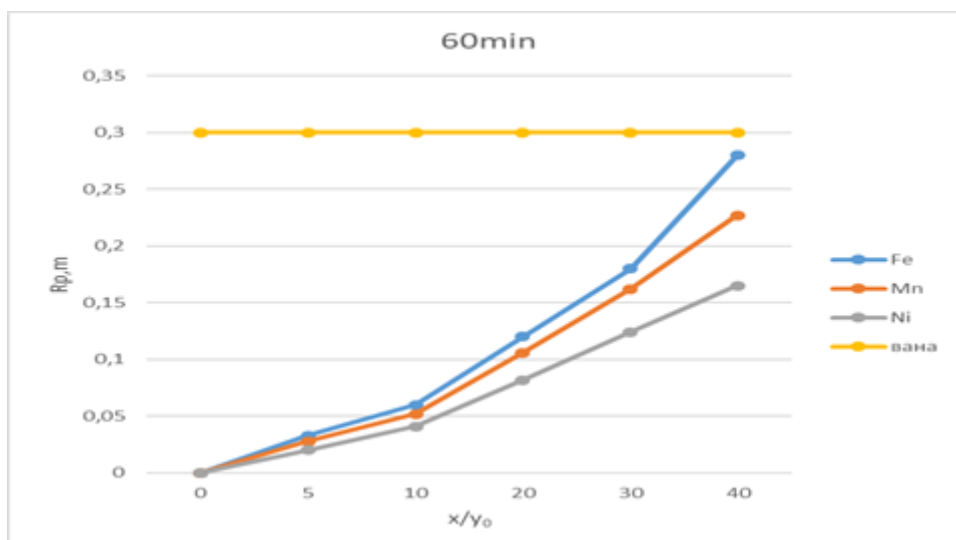
Изследваните случаи са за 5, 30 и 60 мин данни от експерименталните условия. При различните времена имаме различни концентрации, тъй като имаме все по-голямо пречистване на водите.



Фиг.3.4 Разширение на струята по примеси при 5 мин



Фиг.3.5 Разширение на струята по примеси при 30 мин

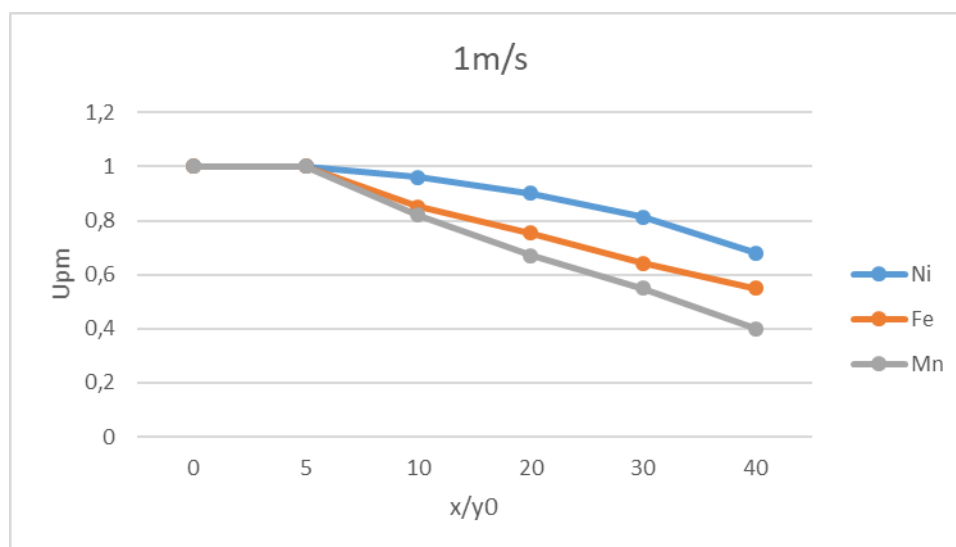


Фиг.3.6 Разширение на струята по примеси при 60 мин

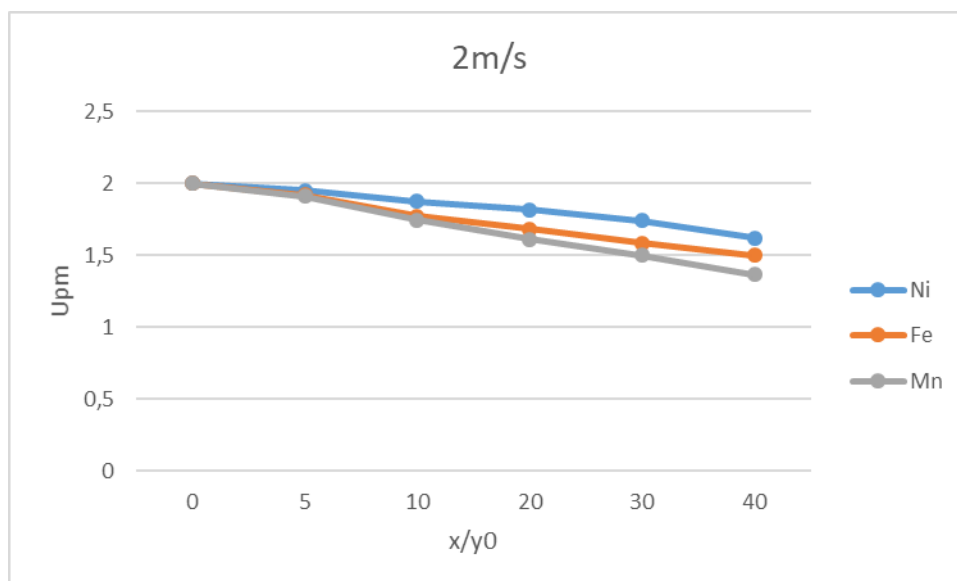
От фигурите се вижда, че най-широкия слой по примеси е при желязото. Това може да се обясни и с неговата най-голямата концентрация от трите изследвани замърсители. Следва граничния слой на мангана и най-малко разширение има при никела. Това пак следва зависимостта на концентрациите измерени при експерименталните изследвания. И при трите разглеждани случая разширението на граничния слой по примеси не надвишава диаметъра на експерименталния съд (300mm), дадена на фигурите. От фиг. 3.4 при 5 мин, когато концентрацията на частиците е най-голяма се вижда че гранични слой на желязото е точно толкова, колкото и на диаметъра на експерименталната колба. С увеличаване на минутите и съответно намаляване на концентрацията на замърсителите в пречистващите руднични води се вижда едно намаляване на граничния слой по примеси.

На фиг. 3.7- 3.8. са дадени получените резултати за изтичане на скоростта по примеси за три замърсителя - Fe, Mn и Ni. Условиата, при които са проведени са следните $\chi_0 = 1,0$; $D_p = 45\mu m$; $U_{g0} = U_{p0} = 1$ и $2 m/s$; $\rho_{g0} = 1000 kg/m^3$; $\rho_{p0Fe} = 7870 kg/m^3$; $\rho_{p0Mn} = 7210 kg/m^3$; $\rho_{p0Ni} = 8908 kg/m^3$; $T_{g0} = T_{p0} = T_2 = 293K$.

Изследваните случаи са за 1 и 2 m/s скорост на изтичане.



Фиг.3.7 Затихване на скоростта на примесите при 1 m/s



Фиг.3.8 Затихване на скоростта на примесите при 2 m/s

Изводи към глава трета

Изложеното в глава трета позволява да се направят следните по – важни изводи:

1. Съставен е математически модел на основата на интегралния метод за изследване на двуфазна струя.
2. Направена е и е тествана програма на езика Delphi за пресмятане на получените уравнения от функционално – диференциален тип.
3. Изследвано е по числен път влиянието на концентрацията върху разширението на струята по примеси и затихването на скоростта по примеси.

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧНА СХЕМА ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА РУДНИЧНИ ВОДИ

На фигура 4.1. е дадена обобщена блок схема на предлаганата на база резултати от лабораторни изследвания цялостна технологична схема за ефективното пречистване на киселите руднични води. В нея са включени следните основни технологични възли, а именно:

Десулфатизация на киселите руднични води посредством неутрализация с варно мляко до алкалност pH от около 10 с последващо подаване на 0,05 % разтвор от флокуланта MAGNAFLOC 338 за ускоряване на последващите процеси на утаяване и седиментация;

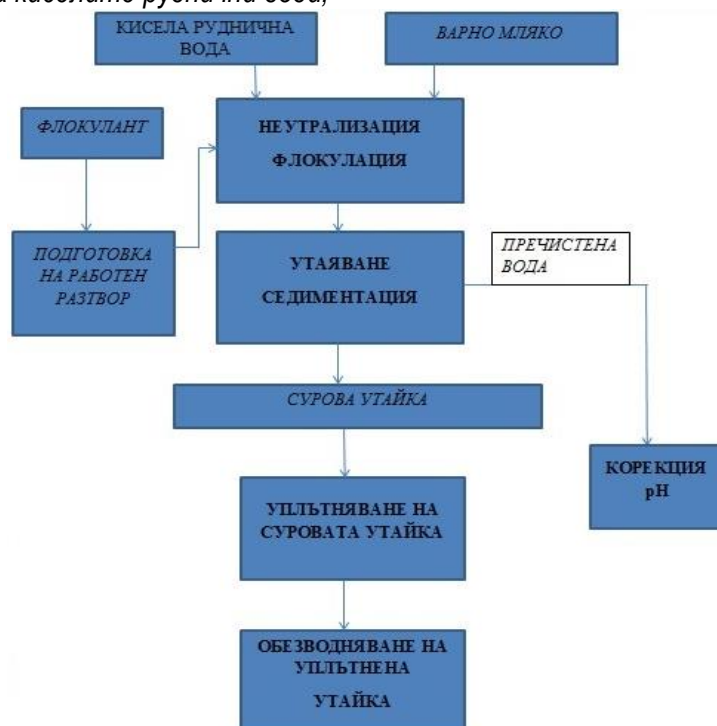
Подготовка и дозиране на изходния и работен разтвор от флокуланта MAGNAFLOC 338 към неутрализираните руднични води и провеждане на тяхната флокулация с цел ускоряване на седиментационните процеси и окончателно пречистване на водите, подавани на входа на технологичната схема;

Утаяване и седиментация на флокулираната суспензия от калциев сулфат-пресипитат и неразтворими метални хидроксиди при отделяне на пречистените води под формата на бистър горен слив и кондиционираната утайка под формата на долен слив;

Корекция на активната реакция pH на пречистената руднична вода при използването на дозаторна инсталация за концентрирана сярна киселина и насочването ѝ към за окончателно заустване;

Уплътняване на отделената като долен слив от утаителите сурова утайка и насочването на бистрия горен слив от тях обратно към началото на процеса на пречистване на киселите руднични води, а самата уплътнена утайка към последващата степен за окончателно обезводняване;

Обезводняване на уплътнената утайка и подготовката ѝ за окончателно депониране и връщане на отделения от обезводнителното съоръжение филтрат в началото на процеса за пречистване на киселите руднични води;



Фиг.4.1 Блок схема на технологията за пречистване

Посочената на фигура 4.1. обобщена блок схема на предлаганата технология за пречистване на киселите руднични води и описаната накратко избрана целево технология гарантира постигането на поставената цел. Варианти могат да бъдат приложени само в избора на основните съоръжения в самата технологична схема и начина на отвеждането на вътрешните потоци. Инсталациите за подготовка и дозирането на варното мляко, подготовката и дозирането на разтворите от флокулант, подготовката и дозирането на сяряната или солната киселина за корекция на активната реакция pH на пречистените води могат да се доставят комплексно и въведат в технологичната схема като самостоятелни съоръжения.

4.2. Технологична схема за пречистване на киселите руднични води.

Неутрализация с 10 % разтвор варно мляко – осъществява се в резервоари от P1 до P2-6. Варното мляко се подава в резервоар P1. Горещитираните резервоари са снабдени с електрически пропелерни бъркалки, окомплектовани с редуктори и три перки по вертикалната ос. Пропелерните бъркалки са оразмерени със следните технически данни $N=0.55\text{kW}$; 400V; 50Hz с 44 оборота с 3 броя работни козела с диаметър 950 mm и дължина на вала 5400 mm. Реакторите са изпълнени от неръждаема стомана и са с диаметър 3000 mm и височина 6000 mm, те осигуряват времепрестой от 26 min. pH на отработваната вода се довежда до 10. Процесът на пречистване на водата може да се води в границите на pH от 9,5 до 10,5 pH единици.

От резервоар P2-5 и P2-6 водата постъпва в реактор P3. Респективно, в резервоар P3 с размери $d = 2600\text{ mm}$ и $H = 6000\text{ mm}$, който е снабден с пропелерни бъркалки с редуктор със следните параметри $N=0.55\text{kW}$; 400V; 50Hz с 44 оборота с 3 броя работни козела с диаметър 950 mm и дължина на вала 5400mm се подава 0,05 % разтвор на флокулант MAGNAFLOC 338. Подаваният флокулант не променя pH на обработваната вода, целта е с подаването му да се ускорят седиментационните процеси и да се извърши пречистване на подаваната към станцията

вода след по-нататъшно отделяне на флокулираната суспензия от калциев сулфат, неразтворими метални хидроксида при отделяне на пречистената вода под формата на бистър горен слив, а концентрираната утайка под формата на долен слив в тръбните утаители Р4-1 и Р4-2. Горещитираните тръбни утаители са с вградени камери за релация.

Пречистената от утайките вода се насочва в резервоар Р6. В съда Р6 се подава 93 % сярна киселина за довеждане на рН границите ($6 \div 9$).

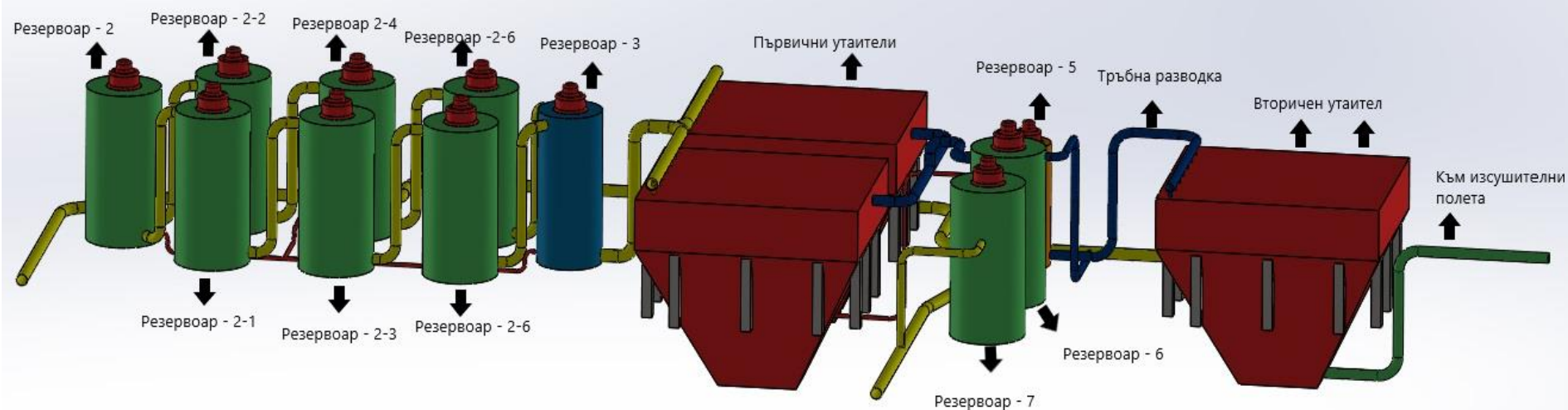
Отделената в първичните утаители утайка се изважда под действието на хидростатичния натиск и постъпва в резервоар Р5. Този резервоар е с диаметър 1800 mm и височина 4800 mm. Върху него са монтирани електрическа бъркалки с мощност 0,25 kW с три работни колела с диаметри 800 mm и дължина на вала 4200 mm. В реактора се добавя флокулант MAGNAFLOC 338 под формата на 0,5 % разтвор и обработената утайка се подава в утайкоуплътнителя Р8, където се извършва уплътняване на утайката преди подаването ѝ към изсушителните полета. Отделеният бистър слив се насочва към шахта Р9 посредством два броя потопени помпи с дебит 125 m³/h и напор 13 m, съвместно с дренажни води от изсушителните полета се подава в резервоар Р6. След извършване на неутрализацията на пречистените води в резервоар Р6 пречистената вода се отправя към водоприемника.

Процесите на приготвяне и дозиране на варното мляко, приготвяне и дозиране на флокуланта и дозиране на сярната киселина са автоматизирани. Следенето на нивата на резервоарите, както и работата на електрическите бъркалки, също е автоматизирано.

За технологични нужди (подаване на вода към дозиращите системи за хидратна вар и разтвор на коагулант) се осъществява с пречистена вода от резервоар Р7.

При спиране подаването на сурова вода всички съоръжения, включени в технологичната схема на пречистване, е предвидено да се изпразнят гравитачно или чрез помпените агрегати, намиращи се в шахта Р9.

Изглед на технологичната схема е представена на фиг. 4.2.



Фиг.4.2 Технологична схема на процеса

Схемата, по която са направени хидравлическите пресмятания е дадена на фиг.4.4.

Пречиствателните съоръжения са подредени в два напълно симетрични потока с дебити по 600 m³/h, които след прибавянето на варното мляко стават 611 m³/h. Всеки поток след първия смесителен съд Р1 се разделя на два равни дяла, които се събират в съд Р3. Проследяването на нивата между съдове Р3 и Р1 се извършва за $611 / 2 = 305,5 \text{ m}^3 / \text{h}$. След добавянето на флокуланта общият дебит става $611 + 2,4 = 613,4 \text{ m}^3 / \text{h}$, което показва, че всеки от първичните утайтели Р4-1 и Р4-2 ще бъдат натоварени с по $306,7 \text{ m}^3 / \text{h}$.

Разработване на предварителна технико-икономическа оценка за направената технологична схема

Третираны водни потоци и утайки на един технологичен модул-200m³/h

В таблица 4.2 са дадени обобщени данни за разходите на реагенти при пречистване на кисели руднични води по технологичната схема за дебит 200m³/h.

Таблица 4.2 Разходи за реагенти реагенти при пречистване на кисели руднични води по технологичната схема за дебит 200m³/h

№	Реагент	Технологичен възел	Количество kg	Единична цена лв/кг	Крайна цена, лв
1	Хидратна вар	Неутрализация и флокуляция	360	0,11	39,60
2	Флокулант	Неутрализация и флокуляция	0,400	15	6
		Уплътняване на сурова утайка	0.360	15	5,28
		Обезводняване на уплътнената утайка	0,900	15	12,6
3	Концентрирана сярна киселина	Утаяване на седиментация	7,8	0,095	0,74
	Общо				64,22

В таблица 4.4. е направено сравнение между избраната технологична схема и съществуваща такава. От нея се вижда, че за избраната технологична схема разхода на енергия за 1 l/s е 0,09kW, а за съществуващата такава е 0,13kW. Цената на инсталацията отнесена към 1 l/s е 1311,86лв , а за съществуващата такава е 3679,91лв. Това показва, че избраната инсталация е по-енергоспестяваща и с финансово по-изгодна за пречистването на 1l/s вода.

Таблица 4.4 Сравнение на новата технологична схема със съществуваща такава.

№	Наименование	Съществуваща	Нова
1	Вход на руднична вода	300l/s	2000l/s
2	Цена част машинна	453973лв	1309738лв
3	Цена СМР	300000лв	500000лв
4	Цена ОВК	200000лв	356000лв
5	Цена ВиК	150000лв	458000лв
6	Инсталирана мощност	40kW	176kW

Изводи към Глава 4

1. При провеждане на неутрализацията и флокулацията по описания по-горе начин, заложен като основа на технологичната схема, може да се очаква постигане на ефективно време за почти пълно оползотворяване на варното мляко за достигане на зададеното ниво на алкалност рН и флокулиране на формиралата се суспензия от калциев сулфат-пресипитат и метални хидроксиди (основно фери и феро хидроксид) от около 15 минути, след което същата трябва директно да се подаде в утайтели за отстояване и отделяне на утайката като долен слив, а пречистената вода като горен слив.
2. Корекцията на активната реакция рН на пречистените води, по аналогия с други подобни практики, трябва да се извършва с концентрирана сярна киселина (93%) в количество 0,05 kg/m в съоръжения с активно разбъркване при използването на пропелерни бъркалки с 300 - 400 min⁻¹. Същите следва да осигуряват ефективна скорост на обмен на входящия поток при времепрестой най-малко от 10 минути. При възприемане на тази схема за корекция на активната реакция рН и при приетия дебит руднични води на вход ПС необходимите целеви количества концентрирана сярна киселина 8 kg/h (разходна норма). За дозирането на този реагент обаче е необходима специална инсталация и дозатори и помпи, информация, за които може да се получи при поискване. Самата корекция на активната реакция рН може да се извършва и със солна киселина.
3. Проведените лабораторни изследвания за определяне начина за обезводняване на отделяната утайка и нивата на влагата с цел последващото ѝ депониране показват, че въз основа на направената комплексна оценка от икономическа, технологическа и екологическа гледна точка, същата следва да се подлага на окончателно обезводняване, като най-подходящо за целта е третирането ѝ на лентова филтър-преса, или високоскоростен декантер. По-точни данни за самото обезводняване се дават от фирмата производител на самото съоръжение, но по принцип разходът на флокулант е в порядъка 4-7 kg/t абсолютно сухо вещество в утайката. Това приблизително означава, че при подаване на утайка с влага около 82 % (при съдържание на сухо вещество около 18 %) часовият разход на флокулант ще е в порядъка на 5,55 kg/h. Във всеки един случай обаче по-точните норми могат да се определят само експериментално в промишлени условия. Отделеният в процеса на обезводняването филтрат следва да се насочи за разтваряне на флокуланта или да се върне в степента на утаяване и седиментация.
4. Направено е сравнение със съществуваща технологична схема и избраната нова технологична схема, което показва ,че новата технологична схема е по-енергоспестяваща от съществуващата такава.

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ И ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Разработен е метод за провеждане на експериментални изследвания за пречистване на кисели руднични води.
2. На основата на анализ и обобщаване на получените резултати от експерименталните опити са получени потвърдени данни за процеса на очистване на течението от замърсители
3. Чрез числено моделиране е доказано с нови средства на въпроси свързани с развитието на течението и утаяване на примеси при различните метали
4. Направена е валидация на резултатите от числено решение с резултати от проведеното експерименталното изследване

ИНЖЕНЕРНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Получените опитни и числени резултати са позволили създаване на нова технологична схема за пречистване на кисели руднични води;
2. Създаден е стенд за провеждане на експериментални изследвания по процеса на пречистване на кисели руднични води.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Пушкарров М., Формиране и третиране на кисели руднични води, Научна конференция ЕМФ'2018, стр. 150-157, ISSN 1314-5371
2. Petrova Ts., Simova I., Pushkarov M., Velichkova R., Markov D., Contamination of soils by heavy metals and their influence on the environment in Bulgaria, Proc. of Int. Conf. on Innovations in Science and Education, Prague, Czech Republic, March 20-22, 2019 pp 982-987, International Conference Website www.journals.cz with ISBN 978-80-907722-1-2
3. Velichkova R., Pushkarov M., Simova I., Test-rig for purification of mining water, Scientific Journal, Mechanics, Transport, Communication, vol. 17, num. 1 pp IX7-IX11, 2019, ISSN 1312-3823
4. Pushkarov M., Denev I., Modelling of test-rig for purification of mining water, Scientific Conference EMF'2019, Sozopol, pp249-253, ISSN 1314-5371
5. Pushkarov M., Velichkova R. Experimental investigation of mining acid water, Scientific Conference EMF'2020, Sozopol, submitted for publishing
6. Velichkova R., Pushkarov M., Numerical investigation of mining acid water, Scientific conference Sliven 2020, submitted for publishing

SUMMARY

NUMERICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF MINING WATER MARTIN PUSHKAROV

In principle, acidic drainage waters are generated both by abandoned mining operations and by existing ones, where as a result of metal-mining activities the quantities of ferrous sulphide materials in the waters reach values far above the permissible ones. In the majority of cases, these waters are released into the environment without the necessary or insignificant treatment. In recent years, the synchronization of the Bulgarian with the European normative and regulatory systems has led to an increase of the requirements of the regulatory bodies regarding the quality of the above-mentioned type of acid drainage waters. This necessitates the search for effective and inexpensive methods for purifying acidic waters, which currently use chemical, physical, biological, or a combination of several of these methods.

Due to the above, express and reliable methods for water purification are increasingly sought in engineering practice to levels to which they can be taken to the environment. Conducting experimental studies with a view to studying the mechanism of precipitation and subsequent purification is one of the ways to achieve this goal.

In recent years, with the development of computer technology, the means of numerical modeling and analysis of this type of flows are increasingly used. In order to establish the reliability of the solutions obtained from the numerical results, it is necessary to validate them with experimental ones.

In the dissertation presented for consideration, the doctoral student has set himself the goal of conducting experimental research and numerical modeling, developing a technological scheme for effective treatment of mine waters.