РАЗДЕЛ V. ХИМИЯ

Низов В.А.

Техногенез природных вод Урала

Уральский федеральный университет имени первого президента России

Б.Н.Ельцина

(Россия, Екатеринбург)

doi: 10.18411/sr-10-02-2021-18

idsp: sciencerussia-10-02-2021-18

Аннотация

Основная причина деградации свойств природных вод уральского региона вероятнее всего состоит в недооценке природного микробиологического фактора, обусловленного запуском неравновесной ацидификации в контакте с атмосферным воздухом и резким сдвигом окислительно-восстановительного потенциала системы в составе которой изначально присутствуют восстановленные формы серы. Состояние природных вод в регионах активного недропользования вызывает крайнюю озабоченность общественности. При этом официальные органы в лице структурных подразделений министерства по экологии и природных ресурсов занимают странную позицию. Если нормативная база, на которую они опираются в своей деятельности, обеспечена в научно-техническом плане и проблемы упираются только в совершенствовании организационной системы воздействия на недропользователей, то наблюдаемые эксцессы объяснимы и положение поправимо в масштабах реально обозримого времени. Совершенно другая ситуация складывается в том случае, если причины экологических катаклизмов (последствия разлива остановленных шахт Кизила, Левихи) не имеют адекватного научного толкования, а сам факт отсутствия корректного объяснения причин замалчивается контролирующими организациями. В этом случае мы имеем вариант непрогнозируемых ущербов природной среде и это опасная административная некомпетентность на очень высоком уровне. Разрешение подобной проблемы невозможно без организации научных исследований комплексного характера: выяснения истинных причин ацидификации вод, разработки методов контроля и возможностей влияния на процесс самопроизвольного закисления, формулирования оптимальных технических решений для конкретных условий. Узкая специализация гидрогеологов, представляющих проблему в предшествующих десятилетиях оказалась несостоятельной для ее полноценного решения и должна быть дополнена, как минимум свежими аналитическими и технологическими идеями.

Ключевые слова: механизм ацидификации, ионный дисбаланс, анаэробные и аэробные условия, направление процессов.

Согласно Г.С. Альтшуллеру любая техническая система развивается по S-образному, закону финишной стадией которого является неизбежное ее угасание и исчезновение. Эта закономерность отчетливо отслеживается для горно-технических систем (ГТС) Урала, эксплуатация которых в связи с выработкой месторождений прекращается. Вполне естественно, что в процессе эксплуатации проблемы очистки вод решаются предприятиями за счет рентабельности действующего производства. Роль контролирующих органов при этом сводится к отслеживанию регламентированных показателей и своевременному их корректированию в соответствии с нормативной базой. В пределах территорий, подверженных техногенному вмешательству, при добыче минеральных ресурсов неизбежно реализуется воздействие на равновесную

природную систему в которой вода является одним из наиболее уязвимых компонентов. Результатами этого воздействия являются: истощение запасов подземных вод, в том числе и для питьевого водоснабжения; нарушение подземного питания рек и их загрязнение сбрасываемыми шахтными водами; подтопление в зоне проседания земной поверхности при нарушении массива горных пород; инфильтрация шахтных вод из отстойников и прудов-накопителей; изменение гидрогеологического равновесия; повышение минерализации поверхностных водных объектов; угнетение флоры и фауны водных экосистем. Так даже после ликвидации угледобывающих предприятий оказывается невозможным избежать негативных экологических последствий.

Тема стоков ГТС и близких к ним по профилю деятельности предприятий имеет весьма внушительную историю. Специалисты отмечают характерную типичную особенность проблемы: если для большинства промышленных предприятий выходом из положения является разработка водооборотных систем той или иной степени сложности, то в случае карьерных, шахтных и подотвальных вод такая перспектива маловероятна. Единственным экологически безупречным вариантом является их очистка и сброс в открытую гидрографическую сеть. Единичные объемы представленных вод составляют десятки и сотни м³ в час. Технические решения, связанные с упаркой, ионным обменом, мембранными методами получаются настолько сложными и затратными, что многие предприятия не в состоянии их использовать. Очистка вод с использованием осадительных методов до сих пор является наиболее распространенной мерой, несмотря на недостаточно высокую эффективность по многим компонентам и достаточно высокий расход реагентов[1].

Между тем шахты сульфидных руд и угольные имеют одно поразительное сходство: подземная вода в контакте с рудным телом имеет компонентный состав с ничтожно малым содержанием примесей.

Табл. 1

Компонентный состав подземных и шахтных вод Кизеловского угольного бассейна, мг/дм³

Компонент	подземная	шахтная	Компонент	подземная	шахтная
HCO ₃ ⁻	12-280	нет	Pb	0,0017	0,003-0,022
SO ₄ ²⁻	2-99	644-6174	Cu	0,003	0,048-0,56
Cl ⁻	2-44	7-74	Zn	0,0079	0,63-1,1
Ca ²⁺	4-148	40-243	Ni	0,0071	0,036-3,89
Mg ²⁺	0,5-24	17-115	Co	0,00064	0,067-2,88
Na ⁺ +K ⁺	0,5-10	115-629	Mo	0,0001	0,005-0,01
Fe _{общ}	нет	131-3727	V	0,0029	0,18-0,25
Al ³⁺	нет	29-494	Cr	0,0016	0,025-0,102
pH	7,3-7,5	2,2-3,1	Mn	0,074	0,65-33,0

Табл. 2

Динамика изменения компонентного состава «Левихи»

Показатель	ПДК _{рх}	Содержание в подземных водах	Этап, объект, дата			
			отработка	затопление		
				водоотлив	16.06.04	11.09.14
pH	6,0-9,0	6,88	2,1-2,75	1,95	2,04	2,47
Σм г/л	1,0	0,231	7,1-24,8	49,6	14,1	6,1
SO ₄ ²⁻ мг/л	100	13,0	816-13785	39293	10595	3671
Cl ⁻	300	13,3	0-202	18,5	нс	4,8
NO ₃ ²⁻	40	5,32	нс	нс	нс	17
NO ₂ ⁻	0,08	0,1	нс	0	0	0
Na ⁺	120	16.1	7-39.8	1.2	5.0	11.5

K ⁺	-	3,02	1	2,0	1,7	3,6
Ca ²⁺	180	26,7	71-415	334	158	55
Mg ²⁺	40	8,67	35-856	750	497	142
NH ₄ ⁺	40	0,37	нс	0	нс	0,5
Al ³⁺	0,04	0,202	20-806	нс	526	157
Cu ²⁺	0,001	0,00429	109-453	561	71	71
Zn ²⁺	0,01	0,0364	119-556	358	79	4
Fe _{общ}	0,1	0,469	210-3242	10606	2195	929
Mn ²⁺	0,01	0,0573	31-110	443	45	8
Ni ²⁺	0,01	0,00411	0,13-0,29	5,28	0,35	0,1
Co ²⁺	0,01	0,00037	0,2	2,0	0,7	0,2
Cd ²⁺	0,005	0,00015	0,7-1,0	1,32	0,27	0,1
As ³⁺	0,05	0,00246	0,1	0,06	0,19	0,44
РЗЭ	-	нс	6,1	нс	1,53	0,51

В том и другом случае возрастание концентраций в десятки, сотни и даже тысячи раз. Что же является движущей силой столь значимых изменений и каков механизм реализации этого процесса, на этот вопрос вразумительного ответа гидрогеологи не дают[2-5].

Для ответа на обозначенный вопрос проведены исследования и модельные испытания процессов обезвреживания образцов вод излива Левихи. Исследования преследовали цель глубже понять физико-химическую природу закисления вод излива и причины резкого возрастания концентраций загрязняющих веществ по сравнению с их содержанием в подземных водах. Исключение влияния экранирующих факторов достигалось использованием вместо извести дробленого известняка для нейтрализации избыточной кислотности, а коагуляцию твердой фазы осуществляли в режиме анодного растворения алюминия без ввода в систему посторонних ионов.[6] Результаты исследований представлены в таблице 3.

Табл.3

Результаты моделирования кондиционирования вод Левихи.

Наименование показателя	Вода исходная	Вода после известкования	Вода после анодирования
ед рН	2,3	4,0	4,8
Взвешенные в-ва мг/дм ³	14	<3	<3
Сульфат-ион, мг-экв,	166,14	84,48	42,66
Железо общее, мг-экв	13,36	0,1	0,06
Цинк, мг-экв	11,08	3,56	0,52
Медь, мг-экв	0,7	0,56	0,006
Алюминий, мг-экв	11,78	11,8	0,324
Марганец, мг-экв	0,74	1,41	1,128
Кальций, мг-экв	1,56	1,6	1,4
Магний, мг-экв	9,5	5,25	2,66
Σ эквивалентов по катионам	48,72	24,354	6,096
Δ эквивалентов по сульфату/ Δ% масс.	117,42 70,6	60,126 71,2	36,654 85,7

Самым значимым результатом исследований оказался ионный дисбаланс, обнаруженный в составе вод на стадиях процесса. И если избыточный сульфат в исходной воде мог быть объяснен кислотностью, то его увеличение по отношению к сумме катионов после известкования и коагуляции требовал иной интерпретации. Наиболее вероятное объяснение факту катионно-анионного дисбаланса – присутствие в системе коллоидной серы. Проверка этой гипотезы реализована в режиме исследования эффекта Тиндаля на стадиях моделирования, типичная картина представлена на Рис 1.

Рис.1 Эффект Тиндаля, зафиксированный в исходной воде в сравнении с истинным раствором в левом стакане. Использован источник монохроматического излучения инфракрасного пирометра.

С учетом этого выявленного факта вполне понятны причины невоспроизводимости многих запатентованных способов очистки сточных шахтных вод с одной стороны и аналитического контроля по содержанию сульфатов турбодимитрическим методом с использованием солей бария согласно утвержденных нормативных документов на методы анализа. Анализ доступных источников научно-технической информации отразил недооценку того факта, что трансформация системы $\text{MeS} - \text{H}_2\text{O}$ (сульфид металла- вода) в систему $\text{MeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (Сульфат металла - вода) не может быть реализована без образования и присутствия в системе серы в нулевой степени окисления ($\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{S}^{6+}$). Принципиально не существует различия в том, по какому механизму осуществляется эта трансформация. При этом нет никакого противоречия в реализации природного цикла круговорота серы с участием бактерий, представленного на рис.2.

Рис. 2 Круговорот серы в природе

Основное отличие выдвигаемой гипотезы кондиционирования шахтных и карьерных предлагается в реализации возврата системы в исходное состояние с одновременным выделением окисдно-сульфидных концентратов в качестве товарных продуктов, обеспечив при этом высокие технико-экономические показатели

технологии. Перспективы предлагаемого подхода состоят в том, что произведения растворимости сульфидов, меди, цинка, железа и других металлов по крайней мере на 3-5 порядков более предпочтительны по сравнению с гидроксидами и сульфатами кальция. Процесс может быть реализован в нескольких вариантах аппаратурно-технологического исполнения. Результаты моделирования одного из них представлены на Рис 3.

Рис. 3. Вариант аппаратурно-технологической схемы реализации процесса кондиционирования вод излива Левихи.

В режиме моделирования безреагентного процесса достигнуто значение pH воды в диапазоне 6-6,5 и выделена твердая фаза с высоким содержанием железа, меди и цинка. Результаты рентгенографических исследований товарного концентрата представлены дифрактограммой (Рис.4).

Рис. 4. Дифрактограмма товарного концентрата.

Закключение:

На основе анализа гидрогеологических данных и результатов собственных исследований в водах разлива Левихи обнаружена значимая концентрация коллоидной серы, присутствие которой приводит к невоспроизводимым результатам схем очистки с использованием известкования. Для успешного решения проблемы необходимо разработать аналитический метод оценки концентрации коллоидной серы.

Показано, что в контакте с атмосферным воздухом процесс закисления ускорятся в присутствии бактериальной природной составляющей, а остановлен он может быть удалением из системы серы с нулевой валентностью при отрицательном окислительно-восстановительном потенциале, достигаемым в режиме электролиза с разделенными приэлектродными пространствами и последующем разделением фаз в высоконапряженном центробежном поле

1. Аксенов В.И. Замкнутые системы водного хозяйства металлургических предприятий. М. : Металлургия, 1983. 124 с.
2. Л. С.Рыбникова,* , П. А.Рыбникова,**закономерности формирования качества подземных вод на отработанных медноколчеданных рудниках левихинского рудного поля (средний урал, россия)ГЕОХИМИЯ, 2019, Т. 64, № 3, с. 282–29
3. Красильникова С.А. Исследование участка прежнего водосброса кислых вод шахты Широковская(Кизеловский угольный бассейн). Вестник Заб. ГУ, 2018, т 24 №1. С 10-16.
4. Шахтные воды–источник экологического кризиса гидросферы донбасса Ибраева Ю.Р., Пикулева Т.П., Выговский Д.Д., Выговская Д. Д. <http://masters.donntu.org/2012/feht/pikulova/library/03.htm>
5. Шахтные воды–источник экологического кризиса гидросферы донбассаИбраева Ю.Р., Пикулева Т.П., Выговский Д.Д., Выговская Д. Д. <http://masters.donntu.org/2012/feht/pikulova/library/03.htm>
6. Заключительный отчет УрФУ им. Б.Н.Ельцина Обоснование метода очистки карьерных вод до требований ПДК Рыбводхоза и проведение модельных испытаний Дополнение к договору N 687.210.019/18 от 01. 12 2018.