ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА ТРУДА

УДК 622.648.24:622.51

М. А. Тюленев, С. Ю. Лукьянова, А. В. Папин, Е. А. Макаревич

ПЕРЕНОС ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ СТОЧНЫХ КАРЬЕРНЫХ ВОД ВО ВСКРЫШНЫХ ПОРОДАХ

Эффективными способами очистки карьерных вод на разрезах Кузбасса являются очистка через искусственные фильтрующие массивы из вскрышных пород и отстойные сооружения. Качество карьерных вод, прошедших очистку в отстойных сооружениях, зависит от параметров отстойника, т.е. его глубины, ширины и длины, а также объемов и степени загрязненности вод, подлежащих очистке. Преимуществами применения очистки через фильтрующие массивы является их малая площадь, технологичность и простота возведения очистного сооружения, соответствие качественных показателей сточных вод после очистки ГОСТ 17.4.3.07-82 [1].

Химические и биологические характеристики сточных вод определяют ее пригодность для промышленности, сельского хозяйства, сброса в водоемы и бытовых целей. Использованию воды в производстве предшествует соответствующая подготовка, зависящая от наличия в ней видов примесей, и требований регламента для ее дальнейшего использования.

В данной работе исследовалось поведение загрязняющих веществ в сточных карьерных водах Кузбасса при их фильтрации во вскрышных породах, в сравнении с методом отстаивания.

Основой для анализа состава и свойств сбрасываемых карьерных вод после очистки различными способами служили данные по сбросу сточных вод, представленные угольными разрезами Кузбасса по форме 2ТП-Водхоз, и результаты исследований КузГТУ. Микрокомпонентный состав изучался с помощью Центральной лаборатории в г. Новокузнецке. Анализ проводился по водосбросам угольных разрезов, действующих в северных, центральных и южных районах Кузбасса.

На основе данных анализа состава сточных вод Кузбасса после отстаивания и фильтрации через вскрышные породы, представленного в табл. 1 и 2, можно сделать выводы об эффективности очистки этих способов от органических и неорганических примесей.

Эффективность очистки от нефтепродуктов

Вскрышные породы содержат до 20 % по массе угля [2]. Внутренняя поверхность угля может достигать значительных размеров (до 1500 $м^2/г$).

Таблица 1. Эффективность очистки сточных карьерных вод Кузбасса методами отстаивания и фильтрации через вскрышные породы

Способ очистки сточных вод	Показатели							
	Прозрачность, см	Сухой остаток, мг/л	Прокал. остаток, мг/л	Жесткость, мг-экв/л	Ca^{2+}, мг-экв/л	Mg^{2+}, мг-экв/л	pH	Щелочность, мг-экв/л
Отстаивание	18,83	588,69	423,61	6,71	4,04	2,67	7,18	5,39
Фильтрование	22,48	794,48	740,13	7,65	4,4	3,25	7,4	6,42

Способ очистки	Определяемые ингредиенты, мг/л												
	Взвешенные	Нефть	Нитриты	Нитраты	Аммиак	ХПК	БПК	Раств. O_2	ПАВ	Железо	Хлориды	Сульфаты	Фенолы
Отстаивание	24,17	0,117	0,102	3,85	1,12	12,5	3,45	9,25	0,96	0,4	12,76	172,9	0,003
Фильтрова-	7,40	0,12	0,26	9,03	0,65	12,37	4,06	9,5	–	0,19	22,58	322,6	–

Таблица 2. Характеристика карьерных вод по районам Кузбасса

Район Кузбасса	Способ очистки	Показатели							
		Прозрачность, см	Сухой остаток, мг/л	Прокал. остаток	Жесткость, мг-экв/л	Ca^{2+}, мг-экв/л	Mg^{2+}, мг-экв/л	pH	Щелочность, мг-экв/л
Северная часть	Отст.	17,05	502,85	344,19	7,51	–	–	6,88	5,35
	Фильр.	27,3	556,25	380,67	8,24	–	–	6,79	5,53
Центральная часть	Отст.	18,97	755,22	560,91	6,59	3,84	2,75	8,41	7,16
	Фильр.	18,7	1346	1523	8,77	4,54	4,23	7,44	10
Южная часть	Отст.	20,47	508,0	365,73	6,04	4,24	1,80	7,22	3,67
	Фильр.	21,45	481.2	316,73	5,95	4,26	1,69	7,00	3,73

Характеристика карьерных вод по районам Кузбасса

Район Кузбасса	Способ очистки*	Определяемые ингредиенты, мг/л												
		Взвешенные	Нефть	Нитриты	Нитраты	Аммиак	ХПК	БПК	Раств. O_2	ПАВ	Железо	Хлориды	Сульфаты	Фенолы
Северная часть	О	26,96	0,25	0,025	2,05	0,93	14,84	3,41	9,3	–	0,74	8,15	113,8	0,005
	Ф	11,93	0,22	0,064	5,13	0,8	7,61	2,63	9,14	–	0,34	14,94	113,6	–
Центральная часть	О	29,30	0,58	0,2	4,61	1,84	14,96	3,74	9,05	0,96	0,23	26,48	258,2	0,004
	Ф	1,97	0,04	0,67	17,7	0,80	22,8	6,58	–	–	0,07	47,8	724,8	–
Южная часть	О	16,26	0,04	0,082	4,9	0,58	7,70	3,2	9,39	–	0,22	3,64	146,7	0,002
	Ф	8,29	0,09	0,050	4,25	0,35	6,70	2,98	9,87	–	0,16	4,99	129,4	–

*О – отстаивание, Ф - фильтрование

Именно поэтому уголь идеально подходит для использования при адсорб ции. В водоочистке уголь способен адсор бировать следующие примеси: органиче ские, неполярные примеси (нефть и нефтепродукты, полиароматические углеводороды, фенолы); галогенизированные примеси (I, Br, Cl, и F); запахи; дрожжи и различные сбраживаемые вещества; неполярные примеси (примеси, не растворимые в воде). Другой характеристикой сорбентов является их химический состав или химическое сродство с извлекаемыми загрязнениями. Поэтому применение гидрофобных сорбентов (углей) целесообразно в гидрофильных средах (сточных водах) [3].

Молекулы загрязнений образуют ассоциации, которые имеют значительно большую энергию поглощения, чем гидроксильные группы, и на первый план выступает величина работающих пор, а не химический состав сорбента. Поэтому становится возможным применение активных оксидов, природных и искусственных крупнопористых сорбентов для очистки сточных вод от углеводородов (нефтепродуктов), находящихся в эмульгированном виде, и от высокомолекулярных веществ. Для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ наиболее эффективны углеродные сорбенты. Уголь как никакой другой адсорбент обладает сорбционными и каталитическими свойствами, а также биологической активностью, что позволяет использовать его в качестве экозащитного материала для повышения экологической безопасности Кузбасса [4].

Все эти свойства проявляются в способности продуцировать активный кислород (согласно данным таблиц 1 и 2 содержание кислорода в сточных водах после фильтрации возрастает), являющийся сильнейшим окислителем. Сорбированные на поверхности угля органические молекулы (нефтепродукты, фенолы и т.д.) подвергаются окислению кислородом до CO_2 и H_2O. Благодаря окислительной деструкции органических соединений поверхность угля освобождается от сорбированных соединений и становится подготовленной к новому циклу сорбции.

На разрезах северной и центральной части Кузбасса содержание нефтепродуктов в сбрасываемой воде после очистки через массивы из вскрышных пород меньше, чем после отстаивания в прудах – осветлителях, и только на разрезах южной части Кузбасса концентрация нефтепродуктов в карьерной воде после фильтрации несколько больше (разрез «Томусинский», «Ольжерасский», «Красногорский»). Это объясняется низким содержанием угля во вскрышных породах и частым выпадением атмосферных осадков, приносящих нефтепродукты в сточные воды.

Общая минерализация карьерных сточных вод Кузбасса

Общая минерализация воды включает все твердые вещества, растворенные в воде, независимо от того, ионизированы они или нет; в общую минерализацию не входят взвеси, коллоиды и рас-

творенные газы. Если все растворенные твердые вещества можно было бы точно определить, общая минерализация воды составила бы в численном отношении сумму этих компонентов.

О величине общей минерализации судят по сухому остатку. Состав сухого остатка не полностью совпадает с составом веществ, присутствующих в растворе: газы улетучиваются, бикарбонаты переходят в карбонаты, сульфат кальция может осаждаться в виде гипса, поглощающего часть воды, а небольшие количества магния, хлоридов и нитратов могут улетучиться.

По сухому остатку, можно приблизительно оценить точность полученной суммы растворенных твердых веществ.

Сухой остаток можно рассчитать также путем суммирования значений концентраций анионов и катионов, определенных методами химического анализа. Минерализация питьевой воды не должна превышать 1 г/л [5].

Величина сухого остатка в сточных водах Кузбасса после фильтрации через вскрышные породы возрастает по сравнению с отстаиванием, а счет вымывания некоторых растворимых соединений из породы, например, хлоридов кальция и магния.

На разрезах «Ольжерасский» и «Сибиргинский» в среднем имеет меньше сухого остатка, но, например, много больше по сравнению с отстаиванием сухой остаток в карьерной воде на разрезах «Краснобродский», «Листвянский».

Однако классификация воды с точки зрения ее возможного использования должна основываться главным образом на концентрации отдельных ионов, а не на общей минерализации.

Значения ХПК и БПК

В неочищенных сточных водах можно обнаружить несколько тысяч органических веществ разных химических классов и групп.

Органические соединения природного происхождения (гуминовые кислоты, различные амины) и техногенного происхождения (поверхностно-активные вещества) способны изменять органолептические свойства воды (запах, привкус, окраска, мутность, способность к пенообразованию, пленкобразование). В то же время огромное число органических соединений весьма неустойчивы и склонны к непрерывной трансформации, поэтому непосредственное определение концентрации органических веществ в воде затруднительно, из-за чего содержание их принято характеризовать косвенным путем, определяя, например, перманганатную окисляемость.

Концентрацию органических загрязнений в сточных водах принято оценивать косвенно - величиной биохимической потребности в кислороде (БПК). В основе лежит природный механизм минерализации органических веществ с помощью аэробных микроорганизмов-минерализаторов, жизнедеятельность которых является основой функционирования очистных сооружений биологической очистки сточных вод.

В лабораторных условиях этот показатель регистрируется по изменению концентрации растворенного кислорода в исследуемой сточной воде.

Показателем окончания биохимического окисления биоразлагаемых органических веществ в воде является появление в ней нитратов (NO_3^-) и нитритов (NO_2^-) в количестве 0,1 мг/л [6].

Эта закономерность просматривается и в полученных экспериментальных данных. При увеличении растворенного кислорода в сточных карьерных водах, увеличивается и показатель БПК, что ведет за собой существенное увеличение нитритов и нитратов в воде, прошедшей очистку методом фильтрации через вскрышные породы по сравнению с методом отстаивания.

Скорость потребления кислорода микроорганизмами и скорость окисления органических веществ в сточной воде зависит от количества органических веществ в воде и температуры. Показатель биохимической потребности в кислороде отражает содержание в сточных водах лишь той части органических веществ, которая поддается биохимическому окислению с помощью существующих в природе микроорганизмов-минерализаторов. БПК не учитывает ту часть органических веществ, которая расходуется на прирост биомассы самих бактерий-минерализаторов. Полная потребность в кислороде характеризуется показателем химической потребности в кислороде (ХПК).

С увеличением БПК, уменьшается концентрация одного из наиболее опасных типов промышленных отходов – фенолов, в результате биохимического окисления. В хлорированной воде фенол вступает в химические реакции с хлором и создает обладающие неприятным привкусом и запахом хлорфенольные соединения. Фенол и хлорфенольные соединения удаляются пропусканием воды сквозь активированный уголь. Это объясняет уменьшение количества фенолов после прохождения через фильтры из вскрышных пород (содержащие уголь).

Значения ХПК сточных вод после прохождения через фильтр вскрышных пород, приведенные в таблицах 1 и 2, в северной и южной части Кузбасса классифицируются как чистые и грунтовые воды − 3-8 мг О/л[6]. Значение ХПК центральной части Кузбасса можно классифицировать как умеренно загрязненные воды − 20-35 мг О/л. Центральная часть Кузбасса характеризуется развитым промышленным потенциалом и высокой численностью населения, что соответственно приводит в увеличению количества органических загрязнителей в сравнении с северной и южной частями Кузбасса.

В экспериментальных данных прослеживается связь между содержанием растворенного кислорода и изменением главнейших компонентов

предварительной классификации распространенности (таких, как хлориды, сульфаты и др.) в анализируемой воде.

Главнейшие компоненты

В результате анализа исследуемых сточных вод были получены данные о концентрации следующих главнейших компонентов: бикарбонаты, кальций, магний, сульфаты, хлориды.

Бикарбонаты

Щелочность воды почти исключительно вызывается присутствием бикарбонатных и карбонатных ионов. Гидроокиси, железо и силикаты могут оказывать некоторое влияние на щелочность, когда pH > 9,0. Фосфаты влияют на щелочность при любых нормальных величинах pH. Однако природные концентрации фосфатов почти незначительны по сравнению с содержанием карбонатных и бикарбонатных ионов, кроме того, природные воды с pH > 9,0 редки. Следовательно, щелочность — надежный показатель количества карбонатных и бикарбонатных ионов в большинстве природных вод.

Диссоциация бикарбонатных ионов на карбонатные и водородные ионы происходит активно при pH > 8,2. Ниже этой величины pH большая часть карбонатных ионов реагирует с водородными ионами, в результате чего образуются бикарбонатные ионы:

$$H^+ + CO^{2-}_3 \leftrightarrow HCO^-_3.$$

Следовательно, доля щелочного титрования при pH > 8,2 служит мерой содержания карбонатных ионов, а при pH < 8,2 — мерой концентрации бикарбонатных ионов. При pH < 4,5 бикарбонатные ионы, реагируя с ионами водорода, образуют молекулы угольной кислоты:

$$H^+ + HCO^-_3 \leftrightarrow H_2CO_3.$$

Большинство карбонатных и бикарбонатных ионов поступают в подземные воды за счет углекислого газа атмосферы, двуокиси углерода почвы и растворения карбонатных пород.

Согласно данным, представленных в табл. 1, значение щелочности воды, очищенной фильтрованием выше, чем после отстаивания. Это объясняется вымыванием карбонатных и бикарбонатных ионов из фильтров вскрышных пород.

В природных и сточных водах бикарбонаты образуются благодаря присутствию двуокиси углерода, возникающей при диагенезе органических соединений. При большом содержании кальция бикарбонат будет удаляться из воды путем осаждения карбоната кальция, который может задерживаться в фильтрующем массиве.

Кальций

При контактировании с вскрышными породами сточные воды получают часть содержащегося в них кальция за счет растворения кальцита, арагонита, доломита, ангидрита, гипса, апатита, волластонита, флюорита и различных минералов групп полевого шпата, амфибола и пироксена. Поскольку кальций широко распространен в земной коре и чрезвычайно подвижен в гидросфере, его ионы – одни из наиболее распространенных.

Карбонат кальция легко растворяется в воде при условии большого содержания H^+. Одним из важнейших источников H^+ в воде служит угольная кислота H_2CO_3, которая диссоциирует на H^+ и HCO^-_3. Ниже приводятся уравнения реакций, в результате которых в воду поступают ионы кальция:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-;$$
$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-};$$
$$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-.$$

При большом содержании двуокиси углеро-да образуется угольная кислота, которая диссоциирует на водородные и бикарбонатные ионы. Но если pH увеличивается, то соотношение карбонатных (CO^{2-}_3) и бикарбонатных (HCO^-_3) ионов растет, и будет осаждаться карбонат кальция. Во многих природных водах от двуокиси углерода зависит продолжительность процесса растворения; если же CO_2 отсутствует, $CaCO_3$ выпадет в осадок.

Поскольку в воде всегда есть какое-то количество двуокиси углерода, действительная растворимость карбоната кальция в сточных водах гораздо выше. При повышенном содержании двуокиси углерода, вызванном метаморфизмом карбонатов или диагенезом органических осадков, в присутствии больших количеств бикарбонатов количество кальция в воде может увеличиться, что подтверждают экспериментальные данные исследования сточных вод Кузбасса после фильтрования через вскрышные породы (таблица 1). Если в данной воде SO^{2-}_4 — главный анион и концентрация бикарбоната низкая, растворимость сульфата кальция (гипса) будет определять конечную концентрацию кальция. Сложная проблема влияния HCO^-_3, Cl^- и SO^{2-}_4 на концентрацию Ca^{2+} изучалась еще академиком Холлом.

Концентрации кальция в сточных карьерных водах после отстаивания и фильтрации в среднем колеблется около 4 мг-экв/л (табл. 1 и 2), насколько известно, кальций в таких концентрациях не влияет на здоровье человека и животных. Даже незначительное увеличение концентрации кальция после очистки фильтрацией через вскрышные породы является безвредным. Широко распространенное мнение, что наличие кальция в воде способствует затвердению артерий, образованию камней в почках и заболеванию печени, фактическими данными не подтверждается.

Поскольку все ионы, за исключением ионов магния и кальция, имеют незначительные концентрации, жесткость воды обычно характеризуется суммарным действием только кальция и магния и выражается весовым содержанием карбоната кальция.

Большинство солей магния более растворимы, чем соответствующие соли кальция. По этой причине процессы обмена и сорбции считаются скорее механизмами концентрации, чем механизмами осаждения нерастворимых минералов. Диагенетическое превращение кальцита в доломит — один из возможных путей выделения ионов магния.

Магний

Источниками поступления магния в сточные карьерные воды обычно служат доломиты, оливин, биотит, роговая обманка, авгит, серпентин, тальк, диопсид и тремолит.

Кроме того, большинство кальцитов содержат соли магния растворяющиеся водой в присутствии кислоты, поэтому в растворе известняка обычно присутствует большое количество как кальция, так и магния:

$$CaCO_3, MgCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3$$

Геохимия магния очень схожа с геохимией кальция. Растворимость карбоната магния также зависит от наличия двуокиси углерода. Однако растворимость чистого карбоната магния гораздо выше растворимости карбоната кальция, поэтому карбонат магния не осаждается при обычной температуре и давлении, характерных для сточных вод. При воздействии атмосферного углекислого газа на карбонаты в растворы поступает большая часть магния. При дополнительном воздействии двуокиси углерода почвы количество растворенного магния значительно возрастает.

Несмотря на высокую растворимость большинства соединений магния, его концентрация в сточных водах ниже концентрации кальция. Это объясняется низкой растворимостью доломита и большой распространенностью кальция.

Воды, соприкасающиеся с богатыми магнием породами, такими, как оливин, базальт, серпентин и доломит, также могут содержать магния в два-три раза больше, чем кальция.

Это объясняет увеличение жесткости и, как следствие, увеличение концентрации кальция и магния, при прохождении сточных вод через вскрышные породы по сравнению с водами, очищенными отстаиванием.

Сульфаты

Осадочные породы, особенно органические минералы, могут также давать большие количества сульфатов путем окисления марказита и пирита. Источниками сульфатов в сточных водах служат сульфатные минералы, а также газы − двуокись серы и сероводород, которые, окисляясь, дают сульфаты. Сероводород проникает в сточные воды в результате распада органических веществ. Двуокись серы может поступать в сточные воды из атмосферы вследствие процесса абсорбции. Увеличение содержания двуокиси серы в атмосфере обусловлено главным образом сгоранием угля и нефтепродуктов, поэтому атмосферные осадки, попадающие в сточные карьерные воды, обычно имеют высокое содержание сульфатов.

Большинство сульфатных соединений легко растворимо в воде. Это приводит к увеличению содержания сульфатов в сточных водах, очищаемых фильтрованием, за счет их вымывания из вскрышных пород.

Дополнительно к вымыванию сульфатов из породы идет их восстановление бактериями. Это один из наиболее эффективных природных процессов, способствующих удалению сульфатов из природной воды. Сульфатвосстанавливающие бактерии получают энергию в результате окисления органических соединений и в ходе этого процесса получают кислород от сульфатных ионов сточных вод. При этом в качестве побочного продукта образуется сероводород. Значительное количество этого газа остается в сточных водах. Если в воде в умеренно-восстановительных условиях имеется железо, образовавшийся сульфид железа может выпасть в осадок (задерживающийся в фильтре), в результате чего из воды удаляются как ионы железа, так и сульфиды.

Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 1 и 2, позволил сделать вывод о формировании закономерности: с уменьшением ХПК увеличивается количество растворенного кислорода в сточных водах, что приводит к увеличению содержания сульфатов. Предположительно, это является результатом следующих реакций:

$$2\,H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4\,,$$

а также

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + HCl$$

или

$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$$

Таким образом, сточные карьерные воды, контактирующие с вскрышными породами при фильтровании, могут иметь более высокое содержание сульфатов по сравнению со сточными водами после отстаивания.

Это увеличение не несет негативной направленности, при сбросе сточных вод в водоемы, так как при этом будет протекать активная деятельность сульфатвосстанавливающих бактерий.

Содержание хлоридов в сточных водах после фильтрования согласно установленных нормативов допустимого воздействия на водные объекты не превышает нормы ПДК СанПиН 2.1.4.1175-02. ПДК составляет не более 500 мг/дм^3.

Окисление сульфида железа и гидратация железа протекают по следующим уравнениям:

$$FeS_2 + H_2O + 70 \leftrightarrow FeSO_4 + H_2SO_4;$$

$$H_2SO_4 \leftrightarrow 2H^+ + SO^{2-}_4.$$

Сульфат двухвалентного железа $FeSO_4$ может окисляться до сульфата трехвалентного железа $Fe_2(SO_4)_3$, дающий в растворе:

$$Fe_2(SO_4)_3 \leftrightarrow 2Fe^{3+} + 3SO^{2-}_4;$$

$$Fe^{3+} + 3H_20 \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+.$$

Таким образом, концентрация водородных ионов увеличивается как при диссоциации серной кислоты, так и при гидролизе ионов трехвалентного железа. Однако кислые воды сравнительно редко встречаются среди сточных карьерных вод.

В подземных водах присутствует, в основном, растворенное двухвалентное железо в виде ионов Fe^{2+}. Трехвалентное железо появляется после контакта воды с воздухом. В поверхностных водах железо уже окислено до трехвалентного состояния и, кроме того, входит в состав органических комплексов и железобактерий.

Хлориды

Содалит и апатит — единственные распространенные минералы изверженных и метаморфических пород, содержащие хлориды в качестве основного компонента. Слюды, роговая обманка и природное стекло также могут содержать значительные количества хлоридов.

Все хлористые соли сильно растворимы, поэтому хлориды редко выпадают в осадок. Осаждение хлоридов в воде возможно только при замерзании и испарении. Хлориды относительно слабо подвержены ионному обмену, адсорбции и воздействию биологических факторов. Таким образом, если в водном растворе оказался хлорид, естественные процессы с трудом выводят его из раствора.

Благодаря большой растворимости хлористых солей ионы хлора содержатся почти во всех водах. Большие количества хлоридов попадают в воду в результате вымывания поваренной соли или других хлористых соединений из соприкасающихся с водой пород, а также при попадании в воду промышленных и хозяйственно-бытовых стоков.

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + HCl$$

$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$$

Содержание хлоридов в сточных водах после фильтрования согласно установленных нормативов допустимого воздействия на водные объекты не превышает нормы ПДК СанПиН 2.1.4.1175-02. ПДК составляет 350 мг/дм3).

Второстепенные компоненты и микрокомпоненты

Наличие микроэлементов в карьерных водах, обусловлено присутствием их в подземных водах угленосных отложений и миграцией элементов из горных пород и атмосферы в карьерные воды.

Известно, что минимальными миграционными свойствами обладают Ga и Sn, а максимальными - Cd, Sr, Zn. Содержание этих же элементов в шахтных водах Кузбасса находится в прямой зависимости от их миграционной способности. Следовательно, содержание и состав микроэлементов в сточных карьерных водах находится в зависимости от состава вмещающих пород.

Если сравнить коэффициенты миграции карьерных и шахтных вод будет видно, что по концентрации микроэлементов коэффициент миграции карьерных вод выше[3].

Анализируя микроэлементы, преобладающие в сточных карьерных водах Кузбасса, можно предположить, что это происходит из-за поступления в карьерные воды атмосферных, ливневых и сточных вод, которые несут с собой частицы почвы. Миграция ряда микроэлементов карьерных вод значительно выше миграции шахтных вод из-за поступления элементов, путем смыва с поверхности почв и непосредственного проникания из воздуха с атмосферными осадками.

Концентрация некоторых элементов, таких как Cd, Pb, складывается частично из концентрации этих микроэлементов в породах угленосных свит и в атмосфере. Следовательно, существует зависимость загрязнения карьерных вод от загрязнения воздушного бассейна разреза. В зонах наибольшей концентрации производств, загрязняющих атмосферу, максимальное количество загрязняющих микроэлементов находится в карьерных водах.

Миграция элементов может происходить в условиях смены формы их существования, без изменения формы и быть смешанной. Снижение миграционной способности элементов, поступающих в ландшафт, обусловлено наличием в породной толще геохимических барьеров, на которых происходит поглощение, и которые определяют соответствующие минералого-геохимические формы связывания элементов. Известно, что основными геохимическими барьерами являются присутствующие в породах водорастворимые соединения (преимущественно сульфаты и хлориды), ионы обменного комплекса, карбонаты и труднорастворимые сульфаты, оксиды и гидроксиды железа, марганца, алюминия и кремния, органическое вещество, глинистые минералы, сульфиды.

Нитраты

Источниками нитратов в воде служат органические вещества, а также промышленные и сельскохозяйственные химикаты. Небольшое дополнительное количество нитратов поступает в воду от окислов азота, образующихся при грозовых разрядах. Азот — важный компонент белка живых организмов. При разложении органических веществ под действием бактерий сложные белки превращаются в аминокислоты, а затем в аммиак, нитриты и, наконец, нитраты.

Наличие в воде аммиака растительного или минерального происхождения не опасно в санитарном отношении. Если же аммиак образуется в результате разложения белка сточных вод, такая вода непригодна для питья. Превышение в питьевой воде ПДК по содержанию аммония может свидетельствовать о попадании фекальных стоков или органических удобрений в источник. По данным ВОЗ, содержание аммония не должно превышать 0,5 мг/л.

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$
$$2NO + O_2 = 2NO_2$$
$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$
$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Нитраты сильно растворимы в воде, поэтому они удаляются из природной воды только в результате деятельности организмов и испарения.

В результате анализа экспериментальных данных карьерных вод была выявлена закономерность, которая подтверждается выше указанными реакциями. Содержание аммиака в воде после фильтрации уменьшается с уменьшением ХПК, которое характеризует суммарное содержание органических примесей, способных подвергаться окислению. При этом увеличивается концентрация растворенного в воде кислорода. В результате реакции взаимодействия аммиака с растворенным кислородом наблюдается существенное увеличение нитритов и нитратов в сточных карьерных водах по сравнению с методом отстаивания.

Содержание нитратов в сточных водах после фильтрования согласно установленных нормативов допустимого воздействия на водные объекты не превышает нормы ПДК СанПиН 2.1.4.1175-02. ПДК составляет не более 45 мг/дм^3).

Железо

В земной коре железо весьма распространено. Пироксены, амфиболы, магнетит, пирит, биотит и гранаты — важнейшие минералы и группы минералов, содержащие значительные количества железа в породах. При взаимодействии с водой из этих минералов высвобождается большое количество железа, которое обычно переходит в относительно нерастворимые и устойчивые окиси железа. Большая часть железа перемещается поверхностными водами в виде твердых частиц, включая коллоиды, и органического вещества.

Когда вода, содержащие ионы двухвалентного железа, контактирует с атмосферой, может протекать следующая реакция:

$$2Fe^{2+} + 4HCO_3^- + 1/2O_2 \leftrightarrow 2Fe(OH)_3 + 4CO_2.$$

Растворимость гидроокиси трехвалентного железа так низка при обычных величинах pH, что большая часть железа в растворе осаждается (и задерживается на фильтре).

При использовании сточных вод в исключительных случаях по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы в воде подаваемой в водопроводную сеть, может быть допущено содержание железа в количестве до 1 мг/л.

Как правило, железо присутствует в воде в различных формах:

1. Двухвалентные ионы железа, растворимые в воде (Fe^{2+}).
2. Трехвалентные ионы железа, растворимые только в очень кислой воде (Fe^{3+}).
3. Нерастворимая гидроокись трехвалентного железа [$Fe(OH)_3$].
4. Окись трехвалентного железа (Fe_2O_3), присутствующая в виде частиц ржавчины из труб.
5. В комбинации с органическими соединениями или железными бактериями.

Присутствие железа в воде крайне нежелательно. Избыточное железо накапливается в организме человека и разрушает печень, иммунную систему, увеличивает риск инфаркта.

Самым эффективным способом удаления средних концентраций железа может быть использование окислителей**.** Вскрышные породы содержат двуокись марганца (MnO_2). Окись марганца превращает растворимые ионы двухвалентного железа, содержащиеся в воде, в трехвалентное железо:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \leftrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Кроме того, соединения марганца являются мощным катализатором процесса окисления двухвалентного железа кислородом, растворенным в воде. По мере формирования нерастворимой гидроокиси трехвалентного железа, она отфильтровывается из воды вскрышными породами.

В результате анализа полученных результатов можно говорить о высокой эффективности метода фильтрации через вскрышные породы, так как при этом концентрация железа уменьшается примерно в два раза по сравнению с методом отстаивания. В среднем по Кузбассу содержание железа в сточной воде после отстаивания − 0,44 мг/л, после фильтрования − 0,19 мг/л. Согласно ГОСТ 2874—82, в воде, подаваемой централизованными системами хозяйственно-питьевого водоснабжения, содержание железа допускается в количестве не более 0,3 мг/л.

Марганец

Марганец обычно присутствует в железосодержащей воде. Химически, его можно считать родственным железу, т.к. он встречается в таких же соединениях. Марганец чаще присутствует в воде в виде бикарбоната или гидроокиси, гораздо реже он содержится в виде сульфата марганца. Соприкасаясь с чем-либо, марганец оставляет темно-коричневые или черные следы даже при минимальных концентрациях в воде.

Избыток марганца опасен: его накопление в организме может привести к тяжелейшему заболеванию - болезни Паркинсона.

По данным Всероссийского Общества Здравоохранения (ВОЗ), содержание марганца в питьевой воде до 0,5 мг/л не приводит к нарушению здоровья человека. Присутствие марганца в воде может вызывать накопление отложений в системе распределения. Даже при концентрации 0,02 мг/л марганец часто образует пленку на трубах, которая отслаивается в виде черного осадка.

Согласно экспериментальных данных содержания марганца в сточных карьерных водах до фильтрации 0,1 мг/л, после фильтрации составляет от 0,002 до 0,05 мг/л, что говорит о высокой степени очистки этого метода. При этом протекают

следующие реакции:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Mn(OH)_2\downarrow ,$$

и образуется белый осадок, который на воздухе приобретает бурый цвет за счет окисления кислородом воздуха:

$$2\ Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2\ Mn(OH)_4\downarrow.$$

Карбонаты щелочных металлов и аммония образуют белый осадок карбоната марганца, растворимый в щелочах.

$$Mn^{2+} + CO_3^{\ 2-} \leftrightarrow Mn\ CO_3\downarrow$$

Выпадающий осадок, подобно мало растворимым соединениям железа, задерживается в фильтре вскрышных пород.

Стронций

Стронций по химическим свойствам близок к кальцию и в структуре минералов занимает положение, аналогичное кальцию. Его природная концентрация в воде ограничена способностью к ионному обмену с глинами, богатыми кальцием. Насыщенный раствор $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ вызывает помутнение раствора, содержащего ионы Sr^{2+}, так как $ПР_{CaSO4} \geq ПР_{SrSO4}$. Концентрация ионов $SO_4^{\ 2-}$, образуемых при растворении $CaSO_4$, оказывается достаточной для выделения осадка $SrSO_4$, который и выпадает в виде мути. При действии на осадок сульфата стронция раствором карбоната натрия равновесие $SrCO_3 \leftrightarrow Sr^{2+} + CO_3^{\ 2-}$ сдвигается влево, а равновесие $SrSO_4 \leftrightarrow Sr^{2+} + SO_4^{\ 2-}$ − вправо и осадок сульфата стронция превращается в осадок его карбоната. Стронций встречается в большинстве сточных вод. $ПДК_в$ составляет 7 мг/дм^3 (лимитирующий показатель вредности — санитарно-токсикологический). Количество стронция в сточных водах после фильтрации не превышает значение ПДК.

Медь, цинк, свинец

Природные концентрации мышьяка, меди, цинка, свинца, никеля и урана определены рядом исследователей, использующих данные о компонентах раствора при разведке рудных месторождений. В обычных химических анализах воды ионы этих элементов не всегда определяются. В общем можно считать, что наибольшие концентрации этих металлов — у вод с низким pH или высокой температурой. Некоторые рудничные воды и многие промышленные сточные воды содержат опасные количества мышьяка и свинца и при смешивании с подземными водами могут сделать их непригодными для потребления человеком и скотом. В природных водах опасные концентрации меди, цинка и урана очень редки.

Концентрации меди в сточных водах обычно составляют десятые доли мг/л, в питьевой воде могут увеличиваться за счет вымывания из материалов труб и арматуры.

На миграцию свинца, меди, цинка существенное влияние оказывает химический состав вод, т.к. образуемые ими соединения с анионами (OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, $SO_4^{\ 2-}$, Cl^-) обладают разной растворимостью.

Соединения Cu и Zn с карбонат-ионом обладают наименьшей растворимостью, наибольшей – с хлор-ионом, промежуточное положение по растворимости занимают соединения с сульфат-ионом.

Чаще всего медь содержится в следующих комплексах: $CuOH^+$, $Cu(OH)_4^{2-}$, $CuSO4^0$, $CuCl^+$, $CuCl^0$, $CuCO_3$, $Cu(CO_3)^{2-}$, $Cu(OH)_2$.

В гидрокарбонатных водах с pH до 7, медь мигрирует преимущественно в форме катиона – Cu^{2+} и в незначительном количестве в составе комплексов $CuOH^+$ и $CuSO_4^{\ 0}$. В более щелочных (pH >7,5) гидрокарбонатных водах преобладают комплексы – $CuCO_3$ и $Cu(CO_3)^{2-}$, а также гидрокомплексы.

В водах сульфатного и хлоридного типа с pH до 7, медь находится, в основном, в виде простых катионов и сульфатных комплексов.

Процессы миграции и накопления микроэлементов в сточных водах в большей мере определяются ионно-обменной сорбцией Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} глинистыми образованиями вскрышных пород. Наибольшей поглощающей способностью по отношению к Cu, Pb, Zn, обладают глины монтмориллонитовой группы.

По степени сорбции на глинах эти элементы располагаются в ряд Pb > Cu > Zn [8]. В результате ионно-обменных реакций поглощенные катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+ обмениваются на ионы тяжелых металлов и их катиогенные органические соединения, при этом жесткость инфильтрующихся вод увеличивается.

Содержание свинца в грунтовых водах обычно составляет от сотых долей до единиц мкг/л, редко увеличиваясь до 10 мкг/л, медь – обычно до 6 мкг/л, редко до 20 мкг/л. Содержание цинка варьирует от единиц до первых сотен мкг/л[7].

Алюминий

Высокие концентрации алюминия в сточных водах встречаются нечасто и зависят от многих факторов (pH, наличия и концентрации комплексообразователей, окислительно-восстановительного потенциала системы). Основным источником поступления алюминия в сточные воды являются коагулянты на основе солей алюминия и глинозем Al_2O_3 .

В природных водах алюминий присутствует в ионной, коллоидной и взвешенной формах. Миграционная способность невысокая. Образует довольно устойчивые комплексы, в том числе органоминеральные, находящиеся в воде в растворенном или коллоидном состоянии.

Одним из распространенных соединений алюминия является боксит — $Al(OH)_3$. Растворимость его является функцией pH. При низких значениях pH < 4.5 в растворе преобладают ионы Al^{3+}, при pH =5-6 в растворе преобладают ионы $Al(OH)_2^+$, при pH > 7 в растворе преобладают ио-

ны $Al(OH)_4^-$.

Как соли алюминия, так и алюминаты в растворах сильно гидролизованы. Поэтому соли алюминия и слабых кислот в растворах превращаются в основные соли или подвергаются полному гидролизу. Например, при взаимодействии в растворе какой-либо соли алюминия с $NaCO_3$ образуется не карбонат алюминия, а его гидроксид и выделяется диоксид углерода:

$$Al^{3+} + CO_3^{2-} + 3H_2O = 2\ Al(OH)_3\downarrow + 3\ CO_2\uparrow$$

При этом частицы коллоидных примесей укрупняются вследствие агрегации гидроокиси алюминия и увлекаются хлопьями вместе с органическими примесями и бактериями в осадок, который отфильтровывается через вскрышные породы.

Концентрация алюминия в поверхностных водах обычно колеблется в пределах $n\cdot10^{-2}$ — $n\cdot10^{-1}$ мг/дм^3, в некоторых кислых водах иногда достигает нескольких граммов в 1 дм^3. Ионы алюминия обладают токсичностью по отношению к многим видам водных живых организмов и человеку. $ПДК_в$ составляет 0,5 мг/дм^3. Содержание алюминия в сточных водах после фильтрации не превышает значений ПДК.

Селен

Селен в сточных карьерных водах обычно содержится до единиц и реже до первых десятков мкг/л. Его соединения встречаются в виде примесей к природным соединениям серы с металлами (PbS, FeS_2 и др.). Повышенные содержания селена (до 100 мкг/л) приурочены к водам с высоким содержанием сульфатов, с минерализацией до 4 г/л.

В нейтральных и щелочных условиях, при высоких (>200 мв) значениях окислительно-восстановительного потенциала, селен мигрирует в ионной форме (SeO_3^{2-} и SeO_4^{2-}) и в виде солеобразных соединений со щелочами[8, 9].

$$Se + O_2 \rightarrow SeO_2$$
$$SeO_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_3$$
$$H_2SeO_3 + O_2 \rightarrow H_2SeO_4$$
$$H_2SeO_3 + 2OH^- \leftrightarrow SeO_3^{2-} + 2H_2O$$
$$H_2SeO_4 + 2OH^- \leftrightarrow SeO_4^{2-} + 2H_2O$$

Содержание селена в сточных карьерных водах Кузбасса незначительно.

Проанализировав данные по переносу загрязняющих веществ при фильтрации сточных карьерных вод Кузбасса во вскрышных породах в сравнении с отстаиванием в прудах-отстойниках, можно утверждать о высокой эффективности очистки сточных карьерных вод путем фильтрования через массив из вскрышных пород.

На всех участках отбора проб нет превышений по ПДК загрязняющих веществ, что говорит об уникальности технологии вследствие крайне низких капитальных затрат на возведение очистных сооружений, а также необходимости повсеместного внедрения данной технологии на угледобывающих предприятиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лесин Ю. В., Скрынник Л. С.* Охрана и рациональное использование водных ресурсов при разработке угольных месторождений Кузбасса. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2008. – 179 с.

2. *Шпирт М. Я.* Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. – М.: Недра, 1986. – 255 с.

3. *Миронов К. В.* Справочник геолога-угольщика – М: Недра, 1991.

4. *Арбузов С. И., Ершов В. В., Поцелуев А. А., Рихванов Л. П.* Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. - Кемерово: Изд-во КПК. – 2000. – 226 с.

5. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством.

6. *Бондарук Н. Т.* Нитраты в природных водах и породах Молдавии: Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Л., 1981.

7. Требования к качеству шахтных и карьерных вод, используемых для технических и хозяйственно-бытовых нужд предприятий угольной промышленности. Утверждены Управлением охраны природы Минуглепрома СССР 17.10.85 / ВНИИОСуголь. – Пермь, 1986. – 12 с.

8. *Крайнов С. Р., Швец В. М.* Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980. – 285 с.

9. *Черняев А. М., Черняева Л. Е., Бобченко В. Н.* Гидрохимия малых, редких и рассеянных элементов. – Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 1970. – 162 с.

Авторы статьи:

Тюленев
Максим Анатольевич,
канд. техн. наук, доц.
каф. ОГР КузГТУ
тел. (+7-384-2) 39-63-68

Лукьянова
Светлана Юрьевна,
асс. каф. геологии КузГТУ
тел. (+7-384-2)39-63-68

Папин
Андрей Владимирович,
канд. техн. наук,
доц., нач. НИС КузГТУ.
тел. (+7-384-2) 58-30-73

Макаревич
Евгения Анатольевна,
вед. инж. каф. ХТТТиЭ
КузГТУ
тел. (+7-384-2)39-63-68