

### Методика анализа

Условия анализа на хромато-масс-спектрометрической системе 6890N/5973N фирмы «Agilent Technologies»: хроматографическая колонка DB-5ms Ultra Inert (5%-фенил-95%-диметилполисилоксан) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, с толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм. Скорость газа-носителя (гелий) 1 мл/мин, давление 57,3 кПа. Программируемый нагрев от 80°C до 250°C, со скоростью 20 град/мин, далее изотермический на верхней границе интервала. Температура интерфейса 250°C, температура квадруполя 150°C, температура источника ионов 230°C. Температура инжектора 250°C с задержкой на растворитель 5 минут, деление потока 1:10. Масс-спектр записывается по полному ионному току и в режиме сканирования селективных ионов. Диапазон масс в режиме сканирования по полному ионному току 35-510.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке  
Министерства науки и образования РФ (рег. номер проекта 122012000402-4).*

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Одинцова Т.А. Геохимическая характеристика состава аквабитумоидов нефтидного типа // Стратегия и процессы освоения георесурсов: сб. науч. тр. вып. 12 / ГИ УрО РАН. – Пермь, 2014. – С. 58-61.
2. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Экоаналитическая идентификация источников органического загрязнения природных геосистем // Стратегия и процессы освоения георесурсов: сб. науч. тр. вып. 15 / ГИ УрО РАН. – Пермь, 2017. – С. 62-65.
3. Мазур Д.М. Установление структуры органических соединений в индивидуальном виде и смесях современными методами масс-спектрометрии: дис. ... д.х.н.; 02.00.03, 02.00.02 / Мазур Дмитрий Михайлович. – М., – 2017. – 149 с.
4. Ruff, M., Mueller, M.S., Loos, M., Singer, H.P. Quantitative target and systematic non-target analysis of polar organic micro-pollutants along the river Rhine using high-resolution mass-spectrometry - Identification of unknown sources and compounds // Water Research. – 2015. – V.87. – P. 145-154. – DOI: 10.1016/j.waters.2015.09.017.
5. Крылов В.А, Волкова В.В., Зайцев СД. Особенности газохроматографического определения эфиров О-фталевой кислоты в воде // Аналитика и контроль. – 2013. –Т.17, № 3. – С. 295-303.
6. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2003. – 493 с.
7. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
8. Петров А.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 263 с.: ил.

УДК 628.316.13: 502.36

DOI:10.7242/echo.2023.2.4

### ОЦЕНКА РАСХОДА РЕАГЕНТОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ШАХТНЫХ ВОД НА ОСНОВЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

Н.Ф. Фетисова

*Горный институт УрО РАН, г. Пермь*

**Аннотация:** Излив кислых вод из штольни шахты им. Калинина является одним из наиболее проблемных в Кизеловском угольном бассейне ввиду высокого содержания металлов и значительного объема разгружающейся воды. В данном исследовании кислые стоки шахты им. Калинина были изучены с точки зрения расхода различных щелочных реагентов для их

нейтрализации путем моделирования титрования с использованием программного кода PHREEQC. При моделировании раствор известного состава титровался щелочными реагентами (известняком, гашеной и негашеной известью, каустической и кальцинированной содой) до тех пор, пока pH раствора не достигал значений 7,0-7,5. Моделирование позволило определить оптимальное количество щелочных веществ для нейтрализации шахтных вод, химический состав очищенных вод и количество образующегося шлама. Для каждого из добавляемых химических веществ было выполнено два варианта модельных расчетов: без газообмена с атмосферой и с газообменом. Газообмен (выравнивание парциальных давлений газов в двух средах) имитировал предварительную аэрацию шахтных вод перед добавлением реагентов.

**Ключевые слова:** моделирование, нейтрализация, известняк, известь, каустическая сода, кальцинированная сода.

## Введение

Определение количества щелочного реагента, необходимого для нейтрализации кислых стоков горнодобывающих предприятий и достижения целевого качества очищаемых вод, может быть выполнено с помощью эмпирического титрования. Однако, как правило, такие исследования выполняются для тестирования эффективности какого-либо определенного реагента и для ограниченного количества источников поступления шахтных (карьерных) вод. Расширение списка нейтрализующих реагентов и увеличение количества проб для эксперимента вплоть до охвата всех источников разгрузки кислых вод, существующих на территории месторождения или всего бассейна, на практике может быть трудновыполнимо. В качестве альтернативы эмпирическому титрованию можно использовать моделирование титрования, которое позволяет спрогнозировать состав сточных вод, формирующийся при добавлении различных количеств щелочных реагентов, а также оценить массу образующегося осадка. Результаты данного моделирования можно использовать для оценки затрат на нейтрализацию с учетом стоимости химических веществ и утилизации шлама.

Целью настоящего исследования является прогнозная оценка расхода щелочных реагентов, требуемых для нейтрализации кислых стоков разлива шахты им. Калинина, расположенного в пос. Косья Губахинского муниципального округа Пермского края. Воды, разгружающиеся из штольни шахты, отличаются низкой pH, высоким содержанием железа и других металлов, а также самым большим расходом потока по сравнению с другими разливами, существующими на территории Кизеловского угольного бассейна. Другой целью исследования являлась качественная и количественная оценка шлама, образующегося в процессе нейтрализации.

## Материалы и методы

Моделирование титрования было выполнено с использованием программы геохимического моделирования PHREEQC [1]. В качестве исходных данных в программу вводились показатели химического состава шахтных вод (анализ от 13.03.19), полученные в ходе экологического мониторинга (табл. 1) [2]. Температура шахтных вод задавалась равной 7°C. Окислительно-восстановительный потенциал определялся на основании известных концентраций ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$ . При моделировании имитировалось внесение в раствор известняка (состоящего из кальцита  $\text{CaCO}_3$ ), каустической соды ( $\text{NaOH}$ ), гашеной и негашеной извести ( $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaO}$ ) и кальцинированной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) в количествах, постепенно увеличивающихся на некоторую постоянную величину до тех пор, пока pH раствора не достигал 7,0-7,5.

Таблица 1

Основные показатели химического состава шахтных вод (мг/л)

рН	Fe <sub>общ</sub>	Al <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
3,1	1098	24	11	277	89	14	31	1950	20

Таблица 2

Минералы, константы термодинамического равновесия (K) и предельные индексы насыщения (SI), используемые для геохимического моделирования

Твердая фаза	Формула	Log K	Предельный SI	Источник
Al(OH) <sub>3</sub> (a)	Al(OH) <sub>3</sub>	10,8	0,0	[6]
Бемит	AlOOH	8,58	0,0	[6]
Базальюминит	Al <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> SO <sub>4</sub>	22,70	0,0	[6]
Портландит	Ca(OH) <sub>2</sub>	22,80	0,0	[6]
Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	1,85	2,5	[6]
Гипс	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-4,58	0,0	[6]
Сидерит	FeCO <sub>3</sub>	-0,12	2,5	[6]
Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>	12,76	0,0	[7]
Fe(OH) <sub>3</sub> (a)	Fe(OH) <sub>3</sub>	4,89	0,0	[6]
Родохрозит	MnCO <sub>3</sub>	-0,06	2,5	[6]
Пирохроит	Mn(OH) <sub>2</sub>	15,20	0,0	[6]
Бирнессит	Mn <sub>8</sub> O <sub>14</sub> ·5H <sub>2</sub> O	-85,55	0,0	[8]

Титрование кислых шахтных вод щелочными веществами было смоделировано для двух сценариев: без аэрации и с предварительной аэрацией. Аэрация имитировалась перед добавлением реагентов, путем приведения концентрации растворенного газа в равновесие с парциальным давлением этого газа в атмосфере ( $P_{CO_2} = 10^{-3,4}$  атм;  $P_{O_2} = 10^{-0,678}$  атм), после чего во время титрования газообмен не разрешался. Исходные концентрации кислорода и углекислого газа задавались на основании сведений из опубликованных исследований. Согласно работе [3], если рН меньше или равен 3,9, то содержание углерода в воде можно принять равным

0,0001 моль/литр (4,4 мг/л), что в 10 раз выше нормального атмосферного давления  $\text{CO}_2$ . Начальная концентрация растворенного  $\text{O}_2$  в шахтных водах указывалась равной 0,5 мг/л по аналогии с содержанием кислорода, принятым в качестве исходного в исследовании [4].

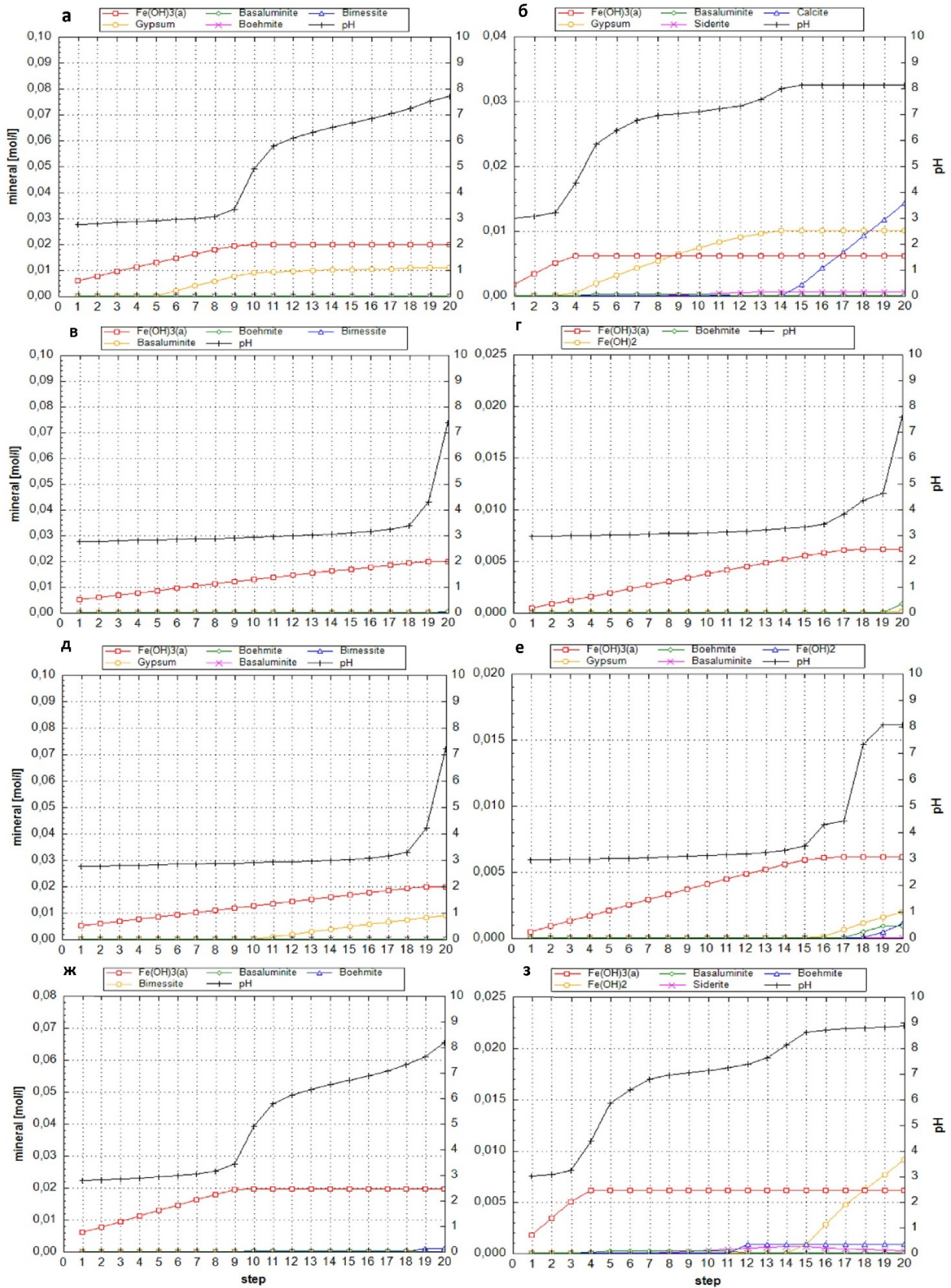
В процессе нейтрализации различные гидроксидные, сульфатные, гидроксисульфатные и карбонатные минералы могут осаждаться, удаляя растворенные вещества из очищаемой воды [3]. Соединения, образованные ионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , имеют разную растворимость в разных кислотно-щелочных условиях. Растворимость оксидов и гидроксидов металлов с различной степенью окисления в зависимости от pH показана на графиках в работах [3, 4, см. рис. 1]. Осаждение  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnOOH}$  и  $\text{MnO}_2$  и снижение концентраций ионов соответствующих металлов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ) ниже 0,1 мг/л может происходить при низких pH (3-5), тогда как для осаждения соединений  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  необходим более щелочной pH (9,5-11).

Из широкого спектра твердых фаз, которые могут осаждаться, в качестве потенциально возможных были отобраны соединения, контролирующие концентрацию металлов (Al, Fe, Mn) и сульфатов (табл. 2). Отсутствующие в используемой базе данных (WATEQ4F) минеральные фазы ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , бирнессит) были добавлены в программу с константами равновесия, указанными в табл. 2. При моделировании задавалась степень насыщения минералов, при достижении которой они начинали осаждаться. Для всех минералов, кроме карбонатных, предельный индекс насыщения (SI) задавался равным нулю. Согласно исследованиям [3, 5], карбонатные минералы характеризуются медленной кинетикой осаждения, поэтому осаждение кальцита, сидерита и родохрозита допускалось только после того, как раствор станет сильно пересыщен к этим минералам, а SI не достигнет значения 2,5.

### Результаты

Кривые титрования, полученные в результате моделирования, представлены на графиках (рис. 1) и в таблице 3. По левой оси каждого графика отложено количество минерала, выпадающего в осадок, в молях на литр. На правой оси – значения pH. Нижняя шкала показывает количество выполненных шагов. При титровании известняком ( $\text{CaCO}_3$ ) и кальцинированной содой ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) величина шага задавалась равной 0,0025 моль. Соблюдение такого же шага при титровании гидроксидом натрия ( $\text{NaOH}$ ) и гашеной известью ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) приводило к резкому скачку pH, примерно с 3 до 10. Поскольку  $\text{NaOH}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  являются сильными основаниями, ими легко «перетитровать» и достаточно сложно определить именно то количество реагента, которое необходимо для получения целевого значения pH. Поэтому необходимая доза  $\text{NaOH}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  была определена путем подбора, добавляя в воду различное количество молей реагента, пока не было получено pH, близкое 7 (рис. 1). Таким образом, потребовалось добавить 0,0495 моль  $\text{NaOH}$  при моделировании с предварительной аэрацией и 0,022 моль – без аэрации. Извести (как гашеной, так и негашеной) понадобилось 0,0247 моль и 0,012 моль, соответственно. Величина шага составила 1/20 от указанных значений. Кривые титрования негашеной известью ( $\text{CaO}$ ) получаются абсолютно аналогичными кривым титрования гашеной известью.

Основные результаты, полученные при моделировании, отражены в таблице 3: расход реагента, требуемого для достижения нейтральных значений pH, суммарная масса осадка (шлама), остаточная концентрация металлов и сульфатов в растворе.



**Рис. 1.** Кривые титрования шахтных вод, полученные при моделировании:  
 а, б – титрование известняком; в, г – каустической содой; д, е – известью; ж, з – кальцинированной содой.  
 На графиках а, в, д, ж представлены результаты титрования с предварительным аэрированием,  
 на графиках б, г, е, з – результаты моделирования без аэрирования

Таблица 3

Расход реагентов, масса осадка и качество очищенной воды, полученные в результате моделирования

Реагент	Расход г/л	pH	Шлам г/л	Концентрация, мг/л				Дебит л/с	Расход т/день	Масса шлама т/день
				Fe	Al	Mn	SO <sub>4</sub>			
При условии предварительного аэрирования										
CaO	1,38	7,20	3,74	0,0002	0,001	0,000	1081,7	245	29,32	79,23
Ca(OH) <sub>2</sub>	1,83	7,20	3,74	0,0002	0,001	0,000	1081,7	245	38,74	79,23
NaOH	1,98	7,40	2,20	0,0002	0,001	0,000	1946,2	245	41,91	46,50
CaCO <sub>3</sub>	4,25	7,04	4,01	0,0002	0,001	0,000	930,7	245	89,96	84,92
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,50	7,07	2,21	0,0002	0,001	0,000	1935,6	245	95,25	46,80
Без предварительного аэрирования										
CaO	0,67	7,20	0,91	761,20	0,00	11,00	1838,63	245,00	14,24	19,35
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,89	7,20	0,91	761,20	0,00	11,00	1838,63	245,00	18,84	19,35
NaOH	0,88	7,55	0,71	756,20	0,00	11,00	1950,00	245,00	18,63	15,10
CaCO <sub>3</sub>	2,25	7,00	2,28	549,37	0,00	11,00	1317,01	245,00	47,63	48,33
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,38	7,03	1,17	550,70	0,00	11,00	1935,65	245,00	50,38	24,81

Меньше всего для нейтрализации рассматриваемых шахтных вод потребуется извести, больше всего кальцинированной соды. Наибольшее количество шлама образуется при нейтрализации карбонатом кальция, меньше всего при добавлении каустической соды. При моделировании без аэрирования нейтральный pH воды достигается при значительно меньшем расходе реагента и с меньшим образованием осадка. Однако без аэрирования значительная часть железа и практически весь марганец остается в воде. Остаточные концентрации железа и марганца превышают ПДК<sub>рх</sub> в 1000 раз. Без предварительного аэрирования для осаждения гидроксидов двухвалентного железа и марганца потребуется увеличивать pH до 9-11. Сульфаты остаются в растворе при любом из рассмотренных вариантов, однако при добавлении кальцита и извести до половины содержащихся сульфатов выпадет преимущественно в виде гипса и незначительная часть – в виде базальюминита.

Титрование шахтных вод карбонатом кальция и известью до получения нейтральных значений pH приведет к осаждению Fe(OH)<sub>3</sub> и гипса (как с аэрацией, так и без нее). При нейтрализации этими реагентами без предварительного аэрирования вода становится пересыщенной к родохрозиту и кальциту и сильно пересыщенной к сидериту ( $SI_{\text{сидерита}} > 2,5$ ), что говорит о том, что эти минералы будут осаждаться. Основным осадком при добавлении NaOH в обоих случаях является Fe(OH)<sub>3</sub>. При титровании воды известью и каустической содой без аэрирования наблюдается пересыщение раствора к сидериту ( $SI = 0,78$  и  $1,0$ , соответственно). Внесение кальцинированной соды в аэрированную воду дает осадок, состоящий преимущественно из Fe(OH)<sub>3</sub>, а в неаэрированную – Fe(OH)<sub>3</sub> и сидерита. Добавление Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в обоих случаях может привести к осаждению кальцита, без аэрирования также возможно осаждение родохрозита. Алюминий при моделировании осаждался в виде базальюминита и бемита, а марганец – в

виде бирнессита. Указанные минералы алюминия и марганца являются аморфными «предшественниками» более кристаллических твердых минералов: гиббсита ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) и пиролюзита ( $\text{MnO}_2$ ) (исключенными из расчета осаждения) [3].

### Выводы

Моделирование титрования, выполненное с помощью специализированных компьютерных программ, может быть использовано для получения предварительных оценок при отсутствии данных эмпирического титрования. Подобные модели позволяют спрогнозировать состав сточных вод, образующийся при добавлении некоторых реагентов, обычно применяемых для очистки сточных вод на действующих рудниках, определить требуемое количество вносимого вещества и оценить массу образующегося шлама. В данном исследовании модельный подход был применен для выбора наиболее оптимального с точки зрения расхода реагента для нейтрализации кислых вод, поступающих из шахты им. Калинина. Исследование показало, что таким реагентом является известь. Однако ввиду большого объема воды, поступающей из шахты, для ее нейтрализации потребуется около 30 тонн негашеной (или 40 тонн гашеной) извести в день, при этом ежедневно будет формироваться примерно 80 тонн осадка. Кроме того, рассчитанная масса осадка не учитывает непрореагировавшую известь, которая может составлять 20% от изначально вносимой [3].

На основании прогнозных оценок можно заключить, что с учетом существующего объема воды, разгружающейся из шахты им. Калинина, применение любого из рассматриваемых вариантов химической очистки практически нереализуемо. В данном случае подход к решению проблемы может заключаться в поиске возможностей для снижения объема разгружающейся воды на основе гидрогеологических исследований.

Степень достоверности результатов моделирования зависит от точности исходных данных, вносимых в программу. Применение методов анализа, позволяющих определять концентрацию  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (а также содержание коллоидного железа), проведение измерений ряда параметров (например, Eh и концентрацию растворенных газов) непосредственно на источнике, позволят осуществлять более достоверные прогнозы.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке  
Министерства науки и образования РФ (рег. номер проекта 122012000402-4).*

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations // Techniques and Methods. – U.S. Geological Survey, 2013. – Book 6 chap. A43. – 497 p.
2. Геоэкологическая геоинформационная система Кизеловского угольного бассейна: офиц. сайт. – Текст электронный. – URL: <http://kub.maps.psu.ru/> (Дата обращения 06.03.2023).
3. Cravotta C.A., Means B.P., Arthur W., McKenzie R.M., Parkhurst D.L. AMDTreat 5.0+ with PHREEQC titration module to compute caustic chemical quantity, effluent quality, and sludge volume // Mine Water and the Environment. – 2015. – V. 34. – P. 136-152. – DOI: 10.1007/s10230-014-0292-6.
4. Cravotta C.A., Parkhurst D.L., Means B., McKenzie R., Morris H., Arthur W. A geochemical module for «AMDTreat» to compute caustic quantity, effluent quality, and sludge volume // Proceedings of conference / American society of mining and reclamation. – Pittsburgh, 2010. – P. 1413-1436. – DOI:10.21000/JASMR10011413.
5. Langmuir D. Aqueous environmental geochemistry. – New Jersey, Prentice-Hall – 1997. – 600 p.
6. Ball J.W., Nordstrom D.K. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and text cases for calculating speciation of major, and redox elements in natural waters. – Menlow Park, California, 1991. – 185 p.
7. Duro L., Grive M., Giffaut E. ThermoChimie, the ANDRA Thermodynamic database // MRS Online Proceedings Library. – 2012. – Art. № 1475. – P. 589-592. – DOI:10.1557/opl.2012.637.
8. Wolery T.J. EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (version 7.0). – University of California. Livermore, California, 1992. – 75 p.