УДК 553.7

А.Г.СТУККЕЙ
Геолого-разведочный факультет,
группа РГГ-02, ассистент профессора

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ШАХТНЫХ ВОД ОТ ФТОРА И БОРА НА ЯКОВЛЕВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

Цель работы – экспериментальное изучение возможности снижения концентраций загрязняющих компонентов в шахтных водах Яколевского рудника. Исследовались физико-химические процессы сорбции фторидов и боратов в статических и динамических условиях; разработаны рекомендации по предупреждению загрязнения речной системы.

The purpose of this paper is experimental studies of the drainage water treatment from fluorine and boron at the Yakovlevskoe deposit. Physical and chemical processes of fluorine and boron sorption in bath and dynamic experiments are investigated. Recommendations are worked out to develop an engineering barrier to protect natural water.

Яковлевское месторождение находится в западной части Белгородского железорудного района КМА, в 40 км северо-западнее г. Белгорода.

В разрезе месторождения присутствуют семь водоносных горизонтов – руднокристаллический, нижнекаменноугольный, два водоносных горизонта юрского комплекса и три – мелового комплекса. В настоящее время состав вод руднокристаллического водоносного горизонта формируется как за счет подтока высокоминерализованных вод из глубоких частей фундамента по тектоническим трещинам, так и за счет перетекания более пресных вод из нижнекаменноугольного водоносного горизонта. Воды руднокристаллического горизонта имеют повышенные концентрации фтора, бора и хлора.

Воды, откачиваемые из шахты, сбрасываются в пруд-отстойник, из которого потом по Вороньей балке поступают в Рязановский пруд, далее из которого перетекают в Крапивинское водохранилище. Водохранилище расположено в верховьях р. Ворсклы, которая относится к речной системе Днепра; дренажные воды рассматриваются как основной источник загрязнения.

Средний состав вод руднокристаллического водоносного горизонта, включающий основные макрокомпоненты, а также элементы, концентрации которых превышают ПДК, следующий, мг/л:

Катионы	
$Na^+ + K^+$	950-1200
Mg^{2+}	18-25
Ca^{2+}	120-200
Анионы	
Cl^-	1500-2000
SO_4^{2-}	8-35
HCO_3^-	230-280
Другие компоненты	
B^{3+}	1-3,5
F^-	4-14

Значительное превышение ПДК зафиксировано по хлорид-ионам, фтору и бору. ПДК для питьевых вод, мг/л: по хлорид-ионам 350; фтору – 1,5; бору – 0,5. Известно, что при миграции в подземных водах хлорид-ион выступает в качестве инертного трассера. В противоположность ему фтор и бор подвержены процессам комплексообразования, сорбции и осаждения в форме индивидуальных минералов. Концентрация хлорид-иона в рудных водах колеблется в широких пределах, но в среднем превышает ПДК в 3-6 раз. В качестве альтернативы известным методам очистки воды от хлоридов (таким как дистилляция, вымораживание, мембранные методы и др.) предложено разбавление дренажных вод пресными до концентрации, допускающей их сброс в речную сеть. Для разбавления может быть получена

вода из нижнекаменноугольного водоносного горизонта, либо из Крапивинского водохранилища.

В водах Яковлевского месторождения фтор мигрирует в форме иона F^-, концентрации которого превышают ПДК в 3-10 раз. В природных водах концентрация фтора лимитируется растворимостью флюорита – фторида кальция. Таким образом, фтор может извлекаться из фильтрующегося раствора как за счет сорбционных процессов, так и вследствие образования флюорита.

Расчет форм нахождения бора в растворе, выполненный с использованием программы PHREEQC, показывает, что преобладающей формой бора в дренажных водах является недиссоциированная ортоборная кислота H_3BO_3; комплексные соединения имеют подчиненное значение. В подземных водах Яковлевского месторождения концентрация бора превышает ПДК в 2-7 раз.

Для очистки шахтных вод предлагается использовать фильтрующую дамбу, на верховую грань которой укладываются специальные сменяемые конструкции («сорбционные тюфяки»), состоящие из смеси местного материала – известняка и суглинка. Использование местных материалов значительно удешевляет строительство, так как в близлежащих карьерах возможна добыча известняка и суглинка. Эта защитная конструкция должна снижать концентрации фтора и бора до ПДК. Дамба должна также быть достаточно фильтрационной, чтобы не создавался подпор. Для определения состава смеси из известняка и глинистых грунтов, которые отвечали бы необходимым требованиям по проницаемости, приготовили несколько типов искусственных смесей, различных по гранулометрическому составу. Эти смеси исследовались в фильтрационных приборах при различных градиентах напоров для определения их коэффициентов фильтрации.

Наилучшими гидродинамическими свойствами для устройства защитной конструкции являются смеси в процентных по массе соотношениях известняка и суглинка: 80 к 20 и 70 к 30, фильтрующие воду при градиентах менее 0,5. При увеличении содержания в смеси глинистого материала коэффициент фильтрации соответствует водоупорным породам, при уменьшении – увеличивается настолько, что загрязняющие компоненты из фильтрующегося раствора не успевают сорбироваться на породе.

Для оценки изменения концентраций загрязняющих компонентов при взаимодействии с породой проведены серии статических и динамических опытов.

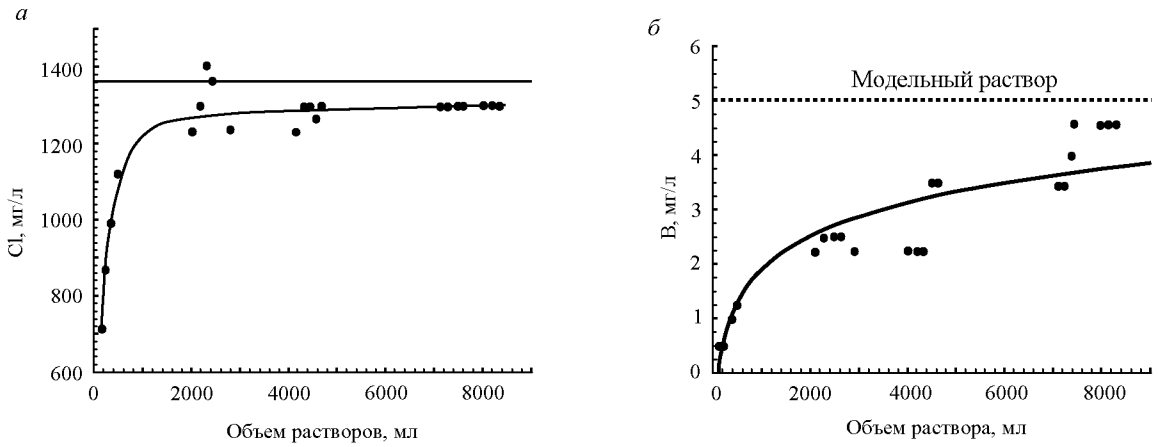
Статические опыты представляют собой вытяжки с дистиллированной водой и с модельным раствором (раствором, имитирующим концентрации элементов дренажных вод). Кроме того, проводилось исследование обменной емкости глин, которая составила 30 мг-экв/100 г породы.

В обменном комплексе глин присутствуют ионы кальция, которые при прохождении раствора обмениваются на ионы натрия. Это приводит к повышению концентраций кальция в растворе и дополнительному осаждению флюорита по реакциям:

$$\text{ПК}\left|\begin{matrix}Ca^{2+}\\ Ca^{2+}\\ Ca^{2+}\end{matrix}\right. + 6NaCl + 2F^- \rightarrow \text{ПК}\left|\begin{matrix}Na^{+}\\ Na^{+}\\ Na^{+}\\ Na^{+}\\ Na^{+}\\ Na^{+}\end{matrix}\right. + CaF_2 + 3CaCl_2$$

Статические эксперименты позволили определить параметры для сорбционного равновесия, но не дали достаточной информации для прогноза изменения концентраций в реальной среде. Для решения этой задачи провели динамические опыты – так называемые опыты в «высоких колоннах». Две высокие колонны были заполнены смесью известняка и глинистого материала в процентных по массе соотношениях 80 к 20 и 70 к 30. Далее они насыщались дистиллированной водой, которая затем вытеснялась из колонн модельным раствором. После запуска модельного раствора был начат отбор проб на химический анализ на выходе из колонн.

Изменение концентрации хлора в процессе эксперимента по первой колонне (см. рисунок, *а*) рассматривается как инертный



Изменение концентраций хлорид-иона (*а*) и бора (*б*) на выходе из колонны после запуска модельного раствора

трассер, сравнение с которым позволяет проанализировать роль физико-химических процессов в миграции остальных компонентов.

Изменение концентраций бора (см. рисунок, *б*), с одной стороны, показывает, что используемый материал не обеспечивает необходимого снижения концентраций бора до ПДК, а с другой – указывает на протекание сорбционных процессов. Очевидно, что фильтрующая дамба не даст существенного снижения концентраций бора в течение длительного времени. Необходим поиск более сильных сорбентов.

Данные эксперимента в высоких колоннах (концентрация на входе 10 мг/л) для фтора можно обозначить следующим образом:

Объем прошедшего раствора, мл	Концентрация на выходе, мг/л
250	0,5
1000	0,7
1500	1,0
1750	0,7
2000	0,5
3000	1,1
3250	1,3
3500	1,5
4000	1,9

Видно, что при прохождении через колонну определенного объема модельного раствора концентрация фтора оставалась в пределах ПДК. Подобное снижение концентраций нельзя объяснить только осаждением фтора в составе флюорита. Расчеты показывают, что наряду с образованием флюорита в системе протекают сорбционные процессы по схеме обмена фтора с гидроксильными группами на глинистых минералах.

Таким образом, фильтрующая дамба может обеспечить в течение длительного времени очистку дренажных вод от фтора, причем на первом этапе до ПДК, а далее до равновесия с флюоритом, т.е. до 2,5-3 мг/л.

Дальнейшие исследования были направлены на поиск материалов, способных снизить концентрацию бора при прохождении через них дренажных вод до ПДК. Была исследована сорбция бора на таких материалах, как оксид алюминия, биоорганический сорбент (хитиновый панцирь креветок), а также активированный уголь. Ни один из опробованных материалов не обеспечил достаточного снижения концентраций. В настоящее время исследуется сорбция бора на специально подобранном минеральном ионообменном материале гранион D403.

Следующим этапом работы будет проведение опытно-промышленого эксперимента по исследованию длительности и эффективности работы сорбционной конструкции.

Научные руководители: д.г-м.н. проф. *Р.Э.Дашко*, асс. *М.Г.Стуккей*