

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

УДК 556.3:628.1. (047.3) (574.13)

На правах рукописи

САЛЫБЕКОВА ВАЛЕНТИНА СТАНИСЛАВОВНА

**Гидрогеологические и гидрогеохимические аспекты очистки
подземных вод от загрязнения шестивалентным хромом**

6D075500 - «Гидрогеология и инженерная геология»

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
кандидат геолого-минералогических
наук, ассоц. профессор В.А.Завалей

доктор PhD, профессор,
директор STC HORIZONTOMORROW
Любчик С.Б. (UNL, Португалия)

Республика Казахстан
Алматы, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЙ	10
1.1 Хром – общая характеристика элемента, физико-химические свойства, область применения хрома и его соединений	10
1.1.1 Общие физико-химические свойства хрома и его соединений	10
1.1.2 Применение хрома в различных отраслях промышленности	11
1.1.3 Поступление и загрязнение шестивалентным хромом окружающей среды, влияние на экологию.....	11
1.1.4 Хром в подземных водах	14
1.2 Аналитический обзор методов очистки хромсодержащих подземных вод	16
1.2.1 Экстракционная очистка	17
1.2.1.1 Физико-химические способы	18
1.2.1.2 Биохимические способы	33
1.2.1.3 Механические способы	36
1.2.2 Внутрипластовая очистка	37
1.2.2.1 Инъекционный реагентный метод (in-situ)	38
1.2.2.2 Электрокинетика	39
1.2.3 Способы локализации и частичной очистки загрязнения	40
1.2.3.1 Оконтуривание шлейфа загрязнения физическим барьером	41
1.2.3.2 Оконтуривание шлейфа загрязнения химическим барьером	41
1.3 Аналитический обзор химических реагентов для проведения внутрипластовой очистки	42
1.3.1 Общая реакционная химия хрома	42
1.3.2 Химия полисульфида кальция	45
1.3.3 Химия двухвалентного железа	46
1.3.4 Химия дитионита	47
1.3.5 Химия метабисульфита натрия	48
1.3.6 Химия тиосульфата натрия	49
1.3.7 Химия мелассы	49
1.3.8 Химия лактата	50
Выводы по главе.....	51
2 ОПЫТНО - ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА ИНЪЕКЦИОННЫМ РЕАГЕНТНЫМ МЕТОДОМ.....	52

2.1	История загрязнения подземных вод долины р.Илек шестивалентным хромом	52
2.2	Современное состояние загрязнения подземных вод долины р.Илек в Актюбинской области	55
2.3	Геологические и гидрогеологические условия долины р. Илек	58
2.4	Оценка гидрогеологических и гидрогеохимических условий участка опытно-экспериментальных исследований	66
2.4.1	Гидрогеологические условия участка опытно-экспериментальных исследований	66
2.4.2	Характеристика хромового загрязнения участка опытно-экспериментальных исследований	68
2.5	Работы по определению приемистости пласта	70
2.6	Подача химикатов и нагнетание	77
2.7	Постинъекционный мониторинг	78
	Выводы по главе	81
3	МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД	82
3.1	Построение математической модели фильтрации	82
3.1.1	Решение стационарной задачи	82
3.1.2	Решение прогнозной задачи	86
3.2	Описание технологии очистки подземных вод на участке	91
3.3	Моделирование хода работ по очистке подземных вод от загрязнения	92
	Выводы по главе	94
4	РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД	96
4.1	Обработка информации, разработка системы оперативного контроля данных и схематизация тематических блоков	96
4.2	Оптимизация операционных гидроциклов по подаче технологического раствора в пласт	103
4.2.1	Проведение операционного гидроцикла на 1 этапе очистки подземных вод инъекционным реагентным методом	103
4.2.2	Проведение операционного гидроцикла на 2 этапе очистки подземных вод инъекционным реагентным методом	110
4.2.3	Проведение операционного гидроцикла на 3 этапе очистки подземных вод инъекционным реагентным методом.....	117
4.3	Технические рекомендации по проведению процесса внутрипластовой очистки подземных вод реагентным методом	123
	Выводы по главе	125
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	126
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	129

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 7.0.4-2006 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Издания. Выходные сведения. Общие требования и правила оформления

ГОСТ Р 7.0.5-2008 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления

ГОСТ 2.105-95 Единая система конструкторской документации. Общие требования к текстовым документам

ГОСТ 7.1-2003 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления

ГОСТ 7.11-2004 (ИСО 832:1994) Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов и словосочетаний на иностранных европейских языках

ГОСТ 7.12-93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила

ГОСТ 7.80-2000 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Заголовок. Общие требования и правила составления

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применяются следующие термины с соответствующими определениями, обозначениями и сокращениями:

ЭЗПВ – эксплуатационные запасы подземных вод;
СП – санитарные правила;
РК – Республика Казахстан;
Cr(VI) – хром шестивалентный
Cr(III) – хром трехвалентный
ПДК – предельно допустимая концентрация
ЭДУ – электродиализная установка
МФ – микрофильтрация
УФ - ультрафильтрация
НФ – нанофильтрация
ООС – обратный осмос
Eh - окислительно-восстановительный потенциал
рН – водородный показатель
США – Соединенные Штаты Америки
АЗХС – Актюбинский завод хромовых соединений
ГЗУ - гидрозолоудаление
ТЭЦ - теплоэлектроцентраль
ПВ – подземные воды
АЗФ – Актюбинский завод ферросплавов
ТЭО – технико-экономическое обоснование
ОВОС – оценка воздействия на окружающую среду
АРМ – автоматизированное рабочее место
УСО – устройство связи с объектом
ПО – пульт оператора

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени проблема ухудшения качества природных условий и питьевой воды стала привлекать внимание ученых и исследователей всего мира. Хром присутствует в сточных водах, образующихся в результате деятельности различных отраслей промышленности, включая сталелитейную, лакокрасочную, деревообрабатывающую, кожевенную, текстильную, химическую и горную нанося серьезный экологический ущерб окружающей среде. Шестивалентный хром – это опасный канцероген, он является более токсичным для животных и людей по сравнению с его трехвалентным видом. Шестивалентный хром образуется как побочный элемент в различных промышленных процессах, поэтому часто попадает в окружающую среду в результате утечек производства или недостаточно правильного хранения стоков. Сточные воды производства, содержащие шестивалентный хром обычно превышают предельно допустимую концентрацию равную 0,05 мг/л, установленную нормативами Республики Казахстан.

Одним из ярких примеров загрязнения шестивалентным хромом на территории Казахстана служит Илекский полигон загрязнения, промышленной зоны г. Актобе, в районе р. Илек, Актюбинской области. В 50 годах XX в. здесь интенсивно развивалась перерабатывающая и химическая промышленность, энергетика, причем промышленные и энергетические объекты часто проектировались и строились без надлежащего учета особенностей геологического строения, гидрогеологических и гидрологических условий территории, без оценок вероятного воздействия возводимых объектов на окружающую среду, и в первую очередь, на подземные и поверхностные воды. В 1957 г., севернее г. Актобе в долине р. Илек был построен и введен в эксплуатацию Актюбинский завод хромовых соединений (АЗХС). Пруды-накопители этого завода, предназначенные для сброса жидких промышленных стоков, содержащих растворимый в воде шестивалентный хром Cr (VI), были размещены на незащищенных аллювиальных песчано-гравийно-галечниковых отложениях; в этих отложениях в долине р. Илек развит мощный водоносный горизонт, подземные воды которого выклиниваются в р. Илек. Соответственно, с момента пуска АЗХС началось интенсивное загрязнение подземных вод шестивалентным хромом. Очевидно, что вследствие тесной взаимосвязи подземных и речных вод через некоторое время, потребное для достижения ореолом загрязнения Cr (VI) уреза реки, хром начал фиксироваться в речных водах в концентрациях, превышающих ПДК как для водотоков рыбохозяйственного значения, так и для питьевых вод.

Очистку подземных вод от шестивалентного хрома можно осуществлять различными методами, такими как химическое и микробиологическое восстановление, фиторемедиация, ионный обмен, адсорбция, мембранная фильтрация, промывка почв, электрокинетика, локализация путем строительства непроницаемых и химически эффективных

барьеров. Представленные методы обладают различными достоинствами и недостатками, имеют разнообразные ограничения, а также отличаются по степени эффективности применяемого метода, его экологичности и экономической целесообразности. Большинство из этих методов имеют недостатки, связанные с высокими эксплуатационными затратами или потребностью в избавлении от остатков производства очистки, загрязненных тяжелыми металлами. Производство реагентов требует больших затрат, а потому, поиск новых дешевых и эффективных технологий по-прежнему актуален.

В работе предлагается способ оптимизации процесса очистки подземных вод реагентным методом. Суть метода заключается в контролируемом нагнетании реагента непосредственно в водоносный горизонт и создании высокоэффективных зон реакций, при взаимодействии с которыми, токсичный Cr (VI) переходит в более термодинамически стабильную форму Cr (III), т.е. достигается условие, при котором, мигрирующий загрязнитель перехватывается, локализуется и в результате образует относительно безвредное вещество.

Актуальность работы заключается в совершенствовании экологически и экономически целесообразных методов внутрипластовой очистки, за счет оптимизации процесса очистки подземных вод.

Цель работы заключалась в разработке системы оперативного контроля процесса очистки подземных вод от тяжелых металлов, с учетом основных гидрогеологических и гидрогеохимических аспектов, определяющих поведение, процессы и результаты этой очистки в системе вода/порода.

Основные задачи исследований:

- на базе построенной математической модели разработать систему оперативного контроля за результатами проведенных инъекционных работ, позволяющую вести контролируемый процесс очистки подземных вод на участке загрязнения;
- за счет проведения опытно-экспериментальных исследований, построения математической модели и апробации системы оперативного контроля на участке очистки дать обоснование оптимизации процесса очистки подземных вод реагентным методом;
- на базе полученных данных по оптимизации процесса внутрипластовой очистки на пилотном участке, дать анализ эффективности применения способа внутрипластовой очистки подземных вод и рекомендации по введению их в практику решения задач по очистке на аналогичных участках загрязнения от шестивалентного хрома.

Реализация целей и задач осуществлена с использованием следующих методических подходов:

- проведены сбор, анализ и обработка гидро- и геоэкологического материала с детализацией данных для опытного участка Илекского полигона загрязнения. Выполнена привязка полученных материалов с фондовыми и литературными источниками;

- проведены опытно-экспериментальные исследования по определению степени приемистости пласта и выбору надлежащей концентрации реагента на участке очистки;

- построена математическая модель участка загрязнения, формирования и движения подземных вод. Рассчитана на модели площадь загрязнения подземных вод шестивалентным хромом в плане и разрезе, оценена степень взаимосвязи подземных вод с р. Илек и влияние загрязненных подземных вод на качество поверхностных вод р. Илек.

- выполнена статистическая обработка результатов полевых и лабораторных исследований для отслеживания степени осаждения шестивалентного хрома в процессе закачки/откачки технологического раствора;

Научная новизна полученных в работе результатов:

- разработана система оперативного контроля процесса очистки подземных вод от шестивалентного хрома, на базе построенной гидродинамической модели участка очистки;

- усовершенствована методика расположения инъекционных узлов, за счет построения гидродинамических карт формирования потоков;

- составлены рекомендации по оптимизации процесса очистки подземных вод реагентным методом по результатам проведенных опытно-экспериментальных исследований;

Практическая ценность и реализация результатов работы:

- на основании проведенных работ по оптимизации процесса очистки реагентным методом, на пилотном участке снижена концентрация шестивалентного хрома с 53 мг/л до 0,05 мг/л на площади 0,8 км², в достаточно короткий срок;

- полученные результаты позволяют в дальнейшем давать практическое обоснование объема и состава требуемых экспериментальных и натурных исследований при использовании метода внутрипластовой очистки на аналогичных объектах;

Положения, выносимые на защиту:

1. Оптимизированный способ очистки подземных вод инъекционным реагентным методом, путем разработки системы контролируемой закачки раствора сульфата железа в водоносный горизонт.

2. Построенная и апробированная математическая модель миграции подземных вод, загрязненных шестивалентным хромом для оценки и мониторинга формирования шестивалентного хрома в подземных водах на водозаборных участках.

3. Разработанная на базе построенной математической модели система оперативного контроля инъекционных работ, позволяющая оптимизировать процесс очистки подземных вод с представлением карт распространения Cr (VI) на каждый период закачки реагента в пласт.

4. Составленная методика обоснования видов и объемов работ в процессе очистки подземных вод реагентным методом.

Работа выполнялась на кафедре «Гидрогеологии и инженерной геологии» в рамках гранта на обучение от Министерства образования и науки Республики Казахстан

Апробация работы. Результаты работ докладывались на международных конференциях, которые состоялись в Грузии, России, Казахстане. Результаты работ подтверждены независимым экспертом в области гидрогеологии и геоэкологии. Основные выводы в рамках данной работы опубликованы в научном журнале «Journal of Environmental Hydrology», США.

Личный вклад автора заключался непосредственно в выполнении экспериментальной части работы, участии в анализе, обобщении и интерпретации полученных результатов.

Публикации. В результате исследований по теме диссертационной работы было опубликовано, в соавторстве 13 статей, в том числе 3 в международном журнале, входящем в базу данных Scopus, 4 статьи в республиканских специализированных изданиях, рекомендованных комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, а так же материалы и тезисы 6 докладов на республиканских и международных конференциях, форумах и конгрессах.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 134 страницах машинописного текста и включает введение, 4 раздела и заключение, 14 таблиц, 40 рисунков, список использованных источников из 84 наименований.

1. ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Хром – общая характеристика элемента, физико-химические свойства, область применения хрома и его соединений

1.1.1 Общие физико-химические свойства хрома и его соединений

Впервые хром был открыт в минерале крокоите в 1797 году французским исследователем Л.Н.Вокленом [1], а в 1798 году, независимо от него, хром был открыт в крокоите немецким ученым М.Г.Клапротом [2]. Однако наиболее чистый металлический хром был получен в 1799 году французским ученым Ф.Тассертом [3].

Хром (лат. Chromium), Cr, химический элемент VI группы периодической системы Менделеева, атомный номер 24, атомная масса 51,996; металл голубовато-стального цвета [4].

Природные стабильные изотопы: ^{50}Cr (4,31%), ^{52}Cr (87,76%), ^{53}Cr (9,55%) и ^{54}Cr (2,38%). Из искусственных радиоактивных изотопов наиболее важен ^{51}Cr (период полураспада $T_{1/2} = 27,8$ суток), который применяется как изотопный индикатор.

Среднее содержание хрома в земной коре (кларк) $8,3 \cdot 10^{-3}\%$. Этот элемент, вероятно, более характерен для мантии Земли, так как ультраосновные породы, которые, как полагают, ближе всего по составу к мантии Земли, обогащены хромом ($2 \cdot 10^{-4}\%$). Хром образует массивные и вкрапленные руды в ультраосновных горных породах, с ними связано образование крупнейших месторождений хрома. В основных породах содержание хрома достигает лишь $2 \cdot 10^{-2}\%$, в кислых – $2,5 \cdot 10^{-3}\%$, в осадочных породах (песчаниках) $3,5 \cdot 10^{-3}\%$, глинистых сланцах – $9 \cdot 10^{-3}\%$. Хром – сравнительно слабый водный мигрант; содержание хрома в морской воде 0,00005 мг/л. В целом хром – металл глубинных зон Земли, каменные метеориты (аналоги мантии) тоже обогащены хромом ($2,7 \cdot 10^{-10}\%$). Известно свыше 20 минералов хрома [5].

Мировые подтвержденные запасы хромовых руд составляют 1,8 млрд.т. Более 60% мировых запасов хромовой руды сосредоточено в ЮАР, 9% в Казахстане, 6% в Зимбабве, значительными ресурсами хромитов обладают также США, Индия, Филиппины, Турция, Мадагаскар, Бразилия, Россия. Главные производители товарной хромовой руды в мире являются ЮАР и Казахстан, на долю которых приходится более 60% добычи сырья ежегодно [6].

Следует отметить, что тяжелые металлы, в том числе и хром, опасны для окружающей среды и человека тем, что они обладают способностью накапливаться в организме и вмешиваться в метаболический цикл. Они способны быстро изменять свою химическую форму при переходе из одной среды в другую, не подвергаясь биохимическому разложению, а также вступают в многочисленные химические реакции друг с другом и с биологически важными неметаллами. Эти элементы катализируют многочисленные химические реакции, протекающие в любой сфере и, в зависимости от ряда условий, могут оказывать токсическое влияние на живые организмы [5]. Токсические процессы, развивающиеся в результате

действия тяжелых металлов на организм, в зависимости от свойств металлов и условий реализации их общетоксического и специфического действия, проявляются в форме острых, подострых и хронических интоксикаций, аллобиотических состояний (нарушение иммунитета, аллергизации и др.), специальных токсических процессов (мутагенез, тератогенез, канцерогенез и др.).

1.1.2 Применение хрома в различных отраслях промышленности

Широкое использование металлического хрома в различных отраслях промышленности основано на таких его свойствах как жаропрочность, твердость и устойчивость его к коррозии. В качестве легирующей добавки хром используется при выплавке разнообразных сортов стали, увеличивая их твердость, способность к высокотемпературному окислению и механическому истиранию. Очень широкое использование в машиностроительной, авиационной, космической отрасли получили сплавы хрома, которые включают в себя железо, кобальт, молибден – такие как феррохром, нихром, стеллит, комохром и др. Окись хрома и трехокись хрома являются сырьем для получения карбида хрома, шлифовальных паст и красок для стекла и керамики, входят в состав хромовых катализаторов. Хромат натрия, хромат калия и хромат аммония применяются в производстве пигментов, как протрава при крашении в производстве текстиля, как окислитель в органическом синтезе, в фотографии.

Бихромат натрия, бихромат калия и бихромат аммония широко применяются в металлообрабатывающей, кожевенной, текстильной, химической, лакокрасочной, керамической, спичечной, пиротехнической промышленности; их используют в качестве реактивов, а также для приготовления пигментов, дубителей, для протравливания семян. Хромкалиевые квасцы и хромаммониевые квасцы применяются в текстильной и кожевенной промышленности. Хлорид хрома и диоксид-дихлорид хрома применяют для получения хрома. Борид хрома применяется при изготовлении деталей двигателей самолетов, лопаток газовых турбин и др.

1.1.3 Поступление и загрязнение шестивалентным хромом окружающей среды, влияние на экологию

Пути поступления шестивалентного хрома в окружающую природную среду в основном двух типов: загрязнение атмосферы аэрозолями конденсации и дезинтеграции, так же за счет утечки хромсодержащих стоков и дальнейшего загрязнения почвы, поверхностных и подземных вод образующимися в процессе получения хрома и его соединений из хромовой руды и ее дальнейшей переработки [7,8].

Источниками загрязнения окружающей среды хромом, помимо предприятий по добыче и переработке хромовых руд, являются также горнодобывающие, машиностроительные, металлообрабатывающие, текстильные заводы и фабрики. Сжигание бурых каменных углей

сопровождается значительным поступлением хрома в атмосферу [7,8]. Вокруг этих крупных промышленных предприятий могут формироваться техногенные хромовые биогеохимические провинции с повышенным содержанием этого металла в воздухе, почве, воде, продуктах питания растительного и животного происхождения. Соединения хрома, седиментирующие из воздуха, загрязняют в первую очередь почву и водоемы. Поступления хрома в составе промышленных сточных вод, содержащих хром, являются важным источником загрязнения поверхностных и подземных вод.

Открытые водоемы и подземные воды загрязняются и атмосферными осадками, с которыми выпадают растворимые соли хрома. Хром обладает высокой мигрирующей способностью из почвы в растения, подземные и поверхностные воды. Он может поступать в почву вследствие разрушения хромсодержащих руд, отмирания и распада растений и микроорганизмов.

Рассматривая хром в подземных водах, можно сделать заключение, что хром имеет уникальные химические свойства в водной среде. Cr(III) является наиболее распространенной формой хрома, встречающегося в естественной среде, при обычных условиях, устойчив к кислороду и влаге. В сильноокислой среде, хром находится в состоянии Cr(VI) в анионной форме в виде хромата. Природные хроматы редки, однако, при их использовании в различных отраслях промышленности, в окружающей среде могут формироваться очаги загрязнения высоко - концентрированным окисленным хромом [7,8].

В результате естественных природных процессов, таких как эрозия и выщелачивание минералов, хром активируется и физически присутствует в почве, воде и воздухе. Трехвалентный хром, обладающий низкой растворимостью, а также антропогенный металлический хром, хромсодержащие сплавы и нерастворимые продукты, содержащие трехвалентный хром (полуторная окись хрома) являются в значительной степени инертными и биологически недоступными. При нормальных условиях окружающей среды в водной и земной среде трехвалентный хром может образовывать относительно стабильные комплексные соединения со многими встречающимися в природе органическими частицами [9].

Воздействие шестивалентного хрома на окружающую среду связано с его характеристикой как относительно подвижного иона и сильного окислителя. Анион хрома будет оставаться подвижным только в том случае, если его концентрация будет превышать как абсорбционные, так и восстановительные свойства почвы [10,11]. Как только анион хрома вступает в контакт с организмами, сильный окислитель быстро восстанавливается, образуя промежуточные и химически активные кислородные соединения, которые могут вызвать негативные эффекты [12,13]. В результате окислительно-восстановительных реакций Cr(VI) может быть химически превращен в Cr(III) и наоборот [14-16].

Взаимопревращения хрома одновременно контролируются некоторыми факторами, включая присутствие и концентрацию других видов хрома и окислителей или восстанавливающих агентов, температуру окружающей

среды, свет, сорбенты, кислотно - щелочные реакции, pH, комплексообразующие агенты и реакции осаждения [17,18]. В присутствии соединений железа, сульфидов и органических веществ Cr(VI) легко превращается в Cr(III) [19,20]. В биологических системах Cr(VI) легко восстанавливается до Cr(III), а обратной реакции редокс-потенциал не благоприятствует (рис 1.1).

Соединения Cr(VI), растворимые в воде, обычно присутствуют в виде комплексных анионов – хромата и бихромата. Напротив, Cr(III) обычно находится в катионной форме и стремится образовать комплексные соединения с координационным числом 6, а такие комплексы сравнительно плохо растворимы в воде. В водопроводной воде (в окислительных условиях) и особенно при обработке воды окисляющими агентами типа хлора и озона сравнительно малотоксичный трехвалентный хром окисляется в более токсичный шестивалентный хром, на чем и основаны разрешаемые концентрации обоих валентных состояний этого элемента в питьевой воде [21]. Рядом авторов показано, что в водной среде при нейтральном pH соединения шестивалентного хрома весьма стабильны. При слабощелочной реакции воды, а также при $\text{pH} < 4,0$ стабильность хрома резко снижается, причем в кислой среде хроматы переходят в более токсичные соединения – бихроматы. В сточных водах, а также водоемах, где могут содержаться органические вещества, концентрация шестивалентного хрома понижается за счет расхода его на окисление органических веществ [17].

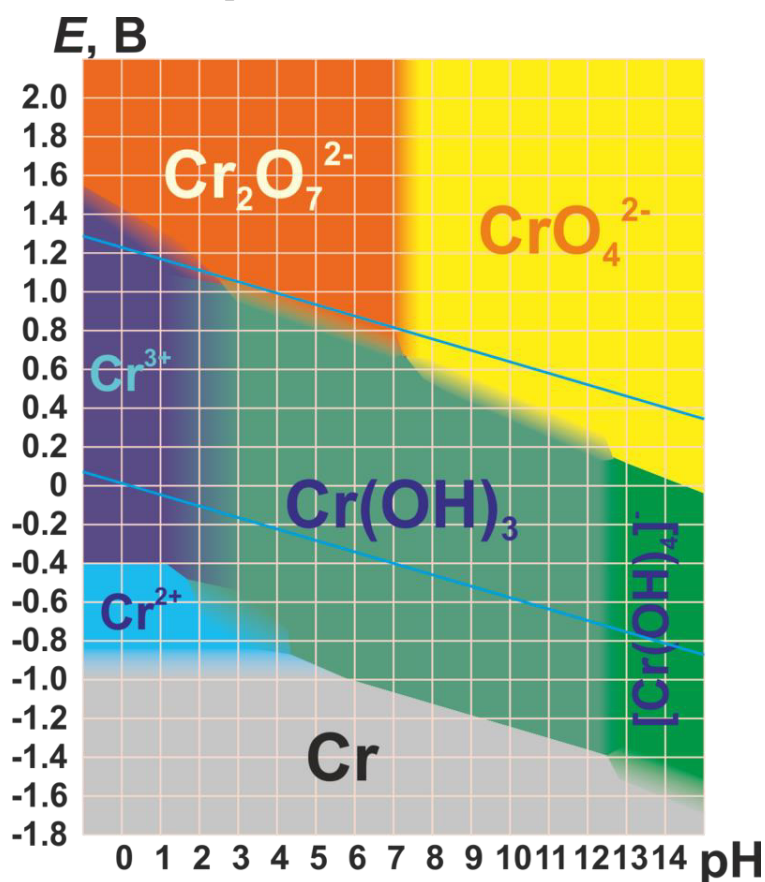


Рисунок 1.1- Диаграмма Пурбе для хрома [1]

1.1.4 Хром в подземных водах

Химические реакции хромовых соединений в водоносном пласте весьма сложный процесс взаимовлияния с водой и почвой. Циклические реакции твердой и растворенной фаз различных степеней окисления хрома представлены на рисунке 1.2. Понимание этого химического процесса играет важную роль в процессе принятия решений в определении того, какие технологии очистки (комбинации технологий) должны быть использованы.

Существуют, в основном, две степени окисления хрома, которые наиболее часто встречаются в природе Cr(III) и Cr(VI). При этом, Cr(VI) сильнее подвержен окислению, является более мобильным, реактивным и токсичным [22]. В общем случае, при условиях нормальной экологической обстановки, Cr(VI) находится лишь в небольших количествах (как результат естественного окисления Cr(III)). Соответственно Cr(III) наиболее распространенная форма нахождения хрома в природе. Водонасыщенные породы и почвы, залегающие на поверхности земли, подверженные воздействию атмосферных осадков и кислорода, имеют условия, в которых может происходить как окисление, так и восстановление одновременно. Ионы Cr(III), могут быть окислены до Cr(VI), путем взаимодействия соединений, к примеру диоксида марганца - MnO_2 , содержащегося в почве, в то же время Cr(VI) может быть восстановлен до Cr(III), с помощью того же MnO_2 , за счет присутствия восстановленного оксида марганца (MnO) и органических кислот находящихся в почве в виде удобрений. Восстановление Cr(VI) до Cr(III) может произойти за счет снижения концентрации органического вещества (в том числе гуминовых кислот, фульвокислот и гумина), растворимого двухвалентного железа Fe^{2+} , и восстановленных соединений серы. Поэтому, перед началом работ по очистке необходимо определить химический состав почв на участке.

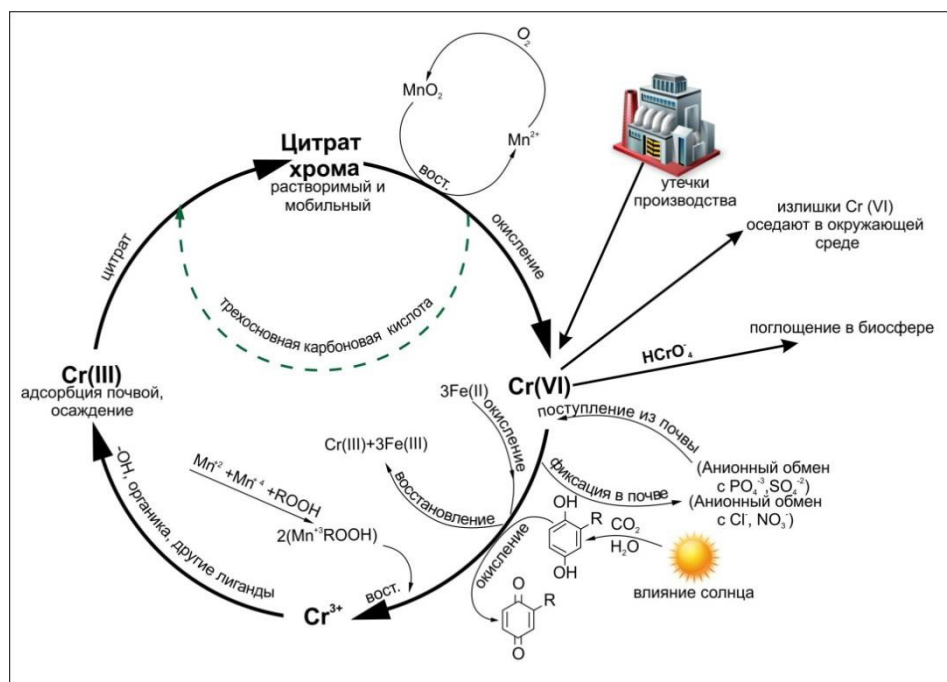


Рисунок 1.2 - Хром в окружающей среде

Успех геохимических методов очистки основан на формировании нерастворимых нереакционноспособных химических частиц, путем осаждения или адсорбции их в результате фиксации или формирования твердого осадка в виде Cr(III) зависимости от физических и химических условий породы. Реакции восстановления хрома могут быть разделены на три типа: с образованием чистых твердых веществ, таких как Cr(OH)₃ (аморфное осаждение); смешанные твердые вещества или соосаждение, такие как Cr_xFe_{1-x}(OH)₃; и молекулярная масса комплексов органических кислот, такие как полимеры гуминовых кислот [22,23]. Чистый гидроксид хрома осаждается в результате изменений параметров водородного показателя pH и окислительно-восстановительного потенциала E (рис 1.1).

Адсорбционные свойства зависят от потенциала катионного обмена для Cr(III) и потенциала анионного обмена для Cr(VI). При этом адсорбция проявляется в виде катионного обмена Cr(III) или в виде гидроксид-ионных частиц гидратированных окислов железа и марганца, расположенных на поверхности глинистых частиц почвы. Как правило, чем ниже потенциал ионного обмена почвы, тем лучше подходит почва для внутривластовой очистки. В таблице 1.1 приведены значения потенциалов для разных типов почв [24].

Таблица 1.1 – Зависимость потенциала ионного обмена от типа почв

Виды почв	ПКО (Мэкв/100г)
Почвы богатые органическими веществами	> 200
Песок	2-7
Супесь	2-18
Суглинок	8-22
Суглинок глинистый	9-27
Глины	5-60

В дополнение к механизмам катионного обмена, анионный обмен для адсорбции анионов Cr(VI) возможен при условии, что гидрохроматы (CrO₄⁻) и хроматы (CrO₄⁻²) будут взаимодействовать с хлоридами (Cl⁻), нитратами (NO₃⁻), сульфатами (SO₄⁻²) либо фосфатами (PO₄⁻³) [25].

При изучении влияния pH на степень адсорбции Cr(VI) в глинах с высоким содержанием каолинита и монтмориллонита, и обнаружено, что адсорбция зависит от pH. При этом величина адсорбции Cr(VI) уменьшается по мере увеличения pH [26]. Хромат имеет крепкие связи с анионами Cl⁻ и NO₃⁻, но может иметь обратную реакцию при наличии PO₄⁻³. Присутствие ортофосфата в почвах снижает адсорбцию анионов Cr(VI).

Сульфат адсорбция на каолинит также изменяется в зависимости от pH, хотя и не так сильно, как на хромат. По данным [27], несмотря на то, что SO₄⁻² и CrO₄⁻² конкурируют по адсорбции на не кристаллическое оксигидроксидное железо, SO₄⁻² и CrO₄⁻² адсорбируются на разных участках

каолинита и, таким образом, не конкурируют за тот же участок. Исследованиями [27] по адсорбции хромата в почвах выявлено следующее:

- степень адсорбции хроматов возрастает с увеличением pH;
- почвы, содержащие более высокие концентрации алюминия и окислов железа показали большую адсорбцию Cr(VI).
- степень адсорбции хроматов снижается с присутствием растворенного SO_4^{-2} и неорганического углерода, конкурирующих при адсорбции.

Основной задачей при очистке подземных вод от шестивалентного хрома является восстановление Cr(VI) до Cr(III) с последующей его фиксацией. Степень фиксации может быть изменена впоследствии, ввиду того, что хром может взаимодействовать с низкомолекулярными комплексами органических кислот (например, с цитратом хрома), таким образом, хром может мигрировать к поверхности и окислиться до Cr(VI) при наличии диоксида марганца в почвах.

Диоксид марганца (MnO_2) образуются естественным образом в верхней части зоны аэрации путем восстановления оксида марганца (MnO) при взаимодействии с кислородом. При применении технологий очистки подземных вод внутри пласта наличие марганца является весьма важным аспектом, способным влиять на результат проведения работ и вызвать вторичное загрязнение.

Обратимость реакции в процессе окисления и восстановления хрома приведена ранее на рис. 1.2. Mn(IV), (в виде MnO_2) окисляет Cr(III) до Cr(VI), в то же время, при условии низкой водонасыщенности пород, Cr(III) и цитрат хрома не окисляется до Cr(VI) в присутствии MnO_2 . Аналогично, Mn(III) в составе комплексов органических кислот восстанавливают Cr(VI) до Cr(III), в присутствии органических кислот почвы [28]. Цикл снова может повториться, так как наряду с Cr(III), могут быть образованы низкомолекулярные комплексы органических кислот (например, лимонная кислота) и, таким образом, будут сформированы условия миграции хрома к поверхности почвы и окисления его до Cr(VI). По данным [28] устойчивость и инертность Cr(III) может быть полностью гарантирована только, при отсутствии взаимодействия с кислородом. Другими словами, уплотнение и бетонирование днища прудов накопителей шламов хромового производства бесполезно, в случае, если они не покрыты и имеют взаимодействие с кислородом.

1.2 Аналитический обзор методов очистки хромсодержащих подземных вод

Способы очистки подземных вод от шестивалентного хрома заключаются в трех принципах, которые в зависимости от степени загрязнения, финансовых затрат и целесообразности проведения делятся на два типа – это удаление загрязнителя из системы вода/порода и оконтуривание (локализация) шлейфа загрязнения (рис. 1.3).



Рисунок 1.3 - Основные способы очистки подземных вод от шестивалентного хрома

1.2.1 Экстракционная очистка

Использование метода экстракции экономически целесообразно в случае значительной концентрации примесей органического характера или высокой стоимости извлекаемого вещества. Для успешного протекания процесса экстракции экстрагент должен обладать следующими свойствами:

- иметь хорошую экстрагирующую способность по отношению к извлекаемому веществу, т.е. высокий коэффициент распределения;
- обладать определенной селективностью – способностью экстрагировать из сложной системы одно вещество или определенную группу веществ;
- отличаться малой растворимостью в воде;
- заметно отличаться плотностью от плотности воды, что обеспечивает быстрое и полное разделение фаз;
- иметь температуру кипения, значительно отличающуюся от температуры кипения экстрагируемого вещества, что обеспечивает легкость их разделения;
- не взаимодействовать с экстрагируемым веществом, материалом аппаратуры и не подвергаться заметному гидролизу;
- иметь небольшую удельную теплоту испарения и малую теплоемкость, что позволяет снизить расхода пара и охлаждающей воды;
- иметь возможно меньшую огнеопасность, взрывоопасность и токсичность;
- иметь низкую стоимость.

Экстракционная очистка применяется в основном для удаления Cr(VI) из технических растворов на производстве различных отраслей промышленности (кожевенная, деревообрабатывающая, металлургическая и др.). Наземные сооружения, которые используются для поглощения и очистки хромовых стоков, шламов и осадков на поверхности почв рассмотрены в данном подразделе.

1.2.1.1 Физико-химические способы

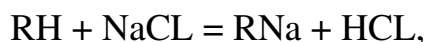
Ионный обмен

Ионный обмен представляет собой физический процесс, в котором ион с высокой степенью родства к смоле материала ионообменной колонки заменяет ион с более низкой степенью, который ранее был связан в колонке со смолой. Поскольку Cr (VI) находится в растворенном состоянии, ионы связываются со смолой и вытесняют ранее связанные ионы (обычно Cl^- или OH^- ионы). Смолы, используемые для замещения Cr, как правило, содержатся в неорганическом цеолите или синтетической смоле. После того, как смолы, аккумулировали Cr в достаточном количестве обменных реакций, происходит прорыв порогового значения связей и его восстановления до трехвалентного.

Ионный обмен является наиболее эффективным и коммерчески доступным способом экстракционной очистки, применяемым в настоящее время. Лабораторные испытания на участке Фресно, штат Калифорния [29], на шести различных коммерчески доступных устройствах массового ионообмена показали, что ионообменные смолы не могут выполнять восстановительные реакции при большом объеме стоков. Технология была использована на нескольких Cr-загрязненных участках [30,31]. Ионообменные системы, такие как IERECHROM [30] были разработаны для восстановления Cr (III).

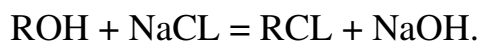
Синтетические ионообменные смолы представляют собой пространственную сетку с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами. Пространственная углеводородная сетка выступает матрицей, а обменивающиеся ионы – противоионами. Каждый противоион соединен с противоположно заряженными ионами, называемыми анкерными. Реакция ионного обмена протекает следующим образом:

при контакте с катионитом –



где R – матрица с фиксированными ионами; H – противоион;

при контакте с анионитом –



Ионнообменная очистка осуществляется путем последовательного фильтрования сточных вод через катиониты и аниониты, загруженные в серийные фильтры для водоподготовки. Иониты представляют собой твердые высокомолекулярные полиэлектролиты, способные к реакциям ионного обмена. Иониты имеют гелевую, изопористую и микропористую

структуру. В гелевых и изопористых – отсутствуют реальные поры. У первых плотность заряда фиксированных ионов распределена неравномерно, у вторых – равномерно.

Макропористые иониты содержат в своей структуре реальные поры, которые в сухом содержании заполнены воздухом.

В зависимости от знака заряда обменивающихся ионов иониты делятся на катиониты, аниониты и амфолиты. Первые обмениваются с раствором катионами, вторые – анионами, третьи, в зависимости от условий, катионами или анионами.

В технологии очистки сточных вод практическое применение нашли катиониты и аниониты. По степени диссоциации функциональных групп различают сильнокислотные и слабокислотные катиониты, сильноосновные и слабоосновные аниониты.

При очистке сточных вод, содержащих соединения Cr^{6+} (хромат- и бихромат-ионы) следует применять сильноосновные аниониты. При использовании сильноосновных анионитов из фильтрата катионитовых фильтров необходимо удалять углекислый газ.

Иониты загружают в фильтры различных конструкций. Наибольшее применение имеют металлические ионообменные фильтры (диаметр 2,6 м). При этом анионитовые фильтры первой ступени загружают слабоосновным, а второй – сильноосновным анионитом.

В составе установок предусматривают дегазатор. Скорость фильтрования принимают [21]:

- для катионитовых фильтров 1-ой и 2-ой ступени – 12-15 м/ч;
- для анионитовых фильтров 1-ой ступени – 12-15 м/ч, 2-ой – 20-25 м/ч.

Для извлечения катионов Cr^{3+} применяют Н-катиониты, хромат-ионы CrO_3^{2-} и бихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ извлекают на анионитах АВ-17, АН-18П, АН-25, АМ-п, АМ-8. Емкость анионитов по хрому не зависит от величины рН в пределах от 1 до 6 и значительно снижается с увеличением рН больше 6 [32].

При концентрации Cr^{6+} в растворе от 800 до 1400 экв/дм³ обменная емкость анионита АВ-17 составляет 270-376 моль·экв/м³. Регенерацию сильноосновных анионитов проводят 8-10 % раствором едкого натра. Степень очистки воды по данной технологии более 90-95 %.

Для сорбции анионов хрома используют материал ВИОН АС-1, имеющий в своем составе сильноосновные винилпиридиниевые группы с СОВ 1,1-1,2 мг-экв/г. Две сорбционные колонны из коррозионно-стойкой стали имеют объем 50 дм³ каждая. Сорбция хрома зависит от его концентрации в исходном растворе. Так, если концентрация составляет до 10 мг/дм³, то в фильтрате его не обнаруживают. Однако при концентрации аниона хрома 75 мг/дм³ и выше содержание его в фильтрате 0,04-0,01 мг/дм³.

Влияние исходной концентрации раствора хрома на его содержание в фильтрате обусловлено высоким ионным радиусом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, вызывающим стерические затруднения при сорбции на волокнистом хемосорбенте [33].

При высоком содержании хрома следует уменьшить скорость подачи раствора на сорбционную колонну. В этом случае возрастает степень очистки. При достижении насыщения сорбционных колонн их регенерируют.

Регенерацию ВИОН АС-1 проводят раствором Na_2CO_3 . При этом в каждую колонну заливают по 50 дм^3 раствора и оставляют его на 3 ч. Последующая операция заключается в промывке фильтра водой [34].

Достоинства метода:

- 1) возможность очистки до требований ПДК;
- 2) возврат очищенной воды до 95 % в оборот;
- 3) возможность утилизации тяжелых металлов;
- 4) возможность очистки в присутствии эффективных лигандов.

Недостатки метода:

- 1) необходимость предварительной очистки сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органики, взвешенных веществ;
- 2) большой расход реагентов для регенерации ионитов и обработки смол;
- 3) необходимость предварительного разделения промывных вод от концентратов;
- 4) громоздкость оборудования, высокая стоимость смол;
- 5) образование вторичных отходов – элюатов, требующих дополнительной переработки.

Адсорбционная очистка

Адсорбционный метод является одним из эффективных методов очистки (рисунок 1.4). Наиболее универсальными из адсорбентов являются активированные угли. С их помощью возможно практически полное удаление из растворов ионов тяжелых металлов. Обычные типы активных углей изготавливают из антрацита, битумного или мягкого угля, нефтяного угля, торфа, древесины и кокса. Адсорбция дополняет биологическую обработку.

Использование сорбентов, в том числе и активного угля, часто позволяет селективно извлечь токсичные элементы, после чего сточная вода может обрабатываться биологическими методами.

В практике очистки промышленных сточных вод сорбенты применяют в пылевидной и зернистой форме. Опыт показывает, что активный уголь обладает широким спектром адсорбционной активности.

Поглощающая способность сорбентов колеблется в широких пределах: от 95 % для традиционных активированных углей, до 35 % для дешевых видов отходов.

Дорогие сорта сорбентов подлежат регенерации, организация которой на очистных сооружениях весьма сложна. Дешевые могут быть подмешены к осадку, т.к. они интенсифицируют процесс обезвоживания, но увеличивают массу последнего. В процессах очистки пылевидные сорбенты распространения не получили, хотя и не требуют сложного аппаратного оформления сопутствующих использованию процессов.

Были исследованы в качестве сорбентов активированные угли, синтетические сорбенты, отходы производства (зола, шлаки, опилки и др.). Минеральные сорбенты – глины, силикагели, алюмогели – неэффективны, так как энергия взаимодействия их с молекулами воды велика и превышает энергию адсорбции.

Применение активированных углей эффективно, однако они должны обладать определенными свойствами, такими как высокие показатели пористости, прочности, смачиваемости и низкой стоимостью. Активированные угли хорошо выдерживают промывку. Однако со временем нуждаются в высокотемпературной регенерации или частичной догрузке сорбентов.

Процесс адсорбционного извлечения Cr^{6+} проводился при интенсивном перемешивании адсорбента с раствором, отстаивании и последующей фильтрацией раствора через слой адсорбента. При этом использовался активированный уголь в виде частиц диаметром 0,1 мм. Процесс проводился в две стадии (рисунок 1.4).

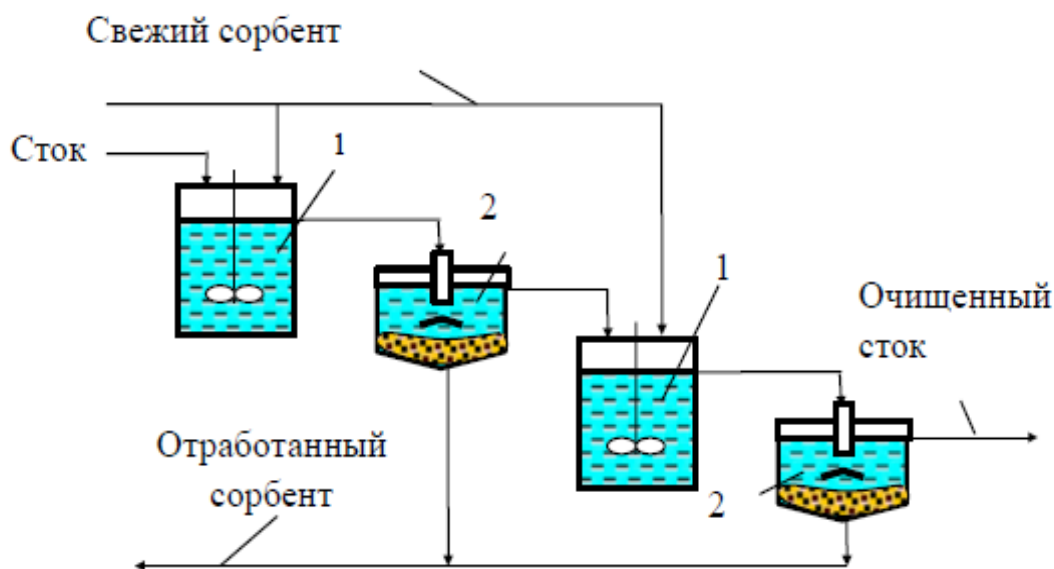


Рисунок 1.4 - Схема очистки стоков с дробным введением сорбента.

1 – смеситель, 2 – осветлитель

Установлено, что Cr^{6+} адсорбируется на активированном угле в виде анионов, таких как HCrO_4^- и CrO_4^{2-} . По результатам адсорбции активированным углем степень очистки достигает 100 %.

Для технического осуществления адсорбционного метода обычно на практике используют фильтры с активированным углем. Сточные воды предварительно подкисляются до $\text{pH} = 1,5-2,0$. Скорость фильтрации поддерживалась равной 0,1 м/ч при концентрации Cr^{6+} до 150 мг/дм³ и $\text{pH} = 1$. Регенерацию адсорбента производят раствором серной кислоты. При регенерации адсорбента 15 % раствором NaOH элюат содержит ион CrO_4^{2-} в

виде Na_2CrO_4 . После регенерации адсорбент отмывают водопроводной водой до $\text{pH} = 7$ [34].

Активированный уголь имеет чрезвычайно высокую площадь натяжения внутренней поверхности, порядка $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Cr (III) слабо адсорбируется активированным углем, в то время как Cr (VI) может быть удален электростатической адсорбцией и восстановлением до Cr (III). Адсорбция Cr (VI) в главной степени зависит от pH , вследствие электростатических поверхностных взаимодействий.

Количественные результаты очистки различаются в зависимости от типа адсорбента, так как различные типы активированного угля имеют разные значения точки нулевого суммарного заряда (тнз) [35]. Calgon Filtrasorb 400 показал способность к адсорбции при pH от 5 до 6 [36,45]. Большинство соединений хрома (CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) способны к адсорбции, наибольшую способность к поглощению имеет HCrO_4^- . Активированный уголь на кокосовом волокне (тнз=7,5) достигает наибольшей способности к замещению при $\text{pH}=2$ [36].

Гранулированный активированный уголь редко применяется для участков загрязненных Cr (VI), в силу практических соображений. Адсорбция Cr (VI) активированным углем зависит от pH и требует дополнительных химических реагентов в качестве предварительной обработки для снижения pH [49]. В период регенерации, адсорбированный Cr (VI) переходит в состояние Cr (IV), создавая второй поток отходов, требующих дополнительной очистки.

Альтернативные сорбенты были так же протестированы для удаления Cr (VI) для очистки. Материалы, испытанные до настоящего времени варьировались от использованных автомобильных шин до морских водорослей. Результаты показали, что удаление эквивалентно или в некоторых случаях превосходит результаты с ионообменными смолами [38]. Исследования проводились на живых и мертвых биосорбентах, включая бактерии, дрожжи, микроводоросли, грибы и водоросли. Так же были исследованы глины, торф и растительный мусор, в качестве альтернативных природных материалов. Низкие по стоимости сорбенты не способны к восстановлению, однако, могут быть утилизированы сразу после процедуры адсорбции. По результатам аналитических исследований способов очистки подземных вод от Cr(VI) можно сделать заключение, что адсорбционная очистка редко применяется для очистки вод от шестивалентного хрома.

В качестве достоинств метода можно выделить следующее:

- 1) очистка до ПДК;
- 2) возможность совместного удаления различных по природе примесей;
- 3) отсутствие вторичного загрязнения очищаемых вод;
- 4) возможность рекуперации сорбированных веществ.

Недостатки метода:

- 1) невозможность осуществления процесса для выбранной технологии обработки загрязненных вод без их извлечения из водоносного горизонта;
- 2) дороговизна и дефицитность сорбентов;

- 3) большой расход реагентов для регенерации сорбентов;
- 4) образование вторичных отходов, требующих дополнительной очистки.

С учетом этих представленных недостатков, было сделано заключение, что адсорбционный метод применим лишь в качестве комбинированного метода очистки – совместное использование реагентного и адсорбционного методов.

Электрокоагуляционная очистка

Электрокоагуляция находит все более широкое применение в тех случаях, когда традиционные способы механической и физико-химической обработки воды оказываются недостаточно эффективными. Основными преимуществами электрокоагуляции являются: компактность и простота эксплуатации установки для осуществления процесса электрокоагуляции; отсутствие реагентного хозяйства. Электрокоагуляция является мобильным методом, позволяющим вести процесс очистки воды от хрома в широком диапазоне pH (от 2 до 9) с меньшими (по сравнению с другими способами очистки) капитальными и эксплуатационными затратами.

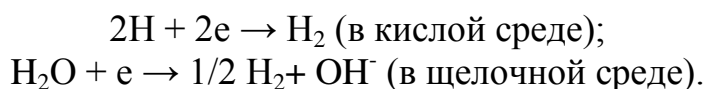
Промышленные сточные воды являются электролитом, так как присутствующие в них минеральные соли, свободные кислоты или щелочи в определенной степени диссоциированы на ионы. При погружении в такую жидкость электродов, к которым подведено напряжение достаточной величины, начинается перенос электрического тока движущимися к электродам ионами в электролите и электронами во внешней цепи.

В случае применения растворимых электродов электродный процесс сопровождается совокупностью электрохимических реакций, скорость которых определяется общим значением потенциала на границе металл/раствор, составом раствора и условиями диффузии компонентов или продуктов реакции в растворе. В результате электролиза происходит процесс восстановления или окисления на электродах компонентов, входящих в состав электролита. В переносе тока принимают участие все находящиеся в воде ионы, а также коллоидные и взвешенные частицы, несущие заряд.

Растворение металлов происходит как за счет внешнего тока (электролитическое растворение), так и в результате взаимодействия с электролитом (химическое растворение).

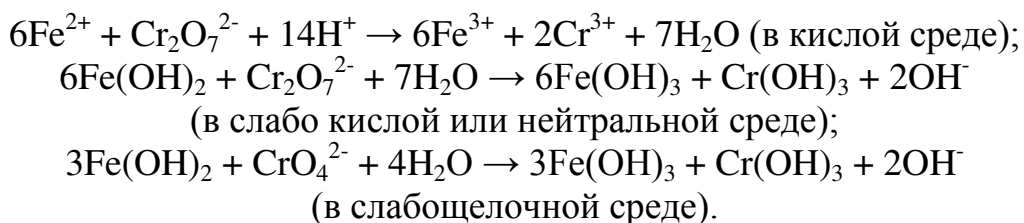
Для очистки промышленных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, в основном применяют электрокоагуляторы с железными электродами. Согласно теории электрохимической коррозии, при использовании железных электродов в процессе электрокоагуляционной очистки воды могут протекать следующие наиболее вероятные реакции:

- на аноде – переход ионов железа в раствор (анодное растворение) –
$$\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+};$$
- на катоде –



При электрокоагуляционной очистке воды на процесс растворения железных электродов оказывают влияние физико-химические, электрические и гидродинамические факторы: активная реакция среды, ее солевой состав, температура, химический состав железных (стальных) электродов, плотность тока, частота смены полярности, скорость движения воды в межэлектродном пространстве и др. Установлено [28-34], что снижение величины pH и увеличение солесодержания обрабатываемой воды приводит к резкому увеличению скорости растворения железных анодов.

Очистка хромосодержащих сточных вод в электрокоагуляторе с железными электродами основана на химическом восстановлении бихромат и хромат ионов ионами Fe^{2+} , образующимися при электролитическом растворении анодов и в результате катодного восстановления $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, а также гидролизом железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, образующейся в обрабатываемой воде при взаимодействии Fe^{2+} и ионов OH^- при $\text{pH} > 7,5$, согласно следующим уравнениям химических реакций:



В соответствии с приведенными выше уравнениями на восстановление 1г хрома в сточной воде, обрабатываемой в электрокоагуляторе, расходуется 3,22г железа, на что тратится по закону Фарадея 3,09А/ч электричества.

При электрокоагуляционной обработке хромосодержащих сточных вод, имеет место не только электрохимическое растворение железного анода, но и его чисто химическое растворение в соответствии с уравнением $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$. Образовавшиеся при этом ионы Fe^{2+} также участвуют в восстановлении Cr^{6+} , снижая тем самым расход электроэнергии на обработку сточных вод.

Существенное значение при очистке воды электрокоагуляцией имеет выбор оптимальной плотности тока. Наиболее выгодной может быть работа электрокоагулятора при высоких плотностях тока, так как при этом более интенсивно используется их емкость и рабочая поверхность электродов. Однако с повышением плотности тока возрастают поляризационные явления и пассивация электродов, что приводит к возрастанию напряжения и потерям электроэнергии на побочные процессы. Наступление пассивного состояния железного анода связано с образованием на его поверхности окисной пленки или плотного осадка гидроокиси железа. Для предотвращения этих явлений предлагается менять полярность электродов в зависимости от плотности тока через 15-120 мин [28].

Обычно величина напряжения на ванне электрокоагулятора не превышает максимально допустимого напряжения для используемых источников постоянного тока и находится в пределах 6-12В. В тех случаях,

когда напряжение на электролизере является предельным для используемого источника тока, а величина тока еще не достигнута, для получения требуемой производительности установки рекомендуется вводить в обрабатываемую сточную воду раствор хлорида натрия.

Практика работы электрокоагуляционных установок показывает, что величина тока, пропускаемого через сточные воды, определяется количеством электричества, которое необходимо для полного восстановления Cr^{6+} , и выбранным временем обработки воды в аппарате. Время обработки выбирается таким, чтобы за период пребывания воды в электрокоагуляторе в раствор перешло такое количество железа, которого бы хватило для восстановления Cr^{6+} , содержащегося в обрабатываемом объеме сточных вод. Вместе с тем, скорость анодного растворения железа зависит от выбранной плотности тока. В целом ряде работ [28] указывается, что очистку сточных вод от Cr^{6+} следует вести в интервале плотностей тока от 50 до 200 А/м².

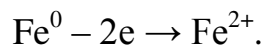
Увеличение плотности тока приводит к сокращению времени электрохимической обработки сточных вод, но в то же время из-за роста напряжения на ванне электрокоагулятора увеличивается удельный расход электроэнергии. По конструктивным соображениям, чтобы не применять громоздкие электрокоагуляторы и выпрямители постоянного тока, время обработки сточных вод рекомендуется выбирать в интервале от 2 до 15 мин [33, 34].

В ходе электрокоагуляционной очистки сточных вод происходит повышение величины рН. Это объясняется тем, что количество образующихся гидроксид-ионов превалирует над количеством ионов водорода, которые образуются при гидратации ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} [33].

Очищенные по данной технологии сточные воды могут быть использованы в оборотном водоснабжении, а также на тех предприятиях, где необходимо решить проблему снижения общего солесодержания. Метод электрокоагуляционной обработки хромстоков рекомендуется применять при концентрации Cr^{6+} в исходном стоке не выше 100 мг/дм³, исходной величине рН = 3,5-7 [33].

Гальванокоагуляция

Существует техническая возможность произвести электрохимическую обработку сточных вод без наложения внешнего электрического поля – так называемый метод гальванокоагуляции. Суть метода состоит в генерации железосодержащего реагента (коагулянта) непосредственно в сточной воде путем образования в загрузке, содержащей отходы малоуглеродистой стали, бесконечного множества короткозамкнутых гальванических элементов. В этих элементах железная стружка является растворимым анодом, медная стружка или угольный порошок – катодом, сточная жидкость – электролитом. За счет разности электрохимических потенциалов железо переходит в раствор без наложения тока от внешнего источника [38].:



Аппаратурное оформление процесса гальванокоагуляции разработано институтом "Казмеханобр" (г. Алматы).

Недостатки:

- громоздкость и большая металлоемкость;
- дефицитность конструкционных материалов для изготовления (толстостенная труба из высоколегированной стали);
- повышенная истираемость гальванобарабана загрузкой;
- шум и вибрации при работе;
- неустойчивость в работе на некоторых категориях сточных вод;
- недостаточный, а порой непредсказуемый эффект очистки;
- плохая автоматизируемость;
- необходимость предварительного усреднения сточных вод;
- неизбежность коррекции pH на входе и выходе (подкисление до pH = 2-3 и подщелачивание до pH = 8,5-9,0 соответственно), а значит и значительное вторичное загрязнение стоков анионами кислот (SO_4^{2-} и др.);
- значительные капитальные затраты на обеспечение взрывобезопасности помещений, т.к. при эксплуатации гальванокоагулятора выделяются большие количества водорода.

Поскольку в основе процесса лежит взаимодействие гальванопар, решающее значение имеет не только выбор материалов для взаимодействия, но и создание соответствующих условий для обеспечения незатухающего процесса. Отчасти эта задача решается вращением барабана, стимулирующим обновление контактов заряженных частиц и снижение скорости поляризации их поверхности. С целью создания оптимальных условий растворения металла, обновления поверхности загрузки и устранения поляризационных явлений может применяться гидравлическое пневматическое, электромагнитное встряхивание или перемещение слоёв.

Электролиз

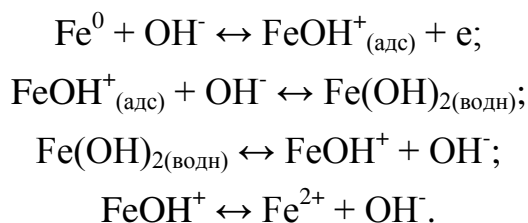
Процесс электролиза протекает на электродах при пропускании через раствор постоянного электрического тока. Такой метод электрохимического восстановления хрома с применением нерастворимых анодов используется для обезвреживания стоков с большими концентрациями Cr^{6+} более 2 г/дм³ [19].

Электрохимическая очистка загрязненных грунтовых вод от Cr^{6+} в непроточном бездиафрагменном электролизере с графитовыми электродами, при установленном токе в пределах 0,5 А, напряжении 8 В, анодной и катодной плотности тока $i_{\text{ан}} = 250 \text{ А/м}^2$ и $i_{\text{кат}} = 500 \text{ А/м}^2$ с температурой 25⁰С проведен электролиз, достигнутая степень очистки составила 97 %.

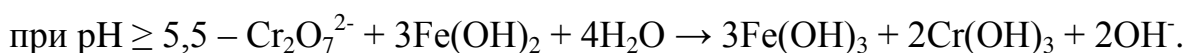
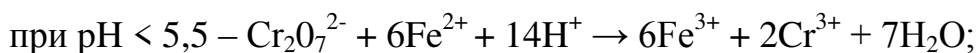
Проведение электрохимической очистки загрязненных грунтовых вод от Cr^{6+} в электролизере с диафрагмой на графитовых электродах при напряжении 10-13 В с условиями, сходными тем, что были в бездиафрагменном способе, дало аналогичный результат. После

электрохимической обработки добавляются щелочные реагенты для осаждения Cr^{3+} в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

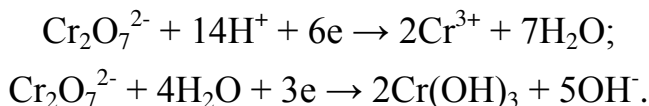
Электрохимическая очистка загрязненных грунтовых вод может проводиться с растворимыми анодами [19,40]. При обработке стоков, содержащих Cr^{6+} , в качестве реагента-восстановителя выступает Fe^{2+} , получаемое в результате растворения железных анодов. При этом для повышения электропроводности воды используют реагент – поваренную соль. В результате электролитического растворения стальных анодов при $\text{pH} > 2$ образуются ионы Fe^{2+} по следующей схеме:



Одновременно с этими процессами ионы Fe^{2+} , а также гидроксид Fe^{2+} способствуют химическому восстановлению Cr^{6+} до Cr^{3+} по следующим реакциям:



Некоторое количество ионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ восстанавливается до ионов Cr^{3+} в результате следующих катодных электрохимических процессов:



Согласно [40] при суммарной концентрации Cr^{6+} и ионов тяжелых металлов до 80 мг/дм^3 в интервалах 80-100, 100-150 и 150-200 мг/дм^3 анодную плотность тока следует принимать соответственно 150, 200, 250 и 300 А/м^2 . Продолжительность обработки стоков зависит от интенсивности растворения железных анодов и количества пропущенного электричества.

Вместе с тем, этот метод очистки имеет свои недостатки, ввиду того что он рекомендуется для незначительных, начальных концентраций Cr^{6+} в сточных водах – от 1 г/м^3 – и незначительных объемах загрязненных сточных вод, а так же обусловлен значительными затратами электроэнергии на очистку.

Электродиализ

Электродиализ – процесс сепарации ионов солей, осуществляемый в мембранном аппарате под действием постоянного электрического поля, применяемый для очистки сточных вод.

Электродиализатор (рисунок 1.5) разделен чередующимися катионитовыми и анионитовыми мембранами, образующими концентрирующие (рассольные) и обессоливающие (дилуатные) камеры. Под воздействием постоянного электрического поля катионы, двигаясь к

катоде (-), проникают через катионитовые мембраны, но задерживаются анионитовыми; а анионы двигаясь в направлении анода (+), проходят через анионитовые мембраны, но задерживаются катионитовыми. В результате этого из анодного ряда камер (например, четных) ионы обоих знаков выводятся в смежные камеры. При этом в первых камерах образуется опресненный дилуат, а в других – концентрат.

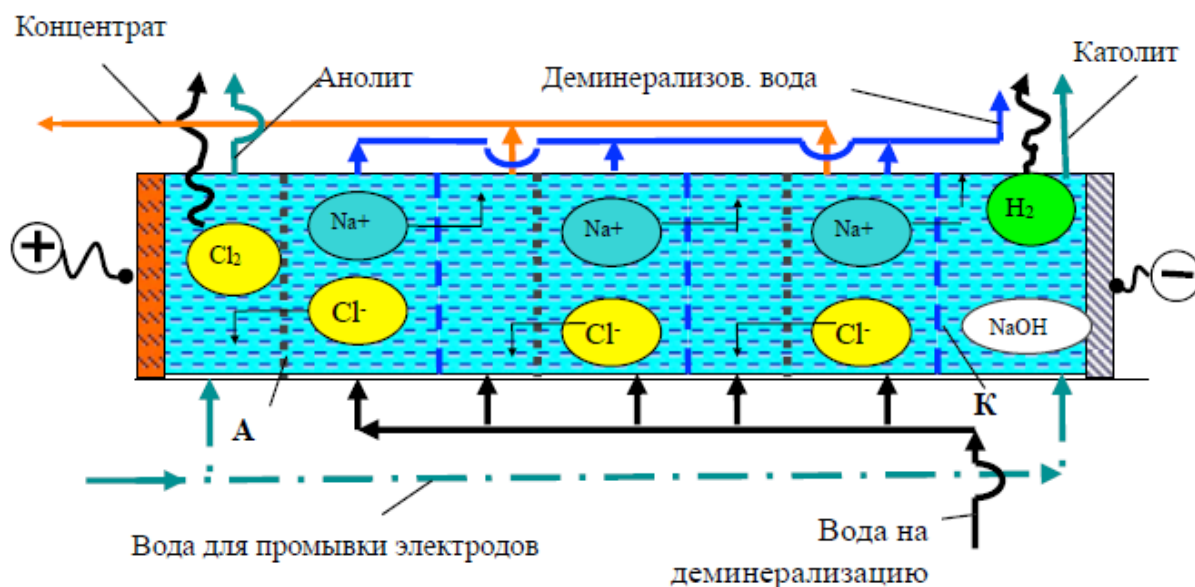


Рисунок 1.5 - Схема процесса электродиализа. К – катионитовые мембраны, А – анионитовые мембраны, (-) – катод, (+) – анод

В камере у катода образуется щелочной католит, а у анода – кислый анолит, которые постоянно удаляются водой для промывки электродных пространств.

Мембраны для электродиализаторов изготавливаются в виде гибких листов прямоугольной формы или рулонов из термопластического полимерного связующего и порошка ионообменных смол. Селективность анионитовых мембран в 0,1Н растворе NaCl составляет 0,94-0,96 а катионитовых – 0,86-0,96. Катоды в электродиализаторах изготавливаются из нержавеющей стали или титана, аноды – из платинированного титана. Электродиализные аппараты применяются двух типов: прокладочные и лабиринтные.

Различают следующие технологические схемы электродиализных установок (ЭДУ):

- прямоточные, в таких схемах вода очищается от исходной до заданной в один проход;
- циркуляционные; в таких схемах определенный объем частично очищенной воды из емкости дилуата перекачивается через ЭДУ обратно в емкость дилуата до тех пор, пока не будет достигнута необходимая степень очистки.

При использовании электродиализа происходит избирательный перенос ионов через перегородки, изготовленные из ионитов (мембраны) под действием электрического тока. Ионообменные мембраны проницаемы только для ионов, имеющих заряд того же знака, что и у подвижных ионов [42]. Метод очень чувствителен к осадкообразованию и отравлению мембран, что и предопределяет ограничение использования метода.

Наиболее эффективно применение электродиализных установок при солесодержании до 2 г/дм^3 . Перед подачей обрабатываемой воды на электродиализную установку (ЭДУ) ее необходимо предварительно подготовить, так как установлены жесткие пределы содержания взвешенных веществ, железа и других ингредиентов в очищаемой воде. Перед обессоливанием необходимо механическое и сорбционное фильтрование. При этом капитальные затраты на подготовку воды перед электродиализом могут достигать 50 % и более от общих затрат на обессоливание. В связи с тем, что разность потенциалов пропорциональна количеству ячеек, то потребление энергии на 1 кг солей является величиной относительно постоянной и составляет 0,6-0,8 кВт ч.

На электродиализных установках практически невозможно снизить солесодержание обработанной воды ниже 300 мг/дм^3 , так как соответствующие камеры должны иметь слишком большое электрическое сопротивление, ведущее к омическим потерям. В зависимости от внутренних гидравлических условий в электродиализных аппаратах считается оптимальным уровень удаления солей в пределах 40-60 % для одной ступени. Именно поэтому большинство электродиализных установок имеет несколько ступеней, соединенных последовательно.

Достоинства метода:

- 1) возможность очистки до требований ПДК;
- 2) возврат очищенной воды до 60 % в оборотный цикл;
- 3) возможность утилизации ценных компонентов;
- 4) отсутствие фазовых переходов при отделении примесей, что позволяет вести процесс при небольшом расходе энергии;
- 5) возможность проведения при комнатных температурах без применения или с небольшими добавками химических реагентов;
- 6) простота конструкции аппаратуры.

Недостатки метода:

- 1) необходимость предварительной очистки стоков от масел, ПАВ, органики, растворителей, солей жесткости, взвешенных веществ;
- 2) значительный расход электроэнергии;
- 3) дефицитность и дороговизна мембран;
- 4) сложность эксплуатации;
- 5) отсутствие селективности;
- 6) чувствительность к изменению параметров очищаемых вод;
- 7) поиск новых дешевых ионообменных мембран (стойких, например, в концентрированной хромовой кислоте), а также фильтров, предотвращающих засорение аппаратов.

Методы обратного осмоса и ультрафильтрации

Мембранные фильтры используются при обработке воды для фильтрации растворимых соединений анионов и катионов из воды, в том числе HCrO_4^- и CrO_4^{2-} . Разница давлений является основной движущей силой мембранного фильтрования. Системы мембранной фильтрации классифицируются по размеру пор. В зависимости от размеров пор различают системы микрофильтрации (МФ), ультрафильтрации (УФ), нанофильтрации (НФ) и обратного осмоса (ООС).

Из представленных, системы обратного осмоса достигают наилучших результатов очистки, однако, наличие высокого давления в системе в некоторых случаях затрудняет применение данного метода. Наряду с ООС, часто применяют нанофильтрацию. Хафиан и др [50] протестировали тонкопленочные заряженные поверхности нанофильтров для удаления Cr(VI) и обнаружили перспективность данного метода. Благодаря тому, что мембраны фильтров имеют отрицательный заряд, Cr(VI) и другие анионы оседают на поверхности мембран. В то же время, с ростом ионных сил воды, данный эффект экранируется и способность хрома к оседанию снижается. Как и в предыдущих случаях способность хрома к оседанию и восстановлению повышается с увеличением pH (к примеру некоторые мембранные пластины депротонируются, увеличивая электростатическое сопротивление и Cr меняется до CrO_4^{2-}).

В некоторых случаях ионы Cr(VI) слишком малы, чтобы быть удалены путем микрофильтрации или ультрафильтрационными мембранами. Тем не менее, данные методы могут быть применены в случае предварительной обработки Cr(VI) в комплексе с более крупными молекулами. Хлорид гексадицирилперидина использовался в прошлом, для дообработки и удаления хрома методом ультрафильтрации через мембрану с 17,5% долей от всего полимера. Приблизительно 98% Cr(VI) были удалены с помощью данной системы [45]. Микрофильтрация в основном используется для удаления Cr(III) из промышленных сточных вод [44].

Обратным осмосом называется процесс разделения растворов, путем их фильтрования под давлением сквозь полунепроницаемые мембраны, которые пропускают растворитель (воду) и задерживают растворенные в ней вещества. Понятие "обратный осмос" показывает обратимость процесса прямого и "обратного осмоса". При этом со стороны воды возникает осмотическое давление (рисунок 1.6). При прямом осмосе (рисунок 1.6 а) происходит самопроизвольный переход растворителя (воды) в отделенный от нее полупроницаемой мембраной раствор. Уровень раствора повышается до тех пор, пока разница в уровнях вода-раствор не уравнивает осмотическое давление (рисунок 1.6 б). При приложении к раствору давления (p), превышающего осмотическое давление (π), возникает обратный ток воды через полупроницаемую мембрану. При этом с противоположной стороны мембраны можно получить очищенную воду. На рисунке 1.6 в представлена схема условий возникновения обратного осмоса. Это явление приводит к

тому, что из стоков удаляется вода, а в стоках концентрируются ионы тяжелых металлов и другие загрязнения.

Этот механизм справедлив как для обратноосмотических (гиперфильтрационных), так и для ультрафильтрационных установок.

Необходимое давление, превышающее осмотическое давление растворённого вещества в растворе, составляет 0,1-1,0 МПа при концентрации солей 2-5 г/дм³ и 5-10 МПа при концентрации 20-30 г/дм³. Чем выше солесодержание, тем больше давление, а, следовательно, и удельный расход энергии.

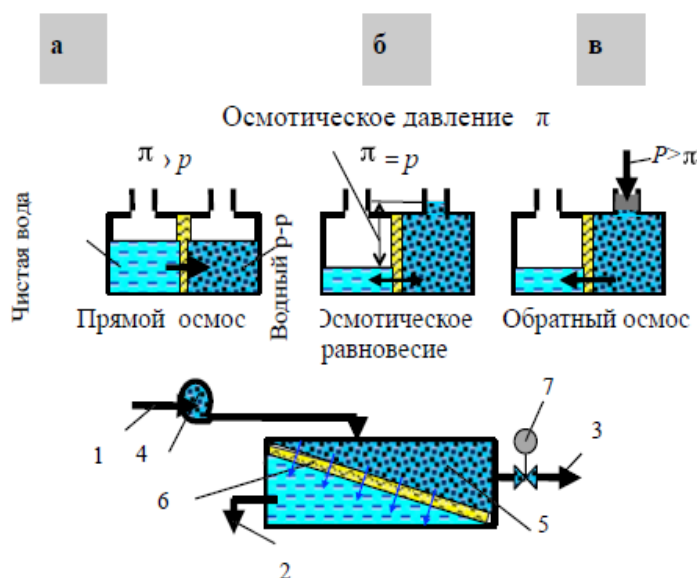


Рисунок 1.6 - Упрощенная схема процесса обратного осмоса. 1 – сырая вода; 2 – очищенная вода; 3 – концентрат (сбросная вода); 4 – насос высокого давления; 5 – модуль обратного осмоса; 6 – мембрана

Ультрафильтрация - мембранный процесс разделения растворов, осмотическое давление которых мало. Этот метод используется при отделении сравнительно высокомолекулярных веществ, взвешенных частиц, коллоидов. Ультрафильтрация по сравнению с обратным осмосом – более высокопроизводительный процесс, так как высокая проницаемость мембран достигается при давлении 0,2-1,0 МПа.

Удельная производительность и фактор разделения зависит от размера пор мембран. Так например, размер пор мембран может колебаться от 3 до 45 нм, при удельной производительности 0,6-294 л/м²·ч. Такие мембраны рекомендуются для эксплуатации в водных растворах при рН = 5-8 и температуре 10-50°C.

Характеристики мембран, используемых для ультрафильтрации, изменяются в широких пределах. Всегда необходимо уточнять характеристики данной мембраны, т.е. ее "барьерный предел", химическую стойкость, термостойкость и т.д.

Для ацетилцеллюлозных мембран характерна высокая удельная производительность. По форме эти мембраны подразделяются на трубчатые, листовые (спирально свернутые) и выполненные в виде полых волокон.

Полиамидные мембраны имеют более низкую удельную производительность. Их выпускают в виде полых волокон (рисунок 1.7), что позволяет обеспечить максимальную площадь поверхности на единицу объема, которая примерно в 15 раз больше, чем у элементов из спирально свернутых листов.

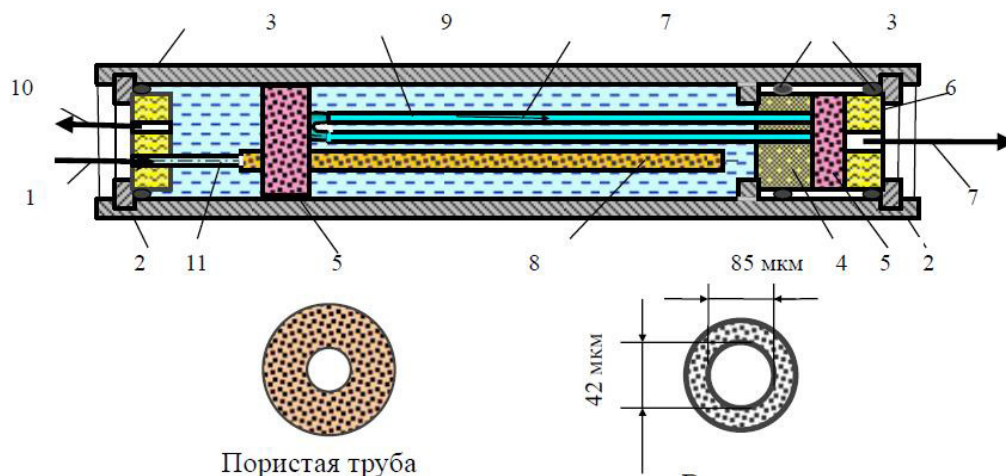


Рисунок 1.7 - Схема модуля из полых волокон. 1 — подача сырой воды; 2 — упорная шайба; 3 — кольцевой уплотнитель; 4 — замок из эпоксидной смолы; 5 — пористый диск; 6 — торцовая пластина; 7 — очищенная вода; 8 — пористая распределительная труба; 9 — полые волокна; 10 — концентрат; 11 — непористая труба

Важно отметить, что полиамидные мембраны очень устойчивы к воздействию химических и биологических факторов, что обеспечивает большую долговечность их по сравнению с ацетилцеллюлозными мембранами, гидролиз которых неизбежен, хотя и может быть сведен к минимуму, если строго контролировать pH среды и температуру.

Повышение глубины обессоливания достигается последовательной обработкой фильтрата с потерей производительности установки по фильтрату. Увеличение концентрации раствора приводит к росту осмотического давления растворителя, повышению вязкости раствора и росту концентрационной поляризации, т.е. к снижению проницаемости и селективности мембран.

По сравнению с другими методами очистки обратный осмос и ультрафильтрация имеют ряд преимуществ, среди которых: относительно невысокие энергозатраты, простота и компактность установок, возможность полной автоматизации, эффективность очистки, возможность повторного использования фильтрата и утилизация полученного концентрата.

В практике использования обратного осмоса известны примеры, как многолетней службы мембран, так и быстрого выхода их из строя при

нарушении условий эксплуатации. Причины, приводящие к ухудшению первоначальных характеристик установок следующие: изменение оптимальных интервалов давления, повышение температуры, изменение природы и концентрации загрязнений, а также химической среды.

Увеличение гидростатического давления соответственно повышает скорость фильтрации, однако продолжительная работа установки на повышенном давлении приводит к падению производительности на 20-30 %. Это часто связано с уплотнением материала мембран. Солесодержание при этом снижается незначительно (3-5 %).

Повышение концентрации солей в исходном растворе повышает осмотическое давление, в результате падает и производительность. С ростом температуры уменьшаются вязкость и плотность раствора, что способствует росту проницаемости. Однако при этом повышается осмотическое давление, которое уменьшает проницаемость. Кроме того, при повышении температуры начинается усадка и стягивание пор мембраны (что приводит к уменьшению проницаемости), а также возрастает скорость гидролиза материала мембраны, сокращая срок ее службы[38].

Изменения pH среды, выходящие за рамки, установленные для данного типа мембран, могут привести к их деструкции. Кроме того, все полимерные материалы подвержены "старению", т.е. необратимым структурным изменениям. Именно поэтому при проектировании установок в проекте должны закладываться условия для продолжительной работы мембран. В том числе и условия, препятствующие интенсивному образованию отложений, бактериальному загрязнению и уплотнению материала мембран. Как известно, отложения ведут к уменьшению производительности и солезадержания. Состав отложений зависит от качества исходного стока и от вида обработки, которой он подвергался в ходе предочистки. В них могут входить и продукты коррозии элементов коммуникаций и самой установки.

Обратный осмос не получил распространения для деминерализации общего стока на очистных сооружениях. В основном он применяется в локальных водооборотных системах основного производства у мест стокообразования. Такое использование метода рационально, поскольку создаются условия для утилизации сконцентрированного монометалла, да и существующее оборудование ограниченной производительности более подходит для локальных целей, нежели для очистки большого участка загрязнения.

1.2.1.2 Биохимические способы

Микроорганизмы могут катализировать окислительно-восстановительные реакции несколькими способами, в том числе, за счет ферментативного внеклеточного восстановления, не метаболического восстановления бактериями и внутриклеточного восстановления и осаждения. К микроорганизмам, способным восстанавливать Cr (IV) до Cr (III), относятся бактерии (*Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Escherichia*, *Enterobacter*,

Bacillus, Aeromonas, Achromobacter, и Desulfomamaculum) [48], в том числе некоторые водоросли [49], дрожжи и грибы.

Микробиологическое восстановление, требует наличия внешнего донора электронов, таких как Fe, Mn, или окисленного органического вещества для выполнения реакции. Процесс восстановления схож с химическим восстановлением, но биологически насыщенная среда в некоторых случаях может быть более эффективна, в частности, при условии нахождения загрязнения в аэробных условиях. В качестве альтернативы внешним электронам, серобактерии стимулируются для производства H_2S , который служит в качестве восстановителя. Последние работы [48,50] показали, что бактериальные поверхности могут также катализировать снижение Cr VI.

Лабораторными исследованиями установлены основные факторы, влияющие на степень эффективности микробиологического восстановления, в том числе: наличие свободного кислорода, органическая концентрация углерода, величина pH и массовая доля Cr в растворе. Со временем pH может увеличиться за счет образования CO_2 из органического вещества, что повышает концентрацию HCO_3^- приводящее к потере кислоты для окислительно - восстановительной реакции. Оптимальных условий для восстановления Cr (VI) можно добиться путем разбавления исходной концентрации. Результаты эффективной очистки микробиологическим методом во многом зависят от внешних условий среды, которые устанавливаются отдельно для каждого участка.

Так же как биологическое и химическое восстановление, фиторемедиация является весьма распространенным способом восстановления токсичного хрома. Растения поглощают Cr (VI) и восстанавливают его до менее подвижной и токсичной формы Cr (III) (процесс фитостабилизации). Фиторемедиация может быть использована в качестве технологии для удаления хрома, когда хром накапливается в корнях и стеблях растения, а затем они удаляются с поверхности почвы (фитоэкстракция). Фитоэкстракция – это один из наиболее распространенных методов фиторемедиации, представляет собой систему поглощения корнями растений токсичного хрома и накопления его в верхней, наземной части растения. Некоторые из них способны поглотить достаточно большое количество токсичного хрома, так например *Leptospemum scorarium* может поглощать Cr (VI) и накапливать в листьях в виде триоксоглута хрома ($Cr(Cr_2O_4)_3$).

К биохимическим способам так же относят использование специфического активного ила, как в свободном объеме, так и в виде биопленки. Микроорганизмы используют для питания вещества, находящиеся в загрязненной воде, увеличивая при этом свою массу. Одновременно протекают два процесса: адсорбция из воды тонкодисперсных и растворенных примесей поверхностью тела микроорганизмов, а также разрушение адсорбированных веществ внутри клетки бактерий за счет биохимического окисления и восстановления. Для поддержания

жизнедеятельности биоценоза необходимо подавать концентрированные сточные воды стабильного состава.

В методических рекомендациях [51] приведены допустимые концентрации тяжелых металлов в сточных водах, поступающих на сооружения биологической очистки (таблица 1.2).

Опыт работы на промышленных предприятиях и станциях аэрации показал, что тяжелые металлы в таких концентрациях не всегда ингибируют активный ил аэротенков. Наблюдаются даже случаи, когда отклонения по концентрациям тяжелых металлов в сторону увеличения, не вызывают нарушений процесса по степени очистки и уменьшению окислительной мощности биологических сооружений.

Активный ил в зависимости от электрохимического потенциала и ионного состава водной среды обладает способностью выдерживать колебания концентраций тяжелых металлов в течение нескольких часов. Это связано с тем, что тяжелые металлы, адсорбируясь на поверхности микроорганизмов, не сразу проникают в клетку.

Исследования показали, что при проникновении тяжелых металлов внутрь клетки в первые часы происходит практически 98 % выброс этих веществ обратно в водную среду [52].

Накопление активным илом тяжелых металлов и ингибирование процессов биохимического окисления наблюдается через 4-20 ч, что зависит от присутствия катионов кальция, магния, анионов карбонатов и бикарбонатов, а также pH среды.

Поэтому извлечение тяжелых металлов на локальных очистных сооружениях промышленных предприятий необходимо осуществлять с учетом разбавления в канализационных сетях до концентраций, указанных в рекомендациях [51].

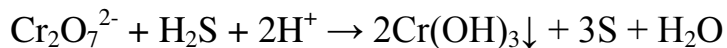
Таблица 1.2 - Допустимые концентрации металлов, поступающих на сооружения биологической очистки

Вещество	Максимальные концентрации металлов, мг/дм ³	Эффективность удаления, %
Железо, Fe ²⁺	5,0	65,0
Марганец, Mn ²⁺	30,0	-
Медь, Cu ²⁺	0,5	65,0
Свинец, Pb ²⁺	0,1	40,0
Хром, Cr ³⁺	2,5	65,0
Хром, Cr ⁶⁺	0,1	50,0
Цинк, Zn ²⁺	1,0	60,0
Олово, Sn ²⁺	10,0	-

Однако следует иметь в виду, что часть тяжелых металлов образует комплексные соединения с органическими веществами, всегда

присутствующими в сточных водах, и те методы, которые используются контролирующими организациями, часто дают заниженные значения.

Очистка от Cr^{6+} происходит в результате взаимодействия с ним сероводорода, выделяющегося при метаболизме сульфатовосстанавливающих бактерий, с образованием нерастворимых солей. Сероводород восстанавливает Cr^{6+} до Cr^{3+} , который при избытке H_2S образует Cr_2S_3 , а при его недостатке – гидроксид хрома:



Процессы протекают только в анаэробных условиях. Адаптация микроорганизмов продолжается в течение двух и более месяцев. Продолжительность пребывания сточных вод на биоочистке 16-20 ч. Концентрация Cr^{6+} до очистки 18,14 мг/дм³, после очистки – 0,002 мг/дм³.

Рассмотренный метод очистки представляется наиболее перспективным в экологическом отношении, так как не создает дополнительного засоления очищенных вод. Осадок, образующийся в результате биохимической очистки, после сушки и прокаливания может использоваться как вторичное сырье.

Как недостатки метода следует признать существенные капитальные затраты, достаточно длительный пусковой период, высокие требования к квалификации службы эксплуатации.

1.2.1.3 Механические способы

Промывка почв – это извлечение хромовых соединений из необводненной части почвы водой или специальным раствором. В зависимости от метода, проводится экскавация почв, либо нагнетание воды, до подъема уровня грунтовых вод на земную поверхность и дальнейшая экстракция, сопровождаемая очисткой и закачкой уже очищенных вод в водоносный горизонт. Существует так же способ непосредственной инъекции в водоносный горизонт реагента, в данном случае, восстановление $\text{Cr}(\text{VI})$ происходит непосредственно в пласте.

Промывка почв является эффективным методом для почв с высокой гидравлической проводимостью. По данным ранее проведенных работ, $\text{Cr}(\text{VI})$ извлекается из пород с концентрацией от 5000 до 50 мг/л в течение 2,5 лет. Средняя концентрация содержания хрома в подземных водах при этом сократилась с 1923 до 207 мг/л. При этом было закачено порядка 15 млн. литров раствора. При этом было отмечено, что концентрация $\text{Cr}(\text{VI})$ не стабилизировались и вероятно обратная реакция восстановления хрома [51]. Так же проводились исследования, при которых загрязненные хромом свыше 6000 мг/кг почвы выкапывались и промывались на поверхности для сокращения времени затраченного на процесс очистки.

Очистка воды гидроциклонами основывается на использовании центробежных сил — силы, которые в десятки раз превосходят силу тяжести, под воздействием которых происходит осаждение взвешенных веществ в фильтрах - осветлителях. Очистка воды гидроциклонами происходит с

гораздо большей скоростью, чем отстаивание, фильтрация с применением коагулянтов и даже очистка воды обратным осмосом. Одним из явных преимуществ очистки воды гидроциклонами считается отсутствие необходимости в использовании каких-либо дополнительных средств вроде химических реагентов и особых типов фильтрующего материала. Гидроциклоны представляют собой резервуары, которые по объемам не уступают обычным осветителям, что позволяет производить очистку воды гидроциклонами с гораздо большей скоростью.

Очистка воды гидроциклонами предполагает использование особого рода вращающихся емкостей, режим работы которых турбулентность. В процессе вращения емкости вода разделяется на два основных круговых потока: внешний и внутренний. Внешний поток при очистке воды гидроциклонами направлен к вершине образующегося конуса, в то время как внутренний направлен в противоположную, то есть от вершины конуса. При движении некоторая часть внешнего потока, при помощи насоса-дозатора удаляется через расположенное на дне гидроциклона отверстие, а другая часть сливается со внутренним потоком, который впоследствии удаляется через отверстия возле вершины конуса. Таким образом очистка воды гидроциклонами происходит равномерно и касается всего объема обрабатываемой воды. В процессе очистки воды гидроциклонами также образуется третий поток — поток воздуха, который находится в середине.

Очистка воды гидроциклонами от взвеси основана на разности плотности примесей и водой, в следствии которой частицы загрязнителя отбрасываются центробежными силами к периферии, в то время как чистая вода выводится либо через нижнее, либо через верхнее отводное отверстие.

Помимо высокой эффективности работы гидроциклонов, в числе их преимуществ перед иными методами осветления также называют простоту эксплуатации, невысокую себестоимость и дешевизну использования, а также компактность установок, высокую скорость очистки и производительность. Используется в основном для осветления воды и удаления крупных механических примесей, для очистки подземных вод от шестивалентного хрома не применима, так как степень очистки вод данным методом ниже других способов.

1.2.2 Внутрипластовая очистка

Внутрипластовая очистка — это очистка почв и подземных вод от хромсодержащих элементов за счет применения физических или химических методов очистки непосредственно в водоносном слое почвы. Применение технологии внутрипластовой очистки подземных вод зачастую экономически предпочтительнее традиционных наземных систем обработки откачиваемой подземной воды. Физические методы могут применяться, в зависимости от размера загрязнения и литологии почв, в виде экранов, сеток, сеялок и других технологий, адаптированных для переработки минерального сырья. К примеру, если загрязненная почва состоит из песков, галечников и глин, то за счет первоначальной промывки с применением физических методов можно

сократить объем очищаемой химическими методами породы. В основном, внутрипластовая очистка проводится с применением химических либо комбинированных методов.

1.2.2.1 Инъекционный реагентный метод (in-situ)

Инъекционный реагентный метод относится к абиотическим способам внутрипластовой очистки с использованием в качестве донора электронов S, Fe (II) или Fe (0). Образованный в качестве осадка хром Cr (III) при этом осаждается из раствора. Данный способ способствует как удалению хрома из потока подземных вод, так и снижению его токсичности в почве. Химическое восстановление может включать в себя естественное восстановление за счет оксидов и органического материала, находящихся в почве.

Технологии химического восстановления представляют собой инъекцию реагентов (доноров электронов) таких как: сероводород (H_2S) [29], дитионит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) [30], метабисульфит натрия (NaHSO_3), метабисульфит кальция (CaHSO_3), сульфат железа FeSO_4 , полисульфид кальция (CaS_5) [31], Fe (II) [32], Fe (0) [33], или двухвалентный хлорид олова (SnCl_2). Величину pH увеличивают для оптимизации взаимодействия электростатических поверхностей анионов Cr (VI) и электронов донора.

В качестве альтернативы, при высоких концентрациях Cr (VI), величина pH должна быть увеличена до такой степени, чтобы Cr (III) мог взаимодействовать с S^{2-} и / или OH^- и выпасть в осадок. Сульфиды металлов являются гораздо менее растворимыми, нежели гидроксиды металлов, за исключением сульфидов щелочных металлов которые относительно нерастворимы в диапазоне pH от 5 до 9, характерных для подземных вод в естественных условиях. Лабораторные и полевые исследования доказали высокую эффективность применения методов химического восстановления за счет инъекций при внутрипластовой очистке.

Фактические результаты очистки зависят от деталей, к примеру по данным [34] установлено, что разные формы железа по-разному влияют на кинетику процесса очистки. Частично окисленное железо является наиболее эффективным реагентом, в то время как нульвалентное железо Fe(0) показало значительно худший результат [34]. Это объясняется тем, что Fe (0) не имеет материалы, необходимые для начала окислительно-восстановительного процесса (коррозия) в сравнении с Fe (II). Величина площади взаимодействия железа является еще одним фактором эффективной очистки. По данным [33] установлено, что эффективность восстановления равнозначных молярных долей в 21 раз выше, чем восстановление нано-частицами железа (10-30 нм в диаметре). Сероводород H_2S замещает хром при добавлении в почву или путем инъекции в водоносный горизонт в виде раствора сульфата (SO_4^{2-}).

По данным полевых исследований в Хэнфорде, штат Вашингтон, установлено, что дитионит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) является эффективным восстановителем хромата. Результаты нагнетания дитионита натрия [34] в неограниченный водоносный горизонт показали, что концентрация Cr VI снизилась с 900 мг/л до <8 мг/л. Мониторинг показал, что участок очистки

находился в бескислородной среде в течение 2-х лет после очистки и обратная реакция не наблюдается.

В процессе внутрислоевого очистки, в большинстве случаев, не требуется откачка и строительство надземных очистных сооружений. Эксплуатация и техническое обслуживание оборудования, используемого при очистке инъекционным реагентным методом, экономически является более выгодным способом. Анализ затрат в Хэнфорде показал, что на участке внутрислоевого очистки можно сэкономить до 60% средств, в сравнении с наземными методами очистки, кроме того, процесс очистки происходит быстрее на десятки лет [34]. Другие испытания дитионита натрия в Ванкувере, штат Вашингтон, показали снижение концентрации хрома с 4500 мг/л до < 20 мг/л [35].

Для эффективной очистки подземных вод методом *in situ* большое значение влияет степень взаимодействия реагента с Cr (VI). Существует несколько способов инъекции реагента в горизонт, с учетом того, что фильтровая часть скважины или траншеи расположена надлежащим образом.

Наиболее часто используется метод нагнетания жидкой фазы реагента под высоким давлением. Нагнетание проводится двумя способами: первый - прямое нагнетание реагента, когда раствор подается в инъекционные скважины диаметром 25-50 мм. Скважины бурятся до нужной глубины, раствор подается под давлением в 41 атм, затем обсадные трубы извлекают из водоносного горизонта.

В качестве альтернативного метода, используют систему компрессорного нагнетания под высоким давлением с насадкой внешним диаметром от 6,35 до 12,7 мм для инъекции реагента на небольшие глубины [31]. Такие пневматические распылители весьма компактные, работают от ручного управления под давлением 340 атм реагент поступает в труднодоступные участки, например под железнодорожные рельсы, здания, резервуары хранения, трубопроводы и другие подземные сооружения.

Определение степени безопасности используемого оборудования и закачиваемых сильнодействующих химикатов, с учетом проницаемости почв, должны учитываться при применении данных методов.

При низкой проницаемости почв устанавливаются наконечники, способные создать более высокое давление на выходе, создающие гидроразрыв в условиях низкой проницаемости и позволяющие реагенту свободно распространяться в целевой зоне.

1.2.2.2 Электрокинетика

Метод электрокинетической очистки заключается в подаче низкого напряжения (от 50 до 150 В) вдоль загрязненного участка для мобилизации анионов Cr(VI). При этом, Cr (VI) будет концентрироваться на аноде в водной фазе, Cr (III) с меньшей степенью растворимости, будет располагаться на катоде. При электрокинетической очистке на поверхности электроды размещаются по периметру пруда-очистителя или резервуара. При внутрислоевого очистки электрокинетическим методом электроды

опускаются на глубину 3-5м, далее извлекаются из горизонта на электродах и очищаются на поверхности.

Факторами, способствующими повышению процесса электрокинетического обмена, являются: низкая способность к катионообмену, повышенная влажность почвы, но не полное ее насыщение, низкая минерализация подземных вод, низкая проводимость почв, содержание хрома в крупных фракциях. Исследования по применению электрокинетического метода для очистки Cr(VI), Cr(III), Ni (II) и Cd (II) для пород двух различных типов – глины (каолиниты) и тилль (гляциальные валуны на глиняном заполнителе). По результатам исследований [51], способный к восстановлению и находящийся в растворенном виде Cr(VI) обладал наибольшей способностью к миграции, в то время как миграционные способности Cr(III), Ni (II) и Cd (II) зависят от концентрации и размеров растворенного металла в воде.

Электрокинетический способ очистки был опробован на военноморской базе в Калифорнии, США [51]. В почве и подземных водах был обнаружен Cr(VI) и Cd с концентрацией от «н.о.» до 25 и от 100 до 1810 мг/кг соответственно. Состав почв – 85% пески, 7% гравий, 6% иловые отложения и 1% глины. С начала эксперимента скорость очистки и подтягивания элементов к зонам напряжения была значительно ниже ожидаемой, в связи с тем, что плотность почв оказалась ниже ожидаемой. После 22 недель работы начал появляться фронт pH и первые признаки подтягивания. В целом, можно сделать заключение о том, что технология еще только разрабатывается и не готова к реализации в полном масштабе.

1.2.3 Способы локализации и частичной очистки загрязнения

Способы локализации загрязнения представляют собой технологии, проводимые в пласте, за счет строительства физических, химических или гидравлических барьеров, изолирующих или химически иммобилизующих зону распространения загрязнения.

Преимущество физических барьеров в том, что наряду с загрязненным Cr (VI) потоком, останавливается распространение и других потенциально опасных загрязнителей. Чаще всего они проектируются из водоупорных материалов, таких как бетон и др. Тем не менее, при установке физических барьеров высока вероятность вертикального или даже горизонтального перетекания. В качестве альтернативы были разработаны химические и гидравлические барьеры.

Химические барьеры могут быть активными и пассивными в зависимости от назначения. Все они спроектированы так, чтобы вода проходила сквозь барьер, при этом, не пропуская загрязнитель. Пассивные барьеры практически не требуют дополнительного для иммобилизации загрязняющих веществ, но подходят не для любого участка. Реактивные барьеры работают при постоянном добавлении химического реагента и / или экстракции загрязняющего раствора[52].

Технологии по локализации загрязнения работают только тогда, когда уровень грунтовых вод остается практически неизменным в течение долгого времени, в противном случае, это приводит к значительным проектным ошибкам, на ликвидацию которых потребуются дополнительные вложения.

1.2.3.1 Оконтуривание шлейфа загрязнения физическим барьером

Физические барьеры – это пассивная технология; после установки барьера, единственным требуемым для обслуживания техническим средством является ведение мониторинга. Материалами для установки барьеров могут быть бентонит, цементный раствор, шпунт, а также синтетические материалы, такие как полиэтилен. Наиболее распространенной конфигурацией барьера является установка непрерывной траншеи или стенки. Горизонтальные барьеры также используются для остановки вертикальной миграции. В некоторых случаях траншеи используются для сбора и стока загрязненных подземных вод.

Строительство барьера представляет собой установку по контуру загрязнения стены шириной от 0,6-1,0 м и глубиной до 15 м, в зависимости от расположения загрязненного потока. Траншеи затем засыпаются суспензией бентонита с водой, стабилизирующей стенки траншеи и предотвращая их от разрушения [53].

Одной из основных проблем при установке физических барьеров является необходимость в подборе материалов не подвергающихся коррозии, исключающих возможность возникновения трещин и утечек. Так же велика вероятность вертикальной миграции, поэтому, наряду с физическими барьерами, применяют еще и гидравлические.

1.2.3.2 Оконтуривание шлейфа загрязнения химическим барьером

В случае если поток подземных вод обладает высокой мобильностью, а концентрация Cr (VI) велика, устанавливают химические барьеры. Они представляют собой проницаемые стены, заполненные реагентом, как например Fe(0), Fe₂O₃, CaS и другие, способствующие восстановлению Cr(VI). Так же, в качестве альтернативных реагентов используют цеолиты, гранулированный активированный уголь или их реакционные полимеры.

При проектировании проницаемого химического барьера учитываются пять основных факторов [54] :

1. Характеристики потока подземных вод (скорость потока, уклон, величина перетекания);
2. Стратиграфия (глубина залегания, мощность горизонта, степень трещиноватости, пористость и проницаемость);
3. Гидрохимия (химический состав подземных вод, вид загрязнителя);
4. Химия среды (минералогический состав, содержание органического углерода и др.);
5. Микробиология среды.

Для определения места расположения химического барьера необходимо чтобы длина и скорость потока соответствовали времени,

затрачиваемому на период очистки. Неравномерное распределение стенок барьера, может способствовать изменению потока подземных вод [55].

Примерами успешной очистки подземных вод химическими барьерами могут служить участки очистки в Саннивилле (Калифорния, США) [56] и в Северной Каролине (США) [57]. Здесь использование барьера с Fe(0) привело к осаждению Cr (VI) до предельно допустимых значений.

Таким образом, в настоящее время имеется достаточно широкий выбор методов, позволяющих вести обработку загрязненных грунтовых вод от Cr⁶⁺. Выбор метода очистки осложняется спецификой технологии очистки грунтовых вод непосредственно в водоносном горизонте. Все перечисленные выше методы требуют применения дорогостоящих реагентов, сложных и громоздких очистных сооружений, подъема (откачки) грунтовых вод (всего объема подлежащих очистке) из водоносного горизонта на поверхность. Однако ни один метод нельзя считать универсальным, т.е. одновременно эффективным и дешевым.

Иными словами, природоохранная практика не располагает удовлетворительными универсальными решениями для осуществления простой и надежной очистки производственных стоков и загрязненных подземных вод от Cr⁶⁺. Подобные решения должны содержать черты материало- и энергосберегающей малоотходной, малосточной автоматизированной технологий, базирующихся на высокопроизводительном оборудовании.

Этим требованиям в значительной мере отвечает инъекционный реагентный метод очистки для загрязненных подземных вод, получивший наиболее широкое распространение во всем мире. Этот метод позволяет выполнять очистку подземных вод непосредственно в водоносном горизонте.

1.3 Аналитический обзор химических реагентов для проведения внутрипластовой очистки

1.3.1 Общая реакционная химия хрома

В окислительных условиях растворенный хром существует в форме водорастворимого (aq) Cr(VI). Реальным соединением является ион хромата водорода HCrO₄⁻ (значение pH ниже 6,5) или ион хромата CrO₄²⁻ (значение pH выше 6,5). В более восстановительных условиях (например, при окислительно-восстановительном потенциале (Eh), меньшим 400 милливольт (мВ)) хром существует в форме Cr(III). В диапазоне обычных pH значений (pH варьируется от 6 до 11) водорастворимый Cr(III) выпадет в осадок как твердый (solid) Cr(OH)₃. При более низких значениях pH водорастворимый Cr(III) может существовать в виде соединений Cr(OH)²⁺.

Большинство схем очистки основываются на восстановлении подвижного аниона Cr(VI) до Cr(III), который выпадает в осадок в твердой фазе и удаляет хром из раствора. Полупревращение для этого процесса записывается как:



Ключом к удалению или очистке Cr(VI) является естественное возникновение или выбор подходящего восстанавливающего реагента, что может привести к спонтанной (энергетически выгодной, т.к. стандартный потенциал выше 0) реакции. Соединения, возникающие в естественных условиях, и которые могут послужить восстанавливающими реагентами, представляют собой железистые минералы, органические углеродные соединения и соединения восстановленного азота (например: мышьяк/аммоний). Как обсуждалось ранее, в водоносный пласт также могут быть добавлены многие химикаты, чтобы служить восстанавливающими реагентами.

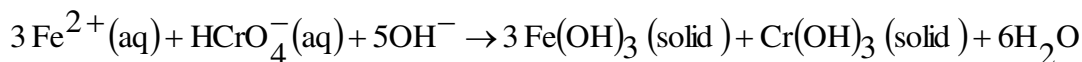
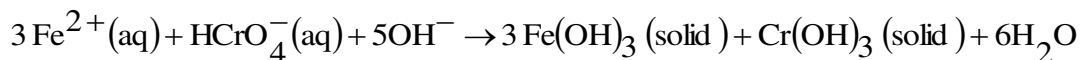
Большинство химических восстанавливающих реагентов могут напрямую восстановить водную фазу Cr(VI) до Cr(III), которая впоследствии выпадает в виде твердого осадка. Однако, важно учитывать механизм транспортировки и равномерного распределения восстанавливающих реагентов с грунтовыми водами в породе. Недостатком многих схем внутрипластовой очистки является проблема равномерного перемешивания и ограниченного распределения реагента в почве.

Реакции восстанавливающих химикатов в подземном водоносном слое могут быть охарактеризованы либо как строго абиотические реакции, либо как парные биотическо-абиотические реакции. Абиотическими реакциями являются химические реакции протекающие без биологических или микробных компонентов. Для биотической очистки водной фазы Cr(VI), химические реакции являются электрохимическими реакциями между донорами электронов (восстанавливающими реагентами) и акцепторами электронов (водорастворимый Cr(VI)). Такие реакции быстро возникают под землей.

Помимо всего прочего, существуют связанные биотическо-абиотические реакции. Для очистки Cr(VI) в таких реакциях вовлечены два процесса: абиотический и биотический. Биотическая реакция создает восстановительные условия за счет деятельности микробов. Восстановительные условия приводят к абиотическому восстановлению водорастворимого Cr(VI) до Cr(III). Для биотического компонента результирующие восстановительные условия должны лишь создать окислительно-восстановительный потенциал порядка 400 мВ (при pH равном 7), для восстановления Cr(VI) до Cr(III). Поэтому биотическая реакция должна содержать кислород, но в производстве больших восстановительных условий, использующихся в типичных реакциях биоочистки (например, метаногенные условия, необходимые для восстановления ТСЕ до этилена), нет необходимости. На создание восстановительных условий может потребоваться несколько недель в зависимости от условий и колоний микробов.

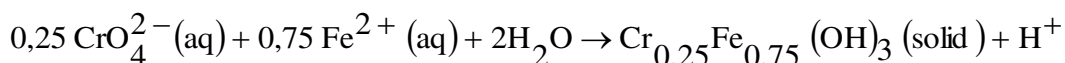
Если биотическим компонентом созданы восстановительные условия с избытком кислорода, то могут возникнуть другие реакции. Если в результате создаются восстановительные условия для железа, то в реакции может быть произведено двухвалентное железо (Fe^{2+}) из железосодержащих минералов

водоносного пласта. Двухвалентное железо может быть использовано как прямой донор электронов реакции восстановления водной фазы Cr(VI) до Cr(III). Результирующая реакция записывается, как:



Стандартный потенциал= 0,425 В

Более точно железно-хромовые осадки формируются, возможно, как:



Осадок в виде гидроокиси хромистого железа является менее растворимым, чем осадок гидроокиси хрома, поэтому производство твердой гидроокиси железистого хрома более предпочтительно.

Если созданы восстановительные условия для сульфата, то существующая водная фаза сульфата может быть восстановлена до сульфида, который может также послужить донором электронов для восстановления водной фазы Cr(VI) до Cr(III) или может привести к выпадению сульфида хрома в осадок. Кроме того, возможно микробное восстановление водной фазы Cr(VI) до Cr(III) дисимбиотическими металло-восстанавливающими бактериями, а также ферментативными или другими анаэробными бактериями.

В качестве исследуемых восстанавливающих реагентов использованы химикаты, приводящие к абиотическим реакциям или связанным биотическо-абиотическими реакциями, для восстановления водной фазы Cr(VI) до Cr(III). Во всех предложенных нами процессах не требовалось изменения микробной среды для прямого восстановления водной фазы из Cr(VI) до Cr(III). К реагентам, производящим абиотические реакции относят:

- полисульфид натрия;
- двухвалентное железо;
- дитионит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$);
- метабисульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$);
- тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Восстанавливающие химикаты, которые характеризуются, как производящие связанные биотико-абиотические реакции включают:

- мелассу;
- лактат калия ($\text{KH}_5\text{C}_3\text{O}_3$).

Помимо реакций в жидкой форме восстанавливающие реагенты могут также восстанавливать окисленные соединения трехвалентного железа (Fe^{3+}) в твердой форме. Это может создать резервуар восстановленного железа (Fe^{2+}), которое может реагировать с водной формой Cr(VI) даже после того, как инъекция восстанавливающих реагентов уже закончена. Этот процесс

является главным механизмом удаления Cr(VI) при использовании дитионита.

1.3.2 Химия полисульфида кальция

Полисульфид кальция использовался для восстановления Cr(VI) до Cr(III) на многих участках, где грунтовые воды были загрязнены хромом. Полисульфид кальция, также называемый раствором сернистой извести или сульфинированной известью, обладает следующими свойствами:

Формула: CaS_x ($x = 4,7 - 5,2$)

Молярный вес: 200,06 г/моль

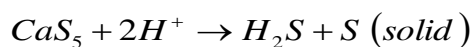
pH: 11,5-11,8

Плотность: 1,273 (20°C)

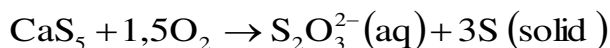
Раствор, как правило, до нагнетания разбавляют до концентрации порядка 20 %. Итоговая концентрация в грунтовых водах зависит от химического состава грунтовых вод и концентрации окисленных соединений, но обычно близка к 0,5%.

Полисульфид кальция должен быть разложен до тиосульфата ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) и сероводорода (H_2S) прежде, чем он может вступить в реакцию с хромом. Такое разложение может возникнуть до инъекции или непосредственно в грунтовых водах (в зависимости от химического состава грунтовых вод) посредством следующих реакций:

С кислотой:



С кислородом в зоне аэрации:

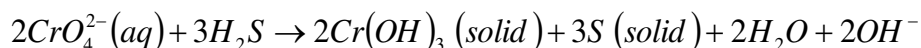


С углекислотой:



В каждой из приведенных выше реакций первым шагом является гидролиз CaS_5 с производством пентасульфата (H_2S_5), который нестабилен и распадается на серу и сероводород. Присутствие кислорода ведет к окислению тиосульфата и серы.

Тиосульфат или сероводород по отдельности и вместе будут реагировать с водным Cr(VI):



Точная форма сероводорода будет зависеть от pH фактора и будет H_2S (водн.) (pH<7), HS^- (водн.) (pH от 7 до 11) или S^{2-} (водн.) (pH>11).

Все вышеприведенные реакции являются реакциями в водной фазе. Тем не менее, полисульфид кальция также способен к восстановлению твердых соединений окисленного железа (аналогично реакциям в твердой фазе, обсуждаемым в подразделе, посвященном химии дитионита).

1.3.3 Химия двухвалентного железа

Двухвалентное железо (FeII) использовалось во многих наземных приложениях по очистке Cr(VI). Могут быть использованы различные формы двухвалентного железа, включая $\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, и электрохимически выработанное FeII. Лабораторией CDM проведены исследования по возможности очистки участка Камден (Нью Джерси, США). Результаты теста показывают, что добавление двухвалентного железа в количествах, превышающих стехиометрическое отношение, равное 1,25 (125 %), дало небольшое дополнительное удаление хрома. Сернокислородное железо было растворено в серной кислоте, с концентрацией 0,5 %, чтобы получить очищающий раствор с содержанием двухвалентного железа 2 %. Дополнительные составляющие процесса очистки включали:

- время контакта в диапазоне от 1 до 14 минут;
- аэрация для удаления углекислоты и снижения формирования карбоната кальция;
- добавление извести для повышения pH фактора до значений в диапазоне от 8,5 до 9;
- флокуляция с добавлением 0,4 мг/л анионного полимера для улучшения оседания;
- осветление, фильтрация, обезвоживание отстоя.

Для внутрипластовой очистки грунтовые воды должны обладать восстановительными свойствами и/или иметь pH фактор, присущий кислотной среде для поддержания Fe^{2+} в растворе. Например, при Eh равном 100 мВ, pH фактор может достигать величины 7 для сохранения Fe^{2+} в растворе (не выпасть в осадок в качестве карбоната или гидроксида). При более высоких значениях Eh необходимы более низкие значения pH. Например, при значении Eh 300 мВ, pH фактор должен быть ниже 6.

Реакции с сернокислым железом являются содержательными и предсказуемыми. Необходимое количество сернокислого железа увеличило бы общее количество растворенных твердых веществ (TDS) в грунтовых водах (при средней концентрации Cr(VI) 100 мг/л) на величину 300 мг/л (большой частью как сульфат).

В большинстве случаев в раствор необходимо добавлять дополнительный компонент для поддержания железа в восстановленном двухвалентном состоянии; только двухвалентная форма железа может реагировать с Cr(VI).

Если в водоносном слое присутствует растворенный кислород или существуют окислительные условия, двухвалентное железо может быть окислено до трехвалентного; последнее выпало бы в осадок, как оксиды железа и не стало бы реагировать с Cr(VI) в грунтовых водах. В реальных полномасштабных опытах очистки подземных вод от хрома с двухвалентным железом добавляются самые разнообразные компоненты. Наиболее часто применяемым компонентом для добавления является меласса. Меласса

(кормовая патока, побочный продукт сахарного производства) относительно недорого и легкодоступна.

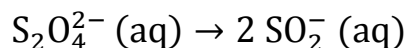
Осадки хромистого железа являются очень стабильными и имеют меньшую растворимость, в сравнении с осадками чистого гидроксида хрома. Количество осадка заняло бы приблизительно 0,2 % пористости в осадочных породах (песке и гравии).

Причины, по которым наночастицы железа не включены в конечный список потенциальных реагентов:

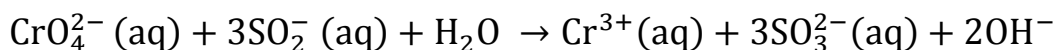
- наночастицы железа имеют высокую стоимость;
- трудно доставлять наночастицы железа на значительные глубины;
- трудно подавать наночастицы железа равномерно в водоносный горизонт;
- создаются условия с высоким рН фактором, что в свою очередь может привести к выпадению в осадок различных металлов.

1.3.4 Химия дитионита

В качестве реагента для тестов с дитионитом рассмотрен дитионит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), буферизованный карбонатом кальция и бикарбонатом. Обычно используемым соединением является 0,1 молярный (М) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 0,4М K_2CO_3 и 0,04М KHCO_3 . Исходное значение рН фактора для этого соединения будет 11,2. Реальным восстанавливающим реагентом является ион дитионита $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ или гидросульфит. Ион диссоциирует в воде на два сульфоксильных радикала, в соответствие со следующей реакцией:



Сульфоксильный радикал является сильным и высоко реактивным восстанавливающим реагентом, который может реагировать прямо с водной фазой Cr(VI) для производства Cr(III).



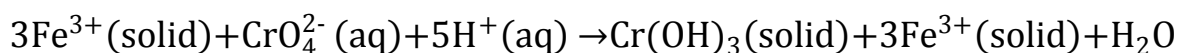
Далее Cr(III) выпадет в осадок как гидроксид или хромисто-железный гидроксид.



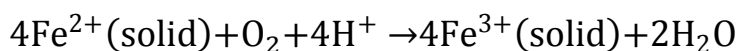
Кроме того, сульфоксильный радикал может реагировать с твердой фазой соединений окисленного железа (Fe^{3+}), содержащихся в слоистых силикатах и оксидсодержащих минералов, давая восстановленные ионы такие, как Fe^{2+} в слоистых силикатных минералах, Fe^{2+} в жидкой фазе, сульфит (SO_3^{2-}) и бисульфит (HSO_3^-).



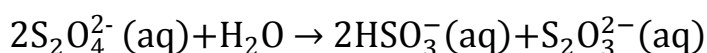
Ионы Cr(VI) потом могут напрямую реагировать с ионами восстановленного железа в твердой фазе:



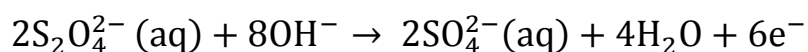
Твердая фаза Fe^{2+} продолжает играть роль резервуара восстанавливающего реагента для восстановления Cr(VI) до Cr(III) даже после завершения инъекции дитионита. Восстановленные ионы Fe^{2+} будут также реагировать с растворенным в грунтовых водах кислородом:



Ион дитионита нестабилен в кислотных или нейтральных pH условиях и подвергается реакции диспропорции:



Реакция диспропорции является более медленной реакцией, чем реакции восстановления. Побочные продукты этих реакций (сульфиты, тиосульфаты и т.д.), очевидно, окисляются до сульфата.

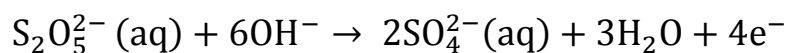


Результаты ранее проведенных исследований [58] показали, что дитионит является непрактичным восстанавливающим реагентом по следующим причинам:

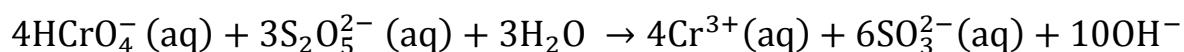
- большое количество дитионита необходимо для прямой реакции Cr(VI) в грунтовых водах;
- грунтовые воды после реакции содержали бы повышенные концентрации общих растворенных твердых веществ, включая натрий и сульфат (вплоть до 5000 мг/л сульфата для грунтовых вод с 100 мг/л Cr(VI));
- дитионит не стабилен;
- реакция дитионита несодержательна, и возникают различные сторонние реакции;
- количество железа, доступного в твердофазном осадке, которое может быть восстановлено до двухвалентного железа, чтобы реагировать с Cr(VI) , мало;
- более трети породы водоносного горизонта должно было бы прореагировать с дитионитом, чтобы сформировать зону реакции для удаления всего Cr(VI) из грунтовых вод.

1.3.5 Химия метабисульфита натрия

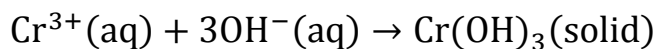
Метабисульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) также известный, как пиросульфат, реальным восстанавливающим реагентом которого является ион $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$. Реакция полупревращения записывается как:



Восстанавливающий реагент реагирует напрямую с водной фазой Cr(VI) для производства Cr(III).



Cr(III) потом выпадет в осадок как гидроксид или гидроокись хрома.

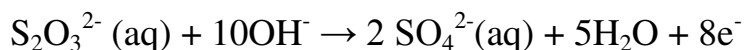


Помимо иона метабисульфита в растворе может также производиться ион бисульфита (HSO_3^-). Сера в ионе бисульфита находится в том же окислительном состоянии, что и сера в ионе метабисульфита (4+), и также восстановит водную фазу Cr(VI) до Cr (III). Кроме того, метабисульфит может также восстановить трехвалентное железо (Fe^{3+}) до двухвалентного железа (Fe^{2+}). Как обсуждалось ранее, двухвалентное железо может напрямую восстанавливать водную фазу Cr(VI) до Cr(III).

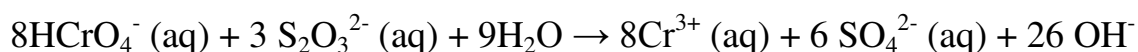
Реакции с метабисульфитом относительно содержательны и быстрые. Необходимое количество метабисульфита натрия увеличило бы общее количество растворенных твердых веществ (TDS) в грунтовых водах (с средней концентрацией Cr(VI) 100 мг/л) на величины в диапазоне от 1000 до 3000 мг/л (большой частью как натрий и сульфат).

1.3.6 Химия тиосульфата натрия

Реагентом, используемым в тесте тиосульфата будет пентагидрат тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Реальным восстанавливающим реагентом является ион тиосульфата $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Реакция полупревращения записывается как:



Восстанавливающий реагент реагирует напрямую с водной фазой Cr(VI) для производства Cr(III).



Cr(III) потом выпадет в осадок как гидроксид или гидроокись хрома. В некоторых случаях также может производиться элементарная сера.

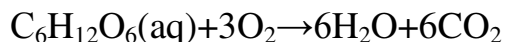


Реакции оказались несодержательными во всех случаях, и оказалось, что имеют место побочные реакции. Необходимое количество тиосульфата натрия увеличило бы общее количество растворенных твердых веществ (TDS) в грунтовых водах (со средней концентрацией Cr(VI) 100 мг/л) на величины в диапазоне от 6000 до 30000 мг/л (большой частью как натрий и сульфат).

1.3.7 Химия мелассы

Очистка грунтовых вод, загрязненных Cr(VI) за счет инъекции мелассы предусматривает инъекцию углеводов и сульфатов в грунтовые воды для создания сульфат восстановительных и метаногенных условий, которые

приводят к восстановлению шестивалентного хрома до трехвалентного, который в конечном счете выпадает в осадок как гидроксид хрома. В целом, "углеводороды" в мелассе служат углеродным источником доноров электронов для микробной респирации, приводящей к потреблению кислорода и производству углекислоты. Меласса является комплексной смесью углеводов. Представительным компонентом которой, является фруктоза. Основная реакция с кислородом записывается как:

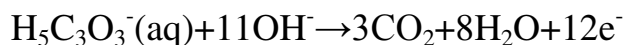


Как обсуждалось раньше, сульфат восстанавливающие или метаногенные условия не обязательно должны быть представлены для восстановления водной фазы Cr(VI) до Cr(III). Микробные реакции могут длиться несколько недель для производства восстановительных условий, необходимых для восстановления водной фазы Cr(VI) до Cr(III).

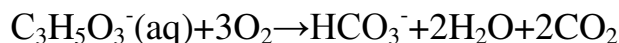
Меласса является причиной восстановительных условий и может привести к восстановлению Cr(VI) до Cr(III). В зависимости от состояния грунтовых вод может потребоваться некоторое время (дни) для реакции, чтобы сформировать восстановительные условия, приводящие к осаждению хрома.

1.3.8 Химия лактата

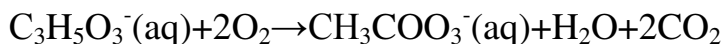
Реагентом, используемым в тесте лактата обычно является лактат натрия ($\text{NaH}_5\text{C}_3\text{O}_3$). Реальным восстанавливающим реагентом является ион лактата $\text{H}_5\text{C}_3\text{O}_3^-$. Реакция полупревращения записывается как:



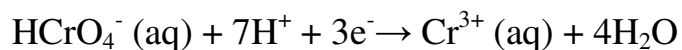
Как обсуждалось раньше, процессы, использованные для удаления загрязнения Cr(VI) в грунтовых водах с использованием лактата, являются связанными биотическо-абиотическими процессами. Абиотические реакции уже обсуждались в разделе 2. На стадии биотической реакции лактат является углеродным источником доноров электронов для микробной респирации, приводящей к потреблению кислорода и производству углекислоты.



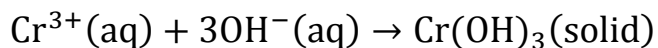
Могут сформировать дополнительные продукты, включая различные метаболические кислоты:



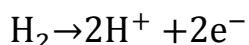
После того, как весь кислород израсходован, условия становятся достаточными для восстановления водной фазы Cr(VI) до Cr(III). Донором электронов или восстанавливающим реагентом может быть множество соединений, включая лактат, нитрит, двухвалентное железо, восстановленные ионы серы, водород и т.д. присутствие этих соединений приведет в результате к восстановлению хрома:



Тем не менее, как обсуждалось ранее, железо восстановительные, сульфат восстановительные или метаногенные условия не обязательно должны быть представлены для восстановления водной фазы Cr(VI) до Cr(III). После восстановления Cr(III) выпадет в осадок как гидроксид или гидроокись хромистого железа (если присутствует растворенное железо).



Помимо всего прочего, органические соединения, такие как лактат (и соответствующие колонии микробов), могут произвести водород, который может быть использован в качестве восстанавливающего реагента:



Микробные реакции могут длиться несколько недель для производства восстановительных условий, необходимых для восстановления водной фазы Cr(VI) до Cr(III). Тем не менее, преимуществом использования лактата, по сравнению с другими реагентами, является отсутствие серосодержащих соединений, только углекислота.

Выводы по главе:

1. На основании проведенного аналитического обзора основных методов очистки подземных вод и общей реакционной химии хрома можно сделать заключение, что снижение токсичности хрома за счет химического осаждения внутрипластовым реагентным методом является весьма эффективным методом очистки.
2. Разработка технологии внутрипластовой очистки реагентным методом требует, кроме оценки гидрогеологических условий также комплексного анализа гидрогеохимических условий участка предполагаемой очистки, учитывая способность хрома к миграции, восстановлению и обратимости реакций, так чтобы не допустить повторного загрязнения подземных вод.

ГЛАВА 2. ОПЫТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА ИНЪЕКЦИОННЫМ РЕАГЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Экспериментальное обоснование эффективной технологии очистки подземных вод, с проведением реальных полевых исследований, выполнено на Илекском полигоне загрязнения, в промышленной зоне г. Актобе, Актюбинской области. Опытные-экспериментальные исследования процесса очистки подземных вод от шестивалентного хрома инъекционным реагентным методом выполнены с целью:

- экспериментального определения форм миграции шестивалентного хрома в водоносном горизонте;
- разработки эффективной схемы введения химического реагента в водоносный горизонт (количество нагнетательных скважин и расстояния между ними с учетом их приемистости и радиуса влияния нагнетания);
- оценки параметров химических реакций, протекающих в водоносном горизонте в результате введения химических реагентов;
- расчета объемного количества реагентов, необходимого для очистки подземных вод от хрома (до заданной остаточной концентрации последнего в воде);
- определения геометрических параметров зоны реакции и предельной емкости поглощения водоносным горизонтом продуктов химических реакций.

Результаты научно-исследовательских и опытно-экспериментальных полевых исследований по очистке подземных вод долины р. Илек от хрома позволили дать комплексную оценку эффективности очистки подземных вод от шестивалентного хрома инъекционным реагентным методом с обоснованием проведения аналогичных работ на других участках загрязнения.

2.1 История загрязнения подземных вод долины р.Илек шестивалентным хромом

Загрязнение подземных вод связано с пуском в 1957 г. Актюбинского завода хромовых соединений (ныне АО «АЗХС») [59-62]. Промплощадка завода была размещена на водопроницаемой толще пород, не защищенной сверху водоупорными отложениями. С западной стороны завода (в 200-1000м) были сооружены шламовые пруды для приема производственных сточных вод с содержанием в них Cr(VI) до 1000-1200 мг/дм³.

Поступление хрома в водоносный горизонт началось вскоре после пуска завода в эксплуатацию из-за утечек технологических растворов на территории, а также в результате фильтрации стоков из шламовых прудов, в которые хромсодержащие сточные воды сбрасывались в количестве 1100-1300 м³/сутки. Заметное количество хрома содержалось и в хозяйственно-фекальных стоках завода (0,1-0,4 мг/дм³), сбрасываемых на поля фильтрации АЗХС в объеме 1200-1500 м³/сутки, проникающих в водоносный горизонт.

Хромсодержащие подземные воды от территории АЗХС продвигались к водозабору Актюбинского завода ферросплавов (АЗФ) "V створ", в котором уже в первые годы после пуска завода содержание Cr(VI) в воде достигало $100\text{--}200\text{ мг/дм}^3$, а вблизи шламонакопителя – $100\text{--}2300\text{ мг/дм}^3$. Из-за отсутствия в промзоне других источников технической воды эксплуатация водозабора "V створ" продолжалась до 1986 г. Нецелесообразность консервации водозабора, несмотря на его загрязнение, определялась тем, что водозабор перехватывал основную часть потока загрязненных вод, ограничивая собой распространение хрома в ПВ долины р. Илек. Вместе с тем, полный перехват загрязненных ПВ не осуществлялся, так как не все скважины постоянно были в работе, в том числе периодически отключались отдельные скважины из-за высокого содержания хрома в воде.

Длительное использование загрязненных подземных вод водозабора "V створ" АЗФ для технического водоснабжения Актюбинской ТЭЦ и АЗФ вызвало формирование на территории промзоны вторичного очага загрязнения, обусловленного сбросами неочищенных хромсодержащих вод в чашу гидрозолоудаления (ГЗУ) Актюбинской ТЭЦ.

Чаша ГЗУ ТЭЦ, размещенная на водопроницаемых грунтах первой надпойменной террасы р. Илек, не была экранирована и в результате многолетнего сброса воды и производственных хромсодержащих стоков ТЭЦ (в виде пульпы) в подземные воды поступило большое количество Cr(VI) , который вместе с потоком ПВ распространился далеко за пределы золоотвала. Кроме этого, развеивание золы из чаши вызвало загрязнение хромом почво-грунтов, поверхностных вод и подземных вод на участках, удаленных от АЗХС на значительные расстояния.

Результаты наблюдений, проводившихся по специализированной сети скважин, показали, что за 50 лет, прошедших со времени пуска АЗХС, в промзоне г.Актобе сформировался крупный очаг загрязнения Cr(VI) подземных вод четвертичных аллювиальных отложений долины р. Илек. Площадь очага загрязнения к 1992 г. достигла 14 км^2 , при содержании хрома у шламовых прудов 3757 мг/дм^3 и у промплощадки завода 667 мг/дм^3 при ПДК для питьевых вод $0,05\text{ мг/дм}^3$. От шламовых прудов и промплощадки завода хром двигался по потоку в сторону русла реки и в скважинах, расположенных вдоль русла реки, фиксировался на отрезке длиной 4 км в 1980 г. При этом, Cr(VI) был обнаружен в поверхностных водах р. Илек у села Яйсан, вблизи границы с Российской Федерацией.

Для уменьшения поступления загрязняющих компонентов в окружающую среду, в том числе в поверхностные и подземные воды, были приняты меры по благоустройству (асфальтирование) территории и цехов АЗХС, переносу шламовых прудов на новое место (к западу) с менее фильтрующим основанием (преимущественно глинистые отложения), прекращение сброса загрязненных вод ТЭЦ и АЗФ в р. Женишке, уменьшение количества выбросов хрома в атмосферу. С 1968 г. на АЗФ, а с 2000 г. на АЗХС введен оборотный цикл технического водоснабжения.

В 1979-1983 гг. "Казводоканалпроект" (г. Алматы) разработал (на стадии ТЭО) проект "Выбор оптимального варианта локализации и очистки подземных вод от хрома в районе промзоны г. Актобе", по которому в 1986 г. был построен дренажный водозабор по локализации загрязнения ПВ (I очередь) на участке максимального загрязнения ПВ вкрест простираения их потока по внешнему контуру промплощадки АЗХС, от которого вода подается на биологическую очистку по методу Коренькова. Дренажный водозабор располагается в 300 м к западу от водозабора "V створ" АЗФ и параллелен ему. Все сооружение введено в эксплуатацию в 1987 г.

Позже вдоль левого берега р. Илек в зоне выклинивания подземных вод в реку был сооружен дренажный водозабор АЗХС II очереди, основным назначением которого являлось предотвращение поступления загрязненных Cr(VI) подземных вод в реку. Однако, на самом деле, этот водозабор способствовал интенсификации миграции хрома с подземными водами в сторону реки; как результат работы дренажного водозабора в районе его размещения фиксируются максимумы концентраций Cr(VI) как в верхнем, так и нижнем слоях аллювиального водоносного горизонта (рисунки 2.1 и 2.2).

Тем не менее, под влиянием природоохранных мероприятий площадь очага загрязнения стабилизировалась и в 1997 г. уменьшилась до 12 км². В течение периода с 1997 по 2008 гг. площадь загрязнения подземных вод Cr(VI) оставалась прежней (около 12 км²), но в ее пределах под воздействием естественного потока и оттока подземных вод в сторону русла р. Илек, а также работы дренажного водозабора со средней производительностью 2700 м³/сутки происходит постоянное перераспределение площадей с различной концентрацией хрома.

Обследование, выполненное ТОО "Центр охраны здоровья и экопроектирования" при проведении ОВОС предприятия в 2007 г., показало, что на территории промплощадки АЗХС почвы значительно загрязнены хромом. В частности, участок с концентрацией хрома в почве более 8 г/кг соответствует зоне размещения основных цехов предприятия. Участок с концентрацией хрома 5-8 г/кг занимает около 20 % площади. Среднее содержание хрома по территории завода составляет 2446 мг/кг (24,5 ПДК).

Хром в подземные воды поступает с атмосферными осадками, вымывающими хром из почвенного покрова, последний загрязнен в промзоне также и выбросами в атмосферу загрязняющих веществ. Так, по данным Актюбинского областного территориального управления охраны окружающей среды в 2005 г. выбросы составили 825,22 т. В основном выбрасывается диоксид азота (97,42788 т), оксид углерода (81,1211 т), пыль неорганическая (467,0760 т), оксид хрома трехвалентного (104,3058 т), оксид хрома шестивалентного (6,7493 т).

В поверхностные водоемы АЗХС не производит сбросов: все канализационные воды направляются на очистку, на станцию локализации, далее очищенные стоки направляются во внутренний оборотный цикл завода. Для приема жидких промстоков и твердых отходов производства к

западу от завода построены пруды шламонакопители и отстойники (рисунок 2.1).

Контроль состояния подземных вод был начат в конце 60 годов XX в. Создание режимной сети началось в 70 годах XX в. и было связано с активизацией процесса загрязнения подземных и поверхностных вод долины р. Илек Cr(VI). В 1972 г. режимная сеть состояла из 42 скважин, из которых ежемесячно отбирались и анализировались пробы воды на сокращенный химический анализ и на содержание Cr(VI).

В 2004-2005 гг. по проекту "Создание полигона техногенного загрязнения бассейна трансграничной реки Илек шестивалентным хромом" в районе промзоны г. Актобе были пробурены и введены в режимную сеть еще 67 наблюдательных скважин с целью уточнения основных источников загрязнения подземных вод, путей фильтрации Cr(VI) от источников загрязнения и уточнения степени выклинивания загрязнения в русло р. Илек.

К настоящему времени, режимная сеть на участке от г. Актобе до границы с Российской Федерацией, включает 169 наблюдательных скважин, из которых 137 скважин расположены в промзоне г. Актобе и 32 – на профилях через долину р. Илек от промзоны до границы с Россией. В таком составе режимная сеть сохранилась и по настоящее время.

Результаты изучения по этой сети загрязнения подземных вод аллювиальных отложений на территории полигона, а также поверхностных вод р. Илек обеспечили исходные данные для анализа современного состояния загрязнения подземных и поверхностных вод; эти результаты изложены, в том числе, в публикациях [58-69]. На их основе построены геофильтрационная и геомиграционная модели полигона и плоская модель переноса Cr(VI) речными водами [70-72], результаты реализации очистки подземных вод от загрязнения шестивалентным хромом и рекомендации по совершенствованию данного процесса изложены в настоящей диссертационной работе.

2.2 Современное состояние загрязнения подземных вод долины р.Илек в Актюбинской области

По данным отчета [70] область загрязнения подземных вод включала 2 слоя с высоким содержанием Cr(VI) (рисунки 2.1, 2.2), при этом максимумы концентрации Cr(VI) в верхнем и нижнем водоносных слоях, как видно по рисункам не совпадали пространственно, хотя и не разнесены на значительные расстояния. На территории полигона выделялись следующие зоны:

1. Максимум концентрации выявлен у северо-восточной части производственной зоны завода в верхнем и нижнем слоях со шлейфом от него в северо-северо-восточном направлении вдоль направления естественного потока грунтовых вод через линию скважин №№ 94, 34, 18, 69, 941, 1360 и 2. Концентрация Cr(VI) вблизи производственной зоны завода составила 120-255 мг/дм³, достигая в максимумах значений 212-360 мг/дм³ и снижаясь в шлейфе до величин 131 мг/дм³ в скважине № 941 и 11,7 мг/дм³ в скважине

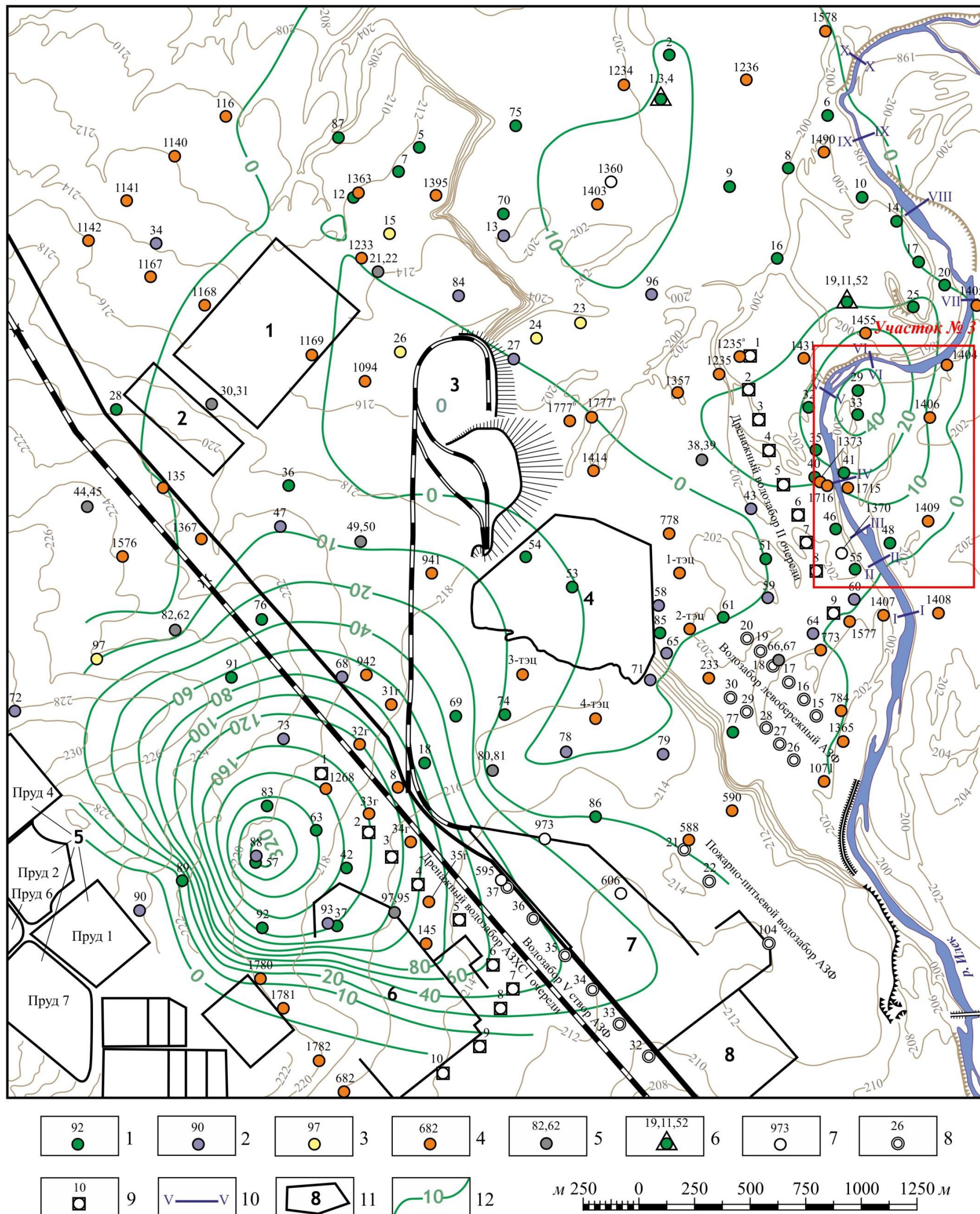


Рисунок 2.1 Карта распределения концентраций шестивалентного хрома в верхнем слое аллювиального четвертичного водоносного горизонта в долине р. Илек по состоянию на 01.01.2011 г.: 1 - скважина разведочная; 2 - скважина картировочная; 3 - скважина зонди-ровочная; 4 - скважина, в которой проводятся мониторинговые наблюдения за подземными водами в выделенном слое аллювиального водоносного горизонта в долине р. Илек; 5 - куст из двух скважин, вскрывших разные слои аллювиального водоносного горизонта в одной точке; 6 - опытный куст скважин, по которому выполнено опытно-миграционное опробование водоносного горизонта; 7 - скважины, пробуренные на территории полигона в разное время под решение различных задач; 8 - скважина разведочно-эксплуатационная; 9 - дренажные эксплуатационные скважины промплощадки АО "АЗХС" по проекту локализации загрязнения подземных вод шестивалентным хромом; 10 - профили на р. Илек, на которых изучается загрязнение речных вод шестивалентным хромом; 11 - потенциальные источники загрязнения подземных вод (1 - поля фильтрации АЗФ АО "НТК Казхром"; 2 - нефтебаза; 3 - шлако-отвал АЗФ АО "НТК Казхром"; 4 - чаша золоотвала АО "АктобеТЭЦ"; 5 - шламовые пруды-отстойники АО "АЗХС"; 6 - промпло-щадка АО "АЗХС"; 7 - промплощадка АЗФ АО "НТК Казхром"; 8 - промплощадка АО "АктобеТЭЦ"); 12 - изолинии концентрации шестивалентного хрома, цифры - значения концентрации, мг/дм³

№ 2. Максимум в нижнем слое (большой по абсолютной величине) был сдвинут относительно максимума в верхнем в восточном и северо-восточном направлениях вдоль линий тока подземных вод аллювиального водоносного горизонта; по площади первый превосходил последний более чем в два раза. Это свидетельствовало о большей скорости миграции Cr(VI) в нижней части аллювиального горизонта.

2. Другой максимум концентрации Cr(VI) фиксировался вблизи русла р. Илек в пределах района расположения наблюдательных скважин №№ 1716, 40 и 35 на левом берегу (нижний слой) и скважин №№ 33 и 29 – на правом берегу реки (верхний слой). Максимум концентрации Cr(VI) в нижнем слое (меньший по абсолютной величине и занимающий существенно меньшую площадь) определялся резким сужением фронта потока подземных вод в нижнем слое, при этом максимум в нижнем слое пространственно совпадал с юго-западной оконечностью максимума в верхнем слое. Именно в этом районе Cr(VI) поступал с грунтовыми водами в р. Илек.

Концентрация Cr(VI) в скважине № 1716 резко возросла с 28 мг/дм³ в 1997 г. до 543 мг/дм³ и 493 мг/дм³ в период с 1998 по 2000 гг. В последующие годы Cr(VI) под воздействием подтягивающего эффекта от действия лево- и правобережного водозаборов АЗФ, дренажного водозабора АЗХС II очереди мигрировал с потоком грунтовых вод под руслом реки на ее правый берег, содержание Cr(VI) в 2004 г. в скважине № 1716 снизилось до 101 мг/л; в скважинах №№ 40, 35 (левый берег) и №№ 29, 33 (правый берег) были зафиксированы концентрации 112 и 61 мг/дм³ на левом берегу и 28,5 мг/дм³ на правом берегу. В течение 2005 г. содержание Cr(VI) в подземных водах скважин левого берега снизилось (скважины №№ 1716 – до 46, №№ 40 – до 55, № 35 до 37 мг/дм³), а в скважинах правого берега резко возросло (262 мг/дм³ в скважине № 33 и 182 мг/дм³ в скважине № 29).

В июне 2005 г. содержание Cr(VI) в р. Илек в пределах центра загрязнения было 0,001 мг/дм³ вблизи скважины № 1716 и 0,15 мг/дм³ в пределах отрезка реки между скважинами №№ 1431 и 1578. В октябре 2005 г. содержание хрома в реке возросло; его концентрация в речных водах составила 0,1 мг/дм³ вблизи скважины № 1370, вниз по течению в профилях V, VI, VII, VIII, IX, и X она варьировала от 0,26 до 0,3 мг/дм³.

Зимой и весной 2006 г. сток грунтовых вод, содержащих Cr(VI), в р. Илек продолжился на участке реки вблизи скважин №№ 1716, 40 и 36.

В пределах второго максимума концентрации Cr(VI) продолжается миграция последнего с потоком грунтовых вод. В первом квартале 2006 г. содержание Cr(VI) в подземных водах снизилось в скважинах № 1716 (до 35 мг/дм³), № 40 (до 50 мг/дм³), № 35 (до 23 мг/дм³), № 33 (до 241 мг/дм³) и повысилось в скважине № 29 (196 мг/дм³).

Выявленное распределение концентраций Cr(VI) в подземных водах в пределах выделенных верхнего и нижнего слоев, достаточно отчетливо отражало основные закономерности и последовательность развития загрязнения для аллювиального водоносного горизонта. Так, основная зона

поступления хрома в верхний слой (довольно локальная) фиксировалась северо-западнее промплощадки АЗХС и, соответственно, северо-восточнее современных шламовых прудов-отстойников АЗХС. Эта зона пространственно расположена несколько севернее места заложения старого шламонакопителя, сооруженного здесь одновременно с заводом.

Следует отметить, что в пределах зоны отмечается значительное по площади "окно", обеспечивающее практически беспрепятственный переток подземных вод, загрязненных Cr(VI) , из верхнего слоя в нижний – как следствие в пределах этой зоны был выявлен максимум концентрации Cr(VI) в нижнем слое (см. рисунок 2.2).

Второе "окно", значительно большее по площади, чем первое, отмечается в 400-500 м восточнее его (см. рисунок 2.2). Концентрация Cr(VI) в подземных водах нижнего слоя здесь заметно больше, чем в районе первого "окна". Так, на рисунках 2.1 и 2.2 показано фактическое распределение концентраций хрома в выделенных верхнем и нижнем водоносных слоях до начала проведения опытно-экспериментальных исследований.

Водоносный горизонт гидравлически связан с поверхностными водами р.Илек. В межень загрязненные Cr(VI) подземные воды дренируются в р.Илек, загрязняя ее на всем протяжении до границы с Российской Федерацией.

2.3 Геологические и гидрогеологические условия долины р. Илек

В геолого-структурном плане территория Илекского полигона техногенного загрязнения подземных вод (промзоны г. Актобе) приурочена к Шолаксайской синклинали верхнего структурного яруса, развитой в своде и на западном крыле Западно-Актюбинской антиклинали нижнего яруса. В геологическом разрезе принимают участие отложения верхней перми, нижнего и среднего триаса, юры и мела, перекрытые верхнеплиоцен-нижнечетвертичными, средне-верхнечетвертичными и современными четвертичными образованиями.

Дочетвертичные отложения в районе размещения промзоны образуют два структурных яруса; к нижнему относятся верхнепермские и нижнетриасовые породы, к верхнему – верхнетриасовые, юрские и меловые осадки. Породы верхнего структурного яруса залегают на нижнем с резким угловым стратиграфическим несогласием. На всех образованиях этих двух ярусов с разрывом залегают верхнеплиоценовые и четвертичные отложения.

Пермская система представлена переслаиванием пачек известняков, песчаников и конгломератов. Общая мощность отложений достигает 1725 м. В верхней части разреза эти породы переработаны процессами выветривания до состояния глин. Донгузская свита нижнего отдела триасовой системы представлена переслаиванием глин и линзами песков, песчаников, аргиллитов, мощностью до 200 м. Курайлинская свита верхнего отдела имеет субмеридиональное простирание и выходит на дневную поверхность. Представлена она пестроцветными глинами, конгломератами, песками и песчаниками общей мощностью до 200 м.

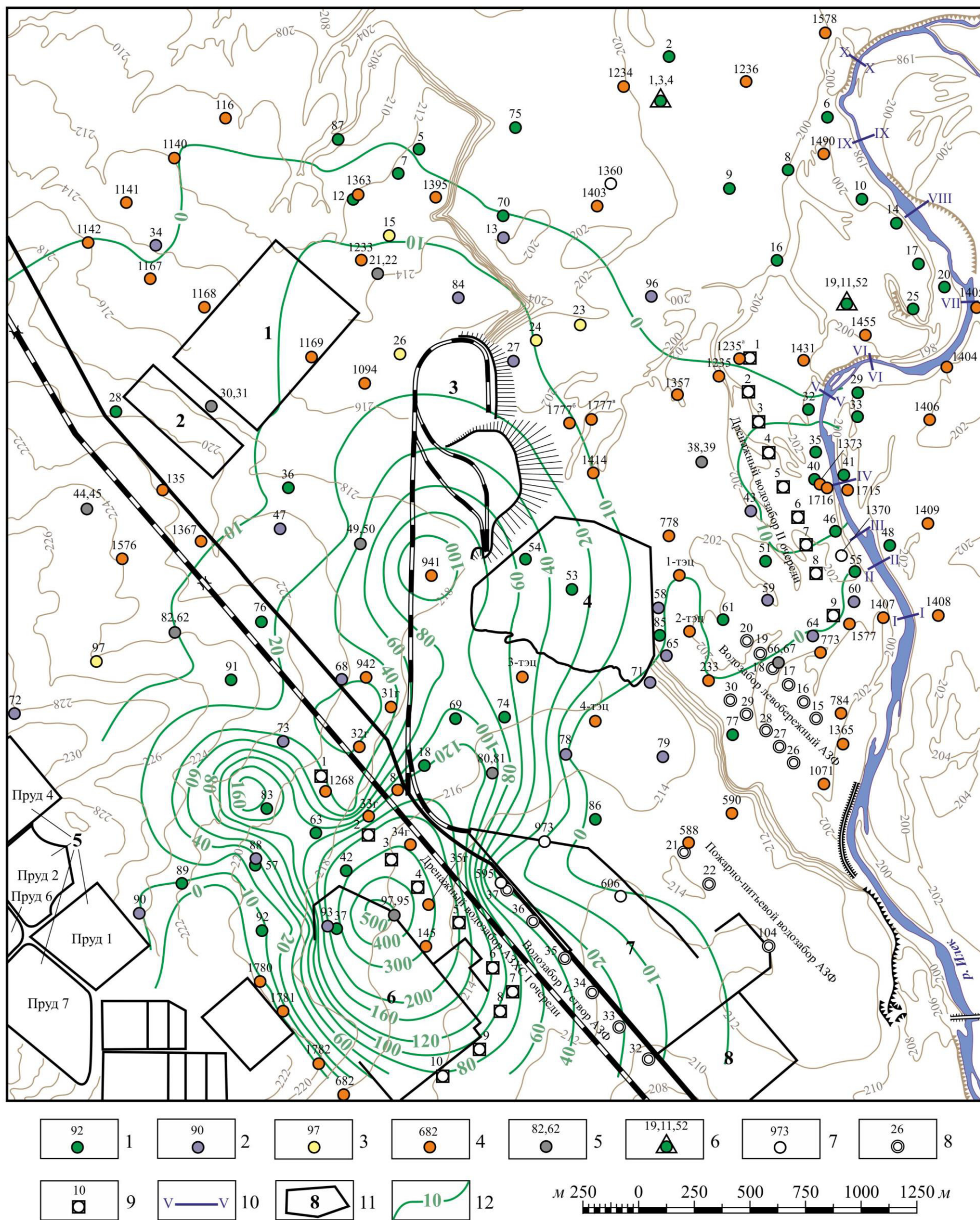


Рисунок 2.2 Карта распределения концентраций шестивалентного хрома в нижнем слое аллювиального четвертичного водоносного горизонта в долине р. Илек по состоянию на 01.01.2011 г.: 1 - скважина разведочная; 2 - скважина картировочная; 3 - скважина зондировочная; 4 - скважина, в которой проводятся мониторинговые наблюдения за подземными водами в выделенном слое аллювиального водоносного горизонта в долине р. Илек; 5 - куст из двух скважин, вскрывших разные слои аллювиального водоносного горизонта в одной точке; 6 - опытный куст скважин, по которому выполнено опытно-миграционное опробование водоносного горизонта; 7 - скважины, пробуренные на территории полигона в разное время под решение различных задач; 8 - скважина разведочно-эксплуатационная; 9 - дренажные эксплуатационные скважины промплощадки АО "АЗХС" по проекту локализации загрязнения подземных вод шестивалентным хромом; 10 - профили на р. Илек, на которых изучается загрязнение речных вод шестивалентным хромом; 11 - потенциальные источники загрязнения подземных вод (1 - поля фильтрации АЗФ АО "НТК Казхром"; 2 - нефтебаза; 3 - шлакоотвал АЗФ АО "НТК Казхром"; 4 - чаша золоотвала АО "АктобеТЭЦ"; 5 - шламовые пруды-отстойники АО "АЗХС"; 6 - промплощадка АО "АЗХС"; 7 - промплощадка АЗФ АО "НТК Казхром"; 8 - промплощадка АО "АктобеТЭЦ"); 12 - изолинии концентрации шестивалентного хрома, цифры - значения концентрации, мг/дм³

Отложения юры и нижнего мела залегают на участке Шолаксайской синклинали в центре Западно-Актюбинской антиклинали. Они представлены серыми, темно-серыми глинами с подчиненными прослоям и линзами серых и светло-серых разномеристых, обычно мелкозернистых алевроитистых песков, алевролитов и песчаников. Общая мощность отложений до 290-340 м. Верхнеплиоцен-нижнечетвертичные отложения представлены коричневатой и желтоватой-серыми и красно-бурыми глинами с подчиненными прослоями разномеристых, иногда гравелистых песков, гравия и гальки. Общая мощность отложений до 40, реже до 50 м.

Верхнечетвертичные отложения представлены осадками первой и второй надпойменных террас долины р. Илек. Литологически это разномеристые пески, которые в верхней части разреза иногда сменяются глинами, суглинками и супесями, а в нижней – галечником-речником. Мощность отложений изменяется от 3,0 до 33,0 м. Современные отложения выполняют пойму р. Илек и представлены суглинками, разномеристыми песками с гравием, галькой и галечником общей мощностью от 4,5 до 8,0 м. На террасах, которые были использованы под строительство завода, современные делювиально-элювиальные отложения представлены водопроницаемыми суглинками и супесчаниками.

На участке развиты локально-водоносные, водоносные горизонты и комплексы, приуроченные к верхнечетвертичным-современным, плиоцен-нижнечетвертичным, нижнемеловым, среднеюрским, верхнетриасовым, нижнетриасовым и верхнепермским отложениям (рисунки 2.3 и 2.4).

Водоносный верхнечетвертичный-современный аллювиальный горизонт (aQ_{III-IV}) развит в долине р. Илек практически повсеместно. Водовмещающими породами являются пески разномеристые с гравием, Галькой, гравийно-песчаные и гравийно-галечные отложения. Мощность водоносного горизонта меняется от 5-10 м в пределах поймы и первой надпойменной террасы до 20-40 м на второй террасе. Уровни грунтовых вод устанавливаются на глубине 2-24,5 м. Водоносный горизонт содержит прослои и линзы глин мощностью 0,5-5 м. Прослои глин часто не выдержаны по простираанию. Суммарная мощность прослоев может достигать 10 м.

Водообильность горизонта высокая; производительность скважин при проведении опытных работ изменялась от 6,6 до 13,3 $дм^3/с$ при понижениях уровня на 13-3 м соответственно. Удельные дебиты варьируют в пределах 0,5-4,3 $дм^3/с$. Коэффициенты фильтрации, полученные по результатам пробных откачек, изменяются от 37,1 м/сут до 59,1 м/сут, кустовых откачек – от 67,9 до 231,4 м/сут. В целом водоносный горизонт характеризуется значительной неоднородностью и в литологическом и в фильтрационном плане. Зона аэрации водоносного горизонта представлена супесями, песками, суглинками, глинами; ее мощность от 2 до 24,5 м. Подстилается водоносный горизонт глинистыми отложениями верхнеплиоценовых - нижнечетвертичных, нижнемеловых, среднеюрских, нижне- и верхнетриасовых, верхнепермских отложений. Минерализация и химический состав подземных вод сформировались в условиях техногенного загрязнения. На промплощадке

АО "АЗХС" и к северо-западу от нее минерализация подземных вод составляет 4-6 г/дм³, далее к востоку в направлении р. Илек она постепенно уменьшается до 1,3-1,8 г/дм³. По химическому составу подземные воды хлоридные, хлоридно-сульфатные и гидрокарбонатно-хлоридные натриевые. Питание водоносного горизонта происходит в результате инфильтрации атмосферных осадков, в основном, холодного времени года.

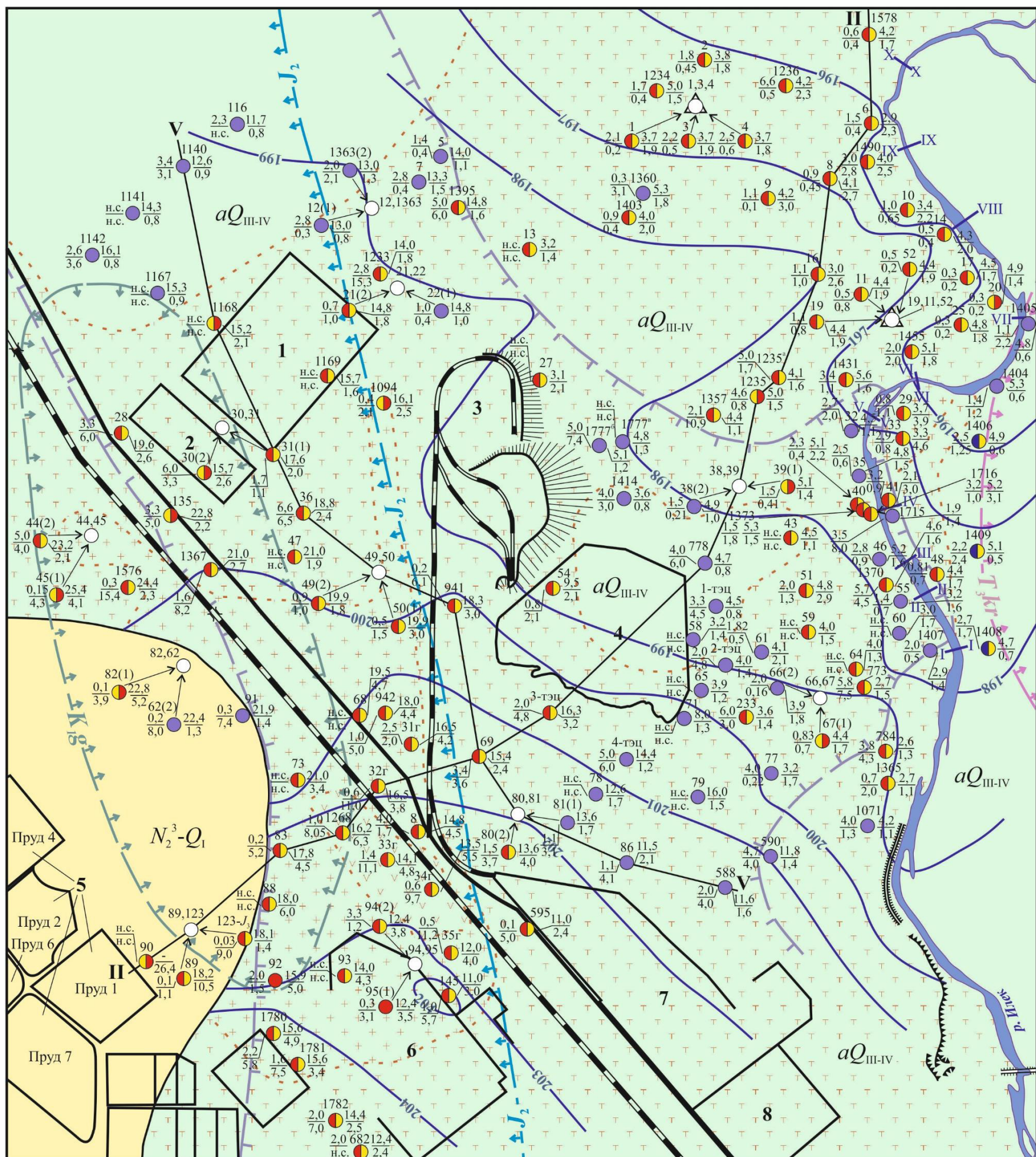
Поскольку загрязненные хромом подземные воды имеют более высокую плотность, чем обычные, они опускаются вниз и движутся по подошве горизонта, возможно, накапливаются в глубоких эрозионных врезх долины до значительных концентраций (скважина № 1716). В целом различия в закономерностях фильтрации подземных вод, закономерностях накопления и переноса Cr (VI) подземных вод верхней части аллювиального водоносного горизонта и в переуглубленной части долины р. Илек (древней долине реки) определяют необходимость выделения в разрезе аллювиального водоносного горизонта двух водоносных слоев, нижний из которых пространственно приурочен к древней долине р. Илек.

Водоносный верхнеплиоценовый-нижнечетвертичный горизонт (N₂³-Q₁) выходит на поверхность на западе участка. Подземные воды обычно приурочены к прослоям, линзам песка, гравия среди глин. Зафиксированная мощность песчаных прослоев до 15 м. Глубина залегания урвней от поверхности земли 9,7-10,8 м. Воды межпластовые безнапорные.

На территории размещения прудов-отстойников и шламонакопителей АО "АЗХС" подземные воды горизонта загрязнены. В скважине № 1375, расположенной поблизости от законсервированного хромосодержащего пруда № 4, содержание Cr (VI) достигает 2902,9 мг/дм³ и более, а в скважине № 1386 на участке пруда № 7 по состоянию на 1992 г. она составляла 2964 мг/дм³. В обеих скважинах отмечается значительное увеличение минерализации подземных вод.

Геолого-гидрогеологический разрез горизонта на участке практически не изучен. Скважинами №№ 1375, 1386, 1389 установлено наличие в отложениях подземных вод, но нет никаких сведений о составе, мощности водовмещающих отложений, их выдержанности по площади, водообильности, фильтрационных свойствах. Не установлена даже косвенная взаимосвязь подземных вод верхнеплиоценовых-нижнечетвертичных отложений с водами аллювиального водоносного горизонта и сказать что-либо об участии их в загрязнении водоносного аллювиального верхнечетвертичного-современного горизонта не представляется возможным.

Локально-водоносный нижнемеловой (готеривский) горизонт (K_{1g}) развит в западной части участка. Сведений о подземных водах, приуроченных к прослоям, линзам мелкозернистых глинистых песков мощностью 1,5-4,0 м по участку работ нет. На смежных территориях данный горизонт содержит безнапорные воды, которые вскрываются на глубине 3,9-34 м. Дебиты скважин достигают 0,7 дм³/с при понижениях уровня на 0,6 м. Минерализация изменяется от 0,7-1,4 до 6,3 г/дм³.



М 250 0 250 500 750 1000 1250 м

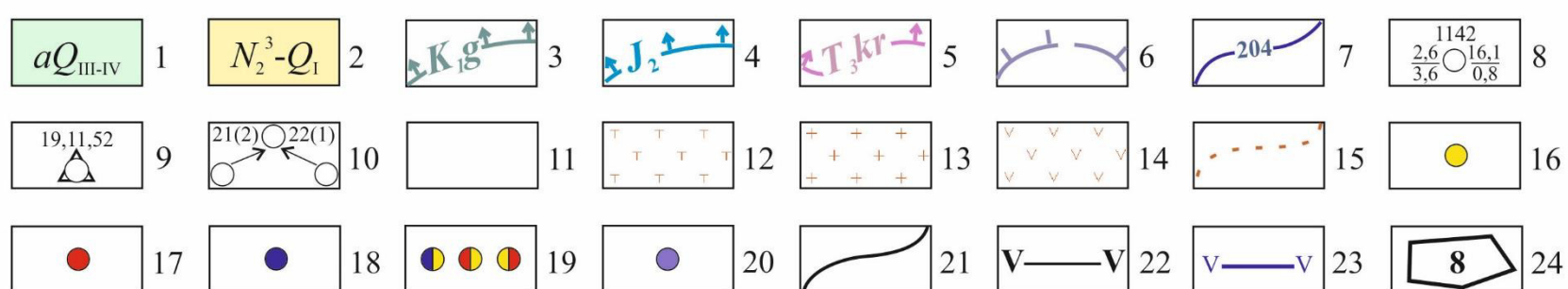


Рисунок 2.3 Карта гидрогеологических условий Илекского полигона загрязнения

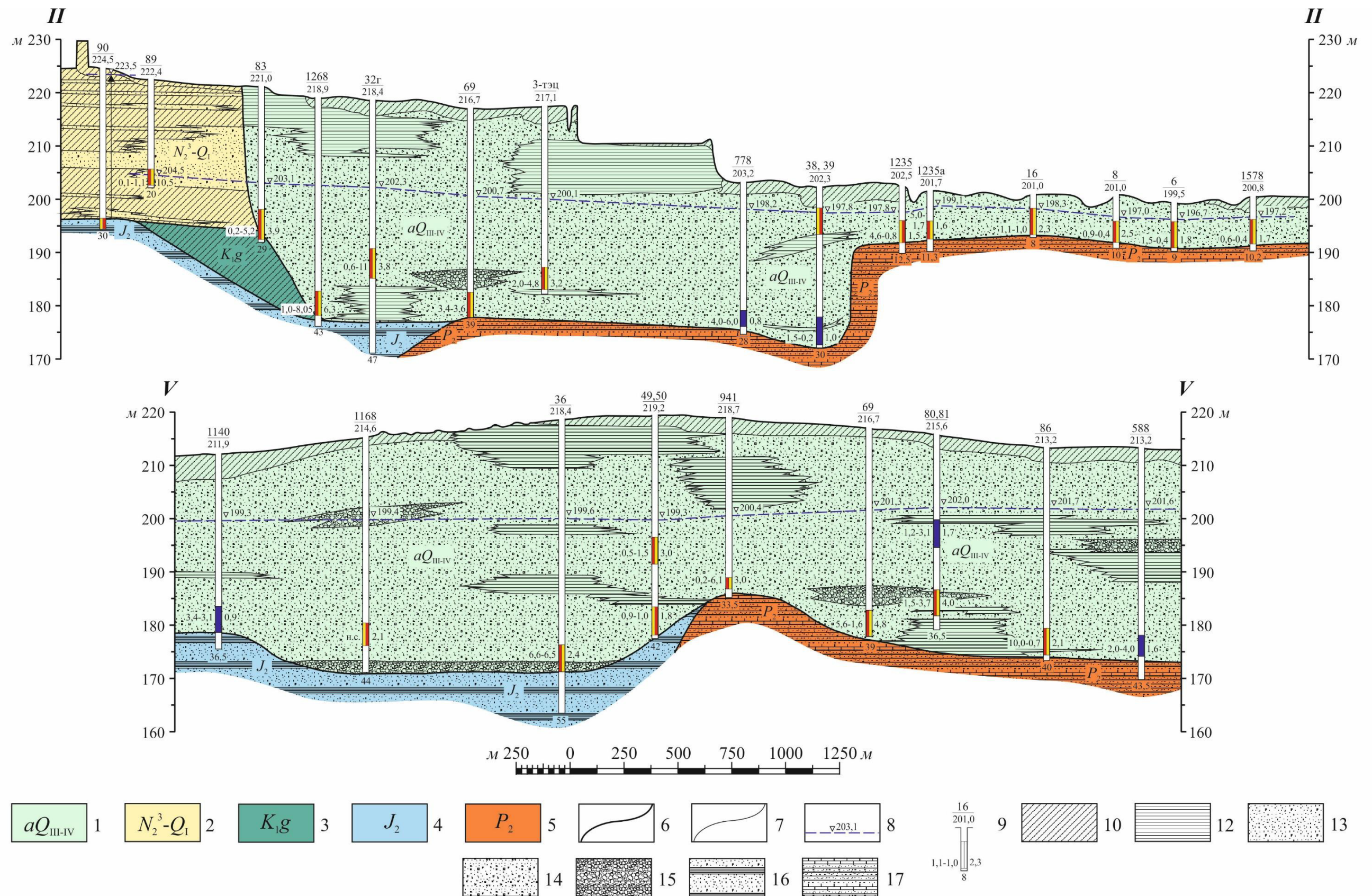


Рисунок 2.4 Разрез к гидрогеологической карте Илекского полигона загрязнения

Условные обозначения к гидрогеологической карте Илекского полигона (рисунок 2.3): 1-5 – распространенные по площади водоносные горизонты и комплексы: 1-2 – первые от поверхности (1 – водоносный горизонт верхнечетвертичных-современных отложений. Пески мелко- и среднезернистые, иногда глинистые, с прослоями и линзами суглинков, в нижней части разреза с гравием и галькой; 2 – водоносный горизонт верхнеплиоценовых-нижнечетвертичных отложений. Глины с прослоями песков); 3-5 – залегающие ниже первого от поверхности водоносного горизонта или комплекса (3 – локально-водоносный готеривский горизонт. Прослои и линзы песков среди глин; 4 – водоносный среднеюрский горизонт. Пески с прослоями глин; 5 – водоносный комплекс курайлинской свиты. Пески, песчаники среди глин); 6 – переуглубленная долина р. Илек; 7 – гидроизогипсы верхнечетвертичного-современного горизонта; 8 – скважина. Цифры: сверху – номер; слева в числителе – дебит, $\text{дм}^3/\text{с}$, в знаменателе – понижение уровня, м; справа в числителе – глубина до установившегося уровня, м, в знаменателе – минерализация воды, $\text{г}/\text{дм}^3$; 9 – опытный куст скважин для определения миграционных параметров водовмещающих отложений; 10 – куст из двух скважин, вскрывших разные водоносные слои верхнечетвертичного-современного горизонта. Цифры: сверху – номер скважины, в скобках – индекс водоносного слоя. (1) – верхний, (2) – нижний; 11-14 – минерализация первого от поверхности водоносного горизонта или комплекса (11 – до $1 \text{ г}/\text{дм}^3$; 12 – $1-3 \text{ г}/\text{дм}^3$; 13 – $3-5 \text{ г}/\text{дм}^3$; 14 – более $5 \text{ г}/\text{дм}^3$); 15 – границы подземных вод различной минерализации; 16-20 – химический состав подземных вод (16 – сульфатный; 17 – хлоридный; 18 – гидрокарбонатный; 19 – смешанный двухкомпонентный; 20 – смешанный трехкомпонентный); 21 – границы распространения первых от поверхности водоносных горизонтов и комплексов; 22 – линия гидрогеологического разреза; 23 – профили на р. Илек, на которых изучается загрязнение речных вод шестивалентным хромом; 24 – потенциальные источники загрязнения подземных вод (1 – поля фильтрации АЗФ АО "НТК Казхром"; 2 – нефтебаза; 3 – шлакоотвал АЗФ АО "НТК Казхром"; 4 – чаша золоотвала АО "АктобеТЭЦ"; 5 – шламовые пруды-отстойники АО "АЗХС"; 6 – промплощадка АО "АЗХС"; 7 – промплощадка АЗФ АО "НТК Казхром"; 8 – промплощадка АО "АктобеТЭЦ")

Условные обозначения к гидрогеологическим разрезам на гидрогеологической карте Илекского полигона (рисунок 2.4): 1-5 – водоносные горизонты и комплексы (1 – водоносный горизонт верхнечетвертичных-современных отложений. Пески мелко- и среднезернистые, иногда глинистые, с прослоями и линзами суглинков, в нижней части разреза с гравием и галькой; 2 – водоносный горизонт верхнеплиоценовых-нижнечетвертичных отложений. Глины с прослоями песков; 3 – локально-водоносный готеривский горизонт. Прослои и линзы песков среди глин; 4 – водоносный среднеюрский горизонт. Пески с прослоями глин; 5 – водоносный верхнепермский терригенно-карбонатный комплекс. Песчаники, известняки в толще глин); 6 – границы распространения водоносных горизонтов и комплексов; 7 – граница литологических разностей внутри водоносных горизонтов и комплексов; 8 – уровень грунтовых или напорных вод. Цифры у стрелки – абсолютная отметка уровня, м; 9 – скважина. Цифры: сверху в числителе – номер, в знаменателе – абсолютная отметка устья скважины, м; слева первая – дебит, $\text{дм}^3/\text{с}$, вторая – понижение уровня, м; справа – минерализация воды, $\text{г}/\text{дм}^3$; внизу – глубина скважины, м. Закраска соответствует химическому составу подземных вод в опробованном интервале (см. условные обозначения к гидрогеологической карте); 10-17 – литологический состав пород (10 – суглинки; 12 – глины; 13 – пески; 14 – пески с гравием галькой; 15 – гравийно-галечники; 16 – прослои и линзы песков среди глин; 17 – песчаники, известняки в толще глин).

Водоносный среднеюрский горизонт (J_2) распространен к западу от центральной части участка. На поверхность выходит на северо-западе. Водовмещающими отложениями являются мелкозернистые пески, иногда с гравием, реже песчаники. Мощность песчаных прослоев крайне не выдержана и колеблется от нескольких до 50 м. Воды напорные, абсолютные отметки уровней 190-220 м. Сведений о водообильности отложений нет. Минерализация 1,3 г/дм³ (скважина № 123).

Водоносный верхнетриасовый комплекс (T_{3kr}) распространен на западе, где он выходит на поверхность, и на востоке на правобережье р. Илек. Подземные воды напорные, приурочены к песчаным прослоям, которые залегают, в основном, в нижней части разреза. Отмечается до 6-7 водоносных прослоев мощностью от 0,5 до 27 м. Суммарная мощность комплекса не превышает 50 м. Линзы и прослои песков занимают подчиненное положение к глинам.

Гидрогеологический разрез на участке скважинами не изучался. На смежных территориях дебиты скважин составляют 3-6 дм³/с при понижениях уровня на 2,5-9,9 м. Воды вскрываются на глубинах 25-100 м, имеют величину сухого остатка 0,8-7,6 г/дм³. Используются в основном для технического водоснабжения.

Водоносный нижнетриасовый комплекс (T_1) имеет на участке ограниченное распространение, залегает под аллювиальными отложениями на правобережье р. Илек. Сведений о водообильности отложений комплекса и химизме по участку нет.

Водоносный верхнепермский терригенно-карбонатный комплекс (P_2) выходит на поверхность на северо-западе участка, а в центральной части подстилает верхнечетвертичный-современный аллювиальный горизонт. Гидрогеологический разрез его на участке практически не изучен. Подземные воды в верхнепермских отложениях вскрыты скважиной № 1577 на глубине 40 м, здесь они приурочены к трещиноватым песчаникам. Водообильность отложений невелика, дебит скважины 0,1 дм³/с при понижении уровня 4,1 м. Абсолютная отметка пьезометрического уровня в скважине 196,6 м.

Воды слабо минерализованные, величина сухого остатка 1,1 г/дм³.

Таким образом, из изложенного ясно, что единственным надежным и потенциально перспективным источником технического, а частично и хозяйственно-питьевого водоснабжения объектов в промзоне г. Актобе является аллювиальный верхнечетвертичный-современный водоносный горизонт, для увеличения эксплуатационных запасов которого возможно строительство инфильтрационных водозаборов на берегах р. Илек (аналогичных право- и левобережному водозабору АЗФ, пожарно-питьевому водозабору и т.п.). Такое рассмотрение проблемы водоснабжения тем более актуально именно сейчас, что в настоящее время прорабатывается обоснование размещения в промзоне весьма водоемкого металлургического производства. Однако, существующий уровень загрязнения подземных вод

аллювиального горизонта Сг (VI), в принципе исключает возможность привлечения этих вод даже для технического водоснабжения.

2.4 Оценка гидрогеологических и гидрогеохимических условий участка опытно-экспериментальных исследований

В связи с отсутствием опыта проведения работ по очистке подземных вод в Республике Казахстан в крупных масштабах, принято решение о поэтапном проведении очистки подземных вод загрязненной территории от шестивалентного хрома. В качестве пилотного выбран участок №3 на правом берегу р. Илек, площадью 80 га (рисунок 2.5). Участок работ №3 Илекского полигона загрязнения расположен в северной части промышленной зоны г.Актобе, примыкает по правому берегу в пределах поймы и надпойменной террасы к руслу реки Илек.

2.4.1 Гидрогеологические условия участка опытно-экспериментальных исследований

Участок работ сложен среднечетвертичными современными аллювиальными отложениями, подстилаемыми горизонтом верхнепермских терригенно-карбонатных пород. Ниже приводится их подробное описание.

Водоносный среднечетвертичный-современный аллювиальный горизонт (aQ_{II-IV}). Водовмещающими породами являются пески разнотернистые с гравием, галькой, гравийно-песчаные и гравийно-галечные отложения. Водоносный горизонт характеризуется значительной неоднородностью и в литологическом и в фильтрационном плане, содержит прослои и линзы глин и суглинков мощностью 0,5-5,0 м. Прослои глин не выдержаны по простиранию. Зона аэрации водоносного горизонта представлена супесями, песками, суглинками, глинами; ее мощность от 2,0 до 24,5 м. Мощность водоносного горизонта меняется от 5-10 м в пределах поймы и первой надпойменной террасы до 20-40 м на второй террасе (рисунок 2.6).

Подземные воды залегают на глубине 1,9-3,8 м. Дебиты скважин варьируют от 0,8 дм³/с до 3,5 дм³/с при понижении уровня 0,8-8м (удельные значения 0,4-3,6 дм³/с.м).

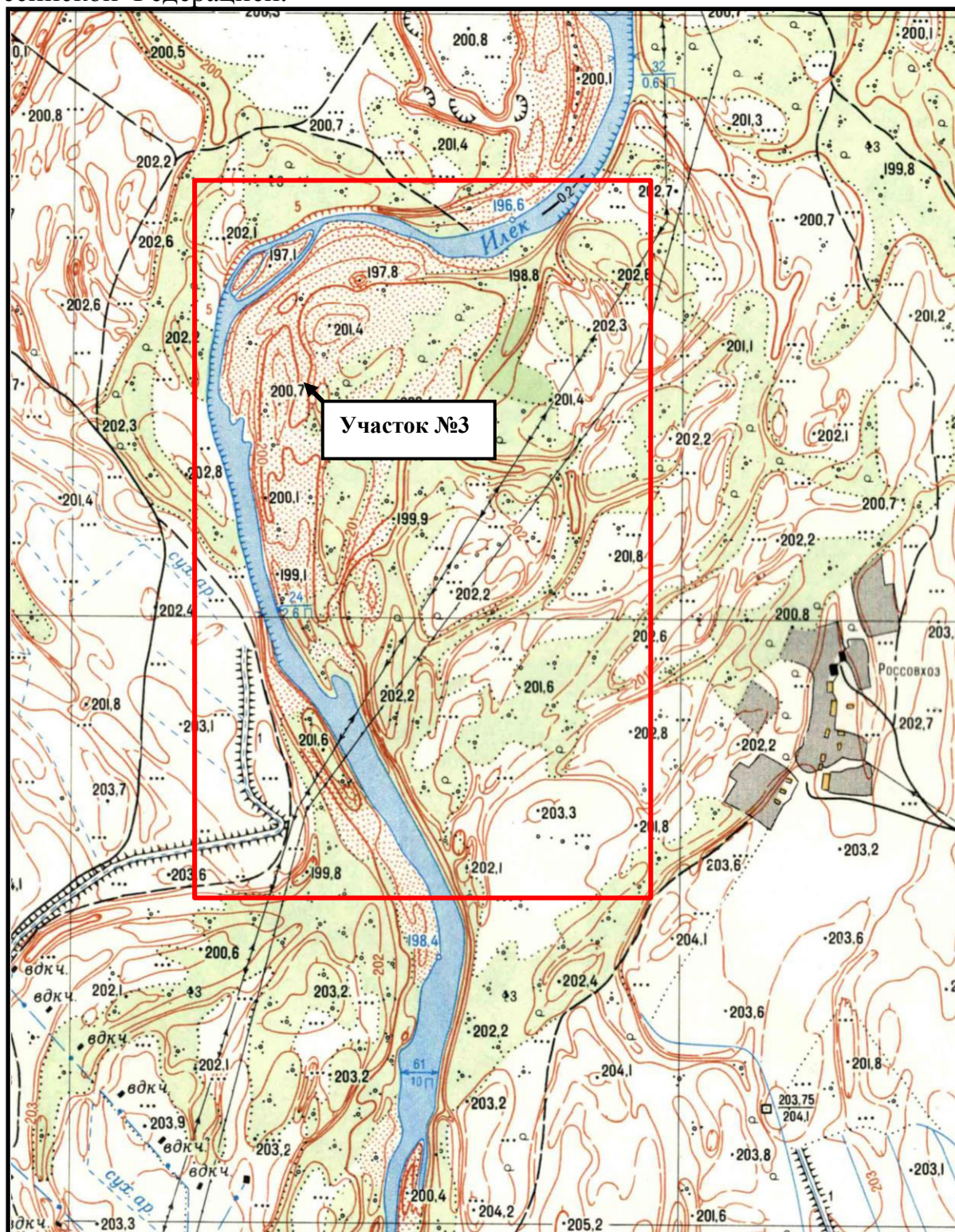
По формуле Курлова химический состав и минерализация подземных вод на участке №3 характеризуются следующими значениями:

$$M_{2,2-3,2} \frac{Cl40 - 55SO_4 10 - 35HCO_3 10 - 20}{(Na + K)55 - 75Ca20 - 30Mg10 - 20} \quad pH=7,0-7,6$$

В соответствии с лабораторными исследованиями подземные воды по химическому типу сульфатно-хлоридные кальциево-натриевые, слабominерализованные, нейтральные и слабощелочные, жесткие.

Питание водоносного горизонта происходит в результате инфильтрации атмосферных осадков. Дополнительным источником питания является инфильтрация сточных вод, ранее существенным источником дополнительного питания была инфильтрация воды из гидрозолоотвала (в настоящее время вода на гидрозолоотвал не поступает).

Водоносный горизонт гидравлически связан с поверхностными водами р. Илек. В межень загрязненные шестивалентным хромом подземные воды дренируются в р. Илек, загрязняя ее на всем протяжении до границы с Российской Федерацией.



Масштаб 1:25 000

Рисунок 2.5 - Схема расположения участка опытно-экспериментальных исследований №3

Поскольку загрязненные хромом подземные воды имеют более высокую плотность, чем обычные, они опускаются вниз и движутся по подошве

горизонта, возможно, накапливаются в глубоких эрозионных врезх долины до значительных концентраций.

В настоящее время воды среднечетвертичных-современных аллювиальных отложений, в связи с загрязнением их хромом и повышенной минерализацией, не используются.

Верхнепермский терригенно-карбонатный комплекс (P₂). Подстиляет среднечетвертичный - современный аллювиальный горизонт. Гидрогеологический разрез практически не изучен. Отложения перми вскрыты скважинами №№ 29, 33, 41.

2.4.2 Характеристика хромового загрязнения участка опытно-экспериментальных исследований

На начало проведения опытно-экспериментальных исследований подземные и поверхностные воды в зоне, примыкающей к р.Илек по правому берегу, были серьезно загрязнены шестивалентным хромом. Участок загрязнения образован в результате взаимодействия ряда природных и техногенных факторов, а именно:

- наличие вреза погребенной долины под руслом р.Илек в центральной части участка №3 на отрезке скважин №№ 41, 1715, которое создает благоприятные условия для транзита подземных вод непосредственно по нижнему слою аллювиального водоносного горизонта за счет естественного гидравлического уклона потока.

- наложение меандры собственно р.Илек относительно градиента потока загрязненных подземных вод на участке протяженностью 1000-1200м, при котором имеются все предпосылки для выклинивания шестивалентного хрома в поверхностные воды.

- резкое изменение профиля р.Илек (практически перпендикулярно направлению естественного стока) в створе верхней границы участка загрязнения №3 создает подпорный режим движению поверхностных вод.

Химический состав и минерализация реки Илек сформированы под влиянием техногенного загрязнения подземных вод, гидравлически взаимосвязанных с поверхностными водами. Содержание Cr (VI) в поверхностных водах поймы реки на начальном этапе работ: по створу №1 - 0,14 мг/дм³ (превышение ПДК в 7 раз); по створу №2 - 0,19 мг/дм³ (превышение ПДК в 9,5 раз); по створу №3 - 9,11 мг/дм³ (превышение ПДК в 455,5 раз); по створу №4 - 0,03 мг/дм³ (превышение ПДК в 1,5 раза).

На период начала опытно-экспериментальных работ на участке №3 Илекского полигона сформировался крупный очаг загрязнения подземных вод шестивалентным хромом с максимумом 52,7 мг/дм³ в скважине №29. Согласно требованиям санитарных правил для водоисточников, мест водозабора для хозяйственно-питьевых целей, хозяйственно-питьевого водоснабжения и культурно-бытового водопользования, содержание Cr (VI) не должно превышать 0,05 мг/дм³. Содержание шестивалентного хрома до начала работ по его очистке превысило ПДК в 714 раз.

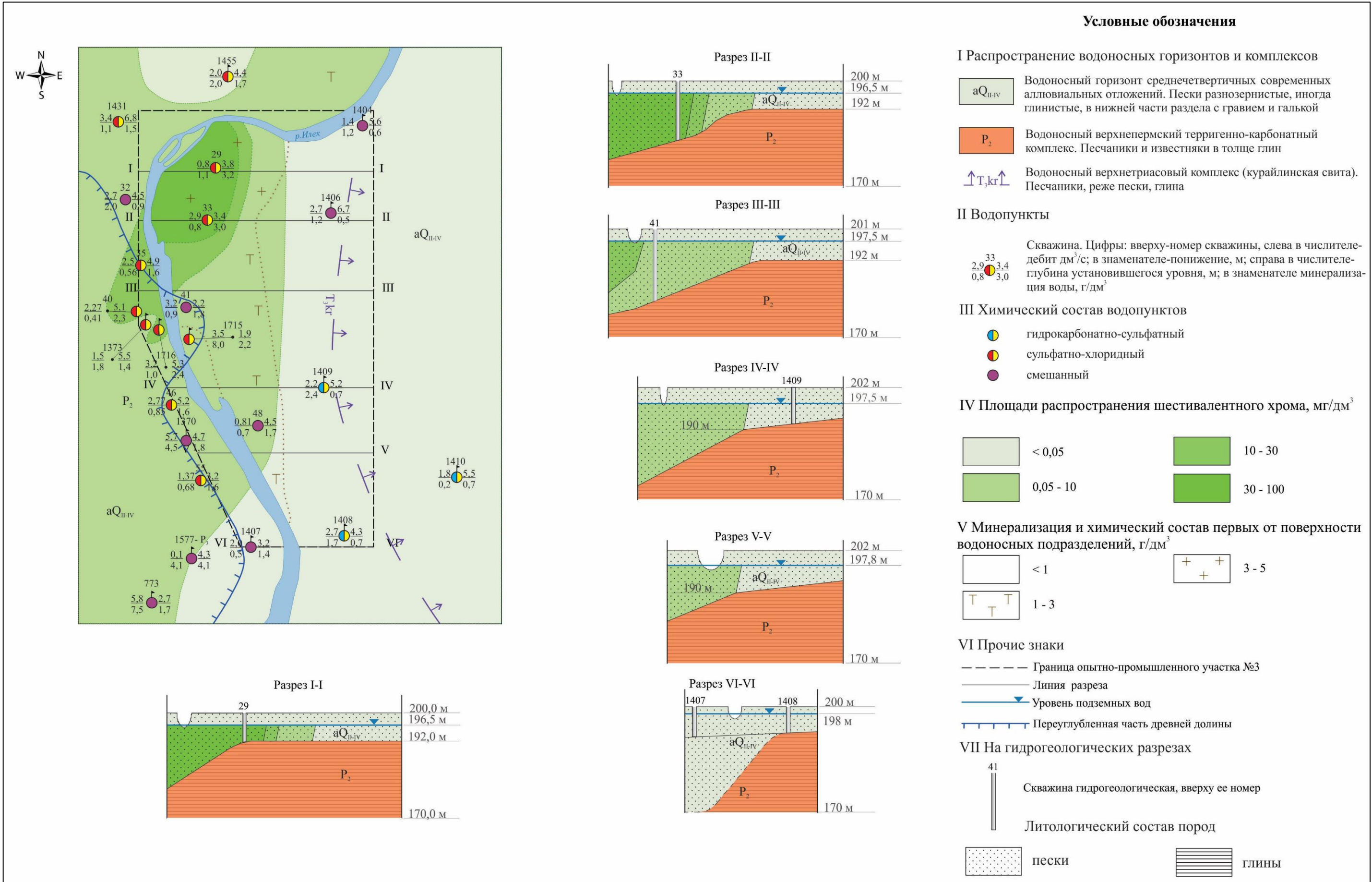


Рисунок 2.6 Гидрогеологические условия участка опытно-экспериментальных исследований

2.5 Работы по определению приемистости пласта

Для оценки приемистости инъекционных и технологических скважин с целью уточнения технологического регламента и режима закачки технологического раствора на участке загрязнения были проведены работы по определению степени приемистости пласта.

Для решения задачи были осуществлены наливыв воды (имитирующий технологический раствор) в инъекционные скважины и скважины, пробуренные для проведения мониторинговых исследований. При этом осуществлялись наблюдения за количеством поглощенной воды и реакцией пласта на поглощение путем замера динамического уровня. Налив в инъекционные скважины осуществлялся через заливочные трубки диаметром 32 мм, с длиной перфорации 1,20 м. Перфорированная часть трубки размещалась на глубине в интервале 5,35-6,55 м.

Исследования были проведены на 4-х ключевых узлах, рассредоточенных по площади проводимых работ. Ниже приводятся сведения о полученных результатах на каждом из этих участков.

Обработка экспресс-опробования, проведенного в безнапорном водоносном пласте в несовершенной по степени вскрытия скважине выполнена с применением решения Бауэра–Райса (Bouwer–Rice). Данный метод позволяет определить коэффициент фильтрации (k) водоносного пласта графоаналитическим способом. Схема проведения опыта (рис. 2.7):

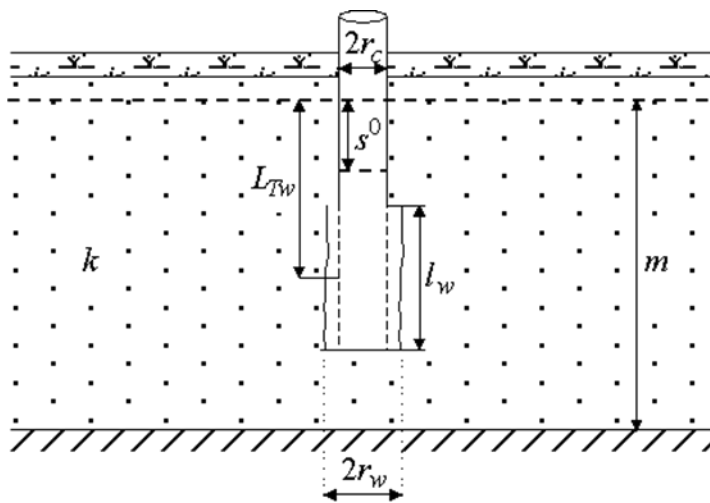


Рисунок 2.7 - Типовая схема проведения экспресс-опробования в безнапорном пласте путем решения Бауэра–Райса.

Уравнение нестационарной фильтрации [73]:

$$\ln \frac{s^0}{s_w} = \frac{2kl_w}{r_c^2 \ln(R/r_w)} t, \quad (2.1)$$

- где, s^0 – начальное (мгновенное) изменение уровня в опытной скважине, м;

s_w – понижение в опытной скважине, м;

k – коэффициент фильтрации, м/сут;

l_w – длина фильтра, м;

r_c – радиус обсадной трубы, м;
 r_w – радиус опытной скважины, м;
 R – радиус влияния скважины, м.

Радиус влияния R для несовершенной скважины рассчитывается по формуле:

$$\ln \frac{R}{r_w} = \left(\frac{1,1}{\ln z/r_w} + \frac{A_1 + A_2 \ln[(m-z)/r_w]}{l_w/r_w} \right)^{-1} \quad (2.2)$$

Здесь z – расстояние от уровня грунтовых вод до низа фильтра скважины, м;
 A_1, A_2, A_3 – безразмерные параметры, которые зависят от длины фильтра и радиуса опытной скважины, получены эмпирическим путем с помощью следующей аппроксимации [74]:

– для диапазона $1 \leq \beta \leq 200$ ($\beta = l_w / r_w$):

$$\begin{aligned} A_1 &= \left[\begin{aligned} &1.4773306 + 0.02741954\beta + 8.0340006 \cdot 10^{-5}\beta^2 - \\ &-2.5045234 \cdot 10^{-7}\beta^3 - 1.2204508 \cdot 10^{-8}\beta^4 + \\ &+9.7196356 \cdot 10^{-11}\beta^5 - 2.1463808 \cdot 10^{-13}\beta^6 \end{aligned} \right], \\ A_2 &= \left[\begin{aligned} &0.166753 + 0.004970107\beta + 5.4654427 \cdot 10^{-5}\beta^2 - \\ &-1.278645 \cdot 10^{-6}\beta^3 + 1.1887909 \cdot 10^{-8}\beta^4 - \\ &-5.1785833 \cdot 10^{-11}\beta^5 + 8.6501211 \cdot 10^{-14}\beta^6 \end{aligned} \right], \\ A_3 &= \left[\begin{aligned} &0.3905696 + 0.08310949\beta - 0.001515863\beta^2 + \\ &+2.1736242 \cdot 10^{-5}\beta^3 - 1.653479 \cdot 10^{-7}\beta^4 + \\ &+6.3107187 \cdot 10^{-10}\beta^5 - 9.4937404 \cdot 10^{-13}\beta^6 \end{aligned} \right]; \end{aligned} \quad (2.3)$$

– для диапазона $200 \leq \beta \leq 2000$ ($\beta = l_w / r_w$):

$$\begin{aligned} A_1 &= \left[\begin{aligned} &2.510366 + 0.0260556\beta - 5.08597807 \cdot 10^{-5}\beta^2 + \\ &+5.8230884 \cdot 10^{-8}\beta^3 - 3.7929349 \cdot 10^{-11}\beta^4 + \\ &+1.2935074 \cdot 10^{-14}\beta^5 - 1.7859607 \cdot 10^{-18}\beta^6 \end{aligned} \right], \\ A_2 &= \left[\begin{aligned} &-0.0651429 + 0.006547392\beta - 4.1237584 \cdot 10^{-6}\beta^2 - \\ &-2.1340524 \cdot 10^{-9}\beta^3 + 4.5603083 \cdot 10^{-12}\beta^4 - \\ &-2.3529733 \cdot 10^{-15}\beta^5 + 4.0923695 \cdot 10^{-19}\beta^6 \end{aligned} \right], \\ A_3 &= \left[\begin{aligned} &0.2593157 + 0.04869992\beta - 9.4552972 \cdot 10^{-5}\beta^2 + \\ &+1.05714921 \cdot 10^{-7}\beta^3 - 6.7058679 \cdot 10^{-11}\beta^4 + \\ &+2.2286538 \cdot 10^{-14}\beta^5 - 3.004312102 \cdot 10^{-18}\beta^6 \end{aligned} \right]. \end{aligned} \quad (2.4)$$

На основе уравнения (2.1) строится график в координатах $\ln \frac{s^0}{s_w} - t$, где способом прямой линии в соответствии с зависимостью (2.5) определяется коэффициент фильтрации:

$$k = 2.3 \frac{r_c^2}{2l_w} C \cdot \ln \frac{R}{r_w}, \quad (2.5)$$

где C – угловой коэффициент прямой линии.

Обработка данных нагнетания в пласт выполнена в программном комплексе ANSDIMAT (Analytical and Numerical Solutions Direct and Inverse Methods for Aquifer Test – аналитические и численные решения прямыми и обратными методами для опытных опробований водоносных пластов), который предназначен для обработки опытно-фильтрационных опробований аналитическими и графоаналитическими методами практически по всем распространенным в гидрогеологической практике типовым расчетным схемам [74]:

Программный комплекс ANSDIMAT – это современная, многомодульная, постоянно развивающаяся и пополняющаяся структура, которая на сегодняшний момент включает [74]:

- широкий выбор типовых расчетных гидрогеологических схем;
- набор нестационарных аналитических решений (около 200) для обработки опытно-фильтрационных опробований прямыми и обратными методами; в том числе используются алгоритмы таких известных программ, как: DELAY2 [75], WTAQ2 [76], WTAQ3 [77], и DP_LAQ [77];
- набор квазистационарных и стационарных решений для графоаналитической обработки опытно-фильтрационных опробований способом прямой линии (более 100 решений) и способом эталонных кривых (программа строит более 40 разновидностей эталонных кривых);
- редактор для ввода журнала откачек и подготовки файлов в формате программы ANSDIMAT;
- графический редактор для построения графиков индикаторных кривых (порядка 40 видов графиков временного, площадного и комбинированного прослеживания) и интерпретации опытно-фильтрационных опробований всеми доступными методами;
- систему экспорта и импорта табличных данных и графических изображений через буфер обмена или файловую систему;
- программу UCODE, адаптированную для решения обратных задач аналитики;
- две численные программы (MODFE и RADFLOW) для решения двухмерных осесимметричных численных фильтрационных моделей;
- графический интерфейс (препроцессор и постпроцессор) для создания моделей и просмотра выходных данных программ MODFE и RADFLOW.
- интерактивную справочную систему по использованию всех модулей программного комплекса и подробным описанием аналитических зависимостей, заложенных в него.

Обработка данных опытно-фильтрационных работ выполненная по четырем узлам:

Узел 1. Расположен в восточной части площади работ. При проведении налива в одну из инъекционных скважин глубиной 9,35 м и статическим уровнем 5,52 м были получены следующие результаты опытных работ:

- величина поглощения раствора– $3\text{ м}^3/\text{ч}$ ($3 \cdot 24 = 72\text{ м}^3/\text{сут}$ или $0,83\text{ л/с}$). Пробный налив в мониторинговую скважину № ТВ14/РК9А с дебитом 5 л/с . Поглощено $1,8\text{ м}^3$ за 6 мин.

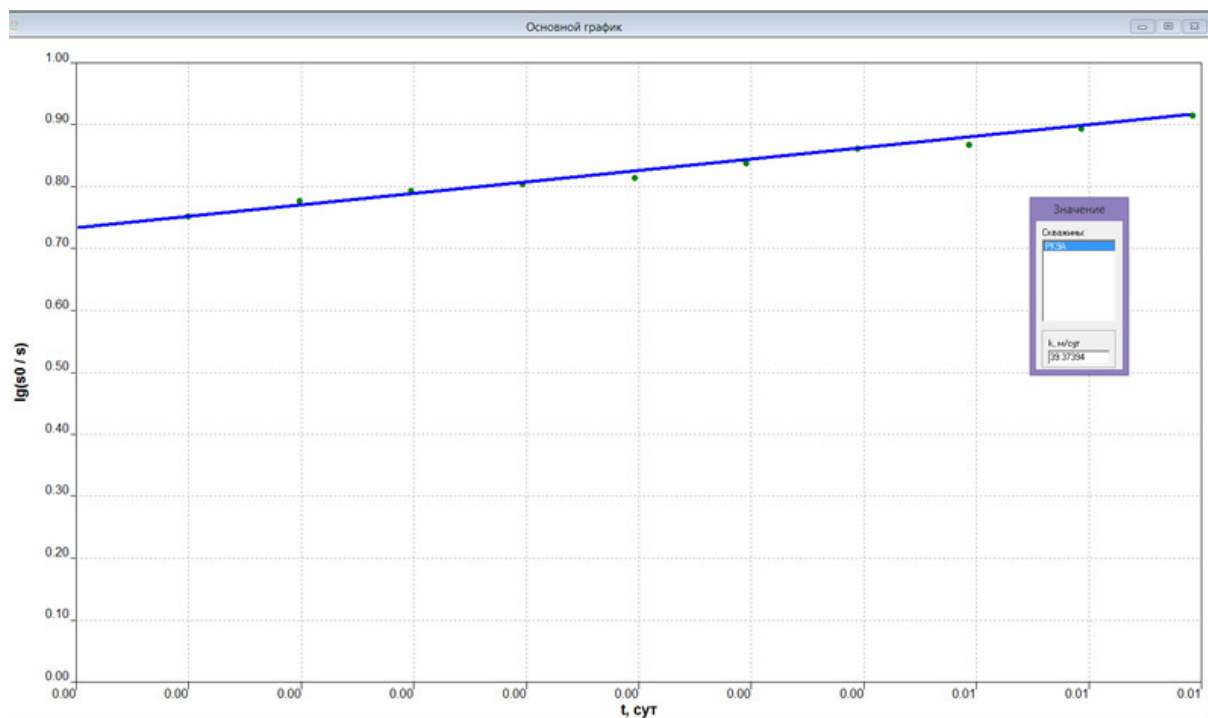


Рисунок 2.8 - График временного прослеживания для логарифма отношения начального изменения уровня к его восстановлению по узлу №1

График построен по фактическим данным восстановления уровня, по скважине РК9А. Для определения параметров используется способ прямой линии. Сводные данные по результатам опробования и определения расчетных параметров сведены в таблицу 2.1.

Таблица 2.1 - Данные опытного опробования по узлу № 1

Параметр	Значение
Длительность откачки, мин	28,8
Длительность восстановления, мин	9,9
Мощность водоносного пласта, м	12
Радиус опытной скважины, м	0,1
Коэффициент фильтрации, k , м/сут	38,8

Узел 2. Расположен в центральной части опытного участка №3. При проведении налива в одну из инъекционных скважин глубиной 10 м и статическим уровнем 3,42 м были получены следующие результаты опытных работ:

- величина поглощения раствора – $4\text{ м}^3/\text{ч}$ ($4 \cdot 24 = 96\text{ м}^3/\text{сут}$ или $1,1\text{ л/с}$). Динамический уровень при наливе составил 3,04 м. (Определен по высоте смачивания в заливочной трубе).

Пробный налив в мониторинговую скважину № ТВ 8РК12А с дебитом 5 л/с . Поглощено $1,8\text{ м}^3$ за 6 мин.

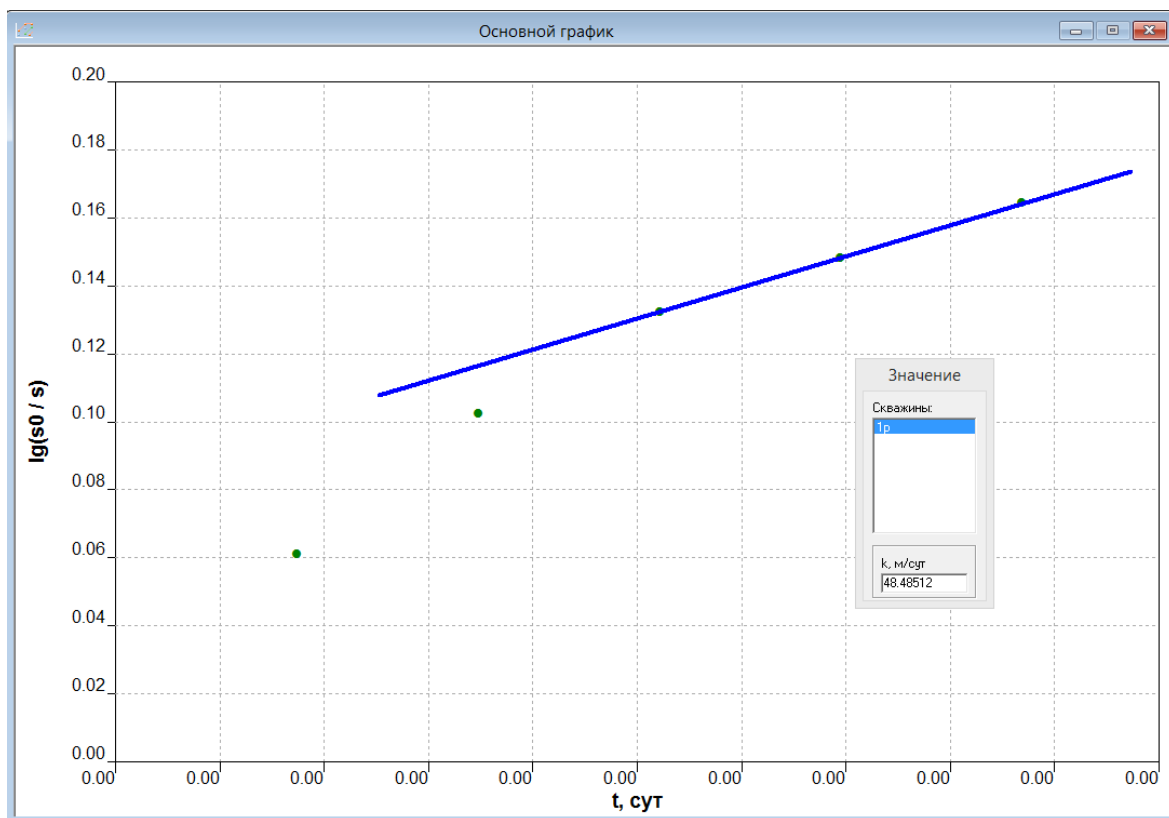


Рисунок 2.9 - График временного прослеживания для логарифма отношения начального изменения уровня к его восстановлению по узлу №2

График построен по фактическим данным восстановления уровня, по скважине РК12А. Данные по результатам опробования и определения расчетных параметров представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Данные опытного опробования и результаты определения расчетных параметров по узлу № 2

Параметр	Значение
Длительность откачки, мин	28,8
Длительность восстановления, мин	5,0
Мощность водоносного пласта, м	10
Радиус опытной скважины, м	0,1
Коэффициент фильтрации, k , м/сут	48,4

Узел 3. Расположен в северо-западной части опытного участка №3. При проведении налива в одну из инъекционных скважин глубиной 10м, при статическом уровне 3,73 м были получены следующие результаты опытных работ:

- величина поглощения раствора – 4 м³/ч (4·24=96 м³/сут или 1,1 л/с).
Динамический уровень при наливе составил 2,11 м.

Пробный налив в мониторинговую скважину № ТВ2/РК1А с дебитом 5л/с. Поглощено 1,8 м³ за 6 мин.

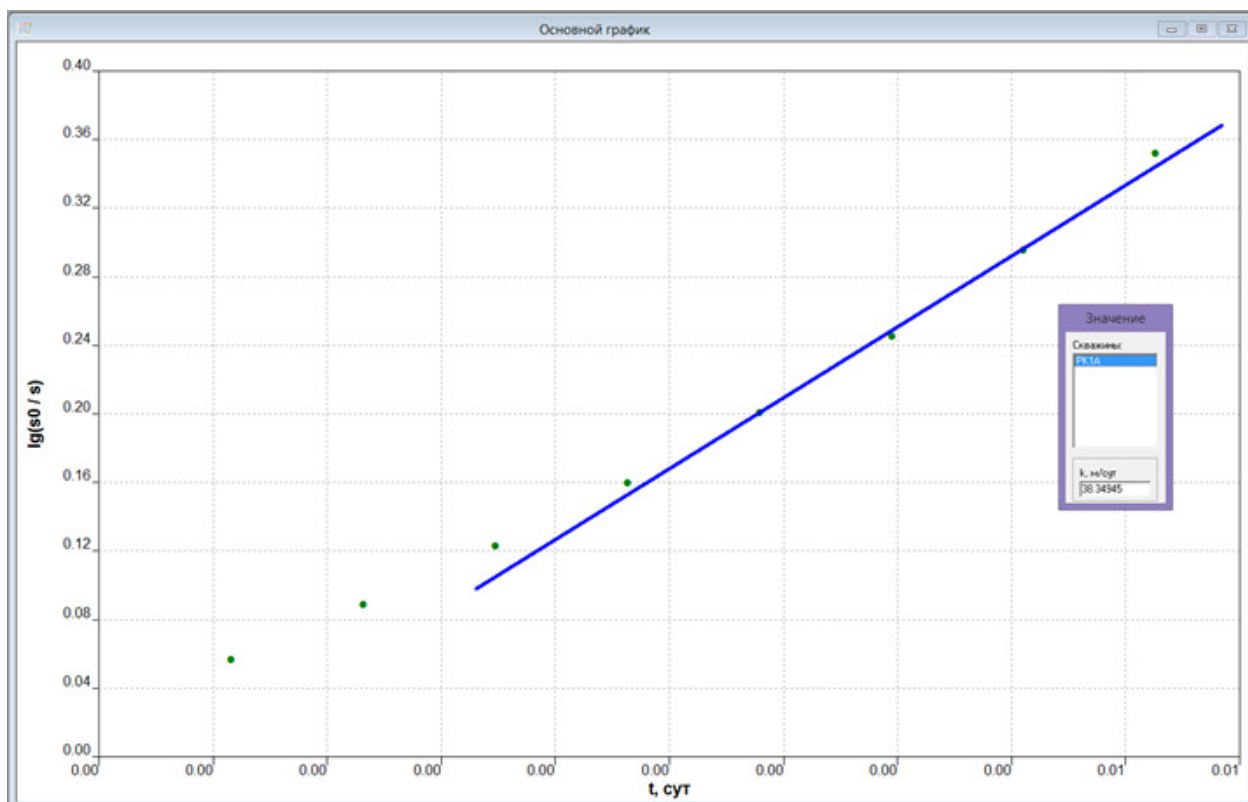


Рисунок 2.10 - График временного прослеживания для логарифма отношения начального изменения уровня к его восстановлению по узлу №3

График построен по фактическим данным восстановления уровня, по скважине РК1А. В таблице 2.3 приведены результаты опробования и определения расчетных параметров по узлу № 3.

Таблица 2.3 - Данные опытного опробования и результаты определения расчетных параметров по узлу № 3

Параметр	Значение
Длительность откачки, мин	28,8
Длительность восстановления, мин	8,0
Мощность водоносного пласта, м	10
Радиус опытной скважины, м	0,1
Коэффициент фильтрации, k , м/сут	38,3

Узел 4. Расположен в северо-западной части опытного участка. При проведении налива в одну из инъекционных скважин глубиной 20м при статическом уровне 5,44 м были получены следующие результаты опытных работ:

- поглощение раствора составило – $5 \text{ м}^3/\text{ч}$ ($5 \cdot 24 = 120 \text{ м}^3/\text{сут}$ или $1,3 \text{ л/с}$).
Динамический уровень при наливе составил 5,26 м.

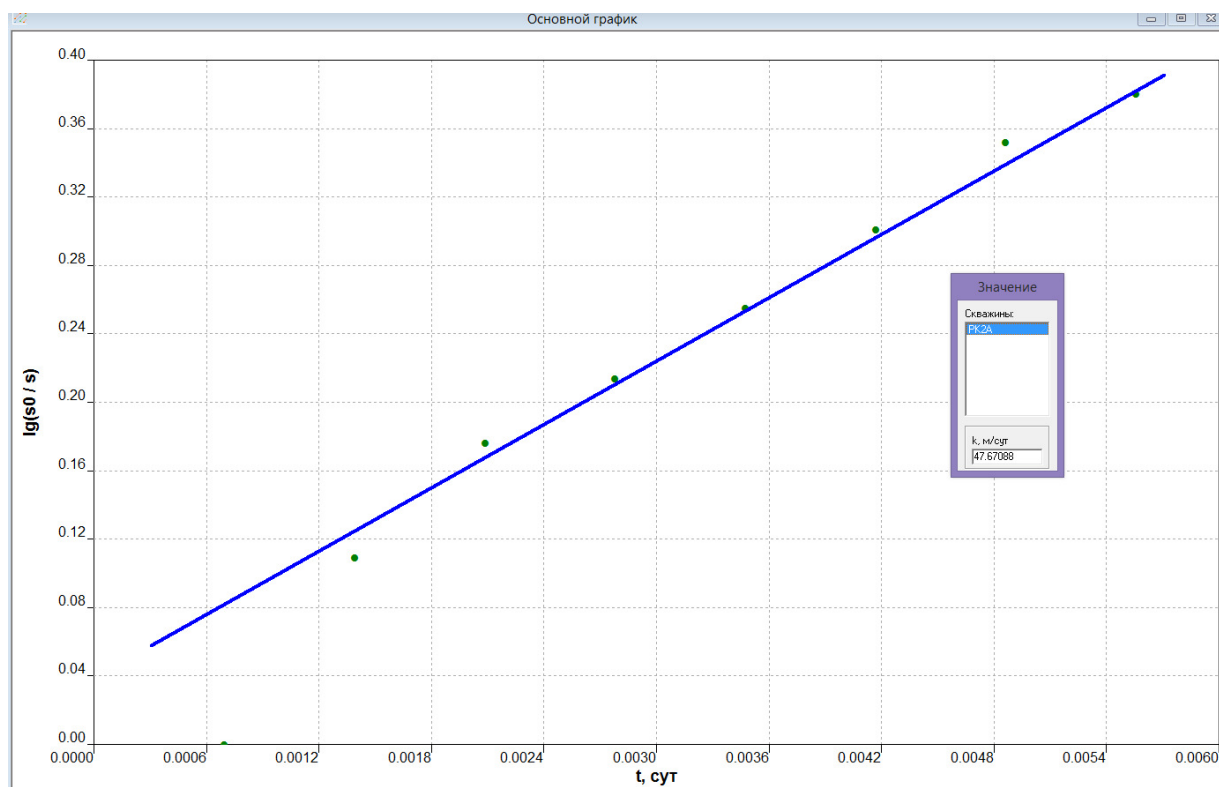


Рисунок 2.11 - График временного прослеживания для логарифма отношения начального изменения уровня к его восстановлению по узлу №4

График построен по фактическим данным восстановления уровня, по скважине РК2А. В таблице 2.3 приведены результаты опробования и определения расчетных параметров по узлу № 4.

Таблица 2.4 - Данные опытного опробования и результаты определения расчетных параметров по узлу № 4.

Параметр	Значение
Длительность откачки, мин	28,8
Длительность восстановления, мин	8,0
Мощность водоносного пласта, м	20
Радиус опытной скважины, м	0,1
Коэффициент фильтрации, k , м/сут	47,6

Результаты проведенных опытно-фильтрационных работ на четырех ключевых узлах позволили определить расчетные параметры пласта, а так же показали, что, приемистость всех без исключения инъекционных скважин весьма высокая.

На основании проведенных опытно-фильтрационных работ была определена величина нагнетания инъекционного раствора, исключая перелив технологического раствора, равная 150 л/ч.

2.6 Подача химикатов и нагнетание

Для создания зоны реакции, достигающей радиуса не менее 1,5 м (расстояние максимального удаления инъекционных шпуров друг от друга) от каждой из 4 мониторинговых скважин, на глубине 3,5-7,5 м использовано 40000 л технологического раствора. Раствор приготавливался на месте, на станции подготовки технологического раствора и хранился в двух закрытых стальных емкостях объемом 20000 л каждая. Вода для раствора откачивалась из скважин расположенных на запад от участка, не подверженная загрязнению хромом.

До нагнетания и после приготовления раствора в емкости последний был протестирован на температуру, проводимость, pH , содержание хлорида, содержание растворенного кислорода, определен окислительно-восстановительный потенциал и содержание двухвалентного железа, для подтверждения присутствия достаточного количества восстанавливающих концентраций (Fe^{2+}).

Состав раствора в каждой емкости был следующим:

- 66 кг сульфата железа;
- общий объем воды 19500 л в цистерне.

Замеренные концентрации Fe^{2+} в приготовленном растворе, после доставки их в цистерну составили 730, 690, и 685 мг/л на трех разных глубинах в первой емкости (0,66 м, 1,3 м и на дне от верхней кромки воды), и 745, 785, и 670 мг/л на тех же трех глубинах во второй емкости.

Раствор нагнетался в скважины насосом, прокачивающим около 50 л/мин. Раствор подавался в скважину через гибкий рукав, присоединенный к стальной перфорированной трубе длиной 1 м жестким оборачивающим соединением на обоих концах. Такое устройство позволяло одновременную инъекцию раствора в выделенный интервал глубин водоносного горизонта в 1 м с ограниченными протечками в выше и ниже расположенные слои.

Количество закачанного раствора в каждую скважину варьировало в зависимости от длины насыщенной фильтровой секции в каждой скважине. Для контроля объемов закачанного в каждую скважину раствора и скорости нагнетания использовался промышленный водомерный счетчик, присоединенный к выходному вентилю емкости.

Во все скважины был инъецирован раствор сернокислого железа с помощью пакера, начиная с интервала в 1 м от дна скважины; пакер поднимался на 1 м после нагнетания в предыдущий 1-метровый интервал приблизительно 1400 л раствора. Эта процедура продолжалась вплоть до уровня грунтовых вод. Так как инъекционный интервал всегда был 1 м, то инъекция двух верхних интервалов была сбалансирована, чтобы влить одинаковое количество в оба эти интервала, т.е. если остается вертикальная секция водоносного пласта высотой 1,8 м для двух последних инъекционных интервалов, то пакер поднимался на 90 см вместо 1 м для каждого из этих двух последних интервалов.

Уровни воды контролировались в скважинах, смежных с теми, где проводилась инъекция. Уровни воды были подняты максимум на 1-2 см в смежных скважинах во время нагнетания. В скважине, где происходило нагнетание, уровни воды контролироваться не могли. При проведении опытно-экспериментальных исследований соблюдалось условие, определенное по результатам работ по выявлению степени приемистости пласта, где закачка раствора в пласт осуществлялась со скоростью не более 150 л/ч.

2.7 Постинъекционный мониторинг

Мониторинг грунтовых вод был проведен в мониторинговых скважинах, расположенных ниже по потоку грунтовых вод. Мониторинг проводился ежедневно при этом проводился контроль значений pH , температуры, проводимости, растворенного кислорода, окислительно-восстановительного потенциала и $Cr(VI)$.

Перед инъекцией реагента были отобраны пробы подземных вод через каждый метр, с использованием утяжеленного пробоотборника, начиная с максимального интервала внизу к наименьшему интервалу. Скважины не прочищались перед забором проб. Грунтовые воды анализировались в поле значения pH , температуры, проводимости, растворенного кислорода, окислительно-восстановительного потенциала.

Рисунок 2.12 иллюстрирует изменения окислительно-восстановительного потенциала (ORP), а рисунок 2.12 демонстрирует изменения концентрации $Cr(VI)$, при применении инъекционного реагентного метода на участке опытно-экспериментальных исследований.

Данные, представленные на рисунках 2.12, 2.13, иллюстрируют 3 фазы химического изменения состава грунтовых вод на участке опытно-экспериментальных исследований, приводящих к существенным изменениям окислительно-восстановительных потенциалов грунтовых вод на всех уровнях в водоносном слое и снижению концентрации $Cr(VI)$ в грунтовых водах.

Рисунок 2.14 показывает концентрацию $Cr(VI)$ в грунтовых водах на глубине трех метров ниже уровня подземных вод в мониторинговой скважине. Измеренная концентрация хлорида использовалась, чтобы определить количество сходных грунтовых вод и количество закачанной жидкости в течение каждого замера.

Первая фаза реакции возникает на первый день, следуя росту инъекционного градиента. Быстрое снижение концентрации хрома, наблюдаемое в скважине происходит за счет высоких фильтрационных свойств водоносного горизонта и поступление реагента в пласт со скоростью 2м³/ч. Максимальное количество Cr^{6+} , удаленное в течение этой фазы, было 176 мг/л или 74 % от начальной концентрации в 240 мг/л.

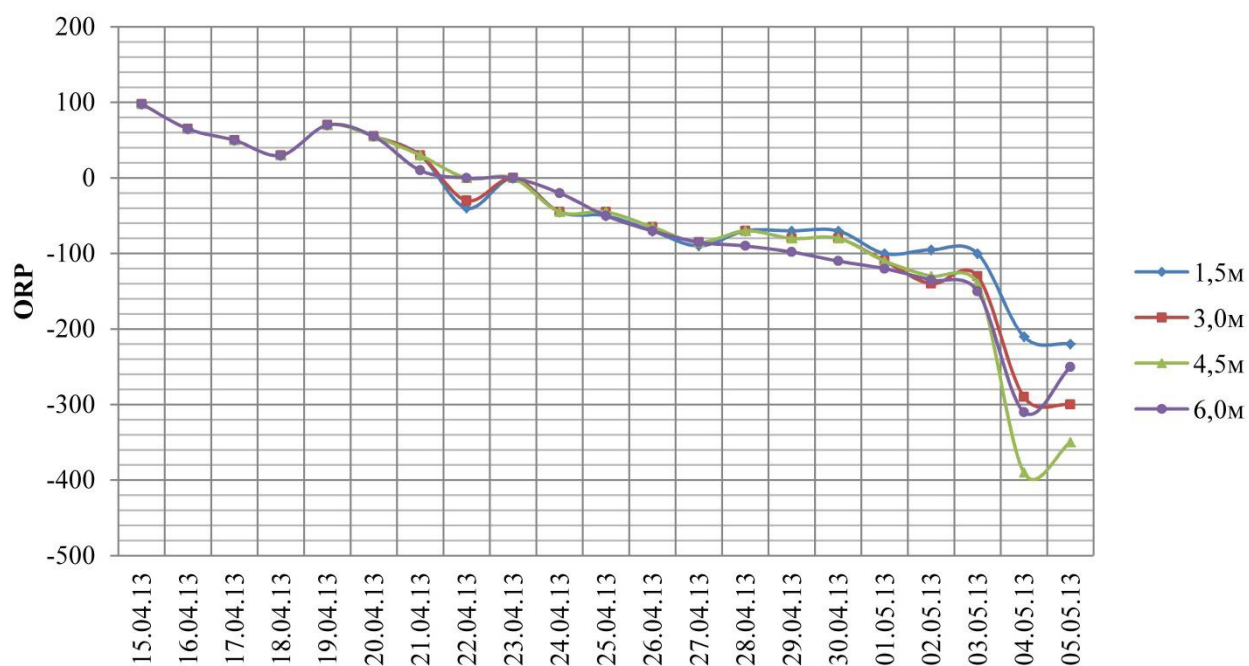


Рисунок 2.12 - Изменение окислительно-восстановительного потенциала грунтовых вод в выделенных интервалах глубин в мониторинговой скважине

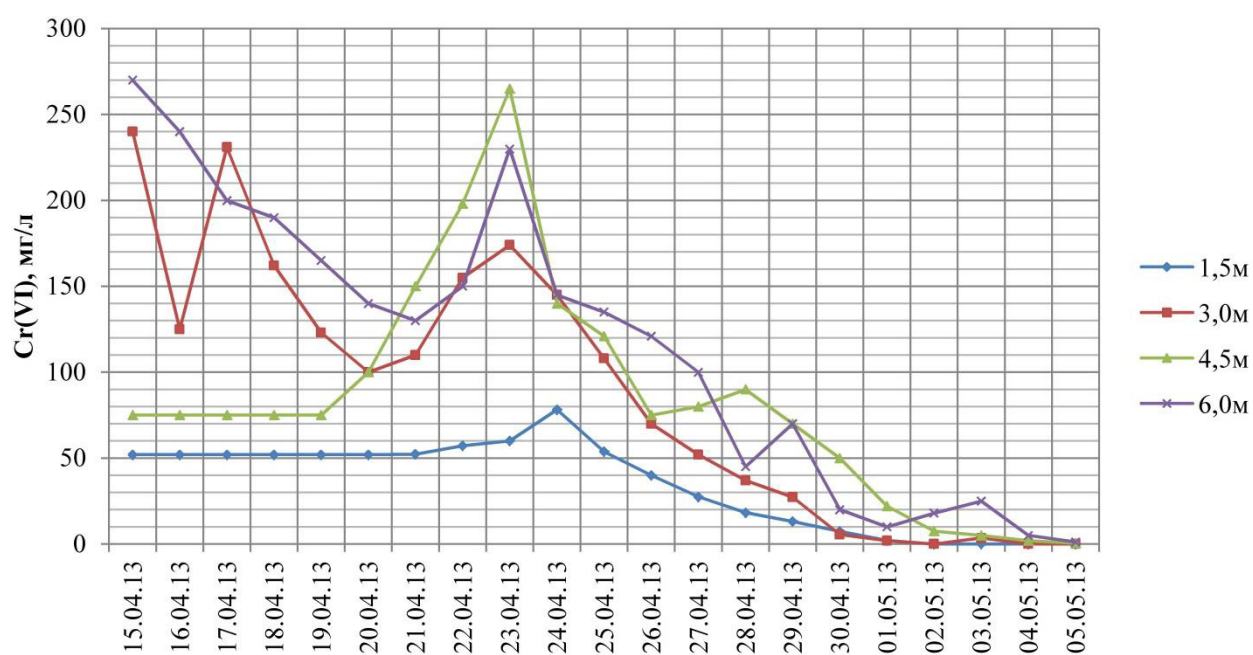


Рисунок 2.13 - Изменение концентрации шестивалентного хрома в выделенных интервалах глубин в мониторинговой скважине

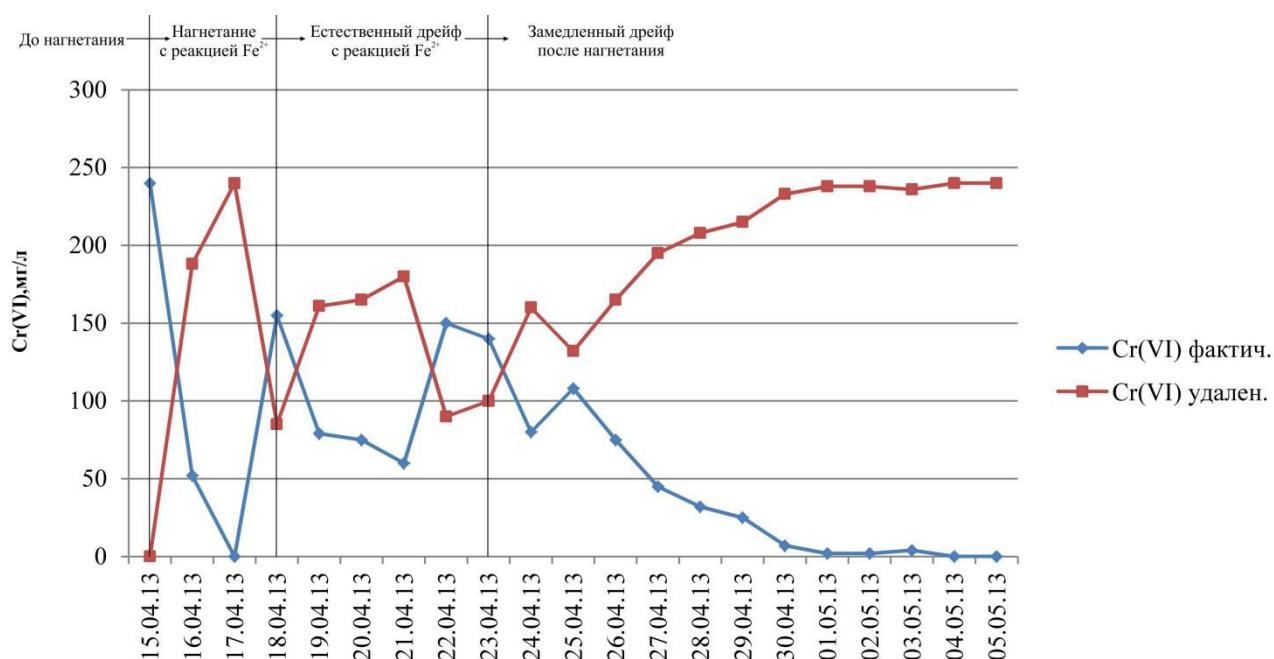


Рисунок 2.14 – Концентрация Cr (VI) в скважине по результатам опытно-экспериментальных исследований

Полное очищение не было достигнуто из-за неравномерной и неполной доставки раствора во все части грунтовых вод водоносного горизонта. Это течение возникает только в наиболее проницаемом слое, т.е. в предпочтительных направлениях потока.

Вторая фаза реакции наблюдается на протяжении всей следующей недели, когда естественный дрейф закачанного раствора (со средними скоростями приблизительно 0,5 м/сут) приводит ко второму падению концентрации хрома. Это снижение концентрации происходит из-за миграции закачанного растворенного двухвалентного железа (из сернокислого железа) в грунтовые воды и последующему восстановлению Cr^{6+} до Cr^{3+} . Максимальное количество удаленного Cr^{6+} на протяжении этой фазы было 163 мг/л или 68 % начальной концентрации. Полное удаление не было достигнуто из-за неравномерной доставки раствора, т.е. рабочий раствор не контактировал равномерно и не реагировал со всем объемом грунтовых вод в водоносном слое. Третья фаза реакции происходит в течение последних трех недель после закачки реагента.

По результатам проведенных опытно-экспериментальных исследований выявлено, что двухвалентное железо в осадках водоносного слоя высвобождается в форме водного Fe^{2+} , далее реагирует с Cr^{6+} восстанавливая его до Cr^{3+} . Естественная концентрация Fe^{2+} в грунтовых водах водоносного слоя равна нулю до тех пор, пока присутствует Cr^{6+} в подземных водах.

Двухвалентное железо, внесенное с сернокислым железом, реагирует с Cr^{6+} в подземных водах быстро и в приемлемых количествах. Требуемое соотношение масс составляет 3,2 грамма двухвалентного железа на каждый грамм Cr^{6+} в грунтовых водах. Для концентрации Cr^{6+} 200 мг/л потребуется

640 мг/л двухвалентного железа для полного удаления Cr^{6+} из грунтовых вод. Это требует добавления 3200 мг/л гептагидрата сернокислого железа к грунтовым водам.

Выводы по главе:

1. Впервые проведены полевые опытно-экспериментальные исследования процесса очистки подземных вод инъекционным реагентным методом в условиях Илекского полигона загрязнения.
2. В результате проведенных работ выполнена детальная оценка гидрогеологических и гидрогеохимических аспектов очистки, путем бурения скважин, отбора проб подземных вод и грунтов, проведения работ по определению приемистости пласта, скорости распространения реагента и времени взаимодействия до полной нейтрализации.
3. Выполнен поиск реагентов для проведения внутрипластовой очистки. В качестве наиболее эффективного реагента предложено использовать сульфат железа. Определено оптимальное соотношение сульфата железа в технологическом растворе в соотношении 3,2:1.

ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Моделирование гидродинамических и гидрохимических процессов территории Илекского полигона выполнено на основе комплекса исследований и анализа исходной информации с целью оценки современного состояния техногенного загрязнения шестивалентным хромом Cr (VI) подземных вод и развития его во времени [12-14]. Математическое моделирование, позволяет учесть изменения, происходящие в водоносной системе и влияющие на условия образования, формирования и движения подземных вод, обеспечить прогноз изменения их баланса, оценить дренирующее влияние р. Илек, уточнить распределение гидрогеологических параметров по площади полигона, в том числе и загрязнения Cr (VI) в плане и разрезе, оценить влияние загрязненных Cr (VI) подземных вод на качество поверхностных вод р. Илек.

Указанные проблемы решались на базе современных программных средств и вычислительной техники, с использованием программного комплекса Visual ModFlow Premium, разработанного JSC Schlumberger Water Services Waterloo Hydrogeologic Division (Канада). В настоящее время ModFlow и связанные с ней постпроцессоры MODPATH, MT3DMS, PEST и другие, являются наиболее востребованными и широко используемыми во всем мире программными комплексами для решения задач связанных с моделированием движения подземных вод. Начало разработки этого пакета программ положено более 20 лет и в настоящее время ModFlow фактически является мировым стандартом для решения задач геофильтрации и массопереноса.

3.1 Построение математической модели фильтрации

3.1.1 Решение стационарной задачи

При создании гидродинамической модели проведены:

- схематизация природной гидрогеологической обстановки, включая фильтрационную схематизацию толщи водовмещающих отложений на основе анализа литолого-фациальных данных и данных о фильтрационных параметрах;
- обоснование граничных условий для потоков подземных вод и уточнение фильтрационных параметров (плановых и вертикальных) водовмещающих отложений и расхода естественного потока подземных вод;
- дискретизация моделируемой области в вертикальном разрезе по данным анализа особенностей геологической и гидрогеологической стратификации и литологического состава водовмещающих отложений;
- калибровка модели потоков подземных вод для уточнения гидрогеологических параметров и корректировки конфигурации внешних границ модели;

- построение модельных карт параметров и создание расчетной схемы модели.
- Решена и откалибрована обратная стационарная и прогнозная задачи по участку с возможными сценариями распространения ореола загрязнения.

В качестве исходных данных при создании гидродинамической модели полигона использованы материалы фондовых гидрогеологических, исследований и ранее проведенных мониторинговых наблюдений. На основе полученных данных, подготовлен комплекс картографической информации по гидрогеологическим условиям исследуемой территории; все карты составлены в масштабе 1:10 000.

Калибровка модели осуществлялась способом вариантного решения серии прямых задач. Полученная при калибровке гидродинамической модели схема распределения величин элементов баланса подземных вод приведена в таблице ниже.

Таблица 3.1 - Распределение элементов баланса подземных вод по результатам решения обратной стационарной задачи

№№ пп	Элементы баланса	л/с
Приходные составляющие		
1	Инфильтрация атмосферных осадков и фильтрация технологических растворов	321,38
2	Приток подземных вод по границам модели: верхний слой; нижний слой	71,28 35,08
Итого:		427,74
Расходные составляющие		
1	Дренаживание подземных вод р. Илек	190,12
2	Испарение с уровня грунтовых вод	13,72
3	Отток подземных вод по границам модели: верхний слой; нижний слой	116,28 107,41
Итого:		427,53
Погрешность моделирования:		0,21

Сумма приходных составляющих баланса подземных вод равна 427,74 дм³/с. Основная ее часть приходится на фильтрацию технологических растворов и инфильтрацию атмосферных осадков, которые в сумме составляют 321,38 л/с. По данным балансовых расчетов величина инфильтрации атмосферных осадков составляет примерно 22,7 л/с (эффективные осадки за период 1990-2005 гг. равны 205,9 мм; коэффициент

инфильтрации атмосферных осадков принят 0,2; моделируемая площадь Илекского полигона составила 17,36 км²).

Таким образом, на фильтрацию технологических растворов и сточных вод приходится 298,68 дм³/с.

Фильтрация технологических растворов на территории полигона распределяется следующим образом:

- поля фильтрации АЗФ филиала АО "ТНК Казхром" – 2,01 л/с;
- чаша золоотвала АО "Актобе ТЭЦ" – 15,24 л/с;
- шламовые пруды-отстойники АО "АЗХС" – 6,64 л/с;
- промлощадка АО "АЗХС" – 29,0 л/с;
- промплощадка АЗФ филиала АО "ТНК Казхром" – 33,0 л/с;
- промплощадка АО "Актобе ТЭЦ" – 4,9 л/с.

Итого: 90,79 л/с.

Оставшиеся 207,89 л/с, вероятнее всего, приходятся на сточные воды (теряющиеся неучтенные технологические растворы), фильтрация которых наблюдается за пределами указанных объектов ниже по потоку подземных вод.

Суммарный приток по границам модели (в основном по южной и западной) равен 108,36 л/с, из них на верхний слой приходится 71,28 л/с, на нижний – 35,08 л/с. Расходуется поток подземных вод в основном на дренирование р. Илек (верхний слой) в количестве 190,12 л/с. Суммарная разгрузка по границам модели в виде оттока равна 223,69 л/с, в том числе по верхнему слою 116,28 л/с и по нижнему – 107,41 л/с. Разгрузка подземных вод испарением наблюдается в основном вдоль русла р. Илек и составляет 13,72 л/с.

Оценка достоверности модели по результатам решения обратной стационарной задачи выполнена с использованием систематической ε_m и случайной ε_p погрешностей. Величина систематической погрешности рассматривается как мера правильности подбора модели. Величина случайной ошибки – мера точности решения задачи на модели.

Систематическая погрешность оценивается по формуле

$$\varepsilon_m = \frac{\sum \varepsilon_i}{m}, \quad (3.1)$$

где $i = 1, 2, \dots, m$; ε_m – величина абсолютного (м) или относительного (%) расхождения в уровнях на модели и в натуре в i -той точке поля; m – количество контрольных точек.

Абсолютное значение систематической погрешности модельного пьезометрического напора в заданной точке равно разности фактического (измеренного) значения напора H_ϕ и величины напора, полученной из модели H_m , м:

$$\varepsilon_i = H_\phi - H_m \quad (3.2)$$

Относительное значение систематической погрешности

$$\varepsilon_i = \frac{H_{\phi} - H_m}{H_{\max} - H_{\min}} 100, \% \quad (3.3)$$

где $H_{\max}$ и $H_{\min}$ – соответственно максимальное и минимальное фактические значения пьезометрического напора ($H_{\max} = 204\text{м}$; $H_{\min} = 196\text{м}$).

Случайные погрешности модельного пьезометрического уровня оценивались по зависимости:

$$\varepsilon_p = \sqrt{\frac{\sum (\varepsilon_i - \varepsilon_m)^2}{m}} \quad (3.4)$$

Сопоставление натуральных и модельных абсолютных отметок поверхности подземных вод выполнено по 97 реперным точкам. Вычисления показали, что абсолютные погрешности моделирования находятся в пределах от 0,00 м до –0,4м. Средняя абсолютная систематическая погрешность модели не превышает 0,11 м, а относительная систематическая погрешность составляет 1,38 %; абсолютная случайная погрешность достигает 0,28 м или 3,5 %. Полученные значения погрешностей подтверждают высокую точность решения обратной стационарной задачи.

Аналогичные расчеты погрешностей выполнены по глубине до уровня подземных вод. В результате выполненных расчетов средняя абсолютная погрешность получена равной 0,05 м, а относительная – 0,23 %. Случайная погрешность моделирования относительно глубин до уровня подземных вод равна 0,28 м или 1,3 %. С учетом определенных на модели элементов баланса подземных вод построены карты-схемы модельных и гидроизогипс (изолиний абсолютных отметок поверхности) и глубин до уровня подземных вод; последние практически полностью соответствуют исходным данным.

Коэффициент водопроницаемости при решении обратной стационарной задачи не корректировался и был принят по результатам ранее проведенных гидрогеологических исследований на участке.

По результатам решения обратной стационарной задачи можно сделать следующие выводы:

1. Полученные на модели результаты адекватны природным условиям, что подтверждает правильность выбранной схематизации, расчетных гидрогеологических параметров и граничных условий.
2. Моделирование показало, что на территории Илекского полигона наблюдается вертикальный переток из верхнего слоя в нижний в количестве 72,4 дм³/с, что соответствует природным условиям накопления $Cr(VI)$ в переуглубленной части долины.
3. Созданная математическая модель может быть использована для решения прогнозных задач геомиграции и геофильтрации.

3.1.2 Решение прогнозной задачи

При моделировании процесса геомиграции решается основная задача – прогнозная оценка качества подземных вод в течение последующих 25 лет, причем, на созданной геомиграционной модели рассматриваются два варианта:

1) Дополнительное поступление Cr (VI) в подземные вод в течение всего прогнозного периода отсутствует (т.е. предполагается, что проведены дополнительные мероприятия по гидроизоляции источников хрома, обеспечившие полное прекращение поступления от них в водоносный горизонт "свежего" загрязнения).

2) Дополнительное поступление Cr (VI) в подземные воды сохраняется в течение всего прогнозного периода (нулевой вариант).

В качестве основы для моделирования использована созданная гео-фильтрационная модель Илекского полигона, в которую внесены некоторые изменения:

- прогнозный период принят равным 25 годам и разбит на десять временных интервалов продолжительностью по 2,5 года каждый;
- за исходное содержание Cr (VI) в подземных водах принята его концентрация, установленная данными режимных наблюдений перед проведением работ отдельно по слоям;
- моделирование процесса геомиграции выполнено в абсолютных величинах, т.е. в мг/дм³, балансовые расчеты – в единицах массы, на которую изменяется общее содержание Cr (VI) в подземных водах за сутки, кг/сут;
- площадное поступление Cr (VI) в ПВ с атмосферными осадками (вынос из зоны аэрации) принято равным фоновому содержанию, т.е. 0,01 мг/дм³ (условия первого прогнозного варианта), такая же исходная концентрация Cr (VI) задана в поверхностных водах р. Илек;
- при решении второго прогнозного варианта (дополнительное поступление Cr (VI) сохраняется) на участках интенсивного загрязнения ПВ поддерживались граничные условия первого рода, что обеспечивает постоянное поступление Cr (VI) в водоносный горизонт в течение всего прогнозного периода.

При моделировании прогнозной задачи рассмотрены условия как выноса Cr (VI) с потоком ПВ, так и его постоянного поступления в водоносный горизонт на отдельных участках полигона.

Режим постоянного поступления хрома в подземных водах поддерживался в течение всего прогнозного периода в каждом из расчетных слоев модели (верхнем и нижнем). Распределение блоков модели с дополнительным поступлением хрома в ПВ учитывало его максимальное содержание в каждом из слоев и более или менее равномерное распределение по территории полигона.

Прогнозное распределение элементов баланса Cr (VI) в подземных водах Илекского полигона приведено в таблице 3.2. Приходная часть

суммарного баланса к концу прогнозного периода существенно увеличивается по сравнению с первым вариантом и составит 612,79 кг/сут, складываясь из следующих составляющих:

- приток в ПВ $Cr(VI)$ с атмосферными осадками и за счет предполагаемого вымывания его из зоны аэрации к концу расчетного срока и составляет 13,19 кг/сут;
- приток хрома на границах модели равен 0,09 кг/сут и, как в предыдущем варианте, распределяется между слоями в следующих количествах: верхний слой – 0,06 кг/сут, нижний – 0,03 кг/сут;
- суммарная величина дополнительного поступления хрома в водоносный горизонт от источников загрязнения к концу прогнозного периода составит 599,51 кг/сут из них на верхний слой аллювиальных четвертичных отложений приходится 349,61 кг/сут, а на нижний – 249,9 кг/сут.

Сумма расходных составляющих баланса $Cr(VI)$ в ПВ на территории полигона также существенно увеличится и достигнет 779,58 кг/сут. Она складывается из следующих составляющих:

- отток хрома на участках испарения с уровня ПВ составит 0,67 кг/сут, т.е. соответствует предшествующему варианту;
- дренажный сток хрома в поверхностные воды р. Илек по сравнению с предшествующим вариантом увеличивается в 10,8 раз и достигнет 149 кг/сут;
- отток хрома на границах модели полигона достигает 449,85 кг/сут и по слоям распределяется следующим образом: верхний слой аллювиальных четвертичных отложений 99,95 кг/сут, нижний слой – 349,9 кг/сут.
- суммарный дополнительный переток хрома между слоями на участках с постоянным подпитыванием в течение прогнозного периода равен 180,06 кг/сут, в том числе в верхнем слое аллювиальных четвертичных отложений – 20,26 кг/сут, в нижнем слое – 159,8 кг/сут.

На остальной территории полигона площадной переток из верхнего слоя в нижний равен 122,7 кг/сут. Обратный площадной переток (из нижнего слоя в верхний) сосредоточен в основном вдоль русла р. Илек и равен 1,11 кг/сут. Данная составляющая солевого баланса относится к внутренним источникам миграции хрома и в общем солевом балансе подземных вод не учитывается.

Таблица 3.2 - Распределение элементов баланса шестивалентного хрома в подземных водах Илекского полигона концу прогнозного периода (2031 г.)

№№ пп	Элементы солевого баланса	кг/сут
<i>Верхний слой</i>		
1	Приток хрома с атмосферными осадками	13,19
2	Приток хрома на границах модели	0,06
3	Приток хрома из нижнего слоя	1,11
4	Дополнительный приток хрома	349,61
	Сумма приходных составляющих	363,97
5	Отток хрома на участках испарения подземных вод	0,67
6	Отток хрома в русло р. Илек	149,0
7	Отток хрома на границах модели	99,95
8	Переток хрома в нижележащий слой	122,7
9	Дополнительный переток хрома между слоями на участках с постоянной подпиткой	20,26
	Сумма расходных составляющих	392,58
	Изменение массы в верхнем слое	-28,61
<i>Нижний слой</i>		
1	Приток хрома на границах модели	0,03
2	Приток хрома из верхнего слоя	122,70
3	Дополнительный приток хрома	249,90
	Сумма приходных составляющих	372,63
4	Отток хрома на границах модели	349,9
5	Отток хрома в верхний слой	1,11
6	Дополнительный переток хрома между слоями на участках с постоянной подпиткой	159,80
	Сумма расходных составляющих	510,81
	Изменение массы в нижнем слое	-138,18
<i>Суммарный баланс полигона</i>		
1	Приток хрома с инфильтрационными осадками	13,19
2	Приток хрома границах модели	0,09
3	Дополнительный приток хрома	599,51
	Сумма приходных составляющих	612,79
4	Отток хрома на участках испарения подземных вод	0,67
5	Отток хрома в русло р. Илек	149,00
6	Отток хрома на границах модели	449,85
7	Дополнительный переток хрома между слоями на участках с постоянной подпиткой	180,06
	Сумма расходных составляющих	779,58
	Изменение массы хрома в подземных водах на территории полигона	-166,79

Общая масса выноса Cr(VI) с территории Илекского полигона в условиях его постоянного дополнительного поступления в подземные воды к концу прогнозного периода составит 166,79 кг/сут, в том числе масса выноса хрома из верхнего слоя равна 28,61 кг/сут, из нижнего слоя – 138,18 кг/сут.

Карта-схема прогнозного распределения Cr(VI) в верхнем слое аллювиальных четвертичных отложений в условиях его постоянного подпитывания указанным компонентом к концу расчетного срока (2031 г.) приведена на рисунке 3.1. На последнем видно, что при сохранении основных участков с наиболее интенсивным загрязнением подземных вод хромом и вынесении его за пределы контуров полигона, на территории последнего к концу прогнозного периода происходит перераспределение концентрации хрома. Исходные контуры с наибольшим загрязнением подземных вод, имеющие форму окружности, приобретают овальные формы, при этом суммарная площадь участков с концентрацией хрома от 358,2 до 140 мг/дм³ по сравнению с исходной уменьшится в 2,4 раза.

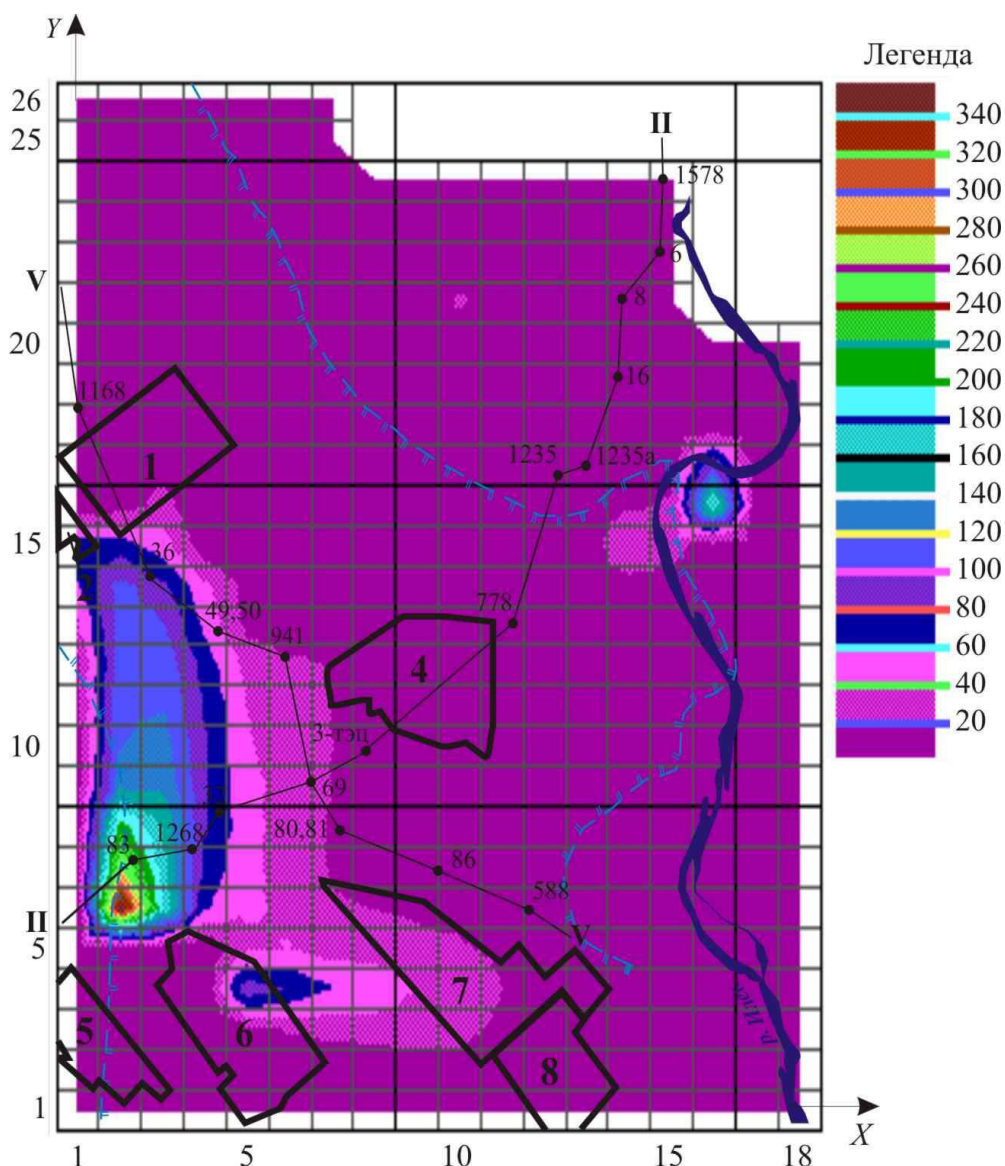


Рисунок 3.1 - Прогнозное распределение шестивалентного хрома (мг/л) в верхнем слое аллювиального водоносного горизонта в долине р. Илек

Карта-схема прогнозного распределения $Cr(VI)$ в подземных водах нижнего слоя аллювиальных четвертичных отложений в условиях его постоянного подпитывания указанным компонентом к концу расчетного прогнозного срока (2031 г.) приведена на рисунке 3.2. На приведенном рисунке видно, что ореол наиболее загрязненных хромом подземных вод в центральной части древней долины с концентрацией порядка $250-150 \text{ мг/дм}^3$ сохраняет свои исходные очертания и практически не перемещается в пространстве. При этом к концу прогнозного периода концентрация хрома почти на всей территории нижнего слоя увеличивается примерно до $90-50 \text{ мг/дм}^3$, площадь полигона с концентрацией хрома в подземных водах от 12 до $0,01 \text{ мг/дм}^3$, занимавшая ранее около 70% территории, уменьшится в три раза.

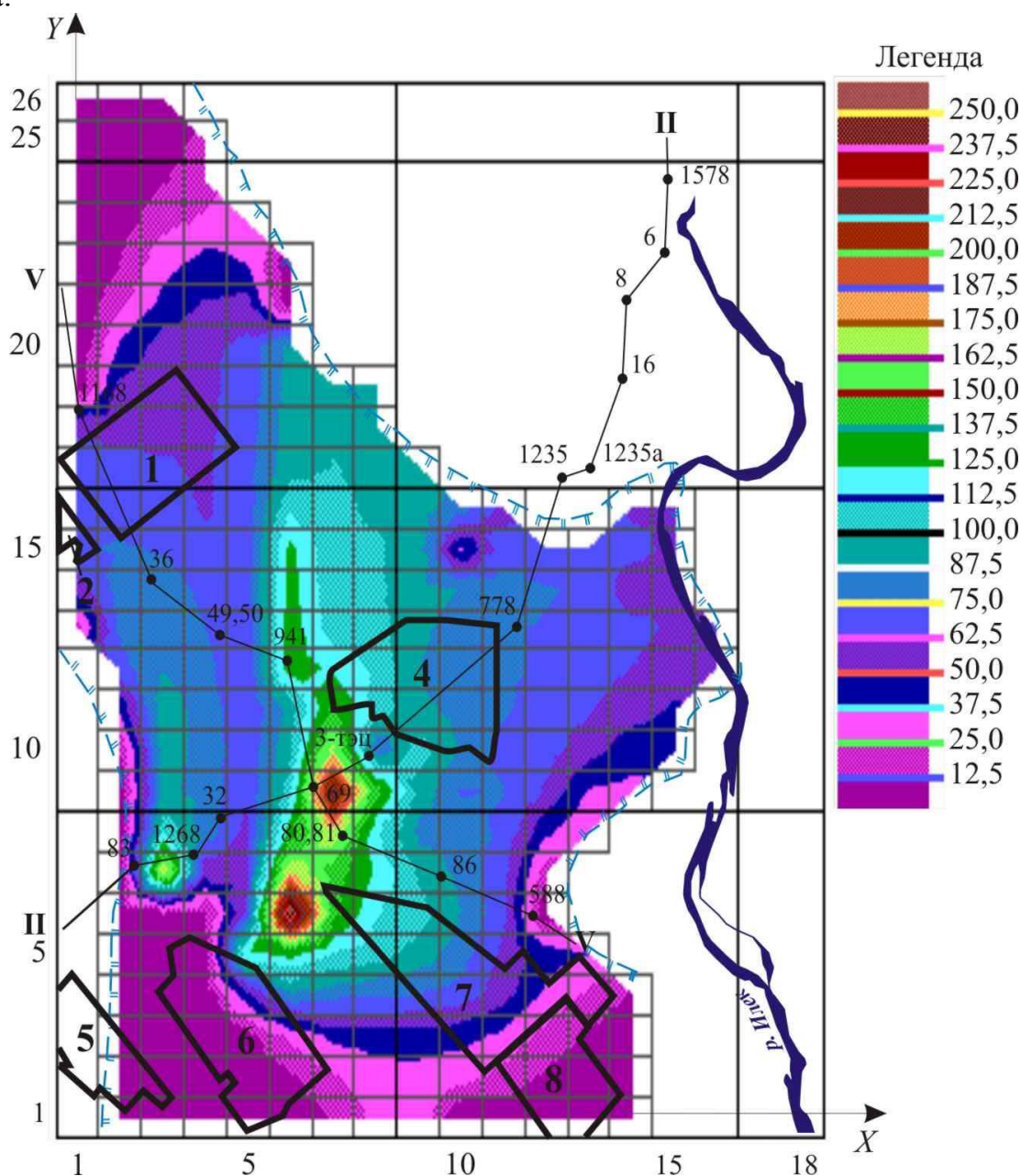


Рисунок 3.2 - Прогнозное распределение шестивалентного хрома (мг/л) в нижнем слое аллювиального водоносного горизонта в долине р. Илек

3.2 Описание технологии очистки подземных вод на участке

Работы по очистке подземных вод на участке №3 заключаются в создании посредством системы технологических скважин геохимических барьеров и зон химических реакций, в пределах которых будет обеспечен перевод шестивалентного хрома (водорастворимые соединения) в трехвалентную форму (нерастворимая фаза). Реагент (раствор сернокислого железа) полностью прореагирует в аллювиальном водоносном горизонте в реакции с фоновыми концентрациями хрома, вынос их на дневную поверхность исключается. Принципиальная схема технологии очистки инъекционным реагентным методом показана на рисунке 3.3. Подземные воды здесь не извлекаются, это пассивная система очистки, требующая меньших вложений и времени.

Технология проведения работ по очистке подземных вод от Cr (VI) предусматривает, в первую очередь, бурение ряда скважин на участке для последующего нагнетания в них реагента. Всего на участке за период работ пробурено более 280 скважин, различного диаметра, глубины и назначения. В качестве основных использовались технологические скважины большого диаметра, всего пробурено 19 шт. В зависимости от этапа проведения работ технологические скважины использовались для откачки и (или) для нагнетания. На рис. 3.3 технологические скважины обозначены как 2б.

Для эффективной очистки подземных вод от шестивалентного хрома, вблизи каждой технологической скважины, в радиусе 5 м пробурен ряд инъекционных шпуров (скважин малого диаметра), совокупное количество которых на одном узле составляет 8шт., что обеспечивает, как равномерное распределение реагента по площади очага возмущения, так и его достаточное количество в точке закачки. На рис. 3.3 обозначены как (2а).

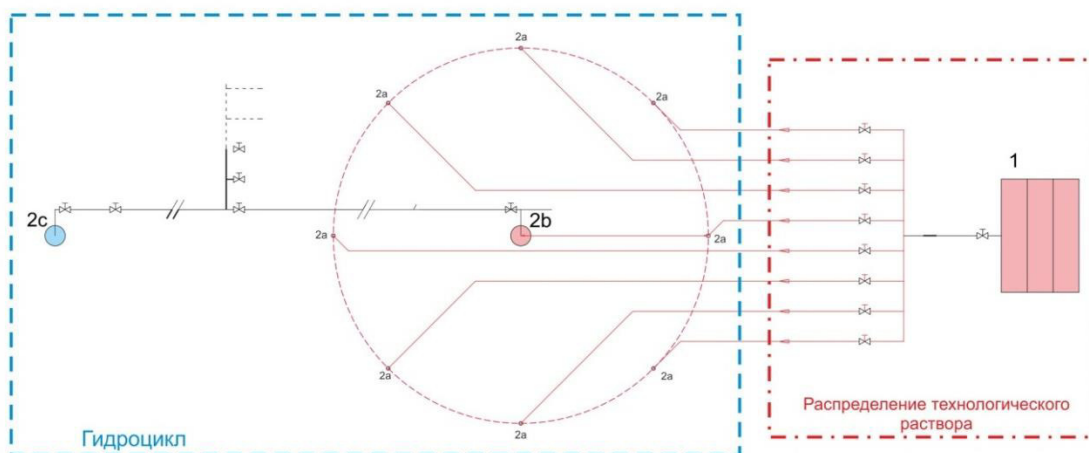
Обязательным условием эффективной и успешной очистки участка от шестивалентного хрома, являлось создание мониторинговой сети скважин, основной задачей которых, наряду с режимными наблюдениями за уровнем и качеством подземных вод, скважины выполняли функции контроля гидродинамических и геохимических изменений технологического процесса.

Технологическая схема очистки определена анализом исходных фактических данных в контексте с необходимостью эффективного решения целевой задачи и в общем виде представляется следующим[80]:

- Приготовление технологического раствора;
- Инъекция рабочего раствора в водоносный горизонт;
- Создание и проведение гидравлического цикла;
- Управление технологическими процессами, с производством с проведением лабораторных исследований и режимных наблюдений;
- Отслеживание полученных данных на математической модели, сопоставление, анализ и прогноз дальнейших результатов.

Для формирования оптимального режима насыщения реагентом водоносного горизонта все операции по очистке проведены в три этапа путем создания гидроциклов в водоносном пласте. Для создания гидроцикла

скважины на участке использовались как для закачки, так и для откачки попеременно. Процесс очистки происходит дифференцированно, как по площади распространения реагента, так и по времени его смешения с подземными водами.



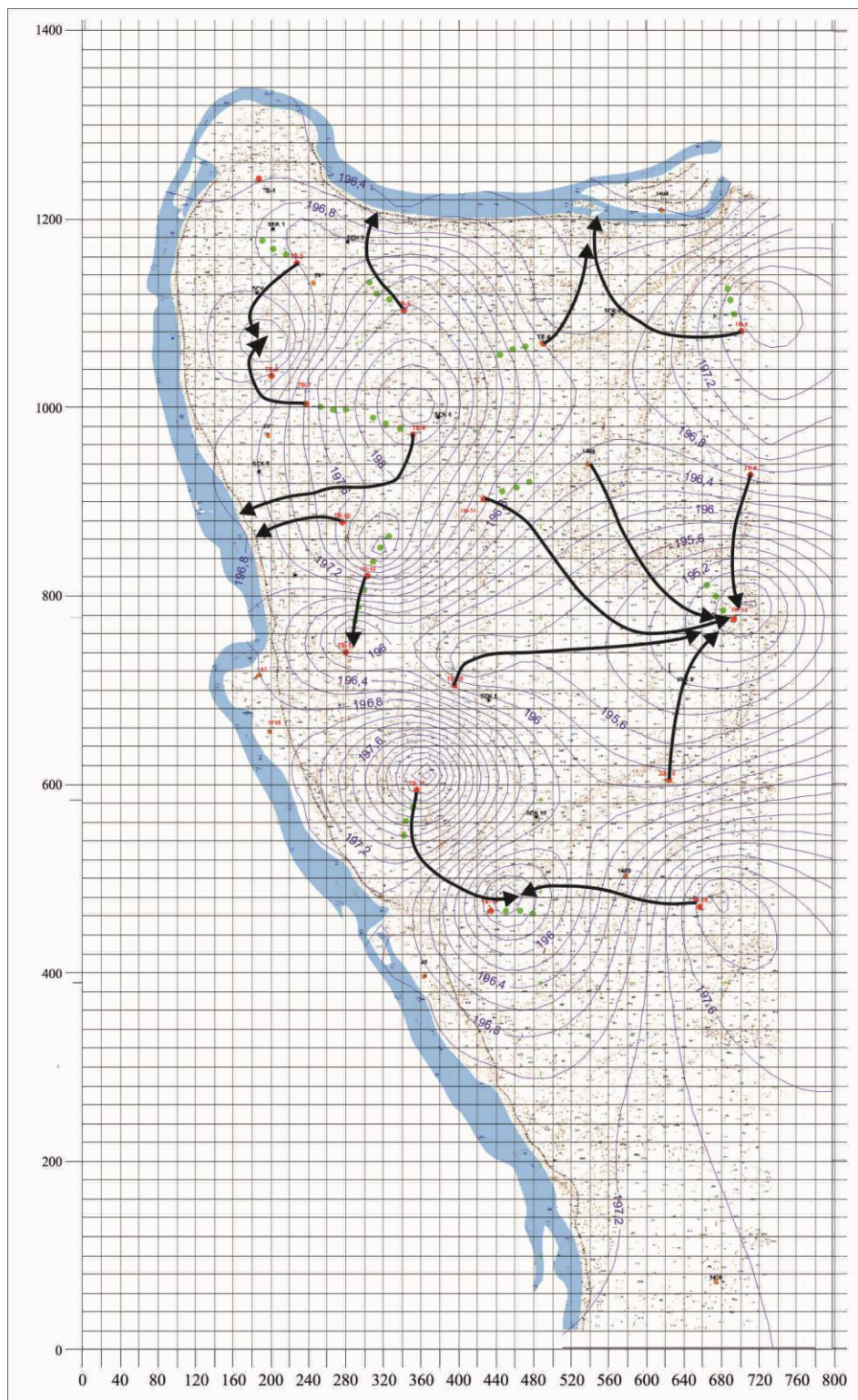
1. Гидравлическая схема очистки подземных вод
2. Гидравлический цикл
 - 2.1 Уасток инъекции и дозирующее устройство
 - 2a: Инъекционный шпур
 - 2b: Технологическая скважина
 - 2c: Скважина для откачки
 - 2d: Нагнетательная скважина
 - 2e: Передвижной резервуар технологического раствора
 - 2.2 Узел дозирования технологического раствора

Рисунок 3.3 - Технологическая схема инъекции реагента в пласт

3.3 Моделирование хода работ по очистке подземных вод от загрязнения

Моделирование хода работ по очистке подземных вод на правобережье р. Илек предполагало в первую очередь оперативную визуализацию процесса. Наиболее оптимальным средством визуализации при наличии замеров концентраций Cr (VI) в подземных водах на отдельных точках участка является метод интерполяции данных полученных по результатам химических анализов. В настоящее время наиболее точным принят способ интерполяции данных Крайгинг-методом, который является отраслевым стандартом построения графических изображений функций двух переменных. Основным достоинством программы Visual ModFlow являются заложенные в нее алгоритмы интерполяции, которые позволяют с высочайшим качеством создавать цифровые модели поверхности по неравномерно распределенным в пространстве данным. Особенно часто с помощью данного метода создаются карты в изолиниях (контурные карты) или в изозонах.

По результатам моделирования хода работ по очистке было отмечено, что закачиваемые в пласт растворы распространяются не равномерно по площади, а, подчиняясь гидравлическим уклонам, движутся по направлению локальных потоков, выявленных при построении детальной гидродинамической карты (рисунок 3.4), специально построенной для выявления подобных закономерностей.



При этом, с учетом уникально высоких фильтрационных свойств пласта, эти потоки имеют вытянутые формы при слабом растекании по флангам. Выявленная схема формирования потоков идет вразрез с проектными расчетами, где предполагалось, что поток распределяется в пласте концентрически равномерно по площади.

Таким образом, выявлено, что очистка подземных вод, по схеме, предложенной на рис. 3.3, осуществляется не равномерно, а по локально вытянутым зонам, направленным от инъекционных узлов по направлению движения локальных потоков. Это подтверждают наблюдения по мониторинговым скважинам по узлам и другим скважинам, находящимся в зоне влияния локальных потоков и показывающих положительный результат по очистке подземных вод от шестивалентного хрома. Зоны же участка, расположенные между этими потоками, не захватываются влиянием реагента и концентрация хрома в них уменьшается незначительно.

С учетом полученных закономерностей и на основе выполненного анализа гидродинамической обстановки на опытно-промышленном участке № 3 в исходный проект были предусмотрены и реализованы мероприятия по интенсификации процесса очистки. Эти мероприятия заключались в организации дополнительных инъекционных узлов, расположенных вкрест простирания локальных потоков. Пробуренные на этих участках инъекционные скважины перехватывают локальный поток, тем самым интенсифицируя процесс очистки.

Дополнительные узлы представлены как линейными рядами, так и одиночными инъекционными скважинами, заложенные перпендикулярно направлению движения основных локальных потоков. Бурение дополнительных скважин позволило существенно повысить эффективность очистки подземных вод и ликвидировать площади, неохваченные реагентом.

Оптимизация, процесса очистки подземных вод инъекционным реагентом методом, путем выполнения работ по математическому моделированию участка загрязнения, выявлению схем распространения гидродинамических потоков и расположению инъекционных скважин вкрест потока, с перехватом загрязненного потока показали резкое сокращение концентрации C_r (VI) по площади и повысили степень эффективности проведенных работ.

Выводы по главе:

1. Разработана математическая модель участка загрязнения, согласно которой были определены точки заложения инъекционных узлов, наблюдательной и мониторинговой сети в соответствии с основными гидродинамическими потоками на участке;
2. На основе разработанной гидродинамической модели впервые:
 - учтены изменения, происходящие в водоносной системе и влияющие на условия образования, формирования и движения подземных вод;

- обеспечен прогноз изменения баланса подземных вод, оценено дренирующее влияние р. Илек;
- дана оценка влияния загрязненных подземных вод на качество поверхностных вод.
- уточнены гидрогеологические условия в плане и разрезе, определена площадь загрязнения шестивалентным хромом на участке;
- усовершенствована схема расположения инъекционных узлов, путем добавления нагнетательных скважин для локализации и устранения участков загрязнения;

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Система оперативного контроля процесса очистки подземных вод создана для повышения надежности получаемой информации, оперативного контроля, учета, анализа и управления объектами, путем автоматического контроля состояния процессов в очистки подземных вод. Система обеспечивает автоматизированный и автоматический режимы работы оборудования, участвующего в технологической схеме очистки подземных вод на участке, улучшает информационное обеспечение руководящего и оперативного персонала. Конечной целью системы является повышение эффективности процесса очистки подземных вод реагентным инъекционным методом, путем оптимизации управленческой деятельности на объекте очистки подземных вод.

4.1 Обработка информации, разработка системы оперативного контроля данных и схематизация тематических блоков

Основная задача системы оперативного контроля процесса очистки подземных вод – служить информационной основой и инструментом для оптимизации хода очистки, визуализации результатов мониторинга и анализа эффективности проводимых работ на интересующий момент времени этапа очистки.

Объекты системы оперативного контроля процесса очистки подземных вод внутрипластовым методом, включают [81]:

- Станцию подготовки технологического раствора (в том числе, технические скважины для подачи воды и насосное оборудование к ним, стационарные резервуары чистой воды, смесительный цех, склад химических реагентов и стационарные резервуары технологического раствора);
- Гидравлическую схему очистки подземных вод (включающая распределительную трубопроводную сеть, откачные, нагнетательные, технологические скважины и инъекционные шпурь);
- Экспериментальную технологическую лабораторию.

В ходе разработки системы оперативного контроля процесса очистки подземных вод необходимо было учитывать, тот факт, что объект занимает значительную площадь и состоит из большого числа агрегатов, требующих различных алгоритмов управления. В этой связи, была разработана система оперативного контроля для выполнения следующих функций:

- дистанционное программное управление насосами подачи воды на станцию подготовки технологического раствора;
- программное управление аппаратами подготовки реагентов;
- автоматическое управление системой дозирования технического раствора;

- дистанционное программное управление насосами подачи технического раствора в гидравлическую схему очистки подземных вод;
- дистанционное программное обеспечение информацией об объемах закачанного реагента;
- дистанционное программное управление насосами откачки подземных вод;
- дистанционное программное обеспечение информацией о состоянии уровней подземных вод в скважинах;

На основании разработанной функциональной базы, система оперативного контроля процесса очистки подземных вод обеспечивает выполнение следующих комплексов задач на участке:

1. Формирование текущих и сменных значений показателей производства технического раствора и закачки в водоносный горизонт:

- сбор и первичная обработка текущих значений контролируемых показателей;
- ввод информации от датчиков;
- обработка сигналов;
- сведение всей поступившей и обработанной информации в единый интегрированный массив.

2. Оперативно-диспетчерский контроль процесса очистки:

- контроль расхода сырьевых ресурсов за прошедшую смену;
- контроль расхода сырьевых ресурсов за прошедшие сутки;
- контроль состояния запасов материальных ресурсов на начало текущей смены;
- контроль использования основного технологического оборудования за прошедшие сутки.

3. Ведение базы данных:

- ведение интегрированного массива показателей очистки подземных вод;
- ведение отчетов об изменении значений контролируемых параметров и отклонений сменных показателей процесса очистки;
- формирование отчетных документов (компоновка сменного, суточного и месячного отчетов и выдача их на принтер).

Архитектура системы и реализация ее компонентов выполнена в виде трехуровневой модульной системы с распределением выполняемых функций по уровням (рис. 4.1.):

- уровень отображения контроля и архивирования информации;
- уровень управления;
- уровень устройств связи с объектом.

Уровень отображения информации, контроля и архивирования включает в себя пульт оператора (ПО) и автоматизированное рабочее место (АРМ) «Полевая лаборатория». Пульт оператора (ПО) обеспечивает выполнение следующих функций:

- отображение и контроль текущего состояния технологического процесса;
- задание параметров управления технологическим процессом и передача их на уровень управления;
- предупредительная и аварийная сигнализация;
- прием и отображение результатов экспресс-анализа от АРМ «Полевая лаборатория»;
- регистрация и формирование отчетных документов;
- архивирование и просмотр архивных трендов.



Рисунок 4.1 - Трехуровневая модульная система оперативного контроля процесса очистки подземных вод

Автоматизированное рабочее место (АРМ) «Полевая лаборатория» обеспечивает ввод и передачу на пульт оператора результатов экспресс анализа подземных вод.

Уровень управления выполняет функции сбора и обработки данных с уровня связи с объектом и управления технологическим процессом. Реализация функций управления осуществляется автономно, то есть без участия уровня отображения информации.

Уровень устройств связи с объектом (уровень УСО) предназначен для сопряжения уровня управления с датчиками и исполнительными устройствами объектов.

Каждый из уровней соединен с другим информационными связями согласно иерархической структуре. Это означает, что верхний уровень может получить информацию от нижнего уровня только через средний. Пульт оператора, АРМ «Полевая лаборатория» и локальный контроллер связаны посредством одноранговой локальной вычислительной сети Ethernet. Связь «уровень управления — уровень связи с объектом» осуществляется посредством интерфейса RS-485. В качестве сетевой операционной системы выбрана Personal Net Ware, так как в этом случае проще осуществить переход на более крупную сеть с выделенным сервером на основе сетевой операционной системы Novell Net Ware v 3.12 или выше.

В составе автоматизированного рабочего места «Полевая лаборатория» используется программное обеспечение, разработанное в системе программирования Turbo Pascal v 7.0 с применением объектно-ориентированной библиотеки создания пользовательских интерфейсов Turbo Vision v 2.0.

Программные средства, отвечающие за управление технологическим процессом, реализуя верхний уровень в иерархии управления, используют пакет Trace Mode v 4.2x в качестве универсального программного обеспечения для реализации верхних уровней современных информационно - управляющих систем.

АРМ «Полевая лаборатория» и пульт оператора функционируют на базе IBM PC совместимых компьютеров под управлением операционной системы MS-DOS v 6.22 и сетевой операционной системы Personal NetWare.

Для реализации среднего уровня управления спроектирован промышленный контроллер MicroPC фирмы Octagon Systems, который встроен в операционную систему DOS 6.22, а в качестве системы реального времени управления технологическим процессом используется монитор реального времени — Micro MPB, входящий в состав пакета Trace Mode.

В качестве модулей устройств связи с объектом в системе предусмотрены модули серии ADAM-4000 фирмы Advantech, взаимодействующие с контроллером и с регистраторами уровня подземных вод (типа TD-diver, CTD-diver) фирмы Schlumberger Waterloo Technologies.

В процессе функционирования системы оперативного контроля участвует оператор. Для удобства восприятия информация о технологических процессах представлена в графическом виде. Поскольку этой информации много, используется деление ее на логически законченные блоки, которые соответствуют определенным участкам технологического процесса. При этом целостность восприятия не теряется. Условно все блоки можно разделить на две группы: основные (процессорные) и постпроцессорные. Основные блоки соответствуют участкам технологического процесса и содержат условное представление состояния оборудования, относящегося к данному участку, а также значения

необходимых параметров. Такие блоки содержат средства визуализации процесса функционирования оборудования системы, посредством которых любое изменение состояния оборудования отображается на экране. Например, работа насоса отображается вращением лопастей насоса (мультипликация на основе последовательности графических примитивов), движение воды в трубопроводе индицируется бегущей дорожкой, состояние клапанов (открыто/закрыто) отображается изменением их цвета и т.д. Оператор большую часть времени в процессе функционирования системы взаимодействует именно с этими блоками, примеры которых приведены на рис. 4.2, 4.3.

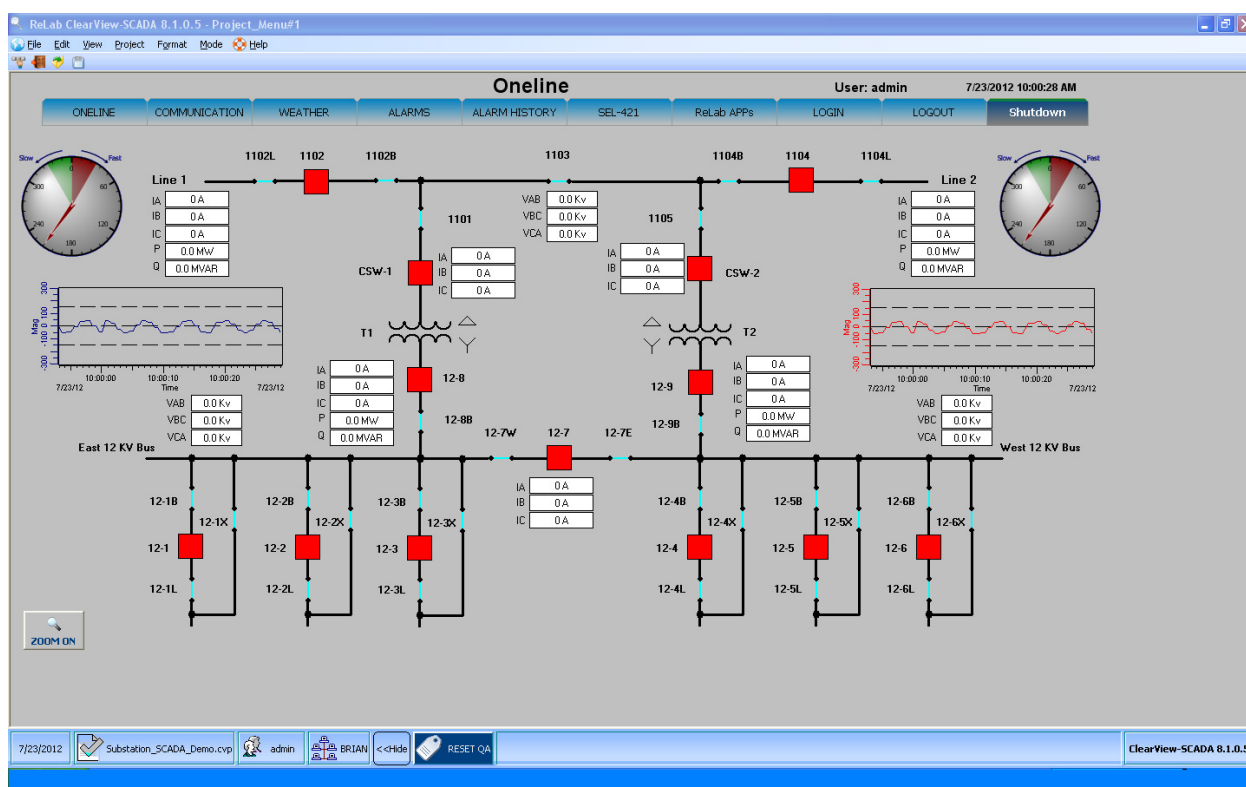


Рисунок 4.2 - Блок «Станция подготовки технологического раствора» предназначен для контроля процесса подготовки реагента и подачи ее в гидравлическую схему и распределительную сеть

Постпроцессорные блоки предназначены для размещения дополнительной информации о состоянии технологического процесса очистки, а также для просмотра отчетных документов. К постпроцессорным отнесены блоки задания параметров регулирования процесса и аварийных сообщений по работе насосов в составе аппаратов приготовления реагентов и подачи в распределительную сеть (рис. 4.4). Один из служебных блоков «Выбор варианта дозирования» предназначен для выбора оптимального варианта дозирования реагентов на основании концентрации загрязняющих веществ в стоках. Эта информация поступает из лаборатории экспресс-анализа как результат работы АРМ «Полевая лаборатория». На экране в виде рекомендации оператору представляется оптимальный вариант дозирования

реагентов. К постпроцессорному блоку «Просмотр отчетных документов», относят также блок просмотра отчета тревог (рис. 4.5), блок просмотра отчетов (сменного, суточного и месячного), а также блок просмотра архивных трендов.

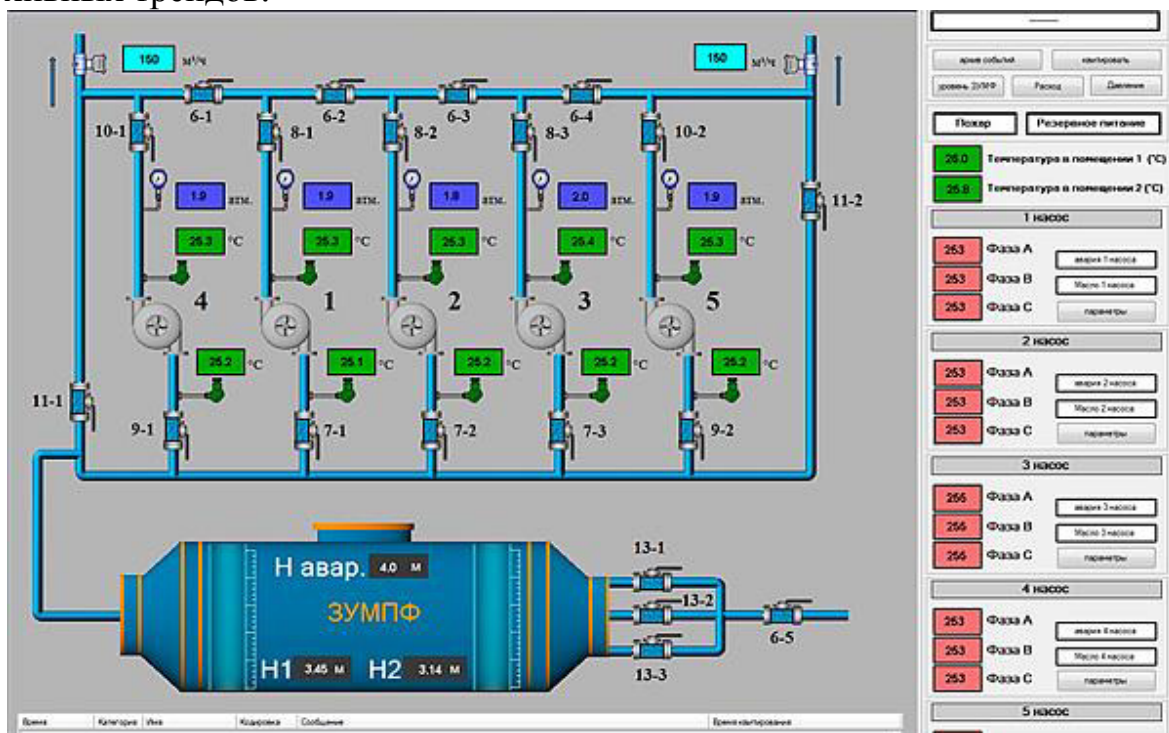


Рисунок 4.3 - Блок «Нагнетательный узел» предназначен для контроля и оптимизации процесса инъекции технологического раствора в водоносный горизонт

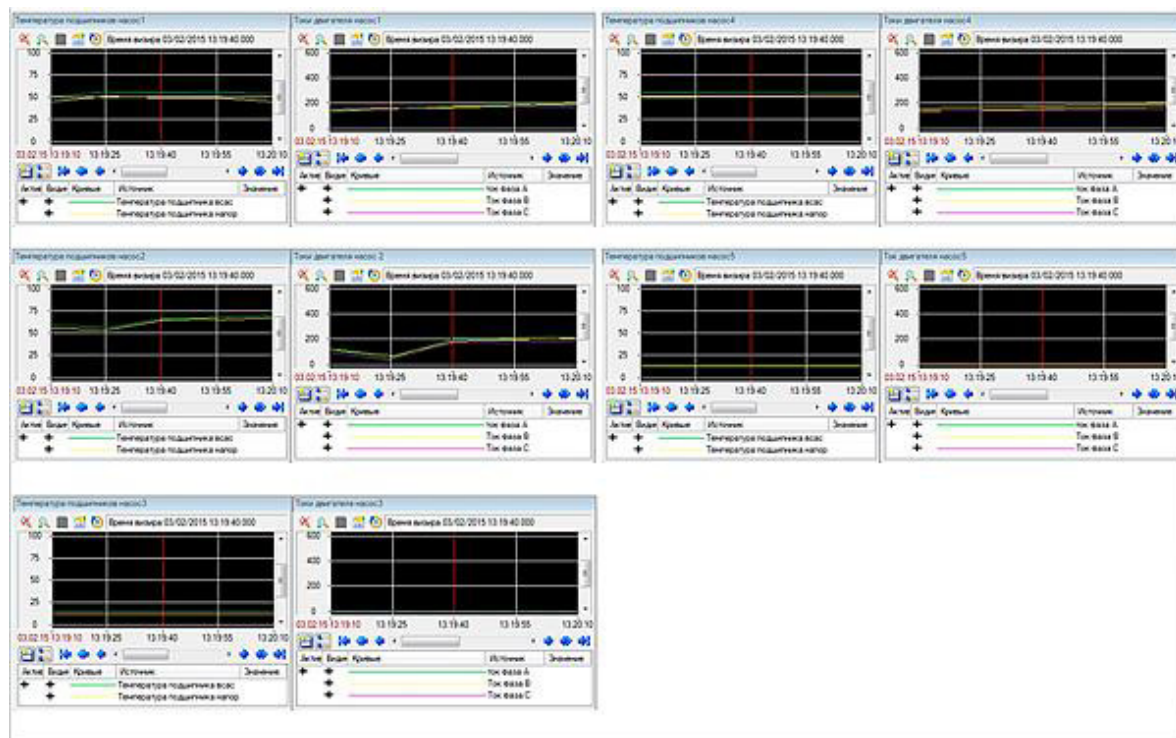


Рисунок 4.4 - Блок «Параметры насосов» предназначен для контроля состояния насосного оборудования на участке очистки

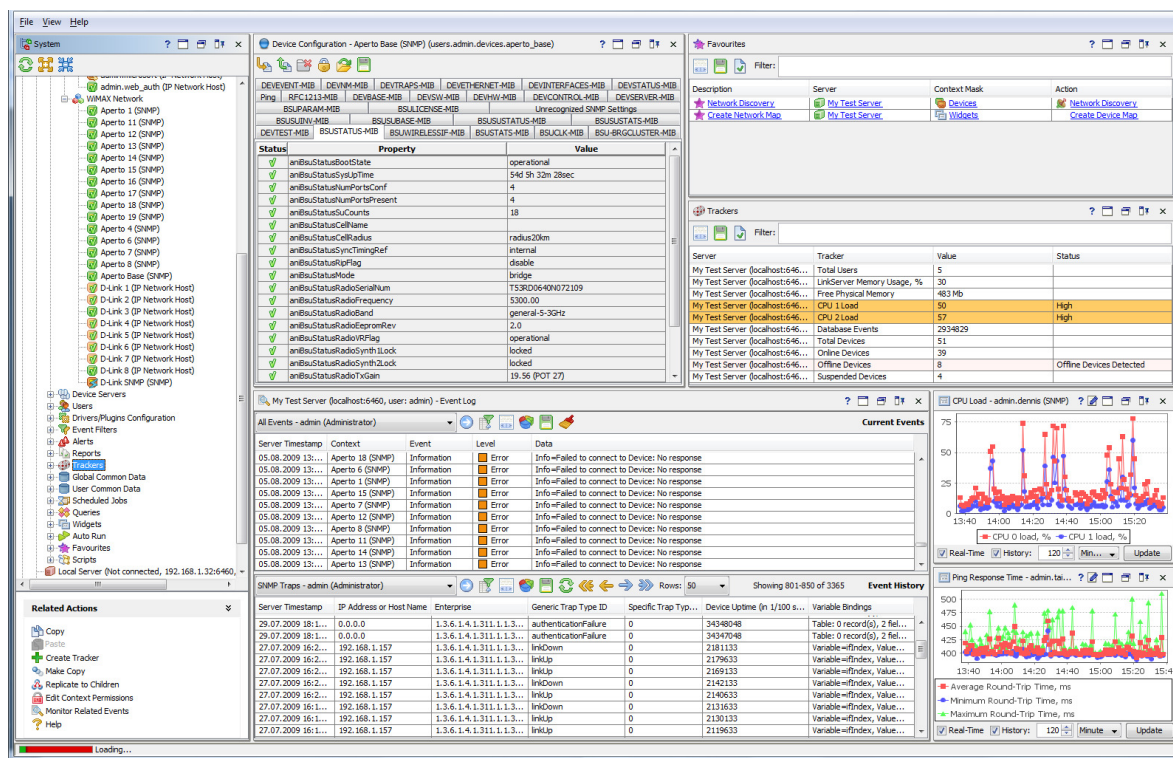


Рисунок 4.5 - Блок «Просмотр отчета тревог и ошибок»

Отчет по смене формируется оператором в начале смены за предыдущую смену. Формирование заключается в записи отчета на жесткий диск в файл и распечатке его на принтере. Суточный отчет формируется оператором в начале первой смены за прошедшие сутки. При этом создаются файл с суточным отчетом и строкой в месячном отчете, соответствующей прошедшим суткам.

Блок просмотра отчета тревог выполняет три функции: просмотр отчета тревог за текущую смену, просмотр отчета тревог за прошедшую смену и просмотр отчета тревог, сформированный две смены назад.

Блок просмотра архивных трендов графически отображает изменение основных технологических параметров, таких как: концентрация шестивалентного хрома в точках отбора проб, концентрация двухвалентного железа в точках отбора проб, расход воды для инъекции, расход реагента для очистки, концентрация взвешенных частиц в стоках.

Используется уровневый архив, содержащий два уровня. На нулевом уровне записи формируются с периодом 5 минут (глубина архива 50 суток), а на первом уровне – с периодом 10 минут (глубина архива 150 суток). Таким образом, ведется архив с периодом 10 минут, в котором хранится предыстория прохождения технологического процесса за 5 месяцев, причем последние полтора месяца информация записана с периодом в 5 минут.

Для получения детальной информации о том или ином участке технологического процесса оператор осуществляет переход на блок, соответствующий интересующему его участку технологической схемы. В случае появления аварийной ситуации в одном из блоков соответствующая ему вкладка будет подсвечиваться красным цветом. При этом, оператор для

определения проявления аварии должен, либо перейти на экран просмотра отчета тревог, либо перейти на блок, который подсвечивается красным цветом. Все аварийные и предупредительные сообщения заносятся в журнал событий. Причем в отчете (рис. 4.5) формируются строки, включающие данные о времени возникновения, месте и проявлении аварии.

После устранения аварийной ситуации в отчете тревог формируется запись о ее устранении. В системе формируются отчеты трех уровней (сменный, суточный и месячный), содержащие интегральные показатели протекания процесса очистки подземных вод (содержание в стоках загрязнений, объем сброшенной воды, расход реагентов и пр.).

4.2 Оптимизация операционных гидроциклов по подаче технологического раствора в пласт

В целях создания оптимального насыщения подземных вод, инъекция реагента производилась посредством возмущения водоносного горизонта, путем включения в процесс пробуренных скважин на участке, в условиях их попеременной работы для откачки и (или) нагнетания. Данный процесс получил название гидравлического цикла, в настоящем разделе приводятся результаты работ по оптимизации операционных гидроциклов по подаче технологического раствора в пласт.

При проведении инъекционных работ, путем создания и проведения гидроциклов на участке очистки [80,81] проведен ряд опытно-фильтрационных работ по очистке от загрязнения Cr (VI) реагентным инъекционным методом, т.е. непосредственно в водоносном горизонте, через сеть нагнетательных (инъекционных) скважин в водоносный горизонт подавался реагент – водный раствор сульфата закисного железа (FeSO_4). В водоносном горизонте вниз по потоку грунтовых вод от нагнетательных скважин формировались зоны реакции, в которых Cr (VI) в хорошо растворимых соединениях восстанавливался до Cr (III), соединения которого, имеют существенно более низкую растворимость, вследствие чего соединения трехвалентного хрома выпадали в твердый осадок.

По величине содержания шестивалентного хрома в подземных водах, опытно-промышленный участок №3 был условно подразделен на три зоны (рис. 4.6). Проведение работ по очистке подземных вод инъекционным реагентным методом с применением гидроциклов позволяет повысить степень эффективности очистки в несколько раз, а в некоторых случаях, просто невозможно проведение инъекционного метода без очистки с помощью гидроциклов.

4.2.1 Проведение операционного гидроцикла на 1 этапе очистки подземных вод инъекционным реагентным методом

Этап 1 иллюстрируется на нижеследующем рисунке 4.7 и заключается в создании нагнетания раствора в зонах 1,2 при откачке из зоны 3.

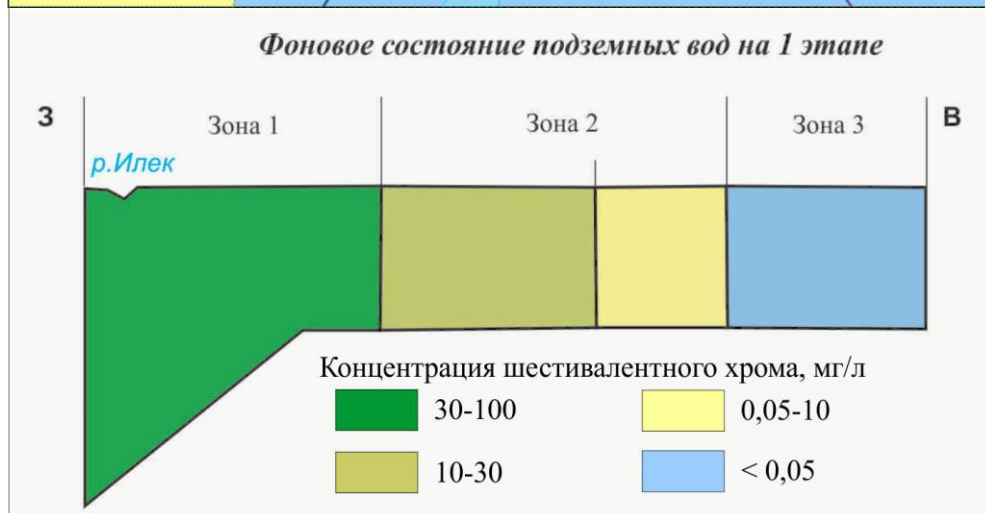
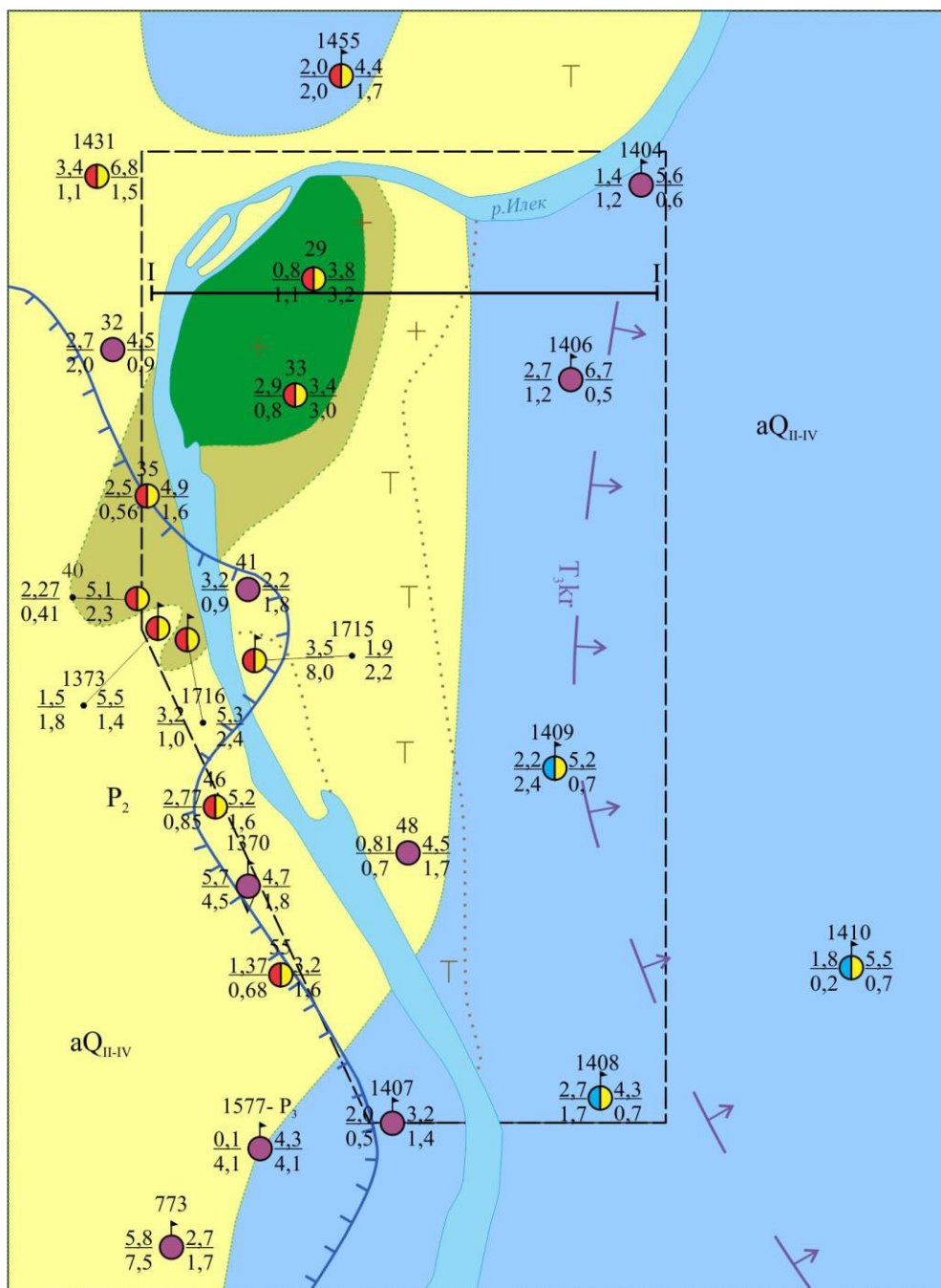


Рисунок 4.6 - Схема разделения участков загрязнения по зонам

Фоновое состояние подземных вод на 1 этапе

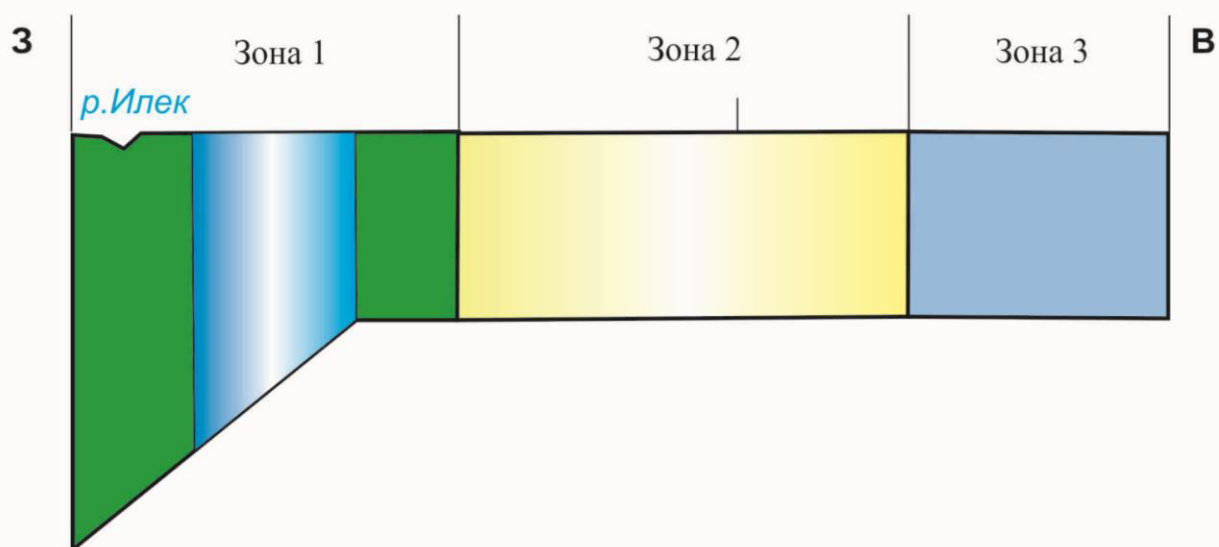
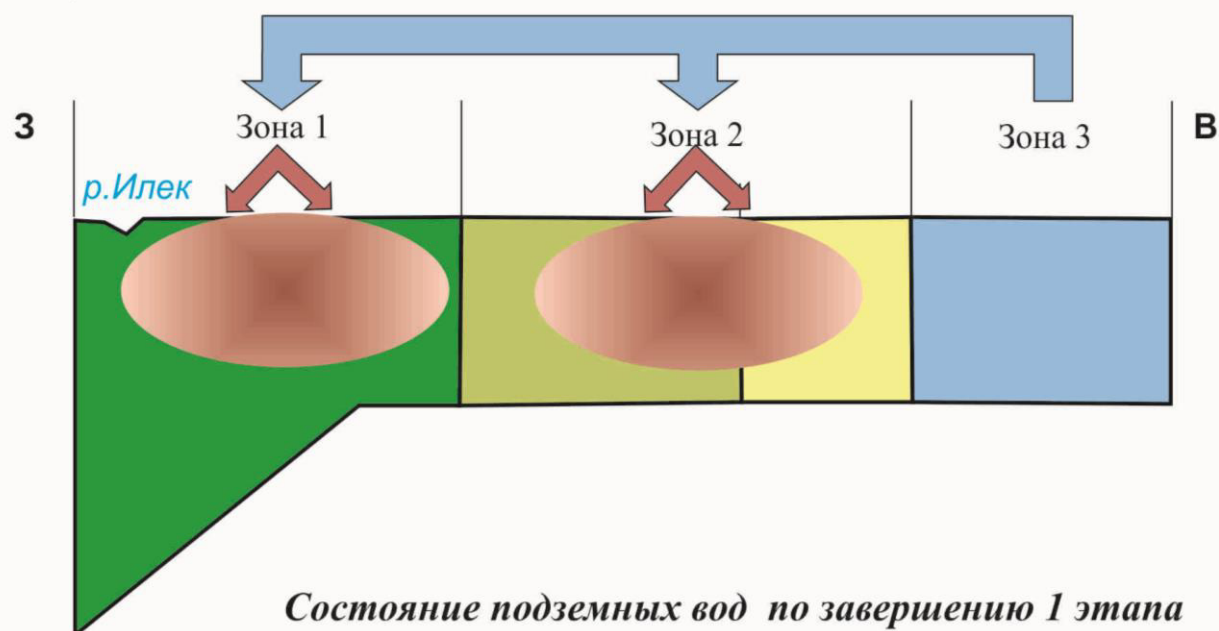
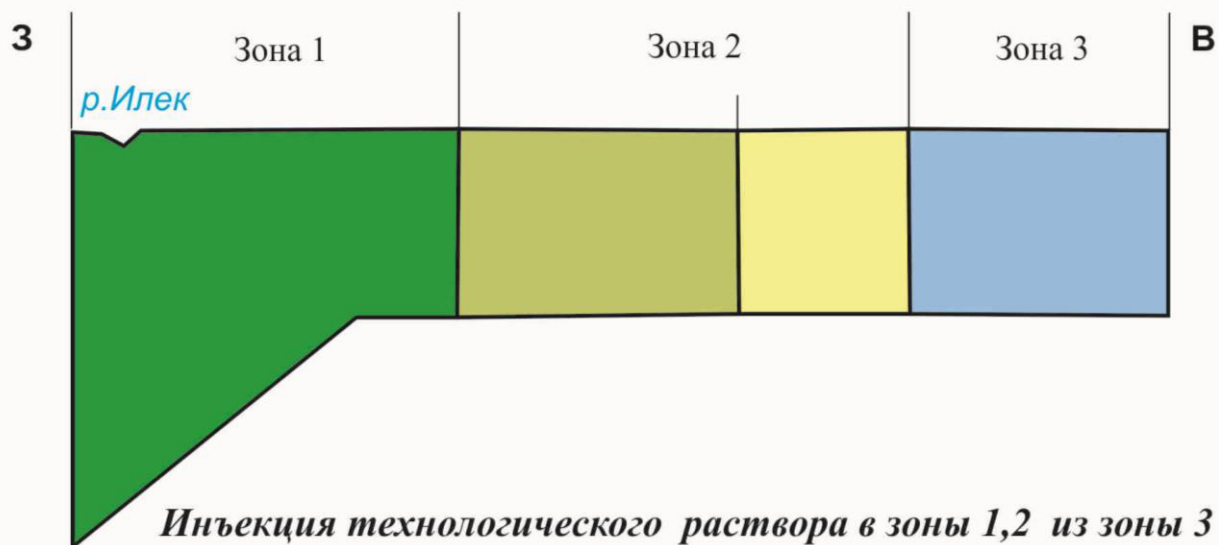


Рисунок 4.7 - Схема очистки подземных вод участка №3 на 1 этапе

Всего было задействовано 13 узлов для нагнетания, 5 для откачки. Схема проведения операционного гидроцикла на 1 этапе приведена в на рис. 4.8, содержание CrVI по результатам работ на первом этапе приведено на рисунке 4.9 Основная информация по объему работ на 1 этапе сведена в таблицу 4.1.

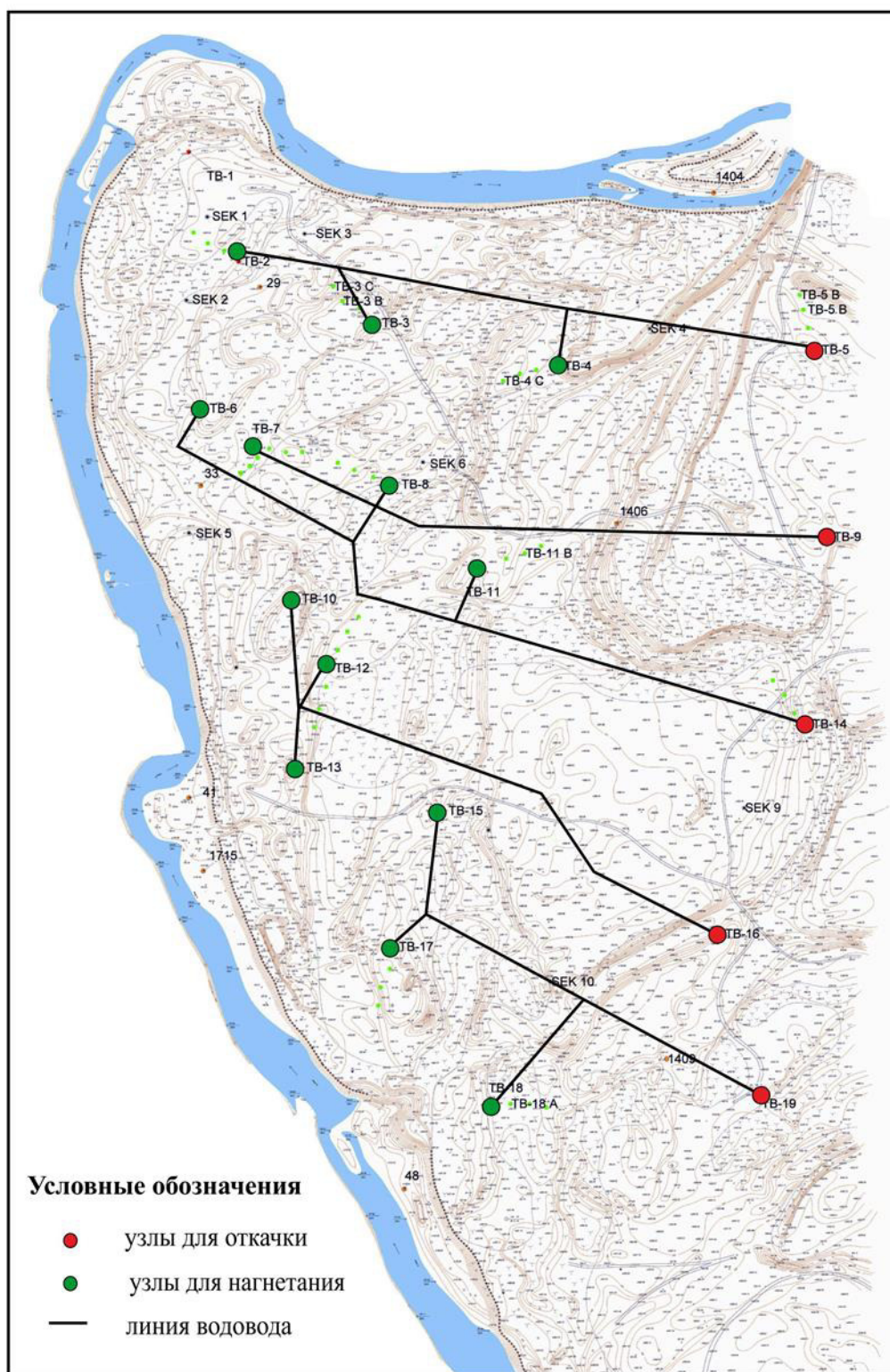


Рисунок 4.8 - Схема проведения операционного гидроцикла на участке очистки (этап 1)

Таблица 4.1 Сводная таблица проведения работ по очистке на первом этапе

Номер этапа, даты проведения	Наименование узла	Назначение узла	Объем закачиваемого реагента, м ³ /сут	Фоновое содержание CrVI, мг/дм ³ до начала очистки	Фоновое превышение ПДК	Содержание CrVI, мг/дм ³ по окончании 1 этапа	Превышение ПДК по окончанию 1 этапа
<i>Этап 1</i>	ТВ-1	-	-	-	-	-	-
	ТВ-2	нагнетание	28,8	30,1	602	2,78	55,6
	ТВ-3	нагнетание	28,8	7,5	150	2,64	52,8
	ТВ-4	нагнетание	28,8	0,07	1,4	0,03	0,6
	ТВ-5	откачка	-	0,025	-	0,28	5,6
	ТВ-6	нагнетание	28,8	-	-	-	-
	ТВ-7	нагнетание	28,8	20,0	400	7,28	145,6
	ТВ-8	нагнетание	28,8	5,0	100	2,28	45,6
	ТВ-9	откачка	-	-	-	-	0
	ТВ-10	нагнетание	28,8	-	-	-	0
	ТВ-11	нагнетание	28,8	0,025	-	0,15	3
	ТВ-12	нагнетание	28,8	1,75	35	0,46	9,2
	ТВ-13	нагнетание	28,8	-	-	-	-
	ТВ-14	откачка	-	0,025	-	0,032	-
	ТВ-15	нагнетание	28,8	-	-	-	-
	ТВ-16	откачка	-	-	-	-	-
	ТВ-17	нагнетание	28,8	0,62	12,4	0,14	2,8
	ТВ-18	нагнетание	28,8	0,07	1,4	0,06	1,2
	ТВ-19	откачка	-	-	-	-	-
<i>Итого по результатам 1 этапа</i>		13 скв. для нагнетания, 5 для откачки	21340,8				

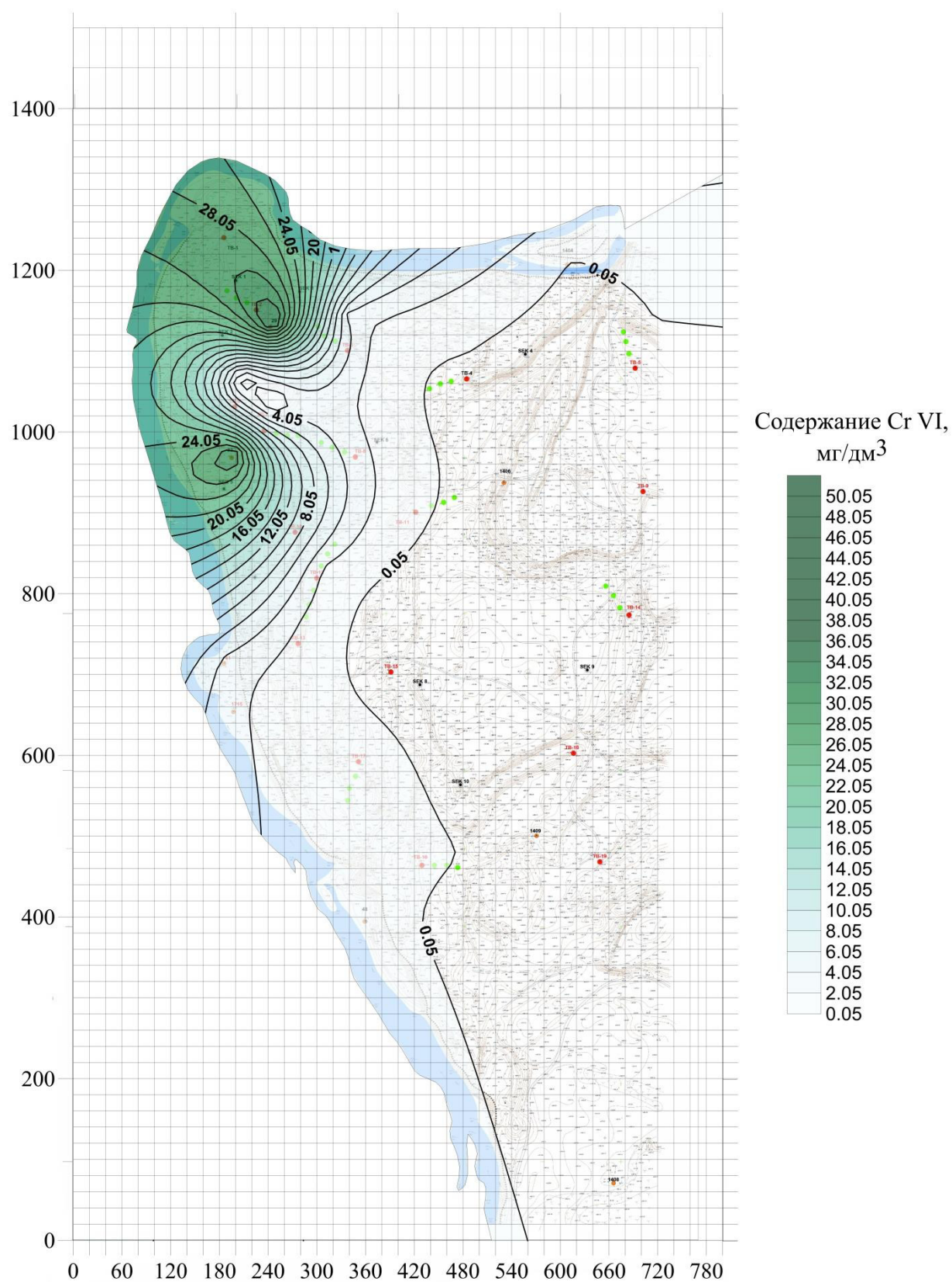


Рисунок 4.9 - Результаты работ по очистке подземных вод инъекционным реагентным методом на первом этапе

По окончании работ на 1 этапе выявлено общее снижение содержания шестивалентного хрома на участке. Результаты химических анализов проб воды сведены в таблицу 4.2.

Таблица 4.2 - Сводная таблица содержания $Cr(VI)$ по результатам лабораторных исследований на первом этапе

Наименование скважины	Фоновое содержание $CrVI$, мг/дм ³ до начала очистки	Фоновое превышение ПДК	Содержание $CrVI$, мг/дм ³ по завершению этапа 1	Превышение ПДК по завершению этапа 1
48	0,25	5	0,22	4,4
1715	2,5	50	1,36	27,2
41	3,5	70	2,62	52,4
33	30,6	612	0,2	4
29	35,7	714	14,57	291,4
1404	0	0	0,28	5,6
1406	0	0	0,12	2,4
1409	0	0	0,24	4,8
TB 1/1	-	-	-	-
TB2/PK 1A1	30,1	602	0,03	0,6
TB2/PK 1B1	-	-	2,62	52,4
TB2/PK 1C1	-	-	2,78	55,6
TB3/PK 2A	7,5	150	0	0
TB3/PK 2B	-	-	2,64	52,8
TB3/PK 2C	-	-	0,03	0,6
TB4/PK 3A	0,075	1,5	0,03	0,6
TB4/PK 3B	-	-	0,03	0,6
TB4/PK 3C	-	-	0,02	0,4
TB5/PK 4A	0,025	0,5	0,26	5,2
TB5/PK 4B	-	-	0,16	3,2
TB5/PK 4C	-	-	0,28	5,6
TB7/PK 5A1	-	-	0	0
TB7/PK 5B1	-	-	-	-
TB7/PK 11A1	20,0	400	-	-
TB7/PK 11B1	-	-	6,37	127,4
TB7/PK 11C1	-	-	7,28	145,6
TB8/PK 12A	2,4	48	0,32	6,4
TB8/PK 12B	5,0	100		0
TB8/PK 12C	-	-	2,28	45,6
TB11/PK 6A	0,025	0,5	0,152	3,04

TB11/PK 6B	-	-	0,06	1,2
TB11/PK 6C	-	-	0,12	2,4
TB12/PK 7A1	1,75	35	0,11	2,2
TB12/PK7B1	-	-	0,46	9,2
TB12/PK7C1	-	-	0,03	0,6
TB12/PK 8A1	-	-	0,04	0,8
TB12/PK 8B1	-	-	0,12	2,4
TB12/PK 8C1	-	-	0,04	0,8
TB14/PK 9A	0,025	0,5	0,32	6,4
TB14/PK 9B	-	-	-	-
TB17/PK 10A1	0,62	12,4	0,06	1,2
TB17/PK 10B1	-	-	0,03	0,6
TB17/PK 10C	-	-	0,14	2,8
TB18/PK 12A	0,07	1,4	0,04	0,8
TB18/PK 12B	-	-	0,06	1,2
TB18/PK 12C	-	-		0
SEK 1	-	-	0,079	1,58
SEK 2	-	-	18,21	364,2
SEK 3	-	-	9,11	182,2
SEK 4	-	-	0,03	0,6
SEK 6	-	-	0,28	5,6
SEK 7	-	-	0,06	1,2
SEK 8	-	-	0,06	1,2
SEK 9	-	-	0,03	0,6
SEK 10	-	-	0,03	0,6

4.2.2 Проведение операционного гидроцикла на 2 этапе очистки подземных вод инъекционным реагентным методом

Этап 2 иллюстрируется на рисунке 4.10. В процессе данного этапа очистки, нагнетание раствора осуществлялось в зону 2, с откачкой чистой воды и созданием гидравлического градиента в зонах 1,3. Всего было задействовано 8 узлов для нагнетания и 10 для откачки. Схема проведения инъекционных работ на 2 этапе приведена на рис. 4.11, содержание Cr^{6+} по результатам работ отражено на карте концентрации шестивалентного хрома в подземных водах рис. 4.12. Основная информация по объему работ на 2 этапе сведена в таблицу 4.3. Проведение операционного гидроцикла на втором этапе очистки с использованием скважин из наиболее сильно загрязнённой зоны 1 в качестве откачных и их включением в общую циркуляционную схему привело к подтягиванию загрязненных потоков подземных вод, возмущению пласта и взаимодействию Cr (VI) с реагентом. Результаты анализов подземных вод на втором этапе очистки представлены в таблице 4.4

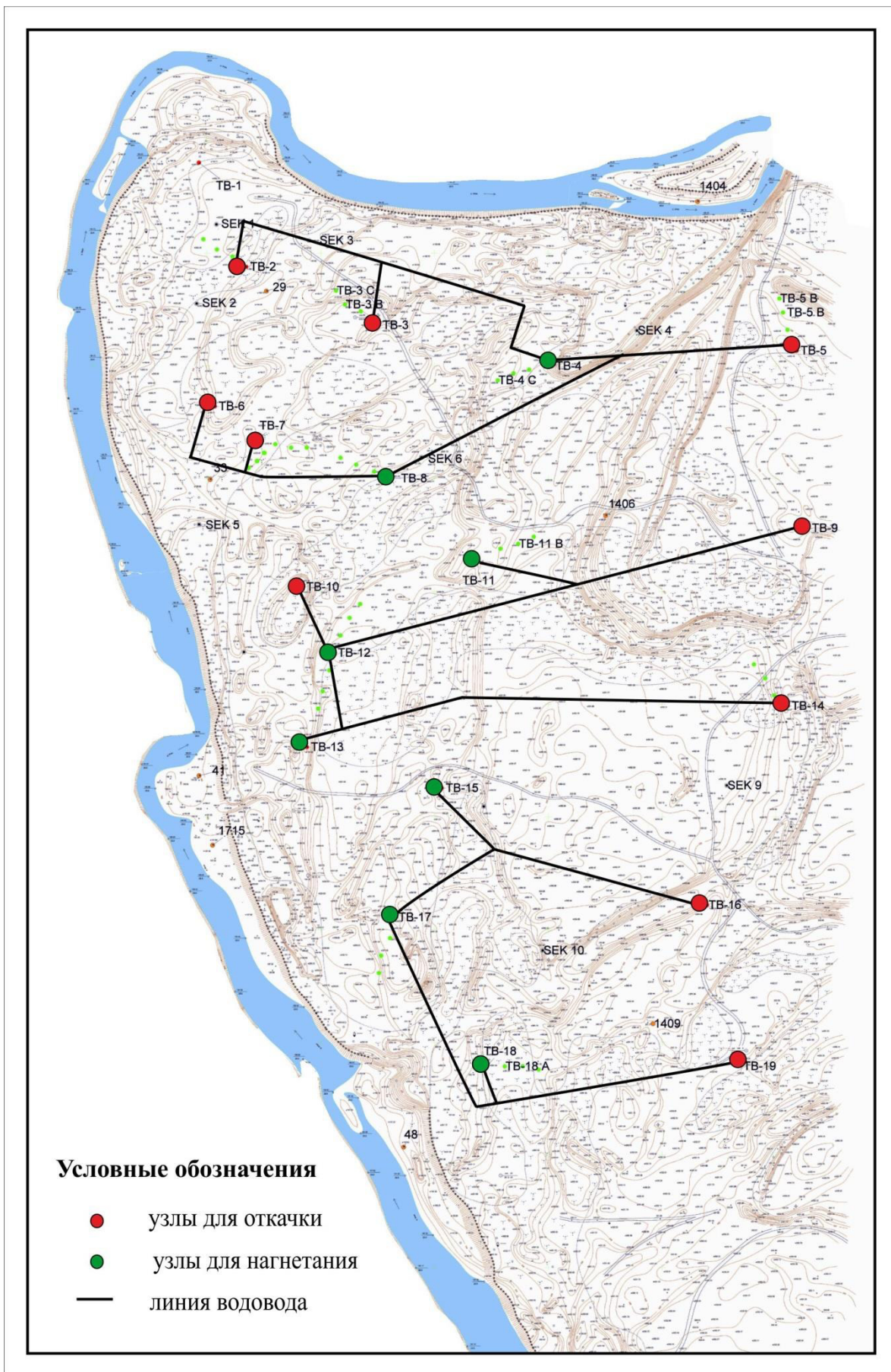


Рисунок 4.11 - Схема проведения операционного гидроцикла на участке очистки (этап 2)

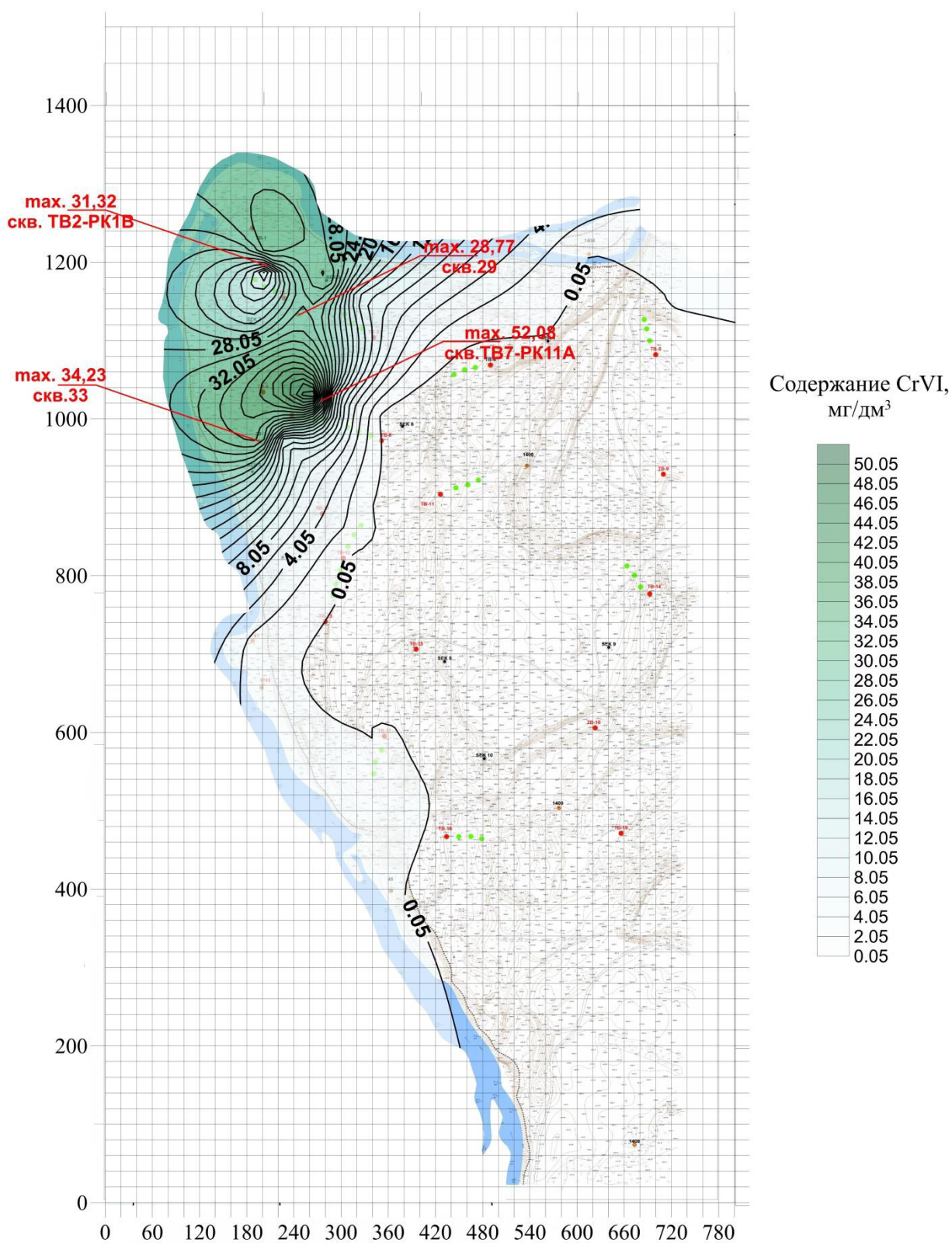


Рисунок 4.12 - Схема проведения операционного гидроцикла на участке очистки (этап 2)

Таблица 4.3 Сводная таблица проведения работ по очистке на втором этапе

Номер этапа, даты проведения	Наименование узла	Назначение узла	Объем закачиваемого реагента, м ³ /сут	Фоновое содержание CrVI, мг/дм ³ на начало 2 этапа.	Фоновое превышение ПДК	Содержание CrVI, мг/дм ³ по окончанию 2 этапа	Превышение ПДК по окончанию 2 этапа
<i>Этап 2</i>	ТВ-1	-	-	-	-	-	-
	ТВ-2	откачка	-	30,1	602	31,32	626,4
	ТВ-3	откачка	-	7,5	150	13,47	269,4
	ТВ-4	нагнетание	28,8	0,07	1,4	0,03	0,6
	ТВ-5	откачка	-	0,025	0,0	0,28	5,6
	ТВ-6	откачка	-	-	-	-	-
	ТВ-7	откачка	-	20,0	400	52,08	1041,6
	ТВ-8	нагнетание	28,8	5,0	100	5,1	102
	ТВ-9	откачка	-	-	-	-	-
	ТВ-10	откачка	-	-	-	-	-
	ТВ-11	нагнетание	28,8	0,025	-	0,0	0
	ТВ-12	нагнетание	28,8	1,75	35	1,7	34
	ТВ-13	нагнетание	28,8	-	-	-	-
	ТВ-14	откачка	-	0,025	0,0	0,0	0
	ТВ-15	нагнетание	28,8	-	-	-	-
	ТВ-16	откачка	-	-	-	-	-
	ТВ-17	нагнетание	28,8	0,62	12,4	0,27	5,4
	ТВ-18	нагнетание	28,8	0,07	1,4	0,0	0
	ТВ-19	откачка	-	-	-	-	-
<i>Итого по результатам 2 этапа</i>		8 скв. для нагнетания, 10 для откачки	14976,0				

Таблица 4.4 Сводная таблица содержания CrVI по результатам лабораторных исследований на втором этапе

Наименование скважины	Фоновое содержание CrVI, мг/дм ³ до начала 2 этапа	Фоновое превышение ПДК	Содержание CrVI, мг/дм ³ после окончания 2 этапа	Превышение ПДК
48	0,25	5,0	0,1	2,0
1715	2,5	50,0	1,0	20,0
41	3,5	70,0	1,33	26,6
33	30,6	612,0	34,23	684,6
29	35,7	714,0	28,77	575,4
1404	0,0	0,0	0,0	0,0
1406	0,0	0,0	0,0	0,0
1409	0,0	0,0	0,0	0,0
TB 1/1	-	-	0,0	0,0
TB2/PK 1A1	30,1	602,0	0,0	0,0
TB2/PK 1B1	-	-	29,86	597,2
TB2/PK 1C1	-	-	31,32	626,4
TB2/PK 1A2	-	-	0,0	0,0
TB2/PK 1B2	-	-	29,86	597,2
TB2/PK 1C2	-	-	31,32	626,4
TB3/PK 2A	7,5	150,0	0,0	0,0
TB3/PK 2B	-	-	10,2	204
TB3/PK 2C	-	-	13,47	269,4
TB4/PK 3A	0,075	1,5	0,0	0,0
TB4/PK 3B	-	-	0,03	0,6
TB4/PK 3C	-	-	0,0	0,0
TB5/PK 4A	0,025	0,5	0,0	0,0
TB5/PK 4B	-	-	0,0	0,0
TB5/PK 4C	-	-	0,0	0,0
TB7/PK 5A1	-	-	0,0	0,0
TB7/PK 5B1	-	-	11,65	233,0
TB7/PK 5C1	-	-	-	-
TB7/PK 5A2	-	-	0,0	-
TB7/PK 5B2	-	-	-	-
TB7/PK 5C2	-	-	-	-
TB7/PK 11A1	20,0	400,0	52,08	1041,6
TB7/PK 11B1	-	-	36,42	728,4
TB7/PK 11C1	-	-	15,29	305,8
TB7/PK 11A2	-	-	52,08	1041,6

TB7/PK 11B2	-	-	35,69	713,8
TB7/PK 11C2			-	-
TB8/PK 12A	2,4	48,0	0,0	0,0
TB8/PK 12B	5,0	100,0	2,91	58,2
TB8/PK 12C	-	-	5,1	102
TB11/PK 6A	0,025	0,5	-	-
TB11/PK 6B	-	-	0,0	0,0
TB11/PK 6C	-	-	0,0	0,0
TB12/PK 7A1	1,75	35,0	0,0	0,0
TB12/PK7B1	-	-	0,26	5,2
TB12/PK7C1	-	-	0,29	5,8
TB12/PK 7A2			0,0	0,0
TB12/PK7B2			0,59	11,8
TB12/PK7C2			0,0	0,0
TB12/PK 8A1	-	-	1,7	34,0
TB12/PK 8B1	-	-	0,72	14,4
TB12/PK 8C1	-	-	0,23	4,6
TB12/PK 8A2			0,32	6,4
TB12/PK 8B2			0,55	11,0
TB12/PK 8C2			0,31	6,2
TB14/PK 9A	0,025	0,5	0,0	0,0
TB14/PK 9B	-	-	0,0	0,0
TB17/PK 10A1	0,62	12,4	0,19	3,8
TB17/PK 10B1	-	-	0,03	0,6
TB17/PK 10C1	-	-	0,27	5,4
TB17/PK 10A2	-	-	0,14	2,8
TB17/PK 10B2	-	-	0,2	4,0
TB17/PK 10C2	-	-	0,1	2,0
TB18/PK 12A	0,07	1,4	0,0	0,0
TB18/PK 12B	-	-	0,0	0,0
TB18/PK 12C	-	-	0,0	0,0
SEK 1	-	-	10,56	211,2
SEK 2	-	-	21,12	422,4
SEK 3	-	-	33,14	662,8
SEK 4	-	-	0,0	0,0
SEK 6	-	-	0,0	0,0
SEK 7	-	-	4,37	87,4
SEK 8	-	-	0,0	0,0
SEK 9	-	-	0,0	0,0
SEK 10	-	-	0,0	0,0

4.2.3 Проведение операционного гидроцикла на 3 этапе очистки подземных вод инъекционным реагентным методом

Этап 3. В период проведения третьего этапа производилась откачка воды из зоны 2, в пределах которой имеется значительный объем чистой воды, с нагнетанием раствора в зону 1 и буферную площадь зон 2-3 (рис 4.13).

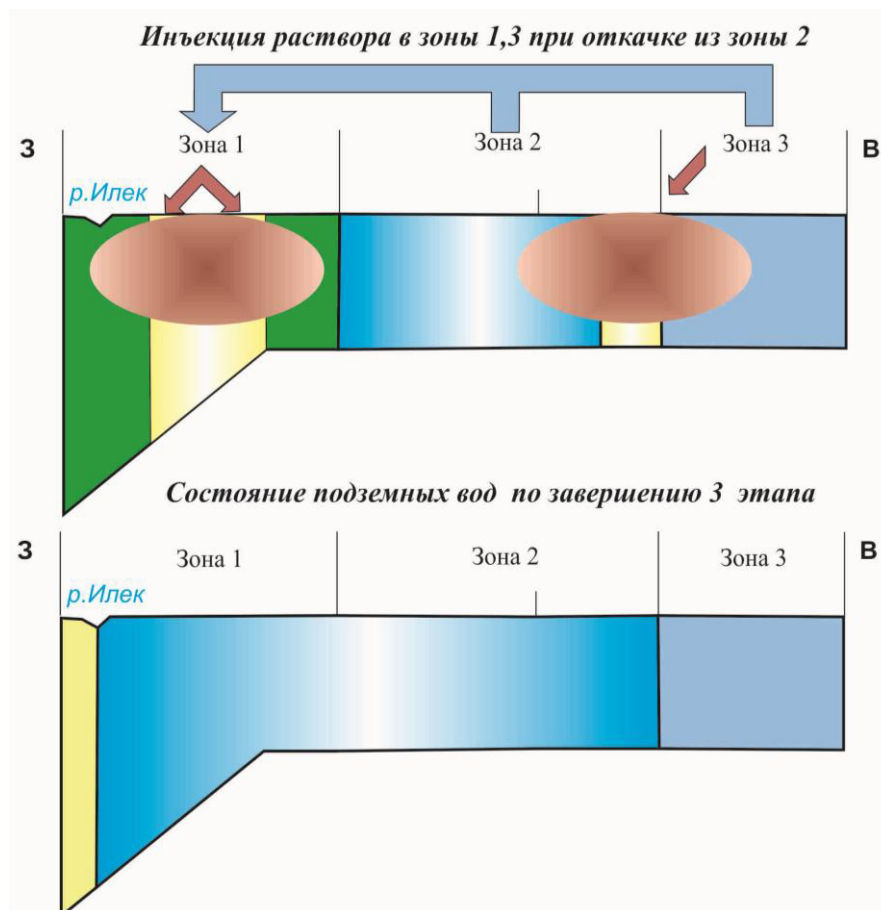


Рисунок 4.13 - Схема очистки подземных вод участка на 3 этапе

Всего на 3 этапе было задействовано 8 узлов для откачки и 10 для нагнетания. Схема проведения инъекционных работ на 3 этапе приведена на рис.4.14, содержание CrVI по результатам работ на рисунке 4.15. Основная информация по объему работ на конечном этапе сведена в таблицу 4.5.

Результаты работ на завершающей стадии этапа №3 полностью показали положительные изменения, содержание CrVI в режимных и мониторинговых скважинах не превышает предельно допустимых концентраций, тем самым подтверждая эффективность проведенных работ. Доказано, что очистка подземных вод не возможна без проведения гидроциклов, т.е. попеременной откачки и нагнетания в технического раствора в пласт для его эффективного взаимодействия в системе «вода-порода».

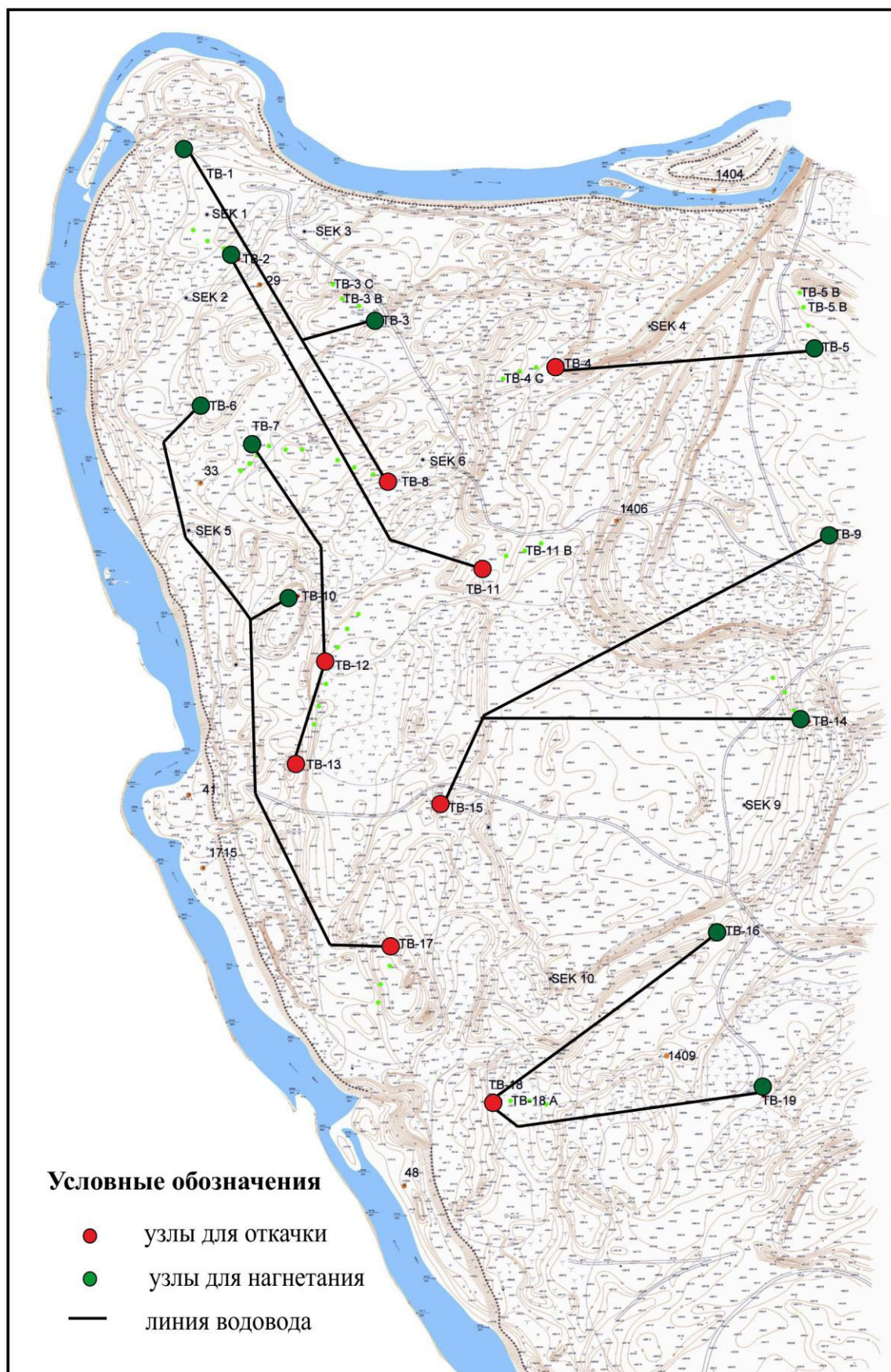


Рис. 4.14 Схема проведения операционного гидроцикла на участке очистки (этап 3)

Таблица 4.5 Сводная таблица проведения работ по очистке на третьем этапе

Номер этапа, даты проведения	Наименование узла	Назначение узла	Объем закачиваемого реагента, м ³ /сут	Фоновое содержание CrVI, мг/дм ³ на 3 этапе	Фоновое превышение ПДК	Содержание CrVI, мг/дм ³ по окончанию 3 этапа	Превышение ПДК по окончанию 3 этапа
<i>Этап 3</i>	ТВ-1	нагнетание	28,8	-	-	0,0	0,0
	ТВ-2	нагнетание	28,8	30,1	602	0,0	0,0
	ТВ-3	нагнетание	28,8	7,5	150	7,1	142
	ТВ-4	откачка	-	0,07	1,4	0,0	0,0
	ТВ-5	нагнетание	28,8	0,025	0,0	0,0	0,0
	ТВ-6	нагнетание	28,8	-	-	-	-
	ТВ-7	нагнетание	28,8	20,0	400	3,28	
	ТВ-8	откачка	-	5,0	100	0,0	0,0
	ТВ-9	нагнетание	28,8	-	-	-	-
	ТВ-10	нагнетание	28,8	-	-	-	-
	ТВ-11	откачка	-	0,025	-	0,0	0,0
	ТВ-12	откачка	-	1,75	35	0,0	0,0
	ТВ-13	откачка	-	-	-	-	-
	ТВ-14	нагнетание	28,8	0,025	0,0	0,0	0
	ТВ-15	откачка	-	-	-	-	-
	ТВ-16	нагнетание	28,8	-	-	-	-
	ТВ-17	откачка	-	0,62	12,4	0,0	0,0
	ТВ-18	откачка	-	0,07	1,4	0,0	0,0
	ТВ-19	нагнетание	28,8	-	-	-	-
<i>Итого по результатам 3 этапа</i>		8 скв. для нагнетания, 10 для откачки	17856,8	17856,8			

Таблица 4.6 Сводная таблица содержания CrVI по результатам лабораторных исследований на третьем этапе

Наименование скважины	Фоновое содержание CrVI до начала 3 этапа, мг/дм ³	Фоновое превышение ПДК	Содержание CrVI после 3 этапа, мг/дм ³	Превышение ПДК по окончании работ по очистке
48	0,25	5,0	0,0	0,0
1715	2,5	50,0	0,0	0,0
41	3,5	70,0	0,0	0,0
33	30,6	612,0	0,0	0,0
29	35,7	714,0	0,0	0,0
1404	0,0	0,0	0,0	0,0
1406	0,0	0,0	0,0	0,0
1409	0,0	0,0	0,0	0,0
ТВ 1/1	-	-	0,0	0,0
ТВ2/ПК 1А1	30,1	602,0	0,0	0,0
ТВ2/ПК 1В1	-	-	0,0	0,0
ТВ2/ПК 1С1	-	-	0,0	0,0
ТВ2/ПК 1А2	-	-	-	-
ТВ2/ПК 1В2	-	-	-	-
ТВ2/ПК 1С2	-	-	0,0	0,0
ТВ3/ПК 2А	7,5	150,0	0,0	0,0
ТВ3/ПК 2В	-	-	0,0	0,0
ТВ3/ПК 2С	-	-	0,0	0,0
ТВ4/ПК 3А	0,075	1,5	0,0	0,0
ТВ4/ПК 3В	-	-	0,0	0,0
ТВ4/ПК 3С	-	-	0,0	0,0
ТВ5/ПК 4А	0,025	0,5	0,0	0,0
ТВ5/ПК 4В	-	-	0,0	0,0
ТВ5/ПК 4С	-	-	0,0	0,0
ТВ7/ПК 5А1	-	-	0,0	0,0
ТВ7/ПК 5В1	-	-	0,0	0,0
ТВ7/ПК 5С1	-	-	0,0	0,0
ТВ7/ПК 5А2	-	-	0,0	0,0
ТВ7/ПК 5В2	-	-	-	-
ТВ7/ПК 5С2	-	-	-	-
ТВ7/ПК 11А1	20,0	400,0	0,0	0,0
ТВ7/ПК 11В1	-	-	0,0	0,0
ТВ7/ПК 11С1	-	-	0,0	0,0
ТВ7/ПК 11А2	-	-	-	-
ТВ7/ПК 11В2	-	-	-	-

TB7/PK 11C2			0,0	0,0
TB8/PK 12A	2,4	48,0	0,0	0,0
TB8/PK 12B	5,0	100,0	0,0	0,0
TB8/PK 12C	-	-	0,0	0,0
TB11/PK 6A	0,025	0,5	0,0	0,0
TB11/PK 6B	-	-	0,0	0,0
TB11/PK 6C	-	-	0,0	0,0
TB12/PK 7A1	1,75	35,0	0,0	0,0
TB12/PK7B1	-	-	0,0	0,0
TB12/PK7C1	-	-	0,0	0,0
TB12/PK 7A2			0,0	0,0
TB12/PK7B2			0,0	0,0
TB12/PK7C2			0,0	0,0
TB12/PK 8A1	-	-	0,0	0,0
TB12/PK 8B1	-	-	0,0	0,0
TB12/PK 8C1	-	-	0,0	0,0
TB12/PK 8A2			0,0	0,0
TB12/PK 8B2			0,0	0,0
TB12/PK 8C2			0,0	0,0
TB14/PK 9A	0,025	0,5	0,0	0,0
TB14/PK 9B	-	-	0,0	0,0
TB17/PK 10A1	0,62	12,4	0,0	0,0
TB17/PK 10B1	-	-	0,0	0,0
TB17/PK 10C1	-	-	0,0	0,0
TB17/PK 10A2	-	-	0,0	0,0
TB17/PK 10B2	-	-	0,0	0,0
TB17/PK 10C2	-	-	0,0	0,0
TB18/PK 12A	0,07	1,4	0,0	0,0
TB18/PK 12B	-	-	0,0	0,0
TB18/PK 12C	-	-	0,0	0,0
SEK 1	-	-	0,0	0,0
SEK 2	-	-	0,0	0,0
SEK 3	-	-	0,0	0,0
SEK 4	-	-	0,0	0,0
SEK 6	-	-	0,0	0,0
SEK 7	-	-	0,0	0,0
SEK 8	-	-	0,0	0,0
SEK 9	-	-	0,0	0,0
SEK 10	-	-	0,0	0,0

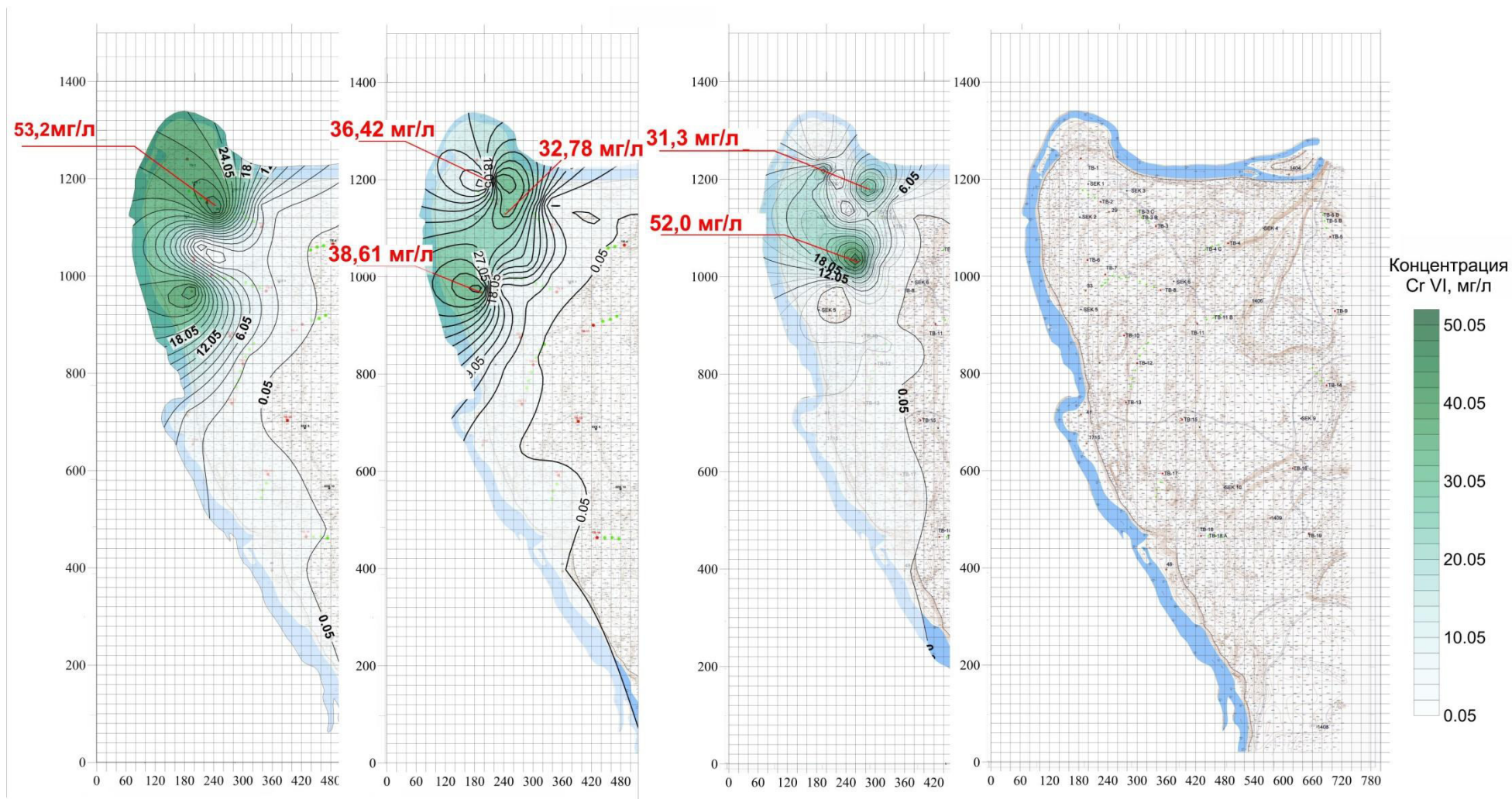


Рисунок 4.15 - Сравнительные результаты очистки подземных вод на каждом этапе проведения работ по оптимизации процесса очистки подземных вод инъекционным реагентным методом

4.3 Технические рекомендации по проведению процесса внутривпластовой очистки подземных вод реагентным методом

В ходе реализации работ по очистке подземных вод внутривпластовым реагентным методом появился значительный опыт, основанный на реальных результатах и позволяющий представить рекомендации для проведения подобных работ на других участках.

Эти рекомендации основываются на том, что реагентный инъекционный метод полностью себя оправдал, как по технологическим, так и по экономическим параметрам, и, при наличии оптимального количества инъекционных скважин, расположенных по площади и по глубине с учетом детальной гидродинамической обстановки, дает желаемый положительный результат. При этом, произведённые ниже рекомендации основываются на том, что выполнению основных технологических операций по инъекции раствора в водоносный горизонт должны предшествовать детальные исследования гидродинамической и гидрохимической обстановки территории не только по площади, но и во времени.

В связи с этим, предлагается следующая схема проведения работ при выполнении работ по очистке подземных вод реагентным инъекционным методом:

1. Выполнение комплексных специализированных предпроектных исследований, обеспечивающих получение достоверных топографических, геоморфологических, гидрогеологических, инженерно-геологических, гидрологических, метеорологических и других данных необходимых для составления проекта очистки подземных вод. В комплекс исследований должны быть включены:

1.1 Детальная топографическая съемка участков масштаба 1: 1000, с представлением топографических карт в оцифрованном варианте;

1.2 Гидрогеологические и инженерно-геологические исследования применительно к масштабу 1:5000, включающие:

- создание сети гидрогеологических скважин (бурение скважин) на всей площади участка (в среднем на 1 кв. см карты 1 скважина);
- проведение опытно-фильтрационных работ в пробуренных и имеющихся на участках скважин с целью определения характеристик загрязненного водоносного горизонта, оценки степени его взаимосвязи с другими водоносными горизонтами и поверхностными водами, определения фильтрационных свойств водовмещающих пород;
- проведение полевых опытных работ по определению скорости движения подземных вод;
- отбор проб воды из загрязненного водоносного горизонта и поверхностных водотоков для определения концентрации шестивалентного хрома;
- изучение фильтрационных свойств почво-грунтов зоны аэрации методом наливов в шурфы, отбор проб почво-грунтов для изучения на предмет загрязненности шестивалентным хромом;

- отбор образцов пород, слагающих водоносные горизонты для изучения гранулометрического состава;

- детальное изучение и оценка степени опасности исторических и ныне действующих источников загрязнения подземных вод шестивалентным хромом, изучение и оценка существующих водозаборов по перехвату потоков загрязненных подземных вод;

1.3 Создание, на основании полученных результатов бурения скважин и проведения в них опытно-фильтрационных работ и лабораторных исследований постоянно действующей модели полигона в целом и участка очистки с детальной характеристикой его гидродинамических условий. ;

1.4 Перевод всех пробуренных скважин в разряд мониторинговых и проведение наблюдений за уровнями подземных вод и концентрации хрома в течение не менее одного года, с захватом всех сезонов года;

1.5 Разработка и установка системы оперативного контроля подземных вод;

1.6 Оснащение скважин и технологического оборудования датчиками уровня и расхода для проведения автоматизированного процесса закачки реагента;

1.7 Проведение на опорных участках, выбранных с учётом результатов комплексных исследований, экспериментальных нагнетаний технического раствора в водоносный горизонт для определения коэффициентов продольной и поперечной дисперсии, а также скорости распространения раствора в водоносном горизонте. Работы необходимо проводить односкважинными и многоскважинными методами, с использованием технических и естественных трейсеров;

1.8 Камеральная обработка полученных данных и составление следующих картографических и других материалов:

- карта гидроизогипс;
- карта глубин залегания уровня подземных вод;
- карта изомощностей водоносных горизонтов;
- карта глубин залегания водоупорных отложений;
- карта концентрации CrVI в подземных водах;
- карта концентрации CrVI в почво-грунтах зоны аэрации;
- карта водопроводимости водовмещающих отложений водоносных горизонтов;
- карта коэффициента приемистости водоносных горизонтов;
- геоморфологическая карта;
- пояснительная записка о природных и техногенных условиях на участках очистки.

2. При условии выяснения, по результатам комплексных исследований, наличия поступления на участки шестивалентного хрома обеспечить выполнение необходимых мероприятий по исключению источников загрязнения подземных вод.

3. На основании данных о природных и техногенных условиях участков очистки, полученных в результате комплексных исследований, а

также при условии отсутствия поступления шестивалентного хрома на территорию очищаемых участков составляется проект по очистке подземных вод от шестивалентного хрома. При этом:

3.1 Расположение инъекционных узлов и инъекционных профилей проектируется с учетом гидродинамических характеристик локальных потоков подземных вод. Для каждого участка необходима расстановка инъекционных узлов непосредственно в зависимости от направления гидродинамических потоков, зависящих от топографии и рельефа местности;

3.2 Проектируемая методика опробования и технологического контроля разрабатывается согласно полученных предварительных материалов;

3.3 Предусматривается вынесение в постояннодействующую модель полигона результатов технологических работ с целью контроля и возможной корректировки процесса очистки.

Выводы по главе:

1. Создана система оперативного контроля процесса очистки металлозагрязненных подземных вод;

2. Проведены работы по оптимизации операционных гидроциклов по подаче технологического раствора в пласт, в процессе очистки подземных вод;

3. С помощью разработанной системы впервые выполнена комплексная оценка результатов проведенных работ по очистке подземных вод от шестивалентного хрома, а так же составлены технические рекомендации по проведению работ и дальнейшему внедрению инъекционного реагентного метода очистки для аналогичных условий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В условиях развития активной антропогенной деятельности, за счет усиления техногенной нагрузки и интенсификации использования природных ресурсов, возникают проблемы, связанные с изменением геоэкологической обстановки разрабатываемых территорий. В этой связи, вопросы загрязнения поверхностных и подземных вод тяжелыми металлами являются особо важной проблемой. Тяжелые металлы, такие как свинец, марганец, хром и пр., в принципе не имеют надежных механизмов самоочищения. В настоящее время основным источником загрязнения природных вод тяжелыми металлами являются промышленные загрязнения. Шестивалентный хром является токсичным элементом, относящийся к классу «опасных» по степени загрязнения. Поэтому, разработка современных, эффективных и экономически выгодных методов очистки подземных вод является весьма актуальной темой.

2. На основании проведенного аналитического обзора основных методов очистки подземных вод и общей реакционной химии хрома можно сделать заключение, что снижение токсичности хрома за счет химического осаждения реагентным методом является весьма эффективным способом очистки.

3. Проведенные опытно-экспериментальные исследования показали, что гептагидрат сернокислого железа является эффективным реагентом для удаления Cr^{6+} из грунтовых вод в долине р. Илек в северной промзоне г. Актобе. Концентрации Cr VI вплоть до 240 мг/л были полностью удалены до значений ниже определяемых ($<0,05$ мг/л).

4. Двухвалентное железо, внесенное с сернокислым железом, реагирует с Cr VI в грунтовых водах быстро и в приемлемых количествах. Требуемое соотношение масс определено опытно-экспериментальными исследованиями как соотношение 3,2 грамма двухвалентного железа на каждый грамм CrVI в грунтовых водах. Определено, что для концентрации Cr VI 200 мг/л потребуется 640 мг/л двухвалентного железа для полного удаления Cr VI из грунтовых вод. Это требует добавления 3200 мг/л гептагидрата сернокислого железа к грунтовым водам.

5. Применение инъекционного реагентного метода будет эффективным только при проведении комплексных специализированных предпроектных исследований, обеспечивающих получение достоверных топографических, геоморфологических, гидрогеологических, инженерно-геологических, гидрологических, метеорологических и других данных необходимых для составления полной картины для очистки подземных вод.

6. Гидрогеологические и инженерно-геологические аспекты проведения очистки подземных вод реагентным инъекционным методом должны включать следующие виды исследований:

- создание сети гидрогеологических скважин (бурение скважин) на всей площади участка (в среднем на 1 кв.см карты 1 скважина);

- проведение опытно-фильтрационных работ в пробуренных и имеющихся на участках скважин с целью определения характеристик загрязненного водоносного горизонта, оценки степени его взаимосвязи с другими водоносными горизонтами и поверхностными водами, определения фильтрационных свойств водовмещающих пород;

- проведение полевых опытных работ по определению скорости движения подземных вод;

- отбор проб воды из загрязненного водоносного горизонта и поверхностных водотоков для определения концентрации Cr VI ;

- изучение фильтрационных свойств почво-грунтов зоны аэрации методом наливов в шурфы, отбор проб почво-грунтов для изучения на предмет загрязнения;

- отбор образцов пород, слагающих водоносные горизонты для изучения гранулометрического состава;

- детальное изучение и оценка степени опасности исторических и ныне действующих источников загрязнения подземных вод Cr VI , изучение и оценка существующих водозаборов по перехвату потоков загрязненных подземных вод;

7. Гидрогеохимические аспекты очистки подземных вод инъекционным реагентным методом определяются путем проведения на опорных участках, выбранных с учётом результатов комплексных исследований, экспериментальных нагнетаний раствора сульфата закисного железа (FeSO_4) в водоносный горизонт для определения коэффициентов продольной и поперечной дисперсии, а также скорости распространения раствора в водоносном горизонте. Работы необходимо проводить односкважинными и многоскважинными методами, с использованием технических и естественных трассеров;

8. Для определения масштабов загрязнения, объемов закачиваемого реагента, выявления гидродинамической обстановки на участке, а так же процессов взаимодействия реагента и подземных вод – необходимо построить постоянно действующую модель участка очистки.

На основе полученных гидрогеологических и гидрогеохимических аспектов была разработана гидродинамическая модель массопереноса, где впервые:

- получены достоверные прогнозы развития загрязнения подземных вод участка № 3 на Илекском полигоне;

- учтены изменения, происходящие в водоносной системе и влияющие на условия образования, формирования и движения подземных вод;

- обеспечен прогноз изменения баланса подземных вод, оценено дренирующее влияние р. Илек;

- дана оценка влияния загрязненных подземных вод на качество поверхностных вод.

- уточнены гидрогеологические условия в плане и разрезе, определена площадь загрязнения шестивалентным хромом на участке;

- усовершенствована схема расположения инъекционных узлов, путем добавления нагнетательных скважин для локализации и устранения участков загрязнения;
- выполнена оптимизация проведения операционных гидроциклов для эффективного взаимодействия реагента с системой вода/порода и совершенствования процесса очистки;

9. Расположение инъекционных узлов и инъекционных профилей проектируется строго с учетом гидродинамических характеристик локальных потоков подземных вод на разработанной модели. Работу необходимо проводить по принципу откачка/нагнетание, путем создания возмущения и взаимосвязи реагента в пласте (проведения инъекционных гидроциклов);

10. Создана система оперативного контроля процесса очистки металлозагрязненных подземных вод;

11. Проведены работы по оптимизации операционных гидроциклов по подаче технологического раствора в пласт, в процессе очистки подземных вод. С помощью разработанной системы впервые выполнена комплексная оценка результатов проведенных работ по очистке подземных вод от шестивалентного хрома, а так же составлены технические рекомендации по проведению работ и дальнейшему внедрению инъекционного реагентного метода очистки для аналогичных условий.

13. Таким образом, на основании проведенных исследований по очистке подземных вод на опытно промышленном участке №3 от загрязнения шестивалентным хромом в зоне, примыкающей к реке Илек в Актюбинской области, выполненным инъекционным реагентным методом, доказана эффективность использования данного метода. Через сеть нагнетательных (инъекционных) скважин в водоносный горизонт подавался реагент – водный раствор сульфата закисного железа (FeSO_4). В водоносном горизонте вниз по потоку грунтовых вод от нагнетательных скважин формировались зоны реакции, в которых Cr^{6+} в хорошо растворимых соединениях восстанавливался до Cr^{3+} , соединения которого имеют существенно более низкую растворимость, вследствие чего они выпадают в твердый осадок непосредственно в водоносном горизонте.

Обязательным условием проведения работ по очистке подземных вод от Cr VI, должно стать обязательное и полное исключение поступления "нового" хрома в горизонт. Реагентный инъекционный метод полностью себя оправдал, как по технологическим, так и по экономическим параметрам, и, при наличии оптимального количества инъекционных скважин, расположенных по площади и по глубине с учетом детальной гидродинамической обстановки, может быть получен желаемый положительный результат. При этом, произведённые рекомендации основываются на том, что выполнение основных технологических операций по инъекции раствора в водоносный горизонт должны предшествовать детальным исследованиям гидродинамической и гидрохимической обстановки территории не только по площади, но и во времени.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Воклен, Луи-Никола // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: в 86 т. (82 т. и 4 доп.). — СПб., 1890—1907.
2. Фигуровский Н. А. Открытие элементов и происхождение их названий. — М.: Наука, 1970. 207 с.
3. Трифонов Д. Н., Трифонов В. Д. Как были открыты химические элементы: Пособие для учащихся. — М.: Просвещение, 1980. 224 с.
4. Редкол.: Зефирова Н. С. (гл. ред.). Химическая энциклопедия: в 5 т. — Москва: Большая Российская энциклопедия, 1999. — Т. 5. — С. 308.
5. Мамырбаев А.А. Токсикология хрома и его соединений, монография, - Актобе, 2012 , – 284 с.
6. <http://www.indexmundi.com/minerals/?product=chromite>
7. Грушко Я.М. Соединения хрома и профилактика отравлений ими. — Москва. – 1964. – 297 с.
8. Михеев И.И. Хром и его соединения. // Вредные вещества в промышленности. – Ленинград. – Т. 3. – 1977. – С.15-17.
9. Салех Ф.Я., Паркерсон Т.Ф., Льюис Р.В., Хуанг Д.Х., Диксон К.Л. Кинетика трансформации хрома в окружающей среде. Sci Total Environ. 86(1-2): 25-41.
- 10.Кэрри Е.Е. Хром в воздухе, почве и природных водоемах. – ред. Ландгард С. – Элсвьер Биомедикал Пресс. – 1982. – Нью-Йорк. – С.49-63.
- 11.Смит С., Петерсен П.Д., Кван К.Н.М. Накопление, перенос и токсичность хрома в растениях. // Токсичный химический состав, оказывающий воздействие на окружающую среду. – 1989. – 24. – С.241-251.
- 12.Коста М. Токсичность и канцерогенность хрома Cr(VI) для животных и людей. Критические пересмотры в токсикологии. – 27(5): 431-442.
- 13.Гойер Р.А., Клаксон Т.В. Токсическое воздействие металлов. Токсикология Кассарет и Доул. – Основные научные данные о ядах. (ред. С.Д.Клаассен). – Нью-Йорк. – 2001.– 6 издание. – МакГроХилл.
- 14.Кимброу Д.Е., Коген Я., Виннер А.М., Крилман М. Критическая оценка хрома в окружающей среде. Критические обзоры технологий охраны окружающей среды. – 1999. – 29(1)/1- 46.
- 15.Рай Д., Эари Л.Е., Захара Д.М. Действующий на окружающую среду химический состав хрома. Sci Total Environ. – 1989. – 86/15- 23.
- 16.Котас Д., Статика З. Комментарии: Распространение хрома в окружающей среде и методы его спецификации. Загрязнение окружающей среды. – 2000. – 107/263-283.

- 17.Салех Ф.Я., Паркерсон Т.Ф., Льюис Р.В., Хуанг Д.Х., Диксон К.Л. Кинетика трансформации хрома в окружающей среде. *Sci Total Environ.* 86(1-2): 25-41.
- 18.Котас Д., Статика З. Комментарии: Распространение хрома в окружающей среде и методы его спецификации. Загрязнение окружающей среды. – 2000. – 107/263-283.
- 19.Рай Д., Эари Л.Е., Захара Д.М. Действующий на окружающую среду химический состав хрома. *Sci Total Environ.* – 1989. – 86/15- 23.
- 20.Фендорф С. Поверхностные реакции хрома в почве и воде. – Геодерма. – 67/55-71. – FION (Финский институт гигиены труда). Отчет об оценке риска для здоровья по металлическому хрому и трехвалентному хрому. – 1995. – ICDA.
- 21.Зигель Х., Зигель А. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. – Москва. – Мир. – 1993. – С.46, 155
- 22.Palmer, C.D. and P.R. Wittbrodt. 1991. "Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated sites." *Environmental Health Perspectives.* Vol.92. Pages 25 through 40.
- 23.James, B. R. and Richmond J. Bartlett. 1983b. "Behavior of Chromium in Soils: VII. Adsorption and Reduction of Hexavalent Chromium Forms." *Journal of Environmental Quality.* Vol. 12, No. 2. Pages 177 through 181.
- 24.Dragun, J. 1988. *The Soil Chemistry of Hazardous Materials.* Hazardous Materials Control Research Institute. Silver Spring, Maryland. Pages 75 through 195.
- 25.Griffin, R. A., A. K. Au, and R.R. Frost. 1977. "Effect of pH on Adsorption of Chromium from Landfill-Leachate by Clay Minerals." *Journal of Environmental Science Health. Part A,* Vol. 12, No. 8. Pages 431 - 449.
- 26.Bartlett, R. J. and J. M. Kimble. 1976b. "Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms." *Journal of Environmental Quality.* Vol.5, No. 4. Pages 383 through 386
- 27.Zachara, J. M., C.E. Cowen, R.L. Schmidt, and C.C. Ainsworth. 1988. "Chromate Adsorption by Kaolinite." *Clays and Clay Minerals.* Vol. 36, No. 4. Pages 317 through 326.
- 28.Bartlett, R.J. 1991. "Chromium cycling in soils and water: Links, gaps, and methods." *Environmental Health Perspectives.* Vol.92. Pages 17 through 24.
- 29.Thornton, E.C. and Amonette, J.E., 1999, Hydrogen sulfide gas treatment of Cr(VI)- contaminated sediment samples from a plating-waste disposal site—implications for in-situ remediation, *Environmental Science and Technology*, 33, 22, 4096-4101.
- 30.Fruchter, J.S., Cole, C.R., Williams, M.D., Vermeul, V.R., Amonette, J.E., Szecsody, J.E., Istok, J.D., and Humphrey, M.D., 2000, Creation of a subsurface permeable treatment barrier using in situ redox manipulation, *Groundwater Monitoring and Remediation Review*.
- 31.U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 1986a, Record of Decision for Novaco Industries, Temperance, MI, EPA ID MID084566900.

32. Jacobs, J., 2001, In-situ Liquid Delivery Systems for Chemical Oxidation, Bioremediation and Metals Stabilization, Association for Environmental Health and Sciences, 11th Annual West Coast Conference. on Contaminated Soils, Sediments and Water, San Diego, California, Abstracts.
33. Seaman, J.C., Bertsch, P.M., and Schwallie, L., 1999, In-situ Cr(VI) reduction within coarse-textured, oxide-coated soil and aquifer systems using Fe(II) solutions, *Environmental Science and Technology*, 33, 6, 938-944.
34. Ponder, S.M., Darab, J.G., and Mallouk, T.E., 2000, Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron, *Environmental Science and Technology*, 34, 12, 2564-2569.
35. Powell, R., Puls, R.W., Hightower, S.K., and Sabatini, D.A., 1995, Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation, *Environmental Science and Technology*, 29, 8, 1913-1922.
36. Williams, M.D., V.R. Vermeul, J.E. Szecsody, J.S. Fruchter and C.R. Cole. 1998. 100-D Area In Situ Redox Treatability Test for Chromate - Contaminated Groundwater FY 1998 Year-End Report. Subsurface Contaminant Focus Area, Office of Technology Development, U.S. Department of Energy, Washington. D.C. PNNL-12153.
37. McLean, J.S. and Beveridge, T.J., 1999, Chromate removal from contaminated groundwater using indigenous bacteria, in *Bioremediation of Metals and Inorganic Compounds*, Fifth International In-Situ and On-Site Bioremediation Symposium, San Diego, CA, Battelle Press.
38. Visvanathan, C., Aim, R.B., and Vigneswaran, S., 1989, Application of cross-flow electro-microfiltration in Cr wastewater treatment, *Desalination*, 71, 265-276.
39. Reddy, K.R., Xu, C.Y., and Chinthamreddy, S., 2001, Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis, *Journal of Hazardous Materials*, B84, 279-296.
40. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 2000a, *Electrokinetics at Site 5, Naval Air Weapons Station, Point Mugu, CA, Cost and Performance Report*.
41. Cervantes, C., Campos-Garcia, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzman, J.C., and Moreno-Sanchez, R., 2001, Interactions of Cr with microorganisms and plants, *FEMS Microbiology Reviews*, 25, 335-347.
42. U.S. Filter Recovery Services, Inc., 2001, *The Removal of Cr from Groundwater Using Ion Exchange*, Locus Technologies Project #98-002, FMC-Fresno Site, prepared for Locus Technologies, Inc.
43. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 2000c, *Record of Decision for Boomsnub/Airco, Vancouver, WA*, EPA ID WAD009624453.
44. Corpapcioglu M.O. and Huang C.P., 1987, The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon, *Water Resources*, 21, 9, 1031-1044.
45. Bohdziewicz, J., 2000, Removal of Cr ions (VI) from underground water in the hybrid complexation-ultrafiltration process, *Desalination*, 129, 227-235.

46. Manju, G.N. and Anirudhan, T.S., 1997, Use of coconut fibre pith-based pseudoactivated carbon for Cr(VI) removal, *Indian Journal of Environmental Health*, 39, 4, 289–298.
47. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., and Adrian, D.D., 1999, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Resources*, 33, 11, 2469–2479.
48. Fein, J.B., Kemner, K., Fowle, D.A., Cahill, J., Boyanov, M., and Bunker, B., 2001, Nonmetabolic reduction of Cr(VI) by bacterial surfaces under nutrient-absent conditions, *Geomicrobiology Journal*.
49. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 1989a, Record of Decision for Coast Wood Preserving, Ukiah, CA, EPA ID CAD063015887.
50. Hafiane, A., Lemordant, D., and Dhahbi, M., 2000, Removal of Cr (VI) by nanofiltration, *Desalination*, 130, 305–312.
51. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 2000b, In Situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Cr, Technical Resource Guide, Office of Research and Development, Washington, DC, EPA/625/R–00/005, October, in review of Sturges, S.G. Jr., McBeth, P. Jr., and Pratt, R.C., Performance of Soil Flushing and Ground-water Extraction at the United Chrome Superfund Site, *Journal Haz. Mat*, 29, 59–78, 1992.
52. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 1991, Stabilization Technologies for RCRA Corrective Actions Handbook, Office of Research and Development, Washington DC, EPA/625/6–91/026.
53. Groundwater Resources Association (GRA), 1999, Design and Implementation of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Treatment, San Francisco CA.
54. Huang C.P. and Wu M.H., 1977, The removal of Cr(VI) from dilute aqueous solution by activated carbon, *Water Research*, 11, 673–679.
55. Gallinatti, J.D. and Warner, S.D., 1994, Hydraulic design considerations for permeable in-situ groundwater treatment wells, *Ground Water* 32, 5, 851.
56. Yamane, C.L., Warner, S.D., Gallinatti, J.D., Szerdy, F.S., Delfino, T.A., Hankins, D.A., and Vogan, J.L., 1995, Installation of a subsurface groundwater treatment wall composed of granular zero-valent iron, *American Chemical Society 209th National Meeting*, 35, 1, 792–795.
57. Wilson, E.K., 1995, Zerovalent metals provide possible solution to groundwater problems, *Chemical and Engineering News*, 73, 27, 19–22.
58. Кочесвский А., Бураков М.М., Яковлева М., Олсен Р., и др. Отчет о проведении научно-исследовательских и опытно-экспериментальных работ по очистке вод от загрязнения хромом (VI) в зоне, примыкающей к реке Илек// Алматы, 2007
59. Бураков М.М. Современные геоэкологические проблемы в бассейне трансграничной реки Илек и возможные подходы к их разрешению // Подземные воды – стратегический ресурс устойчивого развития Казахстана. Материалы Международной научно-практической конференции (Алматы, 1-3 октября 2008 г.). Алматы, 2009. С. 218-220.

60. Душекенов А.Б., Недюжин В.В., Бураков М.М. Загрязнение подземных вод в долине р. Илек шестивалентным хромом, современное состояние и контроль // Вода: ресурсы, качество, мониторинг, использование и охрана вод. Труды Международной научно-практической конференции (Алматы, 19-21 сентября 2007 г.). Алматы: Изд-во КазНТУ, 2008. С. 105-106.
61. Недюжин В.В., Бураков М.М. Современное состояние загрязнения подземных вод долины р. Илек шестивалентным хромом и его контроля // ВэйстТэк. Материалы конгресса (Москва, 29 мая – 1 июня 2007 г.). М.: ЗАО Фирма СИБИКО Интернэшнл, 2007.
62. Некрасов Б.А., Бураков М.М. Оценка активности источников загрязнения подземных вод шестивалентным хромом на Илекском полигоне // ВЕЙСТТЕК. Материалы конгресса. М.: СИБИКО Интернэшнл, 2007. С. 216-218.
63. Корчевский А., Бураков М., Яковлева Н., Олсен Р., Шиланд П. Результаты опытно-экспериментальных работ по очистке подземных вод в долине реки Илек от загрязнения шестивалентным хромом // Вода и устойчивое развитие: Вестник Евразийского центра воды. 2007. № 2 (2). С. 31-38.
64. Бураков М.М., Корчевский А.А. Результаты опытно-экспериментального и лабораторного обоснования технологии очистки подземных вод в долине р. Илек от шестивалентного хрома // Контроль и реабилитация окружающей среды. Материалы VI Международного симпозиума. Томск: ООО "Аграф-Пресс", 2008. С. 340-341.
65. Бураков М.М., Касымбеков Д.А., Недюжин В.В., Набока А.В. Оценка параметров слоистой толщи по результатам комплексного опытно-фильтрационного и опытно-миграционного опробования // Гидрометеорология и экология. 2005. № 2. С. 139-152.
66. Некрасов Б.А., Гвоздырева Г.И., Политова Р.А., Бураков М.М. Моделирование миграции шестивалентного хрома в четвертичном водоносном горизонте в долине р. Илек // ВЕЙСТТЕК. Материалы конгресса. М.: СИБИКО Интернэшнл, 2007. С. 214-216.
67. Павличенко Л.М., Касымбеков Д.А., Недюжин В.В., Имангалиева А.К. Загрязнение подземных вод хромом по полигону мониторинга техногенного загрязнения бассейна трансграничной р. Илек // Вода: экология и технология. Тезисы докладов Шестого Международного конгресса. М.: СИБИКО Интернэшнл, 2006. С. 179-180.
68. Павличенко Л.М., Достай Ж.Д., Бураков М.М. Имангалиева А.К. Частные оценки риска трансграничного загрязнения р. Илек шестивалентным хромом // Вестник КазАТК. 2008. № 3. С. 47-52.
69. Павличенко Л.М., Имангалиева А.К., Достай Ж.Д. Эмпирическая оценка риска трансграничного загрязнения р. Илек шестивалентным хромом // Контроль и реабилитация окружающей среды. Материалы VI Международного симпозиума. Томск: ООО "Аграф-Пресс", 2008. С. 365-367.

- 70.Рыхлюк Т.Н., Недюжин В.В., Бураков М.М. Отчет о результатах работ по объекту: «Ведение мониторинга техногенного загрязнения подземных вод техногенного загрязнения подземных вод на Илекском полигоне» в 2004-2006 гг.//ТОО «Акпан», Актобе 2006.
71. Рыхлюк Т.Н., Недюжин В.В., Бураков М.М. Отчет о результатах работ по объекту: «Ведение мониторинга техногенного загрязнения подземных вод техногенного загрязнения подземных вод на Илекском полигоне» в 2007-2009 гг.//ТОО «Акпан», Актобе 2009.
- 72.Петрова А.П., Калимова Л.М. Отчет о результатах работ по объекту: «Ведение мониторинга техногенного загрязнения подземных вод техногенного загрязнения подземных вод на Илекском полигоне» в 2010-2012гг.//ТОО «Акпан», Актобе 2012.
- 73.Bouwer H., Rice R.C. A slug test for determining conductivity of unconfined aquifers with completely or partially penetrating wells // Water Resources Research. 1976. Vol. 12, N 3. P. 423–428.
- 74.Синдаловский Л.Н. ANSDIMAT – программный комплекс для определения параметров водоносных пластов. СПб.: Наука, 2011.
- 75.Neuman S.P. Analysis of pumping test data from anisotropic unconfined aquifers // Water Resources Research. 1975. Vol. 11, N 2. P. 329–345
- 76.Moench A.F. Flow to a well of finite diameter in a homogeneous, anisotropic water table aquifer // Water Resources Research. 1997. Vol. 33, N 6. P. 1397–1407.
- 77.Moench A.F. Computation of type curves for flow to partially penetrating wells in water-table aquifers // Ground Water. 1993. Vol. 31, N 6. P. 966–971.
- 78.Moench A.F. Flow to a well in a water-table aquifer: an improved Laplace transform solution // Ground Water. 1996. Vol. 34, N 4. P. 593–596.
- 79.Корчевский А.А., Бахтин И.И., Бураков М.М. Техничко-экономическое обоснование к инвестиционному проекту очистки подземных вод от загрязнения хромом (VI) в зоне, примыкающей к реке Илек// Центр охраны здоровья и экопроектирования, Алматы 2008.
- 80.Фадин В.А., Исин К., Касслер Р. Рабочий проект по объекту: «Очистка подземных вод опытно-промышленного участка №3 от загрязнения шестивалентным хромом в зоне, примыкающей к реке Илек в Актюбинской области»// ТОО «Водотехносервис», Алматы 2010.
- 81.Калитов Д.К., Бураков М.М. и др Отчет о результатах очистки подземных вод на участке № 3 Илекского полигона загрязнения, в Актюбинской области. - Алматы, - 2013.