

ХИМИЯ

УДК 543.381

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-4-74–79

М.А. Каспарова^{1, 3}, И.В. Сараева¹, И.А. Камалутдинова², А.Ш. Рамазанов^{1, 2}

Органические вещества геотермальных вод месторождения «Махачкала-Тернаир»

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; a_ramazanov@mail.ru;

² Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики, филиал ОИВТ РАН; Россия, 367030, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля, 39а;

³ Прикаспийский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, филиал ФАНЦ РД; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. Дахадаева, 88

Аннотация. Получены данные по суммарному содержанию растворенных органических веществ в геотермальных водах месторождения «Махачкала-Тернаир» Республики Дагестан, используемых с 60-х годов прошлого столетия для теплоснабжения различных объектов. Общее содержание растворенных органических веществ определяли измерением химического потребления кислорода в пробах вод. Содержание органических кислот в исследуемых водах определяли методом прямого потенциометрического титрования. Высокотоксичные органические вещества – фенолы и ароматические углеводороды в исследуемых геотермальных водах идентифицировали и количественно определили методом газовой хроматографии.

Результаты определения растворенных органических веществ могут быть использованы для разработки способа очистки геотермальных промышленных вод Дагестана от органических загрязнителей с целью использования их в качестве источника тепловой энергии, соединений лития и других стратегически важных компонентов.

Ключевые слова: геотермальная вода, фенолы, ароматические углеводороды, уксусная кислота, определение.

Введение

Для эффективной эксплуатации промышленных геотермальных вод (ГТВ) для использования в качестве источника тепловой энергии и гидроминерального сырья для редкометальной химической промышленности связана с необходимо изучение их химического состава. Многолетнее использование в Республике Дагестан теплоэнергетического потенциала ГТВ [1–3] и разработка комплексной технологии по извлечению из них соединений стратегически важных элементов, в первую очередь лития [4], требует изучения неорганической и органической составляющей химического состава ГТВ [5]. Исследования РОВ необходимы для решения крайне важных задач по охране природной среды от техногенного загрязнения.

В ГТВ, особенно нефтегазовых месторождений, содержатся органические соединения всех химических групп и классов.

Для оценки общего содержания РОВ в ГТВ используются методы определения окисляемости – химического потребления кислорода (ХПК) [6]. Величина ХПК зависит как от выбора окислителя, так и от условий проведения анализа. Наибольшее распространение получил метод определения ХПК вод с использованием бихромата калия.

Цель данного исследования – идентификация и количественное определение некоторых растворенных высокотоксичных органических веществ в геотермальных водах месторождения «Махачкала-Тернаир».

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись ГТВ скважин 27Т, 28, 32Т, которые используются для отопления коммунально-бытовых помещений и первой очереди Махачкалинского теплично-парникового комбината площадью 6 га и после частичного снятия теплового потенциала сливаются в водосток, в народе называемый «Тернаирка-Воняйка» (рис. 1).



Рис. 1. Фото водостока «Тернаирка-Воняйка»

Основные физико-химические параметры ГТВ (температура, плотность, рН, механические примеси) определяли на месте отбора пробы, содержание минеральных компонентов и РОВ – в лабораторных условиях в день отбора.

Содержание РОВ определяли измерением ХПК в пробах вод с использованием анализатора «Флюорат-02-2М» [7].

Пересчет ХПК на растворенный органический углерод ($C_{\text{орг}}$) проводили по формуле: $C_{\text{орг}} = \text{ХПК} \cdot 3/8$, где 3 – мг-эквивалент углерода; 8 – мг-эквивалент кислорода.

Содержание РОВ в исследуемых ГТВ рассчитывали, удваивая значение $C_{\text{орг}}$, так как $C_{\text{орг}}$ в среднем составляет около половины элементного состава органических веществ.

Содержание органических кислот определяли потенциометрическим титрованием проб вод 0.05 М раствором гидроксида бария [8].

Фенолы и ароматические углеводороды в ГТВ идентифицировали и количественно определили методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Agilent Technologies 7820A GC System Maestro, оснащенного масс-селективным детектором Agilent Technologies 5975 Series MSD [9].

Результаты и их обсуждение

Геотермальные воды скважин 27T, 28T, 32T характеризуются высокой температурой и повышенной минерализацией (табл. 1).

Определение содержания минеральных макрокомпонентов позволило учесть возможное влияние минеральных солей при определении РОВ и выбрать оптимальные методики их количественного определения. В частности, высокое содержание хлоридов учтено при определении общего содержания РОВ бихроматной окисляемостью (ХПК_{Cr}). При содержании Cl^- в воде более 300 мг/дм³ необходимо добавить HgSO_4 , который помогает устранить негативное влияние хлоридов (они могут быть окислены бихроматом, что приведет к завышенным значениям ХПК_{Cr}). Сульфат ртути образует с хлоридами очень стабильные комплексы [10].

Таблица 1. Физико-химическая характеристика и минеральный состав геотермальных вод месторождения «Махачкала-Тернаир» Республики Дагестан (скв. 27T, 28T, 32T)

Наименование	Показатель	Наименование	Показатель
Водоносный горизонт	Чокрак, свита «В»	Плотность, г/см ³	1.012
Глубина залегания, м	1850–2033	Минерализация, мг/дм ³	23600
Дебит, м ³ /сутки	11000	Механические примеси, мг/дм ³	150
Температура, °C	90–98	Cl^- , мг/дм ³	12530

Геотермальные воды скважин 27T, 28, 32T характеризуются высоким содержанием $\text{C}_{\text{орг.}}$ – 578–617 мг/дм³ (табл. 2).

В основном это органические кислоты 530–648 мг/дм³, среди которых преобладают летучие кислоты в пересчете на уксусную кислоту (табл. 2).

Таблица 2. Содержание растворенных органических веществ в геотермальных водах месторождения «Махачкала-Тернаир» Республики Дагестан (скв. 27T, 28T, 32T)

Наименование	Содержание, мг/дм ³	ПДК**, мг/дм ³ [10]
ХПК , мг O_2 /дм ³	1574–1649	30
$\text{C}_{\text{орг.}}$	578–618	10
Органические кислоты	535–648	1
Летучие кислоты*	450–480	1
Фенолы	11.0–11.5	0.001
Ароматические углеводороды	1.08–1.24	0.5

*в пересчете на уксусную кислоту

** для вод хозяйственного назначения

Повышенное содержание РОВ в ГТВ месторождения «Махачкала-Тернаир» связано с тем, что этот район представляет собой выработанное нефтяное месторождение с высокими температурами в пласте. При возрастании термобарических значений в водоносном пласте происходит уменьшение адсорбционной емкости вмещающих пород и переход органических соединений в раствор [11].

Фенолы в ГТВ идентифицировали и количественно определили методом газовой хроматографии (табл. 3). Содержание фенолов колеблется в пределах 11.0–11.5 мг/дм³.

Таблица 3. Содержание индивидуальных фенолов и ароматических углеводородов в геотермальных водах месторождения «Махачкала-Тернаир» Республики Дагестан (скв. 27Т, 28Т, 32Т)

Фенолы	Концентрация, мг/дм ³	Ароматические углеводороды	Концентрация, мг/дм ³
Фенол	5.41–5.60	Бензол	0.7–0.8
Орто-крезол	1.25–1.30	Толуол	0.3–0.4
Мета-крезол	1.75–1.81	Этилбензол	0.08–0.09
Пара-крезол	1.65–1.70		
Ксиленолы	0.52–0.75		

Ароматические углеводороды в ГТВ идентифицировали (рис. 2) и количественно определили анализом равновесной паровой фазы (табл. 3). Установлено, что содержание бензола равно 0.7–0.8 мг/дм³, толуола 0.3–0.4 мг/дм³ и этилбензола 0.08–0.09 мг/дм³.

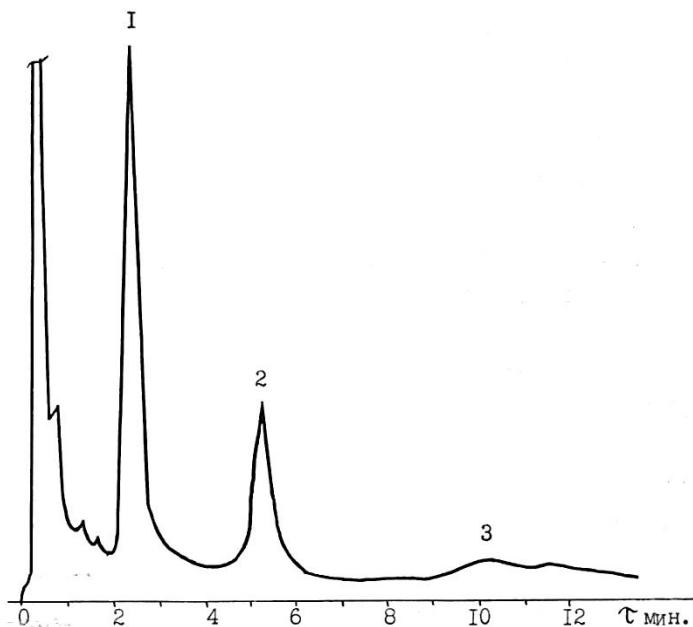


Рис. 2. Хроматограмма воздуха, приведенного в равновесие с образцом геотермальной воды месторождения «Махачкала-Тернаир»: 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – этилбензол

Экспериментальные данные указывают, что сброс ГТВ месторождения «Махачкала-Тернаир» (скв. 27Т, 28Т, 32Т) в поверхностный водосток «Тернаирка-Воняйка» (рис. 1) после частичного снятия тепла наносит реальный экологический ущерб объектам окружающей среды [12]. Эти теплые сбросные воды загрязняют не только морскую воду (сброс в районе пляжа «Березка»), а также воздух и почву: содержание в них летучих высокотоксичных органических веществ на 2–4 порядка превышает ПДК для вод, сброс которых разрешен в водные объекты [10].

Заключение

Высокие концентрации РОВ в скважинах месторождения «Махачкала-Тернаир» обусловлены рядом факторов. Наиболее существенным, на наш взгляд, является то, что данное месторождение расположено выработанного нефтяного месторождения, и геотермальная вода обогащена частичным переходом в раствор с пласта сорбированных органических веществ.

В связи с этим использование геотермальных вод месторождения «Махачкала-Тернаир» для теплоснабжения промышленных и коммунально-бытовых помещений без очистки от токсичных загрязнений перед сбросом в водный объект или закачки в продуктивный пласт недопустимо.

Литература

1. *Курбанов М.К.* Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья. – М.: Наука, МАИК «Наука/Интерperiодика», 2001. – 260 с.
2. Освоение геотермальной энергии / Алхасов А.Б., Алхасова Д.А., Алишаев М.Г., Рамазанов А.Ш., Рамазанов М.М. – М.: Физматлит, 2022. – 320 с.
3. *Алексеенко С.В., Алхасов А.Б., Рабаданов М.Х., Рамазанов А.Ш.* Перспективы комплексного освоения высокопараметрических гидротермальных ресурсов // Геоэнергетика-2022: коллективная монография по материалам V Международной научно-практической конференции / научные редакторы Алексеенко С.В., Минцаев М.Ш., Керимов И.А – Грозный, 2022. – С. 7–15. DOI: 10.34708/GSTOU.2022.34.94.001
4. *Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А.* Получение карбоната лития высокого качества из литийсодержащих природных рассолов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64, вып. 4. – С. 52–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6238
5. *Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Камалутдинова И.А.* Определение растворенных органических веществ в геотермальных минерализованных водах // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естеств. науки. 2022. Т. 37, № 1. – С. 63–70. DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-1-63-70.
6. *Лео М.Л. Ноллет, Лин С.П. Де Гелдер* (ред.). Анализ воды. Справочник: пер. с анг. 2-го изд. / под ред И.А. Васильевой, Е.Л. Пролетарской. – СПб.: ЦОП «Профession», 2013. – 920 с.
7. Методика измерений химического потребления кислорода (ХПК) в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом. – М., 2014. – 15 с. ПНД Ф 14.1:2:4.210-2005.
8. *Агеева Л.С., Кувардин Н.В.* Оценка качества органических кислот – продуктов химической промышленности – методом кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией точки эквивалентности // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. № 12 (2). – С. 196–207. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-2-196-207>
9. МУК 4.1.650-96 Методические указания по газохроматографическому определению ацетона, метанола, бензола, толуола, этилбензола, пентана, о-, м-, п-ксилола, гексана, октана и декана в воде. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997. – 14 с.
10. Руководящий документ. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. РД 52.24.643-2002. 2004. – М.: Росгидромет. – 21 с.
11. *Камалутдинова И.А., Рамазанов А.Ш.* Определение растворенных органических веществ в термальных водах Махачкала-Тернаирского месторождения // Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы, актуальные проблемы освоения воз-

обновляемых энергоресурсов. Материалы VI Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Вып. 8. – Махачкала. 2020. – С. 361–363.

12. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В. Оценка качества сточных вод в пределах Махачкалы по химическим показателям // Юг России: экология, развитие. 2014. № 9 (2):– С. 139–146. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2014-2-139-146>.

*Поступила в редакцию 31 июля 2023 г.
Принята 15 августа 2023 г.*

UDC 543.381

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-4-74–79

Organic Substances of Geothermal Waters of the Deposit Makhachkala-Ternair

M.A. Kasparova^{1, 3}, I.V. Saraeva¹, Kamaletdinova I.A.², A.S. Ramazanov^{1, 2}

¹ Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a;
a_ramazanov@mail.ru;

² Institute of Geothermal and Renewable Energy Problems, Branch of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367030, Makhachkala, Imam Shamil ave., 39a;

³ Caspian Zonal Research Veterinary Institute, branch of FANC R; Russia, 367000, Makhachkala, Dakhadaev st., 88;

Abstract. The data on the total content of dissolved organic substances in the geothermal waters of the Makhachkala-Ternair deposit of the Republic of Dagestan, used since the 60^s of the 20th century for heat supply of various facilities have been obtained. The total content of dissolved organic substances was determined by measuring the chemical oxygen consumption in water samples. The content of organic acids in the waters analysed was determined by direct potentiometric titration. Highly toxic organic substances – phenols and aromatic hydrocarbons in the studied geothermal waters were identified and quantified using gas chromatography method.

The results of the determination of dissolved organic substances can be used to develop a method for cleaning geothermal industrial waters of Dagestan from organic pollutants in order to use them as a source of thermal energy, lithium compounds and other strategically important components.

Keywords: geothermal water, phenols, aromatic hydrocarbons, acetic acid, definition.

Received 29 November, 2023

Accepted 8 December, 2023