

УДК 628.19
МРНТИ 87.01.11
DOI 10.56525/KIFC4628

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ОЧИСТКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ЧАНКАНАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

М.К. Карибаева, Н.С. Мамытова

Казахский университет технологии и бизнеса имени К. Кулажанова,
Астана, Казахстан
e-mail:MKaribaeva@yandex.ru, nmamytova@mail.ru

Аннотация. В статье рассматривается возможность применения природных цеолитов Чанканайского месторождения в качестве эффективного природного сорбента для очистки подземных вод от солей жесткости и ионов тяжелых цветных металлов. Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки экологически безопасных и доступных методов водоочистки с использованием природного минерального сырья. В качестве объекта исследования использованы подземные воды, характеризующиеся повышенной жесткостью и наличием растворенных загрязняющих компонентов, а также модельные растворы, имитирующие состав загрязненных вод. Экспериментальные исследования проведены в статических и динамических условиях с варьированием продолжительности контакта, расхода сорбента и скорости фильтрации воды. Установлено влияние условий сорбционного взаимодействия на эффективность удаления солей жесткости и ионов меди, свинца и цинка. Показано, что предварительная активация природного цеолита способствует повышению его сорбционной способности в отношении компонентов водной среды. Выявлены особенности сорбции отдельных ионов тяжелых металлов, связанные с продолжительностью контакта сорбента с очищаемой водой и режимом проведения процесса. Полученные результаты подтверждают перспективность использования цеолитов Чанканайского месторождения в технологиях очистки природных и подземных вод. Практическая значимость работы заключается в возможности использования местного природного минерального сырья для создания экологически безопасных сорбционных систем водоочистки.

Ключевые слова: подземные воды, природные цеолиты, Чанканайское месторождение, клиноптилолит, сорбция, водоочистка, тяжелые металлы, соли жесткости, природный сорбент, экологическая безопасность.

Введение

Одной из острейших проблем в республике является обеспечение населения доброкачественной питьевой водой. Наличие высококачественной питьевой воды в количестве, удовлетворяющем основные потребности человека, является одним из условий укрепления здоровья людей и устойчивого развития государства.

В последнее время для очистки воды все большее применение находят природные сорбенты естественного происхождения, такие как цеолиты, которые обладают достаточно высокой сорбционной емкостью, катионообменными свойствами, сравнительно низкой стоимостью и доступностью, особенно в тех случаях, когда месторождения приближены к промышленным предприятиям, на которых могут использоваться данные сорбенты.

Природные цеолиты – группа минералов, представляющие собой водные алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов, имеющие каркасную структуру. Известно более 30 видов природных цеолитов, но лишь часть из них образует крупные месторождения (80% концентратов), удобные для промышленной разработки [1,2].

Определяющим фактором структуры цеолитов является соотношение $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Цеолитные материалы с высоким отношением Si/Al характеризуются значительной термостабильностью и кислотоустойчивостью. На катионнообменную способность влияет набор обменных катионов в цеолите: максимальный обменной емкостью обладают цеолиты преимущественно натриевого состава, меньшей - калиевого и кальциевого. В Казахстане в настоящее время известно несколько месторождений цеолитов, запасы которых промышленно разрабатываются.

Цеолитовые руды Чанканайского месторождения представлены в основном клиноптиолитом, обладающим достаточной катионнообменной емкостью и они относятся к среднепористым цеолитам, то есть могут быть использованы для извлечения ионов металлов.

Одним из наиболее доступных и действенных методов улучшения качества воды является применение специальных индивидуальных очистителей, мобильных и стационарных фильтров очистки воды.

Подземные воды, используемые в населенных пунктах Восточно-Казахстанской области для хозяйственно-питьевых нужд, характеризуются достаточно высокой жесткостью и повышенным содержанием ряда примесей.

Таблица 1 - Характеристика качества подземных вод основных водозаборов города Усть-Каменогорска

Водозабор	Сумма содержаний, приведенных к ПДК; основные загрязняющие вещества, в скобках степень загрязнения					
	по веществам 1, 2 кл. опасности			по веществам 3, 4 кл. опасности		
	1991 год	1994-1997 годы	2016-2020 годы	1991 год	1994-1997 годы	2016-2020 годы
1	2	3	4	5	6	7
Аэропорт	0,6-3,3; Cd (1-3)	0,7-6,4; Tl (1-3)	1,7-5,9; Cd, Pb, Ba (2,3)	0,4-1,3; NO ₃ , SO ₄ (1-2)	1,7-1,8; NO ₃ , SO ₄ (2)	2,4-2,6; NO ₃ , SO ₄ (2)
III микрорайона, КСМ	0,4-8,9; Cd, Pb, Hg (1-3)	0,7-1,6; Pb (1-2)	3,2-5,4; Tl, Cd, Pb, Ba (3)	1-2,7; NO ₃ , SO ₄ (2)	2,3-2,7; NO ₃ , SO ₄ (2)	2,7-3,7; NO ₃ , SO ₄ (2)
Октябрьский	1,2-8,9 Cd, Pb, Hg (2-3)	0-0,4; Se (1)	1,3-2,6; Cd, Pb (2)	0,4-0,5; NO ₃ , (1)	0,3-0,7; NO ₃ (1)	0,4-0,9; NO ₃ (1)
Нижне-Согринский	0,7-4,5; Cd, Hg, Se (1-3)	0,1-14,9; Tl, Pb (1-4)	0,5-1; Cd (1)	0,4-0,6; NO ₃ , SO ₄ (1)	0,8-1,8; NO ₃ , SO ₄ (1-2)	0,3-0,4; NO ₃ (1)
Ново-Согринский	0,4; Pb (1)	0; (1)	0,9-1,3; Cd (1-2)	1,24; Fe, NO ₃ (2)	0,5-0,6; Fe (1)	0,4-0,9; NO ₃ , Fe (1)
Северо-Атамановский	0-5,6; Cd (1-3)	—	0,25-1; Cd (1)	0,03-0,1; SO ₄ (1)	—	0,3-0,5; NO ₃ , SO ₄ (1)
Пионерский	0-4,2; Cd, Pb (1-3)	—	0,3-1,2; Cd (1-2)	1,1-2,95; NO ₃ , Mn, (2)	—	0,3-1,34; Mn, NO ₃ , (1-2)

Лесозавод	0-2,3; Cd (1-2)	—	0,4-1,1; Cd (1-2)	0,4-2,1; Fe, NO ₃ (1-2)	—	0,4-1,57; Mn, NO ₃ , (1-2)
-----------	--------------------	---	----------------------	--	---	---

Данные, приведенные в таблице 1, свидетельствуют о повышенном содержаний в отдельные годы в подземных водах г. Усть-Каменогорск ионов тяжелых цветных металлов, нитратов и других загрязнителей.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследований были выбраны воды водозабора г. Усть-Каменогорска - Октябрьский, а также воды из подземных источников поселка Донское. Воды Донского водозабора характеризуются чрезвычайным высоким содержанием жесткости, более 15 ммоль/дм³.

В качестве сорбционного материала применяли цеолит Чанканайского месторождения, представленный преимущественно клиноптилолитом. Исследования проводили с использованием как исходного, так и активированного цеолита

В лабораторных и укрупненных лабораторных масштабах проведены исследования по очистке природных вод от ионов тяжелых цветных металлов и солей жесткости цеолитами Чанканайского месторождения.

Исследования проводились на модельных растворах и реальных подземных водах. В ходе экспериментов подбирались условия очистки (расходы сорбента, режим обработки – динамический или статический, время обработки). Контроль за процессом очистки вели по остаточной концентрации интересующего компонента в обработанных стоках.

Исследования проводились в статических режимах с варьированием расходов сорбента и времени контакта сорбента с водой, а также в динамических режимах с варьированием в ходе опытов скорости пропускания воды через сорбент. Содержание солей жесткости определяли в соответствии с ГОСТом трилонометрическим методом, содержание тяжелых цветных металлов в соответствии с ГОСТом колориметрическим методом. [3-5]

Результаты исследования. Результаты экспериментов по снижению жесткости воды в статическом режиме приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты снижения жесткости воды различных водозаборов

Водозабор	Т:Ж	Время обработки, час	Жесткость, моль/дм ³	Степень очистки, α, %*
Октябрьский	1:10	1	2,5	7,4
		3	2,3	14,8
		6	2,0	25,9
		24	1,6	40,7
	1:5	1	1,9	29,6
		3	1,6	40,7
		6	1,5	44,4
		24	1,5	44,4
Донское	1:10	1	11,5	23,3
		3	11,1	26,0
		6	11,2	25,3
	1:5	1	10,3	31,3
		3	8,9	40,7
		6	9,0	40,0

Как видно из представленных данных обработка воды с невысокой начальной жесткостью (Октябрьский водозабор) требует длительного времени обработки воды сорбентом, равновесие не достигается даже через 24 часа.

Тогда как при обработке воды с высокой жесткостью (водозабор пос. Донское) уже через 3 часа обработки практически достигается состояние равновесия.

Однако и в том, и в другом случае в одну стадию удается снизить жесткость исходной воды примерно на 40 – 46 %. То есть для снижения жесткости воды с высокими начальными показателями потребуется двух или трехстадийная очистка.

Результаты обработки воды активированным цеолитом представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты снижения жесткости воды активированным цеолитом

Водозабор	Т:Ж	Время обработки, час	Жесткость, моль/дм ³	Степень очистки, α, %
Октябрьский	1:10	1	2,1	22,2
		3	1,1	59,2
		24	0,35	87,0
	1:5	1	1,8	33,3
		3	0,9	66,7
		24	0,25	90,7

Как видно из представленных данных активация цеолита существенно повышает степень снижения жесткости.

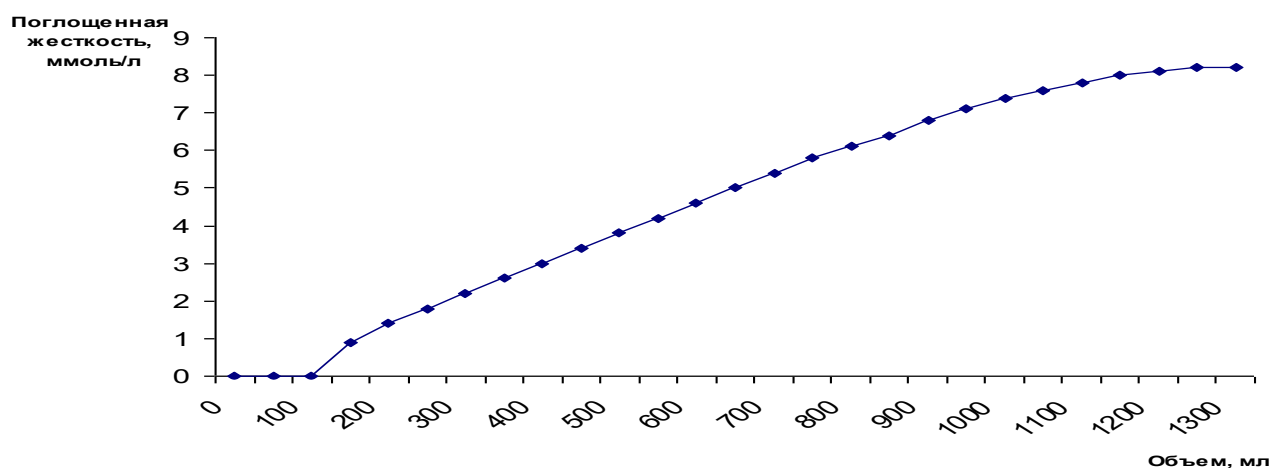


Рисунок 1. Поглощенная жесткость воды Октябрьского водозабора при её обработке неактивированным и активированным цеолитом в динамических условиях.

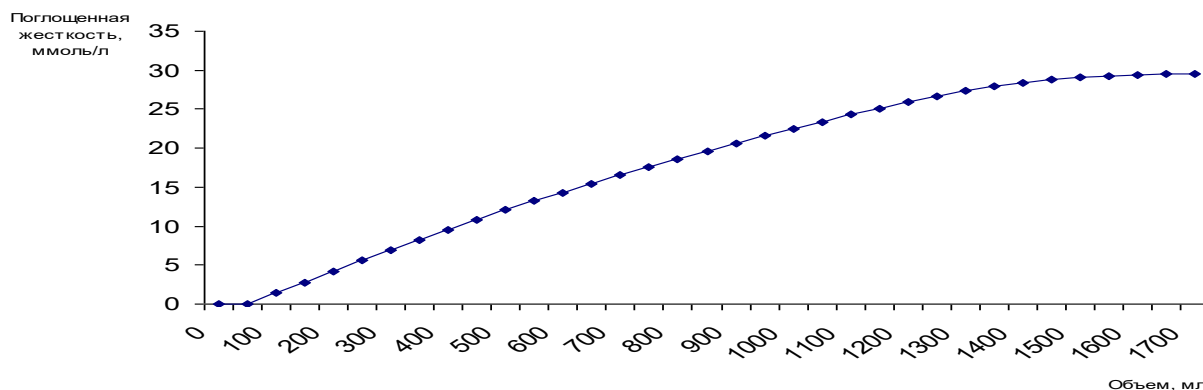


Рисунок 2. Поглощенная жесткость воды Октябрьского водозабора при её обработке активированным цеолитом в динамических условиях.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты определения полной динамической емкости неактивированного и активированного сорбента по солям жесткости воды при скорости пропускания воды через колонку 50 мл/мин

Как видно из представленных данных снижение жесткости в динамическом режиме менее эффективно, чем снижение жесткости в статическом режиме.

Для изучения сорбции тяжелых цветных металлов цеолитом Чанканайского цеолита были приготовлены растворы, моделирующие составы сточных вод предприятий цветной металлургии с содержанием ионов меди, цинка, свинца 5 мг/дм³. Первоначально эксперименты проводились с использованием неактивированного цеолита. В таблице 4 представлены результаты, полученные в статическом режиме.

Таблица 4 - Результаты снижения концентрации ионов меди, свинца, цинка в модельных сточных водах при статических условиях обработки воды неактивированным цеолитом

$C_{\text{нач. Cu}^{2+}}$, мг/дм ³	Т:Ж	Время обра- ботки, час	$C_{\text{кон. Cu}^{2+}}$, мг/дм ³	Степень очистки α , %	$C_{\text{кон. Pb}^{2+}}$, мг/дм ³	Степень очистки α , %	$C_{\text{кон. Zn}^{2+}}$, мг/дм ³	Степень очистки α , %
5	1:10	1	4,4	12,0	1,30	86,0	0,70	74,0
		3	3,3	34,0	1,15	85,6	0,72	77,0
		6	2,0	60,0	0,75	70,0	1,50	85,0
		24	0,9	82,0	0,22	66,0	1,70	95,6
	1:5	1	3,0	40,0	1,25	99,0	0,05	75,0
		3	2,5	50,0	1,10	90,0	0,50	78,0
		6	1,1	78,0	1,40	72,0	1,40	72,0
		24	0,3	94,0	0,25	69,2	1,52	95,0

Как видно из представленных данных, сорбция ионов цинка протекает достаточно быстро и в первые 3 часа обработки достигает максимальных значений, дальнейший контакт сорбента с водой приводит к вымыванию сорбированных ионов цинка и, как следствие, к повышению концентрации цинка в воде. Таким образом, контакт сорбента с очищаемой водой в течение более трех часов нецелесообразен. Чем больше концентрация ионов цинка в воде, тем больше расход сорбента. Из приведенных выше данных можно сделать выводы о том, сорбция ионов свинца на неактивированном цеолите протекает хуже, чем сорбция ионов цинка, время контакта, необходимое для достижения высоких степеней очистки достигает 24 часов.

Как видно из данных таблицы 4 сорбция ионов меди протекает аналогично сорбции ионов свинца, то есть для достижения высоких степеней очистки требуются большие расходы сорбента и большее время контакта сорбента с водой, чем для удаления аналогичных концентраций ионов цинка. Данное явление может быть объяснено тем, что ионы цинка имеют меньшие размеры, чем ионы свинца и меди, что позволяет проникать им в глубь зерен сорбента [6].

Для определений условий очистки воды от ионов тяжелых цветных металлов в динамическом режиме через колонку, заполненную сорбентом, пропускали воду со скоростью 50 мл/мин. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5- Результаты снижения содержания ионов меди, свинца, цинка в модельных растворах в динамическом режиме при использовании неактивированного цеолита

№	Объем проп. воды, мл	Конц. ме-ди, мг/дм ³	Погл. медь, мг/дм ³	Конц. свинца, мг/дм ³	Погл. сви-нец, мг/дм ³	Конц. цинка, мг/дм ³	Погл. цинк, мг/дм ³
1	0	5,0	0	5,0	0	5,0	0
2	50	5,0	0	5,0	0	5,1	0
3	100	5,0	0	5,0	0	4,2	0,8
4	150	4,2	0,8	4,3	0,7	4,1	1,7
5	200	4,1	1,7	4,1	1,6	3,8	2,9
6	250	4,1	2,6	4,1	2,5	3,8	4,1
7	300	4,1	3,5	4,1	3,4	3,8	5,3
8	350	4,1	4,4	4,1	4,3	3,8	6,5
9	400	4,2	5,2	4,2	5,1	3,8	7,7
10	450	4,2	6,0	4,2	5,9	3,9	8,8
11	500	4,2	6,8	4,2	6,7	3,9	9,9
12	550	4,2	7,6	4,2	7,5	3,9	11,0
13	600	4,4	8,2	4,3	8,2	3,9	12,1
14	650	4,4	8,8	4,3	8,9	4,0	13,1
15	700	4,4	9,4	4,3	9,6	4,0	14,1
16	750	4,5	9,5	4,5	10,4	4,0	15,1
17	800	4,6	9,9	4,5	10,5	4,1	16,0
18	850	4,7	10,2	4,6	10,9	4,1	16,9
19	900	4,8	10,4	4,6	11,3	4,3	17,6
20	950	4,8	10,6	4,8	11,5	4,5	18,1
21	1000	5,0	10,6	4,8	11,7	4,7	18,4
22	1050	5,0	10,6	5,0	11,7	4,9	18,6
23	1100	5,0	10,6	5,0	11,7	4,9	18,6

Представленные данные свидетельствуют о том, что в динамическом режиме достигаются меньшие степени очистки, чем в статическом режиме при тех же расходах сорбента. Полная динамическая обменная емкость неактивированного цеолита уменьшается при переходе от цинка к свинцу и меди.

Учитывая, что в динамическом режиме сорбция ионов тяжелых цветных металлов невелика, можно рекомендовать сорбцию в статическом режиме, либо после проведения дополнительных исследований сорбции в динамическом режиме установить максимальные скорости, при которых степени очистки сточных вод достигнут необходимых значений.

Вывод. Показано, что неактивированный цеолит позволяет снизить содержание солей жесткости в воде хозяйственно-питьевого назначения на 40 -50%, однако в результате активации сорбционная способность цеолита повышается до 85-90%.

В динамическом режиме при испытанной скорости пропускания воды через колонку на неактивированном цеолите достигается очистка на 18-20 %, а при использовании активированного цеолита степень очистки повышается до 48%. При этом через колонку с загрузкой массой 100 г удается пропустить до 1700 мл воды. Улучшить показатели очистки в динамическом режиме можно при уменьшении скорости пропускания воды через колонку.

В статических и динамических условиях изучена сорбция ионов тяжелых цветных металлов неактивированным цеолитом. При этом достигаются высокие степени очистки от ионов цинка, меди и свинца. Степень очистки в статических условиях составляет для ионов цинка около 90% при расходе сорбента 100кг на 1 м³ при времени контакта 3 часа, для ионов

свинца 80-90% при расходе сорбента 100-200 кг на 1 м³ воды и времени контакта 24 часа, ионы меди поглощаются цеолитом на 80 и более %, при расходе сорбента 100-200 кг на 1 м³ и времени контакта 24 часа.

В динамических условиях при заданной скорости пропускания воды (50 мл/мин) удастся извлечь 20-24 % от исходного содержания ионов тяжелых цветных металлов, при этом через колонку, заполненную 100 г сорбента удастся пропустить 1100 мл воды до её полного насыщения ионами металлов.

Для повышения эффективности очистки в динамическом режиме воду необходимо последовательно пропускать через несколько сорбционных установок для достижения требуемой степени очистки.

Таким образом, экспериментально подтверждено возможность очистки подземных вод от ионов металлов и солей жесткости природными цеолитами. Сокращение объемов используемых цеолитов может быть достигнуто регенерацией сорбента и его повторным использованием.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Природные сорбенты СССР / под ред. Дистанова У.Г., Михайлова А.С. и др. - М.: Недра, 1990 – 208 с.
2. Сравнение сорбционных свойств бентонитов и цеолитов различных месторождений Казахстана// Н.А. Струнникова, А.К. Адрышев, Ж.К. Идришева, М.К. Карибаева/ Инновационные разработки в области добычи и производства цветных и благородных металлов: Материалы IV Международной конференции в рамках Международной выставки «MinTech-2007» / ВНИИЦВЕТМЕТ – Усть-Каменогорск, 2007. с 197-203
3. СТ РК ГОСТ Р 51593-2003 Вода питьевая. Отбор проб., Астана, 2003
4. ГОСТ 4382-72 Вода питьевая: методы определения массовой концентрации меди. М.: издательство стандартов. 1972
5. ГОСТ 18293 – 72 Вода питьевая: методы определения содержаний свинца, цинка, серебра. М.: Издательство стандартов. 1972
6. Кулажанов К.С., Сулейменова М.Ш. Неорганическая химия . – Алматы:Ассоциация вузов РК, 2012.-600с.

ЧАНКАНАЙ КЕН ОРНЫНЫҢ ТАБИҒИ ЦЕОЛИТТЕРІН ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП ЖЕРАСТЫ СУЛАРЫН ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ҚАУІПСІЗ ТАЗАРТУ

М.К. Қарибаева, Н.С. Мамытова

Қ. Құлажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университеті,
Астана, Қазақстан

e-mail: MKaribayeva@yandex.ru, nmamytova@mail.ru

Андатпа. Мақалада Чанканай кен орнының табиғи цеолиттерін жер асты суларын кермектілік тұздарынан және ауыр түсті металдардың иондарынан тазартуға арналған тиімді табиғи сорбент ретінде қолдану мүмкіндігі қарастырылады. Зерттеудің өзектілігі табиғи минералдық шикізатты пайдалана отырып, су тазартудың экологиялық қауіпсіз және қолжетімді әдістерін әзірлеу қажеттілігімен негізделеді. Зерттеу нысаны ретінде кермектілігі жоғары және құрамында еріген ластаушы компоненттері бар жер асты сулары, сондай-ақ ластаған сулардың құрамын модельдейтін модельдік ерітінділер пайдаланылды. Эксперименттік зерттеулер статикалық және динамикалық жағдайларда жүргізіліп, сорбентпен жанасу ұзақтығы, сорбент мөлшері және судың сүзу жылдамдығы өзгертілді. Кермектілік тұздарын және мыс, қорғасын мен мырыш иондарын жою тиімділігіне сорбциялық өзара әрекеттесу жағдайларының әсері анықталды. Табиғи цеолитті алдын ала

белсендіру оның су ортасының компоненттеріне қатысты сорбциялық қабілетін арттыратыны көрсетілді. Жеке ауыр металл иондарының сорбциялану ерекшеліктері анықталып, олардың сорбенттің тазартылатын сумен жанасу ұзақтығына және процесті жүргізу режиміне тәуелділігі зерттелді. Алынған нәтижелер Чанканай кен орнының цеолиттерін табиғи және жер асты суларын тазарту технологияларында қолданудың перспективалылығын растайды. Жұмыстың практикалық маңыздылығы су тазартудың экологиялық қауіпсіз сорбциялық жүйелерін құру үшін жергілікті табиғи минералдық шикізатты пайдалану мүмкіндігімен айқындалады.

Түйін сөздер: жер асты сулары, табиғи цеолиттер, Чанканай кен орны, клиноптилолит, сорбция, су тазарту, ауыр металдар, кермектілік тұздары, табиғи сорбент, экологиялық қауіпсіздік.

ENVIRONMENTALLY SAFE PURIFICATION OF GROUNDWATER USING NATURAL ZEOLITES FROM THE CHANKANAI DEPOSIT

M. Karibayeva, N. Mamytova

K. Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan
e-mail: MKaribayeva@yandex.ru, nmamytova@mail.ru

Abstract. The article examines the potential application of natural zeolites from the Chankanai deposit as an effective natural sorbent for the purification of groundwater from hardness salts and ions of heavy non-ferrous metals. The relevance of the study is determined by the need to develop environmentally safe and cost-effective water treatment methods using natural mineral raw materials. The study focuses on groundwater characterized by increased hardness and the presence of dissolved contaminants, as well as model solutions simulating the composition of contaminated water. Experimental studies were carried out under static and dynamic conditions, with variation of the contact time, sorbent dosage, and water filtration rate. The effect of sorption interaction conditions on the removal efficiency of hardness salts and copper, lead, and zinc ions was determined. It was demonstrated that preliminary activation of the natural zeolite enhances its sorption capacity toward aqueous-phase components. The sorption characteristics of individual heavy metal ions were identified, with particular attention to their dependence on the contact time between the sorbent and treated water and on the process operating conditions. The obtained results confirm the potential of zeolites from the Chankanai deposit for application in technologies for the purification of natural and groundwater. The practical significance of the study lies in the possibility of using locally available natural mineral raw materials to develop environmentally safe sorption systems for water treatment.

Keywords: groundwater, natural zeolites, Chankanai deposit, clinoptilolite, sorption, water treatment, heavy metals, hardness salts, natural sorbent, environmental safety.