



УДК 628.112

А.К. Адрышев, Н.А. Струнникова, М.К. Карибаева  
ВКГТУ, г. Усть-Каменогорск

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЦЕОЛИТАМИ

Проблема обеспечения населения качественной питьевой водой в настоящее время является одной из актуальнейших в связи с неудовлетворительным техническим состоянием существующих систем водоснабжения, загрязнением водоисточников, ухудшением санитарно-эпидемиологической обстановки.

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, представляющих собой водные алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов, имеющих 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 катионообменную 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 и Тайжузгенского месторождений представлены в основном клиноптиолитом, обладающим достаточной катионообменной емкостью.

Узкопористые цеолиты могут адсорбировать молекулы с размером не более 0,26 нм, то есть в основном только пары воды. Среднеширокопористые цеолиты могут адсорбировать молекулы значительно большего размера [2].

Цеолиты Чанканайского и Тайжузгенского месторождений 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 хозяйствственно-питьевых нужд, характеризуются достаточно высокой жесткостью и повышенным содержанием ряда примесей.

Данные, приведенные в таблице 1, свидетельствуют о повышенном содержании в отдельные годы в подземных водах г. Усть-Каменогорска ионов тяжелых цветных метал-

лов, нитратов и других загрязнителей.

В качестве объекта исследований были выбраны воды водозабора г. Усть-Каменогорска - Октябрьский, а также воды из подземных источников пос. Донское. Воды Донского водозабора характеризуются чрезвычайном высоким содержанием солей жесткости, более 15 ммол/дм<sup>3</sup>.

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

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	2002-2004 годы	1991 год	1994-1997 годы	2002-2004 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 <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> (1-2)	1,7-1,8; NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> (2)	2,4-2,6; NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> (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 <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> (2)	2,3-2,7; NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> (2)	2,7-3,7; NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> (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 <sub>3</sub> , (1)	0,3-0,7; NO <sub>3</sub> (1)	0,4-0,9; NO <sub>3</sub> (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 <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> (1)	0,8-1,8; NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> (1-2)	0,3-0,4; NO <sub>3</sub> (1)
Ново-Согринский	0,4; Pb (1)	0; (1)	0,9-1,3; Cd (1-2)	1,24; Fe, NO <sub>3</sub> (2)	0,5-0,6; Fe (1)	0,4-0,9; NO <sub>3</sub> , Fe (1)
Северо-Атамановский	0-5,6; Cd (1-3)	—	0,25-1; Cd (1)	0,03-0,1; SO <sub>4</sub> (1)	—	0,3-0,5; NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> (1)
Пионерский	0-4,2; Cd, Pb (1-3)	—	0,3-1,2; Cd (1-2)	1,1-2,95; NO <sub>3</sub> , Mn, (2)	—	0,3-1,34; Mn, NO <sub>3</sub> , (1-2)
Лесозавод	0-2,3; Cd (1-2)	—	0,4-1,1; Cd (1-2)	0,4-2,1; Fe, NO <sub>3</sub> (1-2)	—	0,4-1,57; Mn, NO <sub>3</sub> , (1-2)

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 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 <sup>3</sup>	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

Из представленных в таблице 2 данных видно, что 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 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 табл. 3.

Таблица 3  
*Результаты снижения жесткости воды активированным цеолитом*

Водозабор	Т:Ж	Время обработки, час	Жесткость, моль/дм <sup>3</sup>	Степень очистки, α, %
	1:10	1	2,1	22,2
		3	1,1	59,2

Октябрьский	1:5	24	0,35	87,0
		1	1,8	33,3
		3	0,9	66,7
		24	0,25	90,7

Из представленных данных видно, что активация цеолита существенно повышает степень снижения жесткости.

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. Незначительное снижение скорости пропускания воды через сорбент существенно не сказывается на показателях очистки воды, однако, если скорость пропускания уменьшить в 10 раз, то эффективность очистки может возрасти. Использование активированного сорбента повышает степень очистки и общую динамическую обменную емкость сорбента. Выбор метода обработки определяется характером производства и необходимой степенью очистки.

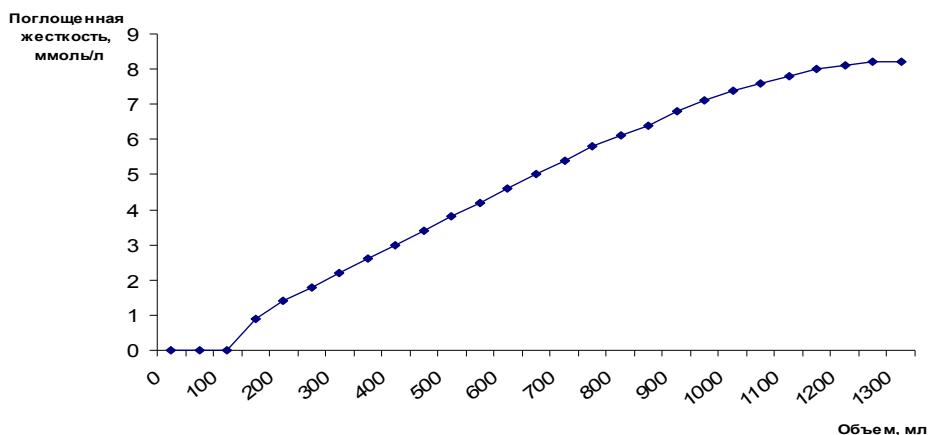


Рисунок 1 - Поглощенная жесткость воды Октябрьского водозабора при её обработке неактивированным цеолитом в динамических условиях

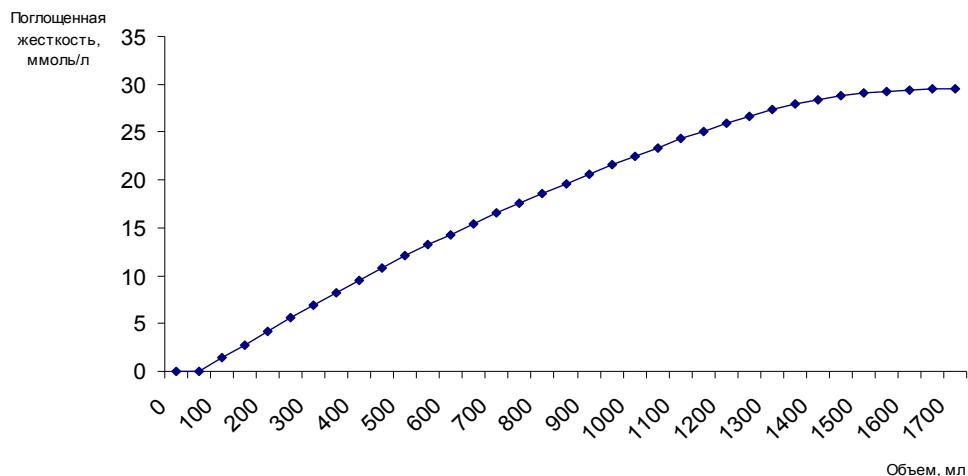


Рисунок 2 - Поглощенная жесткость воды Октябрьского водозабора при её обработке активированным цеолитом в динамических условиях

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/дм<sup>3</sup>. 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*

$C_{\text{начCu.}}^2$ , мг/дм <sup>3</sup>	Т:Ж	Время обработки, час	$C_{\text{кон.Cu.}}^2$ , мг/дм <sup>3</sup>	Степень очистки $\alpha$ , %	$C_{\text{кон.Pb}}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Степень очистки $\alpha$ , %	$C_{\text{кон.Zn}}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Степень очистки $\alpha$ , %
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 сде-

лать 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. Из данных таблицы 4 видно, что 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.

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.

Таблица 5

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

№	Объем проп. воды, мл	Конц. м-ди, мг/дм <sup>3</sup>	Погл. медь, мг/дм <sup>3</sup>	Конц. свинца, мг/дм <sup>3</sup>	Погл. свинец, мг/дм <sup>3</sup>	Конц. цинка, мг/дм <sup>3</sup>	Погл. цинк, мг/дм <sup>3</sup>
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

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 100 кг на 1 м<sup>3</sup> при времени контакта 3 часа, для ионов свинца 80-90 % при расходе сорбента 100-200 кг на 1 м<sup>3</sup> воды и времени контакта 24 часа, ионы меди поглощаются цеолитом на 80 и более %, при расходе сорбента 100-200 кг на 1 м<sup>3</sup> и времени контакта 24 часа.

В динамических условиях при заданной скорости пропускания воды (50 мл/мин) удается извлечь 20-24 % от исходного содержания ионов тяжелых цветных металлов, при этом через колонку, заполненную 100 г сорбента, удается просо **по страницам**

Для повышения эффективности очистки в динамическом режиме следует пропускать через несколько сорбционных устройств, что позволит достичь максимальной степени очистки.

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



Список литературы

1. Природные сорбенты СССР / Под ред. У.Г. Дистанова, А.С. Михайлова и др. - М.: Недра, 1990 - 208 с.
2. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. - М.: Иностранная литература, 1963. - 499 с.
3. ГОСТ 4151-72 Вода питьевая: методы определения жесткости. -М.: Изд-во стандартов, 1972
4. ГОСТ 4382-72 Вода питьевая: методы определения массовой концентрации меди. -М.: Изд-во стандартов, 1972
5. ГОСТ 18293-72 Вода питьевая: методы определения содержаний свинца, цинка, серебра. -М.: Изд-во стандартов, 1972
6. Реми Г. Курс неорганической химии. - М.: Мир, 1966. -Т.1,2. - С. 960, 836.

Получено 25.04.08

## АРМАТУРА ДЛЯ АСФАЛЬТА

Долговечность многих инженерных сооружений зависит от качества грунта, на котором они возведены. Если грунты слабые, то асфальтобетонное покрытие автомобильных магистралей вскоре начинает трескаться, а железнодорожное полотно деформироваться. На городских асфальтовых дорогах, особенно рядом со светофорами и остановками общественного транспорта, образуются колеи из-за высоких сдвиговых нагрузок, которым подвергается полотно при торможении и трогании с места тяжелого транспорта.

Теперь у строителей появилось эффективное средство сделать дороги прочными и долговечными. Во время Строительного Форума в столичном Экспоцентре на Красной Пресне демонстрировались стекловолоконные и полимерные армирующие сетки. Их укладывают между слоями покрытия или «замуровывают» в асфальт. Они не только делают полотно прочным, но и препятствуют его разрушению при резких сменах температур.

Кроме сеток производятся трехмерные маты в виде хаотического переплетения стекловолоконных или полимерных нитей. Поверхность откосов насыпи покрывают матами и засыпают грунтом. После этого откос получает надежную защиту от эрозии. Нити служат опорой для корней трав и кустарников, также укрепляющих откосы и препятствующих их размыванию.

«Наука и жизнь» № 1, 2008