

Zhanat K. Uzdenbaeva,
ScD, senior lecturer;
East Kazakhstan State Technical University

Reducing Pollution of the Transboundary Irtysh River by Means of Industrial Wastewater Treatment by Natural Sorbents

Key words: *Bentonite, water purification, natural sorbents, industrial wastewater, sorption capacity, the degree of purification, heavy metals.*

Annotation: *The paper presents the method of reducing industrial waste pollution by cleaning it with acid and alkali activated bentonites. The results of laboratory studies industrial wastewater from heavy metals Pb (II), Zn (II), Cu(II). Bentonites studied in its natural form and conducted experiments to determine the degree of industrial wastewater polymetallic enrichment plants depending on the weight of bentonite and bentonite contact time and industrial runoff. A method of treatment of industrial effluents polymetallic enrichment plants using acid-activated bentonite horizon 14 neutralization with ammonia and washing with distilled water. The authors defined the way of disposal of residual waste bentonite as its use as an additive in the production of ceramic bricks.*

Введение

Трансграничная река Иртыш - главная водная артерия Восточно – Казахстанской области (ВКО), протекает по территориям Китая, Казахстана, России. По данным мониторинга поверхностных вод ВКО р. Иртыш на всем протяжении - от Китая до границы с Россией является умеренно - загрязненной. В р. Иртыш впадают такие реки как Бухтарма, Ульба, Уба, Курчум, Брекса, Глубочанка, Красноярка, Тихая. Эти реки относятся к наиболее загрязненным рекам Казахстана. Основными загрязнителями водного бассейна этих рек являются промышленные стоки (промстоки) действующих предприятий, содержащих тяжелые металлы (Zn(II), Pb(II), Cu(II)) сконцентрированных на промышленных площадках Шемонаихинского, Глубоковского, Риддерского и Зыряновского районов полиметаллического производства (1).

Химический состав промстоков Березовской полиметаллической обогатительной фабрики (ПОФ), расположенной в районе р.Красноярка, приведен в таблице 1.

Таблица 1

Показатели	Содержание, мг/дм ³	Показатели	Содержание, мг/дм ³
рН	7 - 8	Железо	0,1
Кальций	55,4	Хлориды	18,83
Магний	3,5	Сульфаты	148
Медь	7,5	Гидрокарбонаты	207,4
Цинк	1,9	Сухой остаток	656
Свинец	2,1		

Применение природных сорбентов - бентонитов позволяет улучшить качество очистки промстоков ПОФ. Особенности кристалло-химического строения бентонитов

обуславливают наличие на их поверхности ионообменных катионов, достаточно сильно влияющих на физико-химические свойства минералов.

Применение бентонита для очистки промстоков ПОФ от тяжелых металлов (Zn(II), Pb(II), Cu(II)) в естественном виде не позволяет достичь предельно допустимых концентраций для водоемов, пригодных для рыбохозяйственного назначения, каковым является р. Иртыш. В связи, с чем необходимо повышение степени очистки промстоков путем повышения сорбционной ёмкости бентонита (3). Значения предельно допустимых концентраций для рыбохозяйственных водоемов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование тяжелых металлов	Предельно допустимые концентрации для рыбохозяйственных водоемов, мг/дм ³
Медь	0,001
Цинк	0,01
Свинец	0,1

Баталовой Ш.Б. были исследованы следующие месторождения бентонитовых глин: Таганское (Восточный Казахстан), Кызыл – Жарское (Западный Казахстан) и Кынгракское (Южный Казахстан). В таблице приведены величины катионообменной емкости (4).

Высокую ёмкость катионного обмена (104,83 мг/экв/100г) имеет бентонит Таганского месторождения.

Главную массу бентонита Таганского месторождения составляют фракции 0,01-0.005; 0,005-0,001 и <0,001, что определяет их высокую дисперсность.

Разведанные и утвержденные Государственной комиссией Республики Казахстан запасы месторождений бентонитовых глин составляют 32 млн.т.

Методика эксперимента

Исследованы бентониты в естественном виде и проведены эксперименты по определению степени очистки промстоков ПОФ в зависимости от массы бентонита и времени контакта бентонита и промстока. В таблице 3 приведены результаты эксперимента. Эксперименты проведены на реальных промстоках с содержанием тяжелых металлов: Cu(II) – 5 мг/дм³; Pb(II) – 4,48 мг/дм³; Zn(II) – 1,06 мг/дм³.

Способы очистки промстоков ПОФ от тяжелых металлов (Zn(II), Pb(II), Cu(II)) с использованием бентонита в естественном виде, не обеспечивают достижения уровня предельно допустимые концентрации для водоемов, пригодных для рыбохозяйственного назначения.

Таблица 3

Тяжелый металл	Масса сорбента, г/дм ³	Начальная концентрация, мг/дм ³	Остаточная концентрация, мг/дм ³ при времени контакта, час				Степень очистки α, % при времени контакта, час			
			1	1,5	2	2,5	1	1,5	2	2,5
Cu(II)	20	5	4,25	3,75	3,50	3,65	15	25	30	27
	30	5	3,75	2,40	2,25	2,50	25	48	55	50

	40	5	3,50	2,60	1,80	1,90	30	52	64	62
Pb(II)	20	4,48	3,36	1,34	2,91	3,00	25	30	35	33
	30	4,48	3,27	1,88	2,22	2,42	27	42	50, 5	46
	40	4,48	2,78	2,42	1,50	1,79	38	54	66, 5	60
Zn(II)	20	1,06	0,84	0,32	0,67	0,70	21	30	37	34
	30	1,06	0,78	0,41	0,56	0,60	26	39	47, 1	43
	40	1,06	0,68	0,53	0,43	0,48	36	50	59	55

Существует способ очистки промстоков ПОФ с использованием кислотно-активированного бентонита 14 горизонта Таганского месторождения, нейтрализацией аммиаком и промывкой дистиллированной водой. Технология такой кислотной активации бентонитов обеспечивает существенное повышение их сорбционной ёмкости за счет вытеснения щелочных и щелочноземельных металлов.

В таблице 4 приведены результаты опытов - степень очистки от ионов тяжелых металлов (Cu(II), Pb(II), Zn(II)) в зависимости от массы бентонита 14 горизонтов при кислотной активации 20%-ной серной кислотой с промывкой сорбента от аммонийных солей дистиллированной водой, время контакта принято 2 часа.

Таблица 4

Наименование тяжелого металла	Масса сорбента	Сорбент горизонт	Концентрация, мг/дм ³		Степень очистки α , %
			Исходная	Остаточная	
Cu(II)	15	14	3,5	0,92	73,71
	20		3,5	0,90	74,29
	25		3,5	0,88	74,86
	30		3,5	0,76	78,29
	35		3,5	0,72	79,43
Pb(II)	15	14	2,1	0,72	65,71

	20		2,1	0,69	67,14
	25		2,1	0,61	70,95
	30		2,1	0,59	71,90
	35		2,1	0,53	74,76
Zn(II)	15	14	4,7	1,40	70,21
	20		4,7	1,36	71,06
	25		4,7	1,22	74,04
	30		4,7	1,18	74,89
	35		4,7	1,12	76,17

Баталовой Ш.Б. (4) был установлен оптимальный режим кислотной активации бентонитов Таганского месторождения: 20% H_2SO_4 , время активации 6 часов, температура 97-98°C.

Наибольшая степень очистки промстоков ПОФ активированными бентонитами 20%-ной серной кислотой и промытые от аммонийных солей дистиллированной водой составила до 74,1 %, меди - 75% и свинца - 71 %.

Способ, предлагаемый автором, включает кислотную активацию 20%-й серной кислотой и нейтрализацию водной суспензией щелочного бентонита 11 горизонта Таганского месторождения ВКО, ранее не использованной для очистки воды. Применение серной кислоты обусловлено наличием её производства в регионе.

В отличие от способа кислотной активации бентонита 20%-ной серной кислотой с промывкой от аммонийных солей дистиллированной водой, способ предложенный авторам является менее трудоёмким, так как исключается промывка дистиллированной водой.

Методика приготовления кислотно-щелочного активированного бентонита

предложенная автором заключается в следующем: к бентониту 14 горизонта в естественном виде в количестве 150 - 170 г добавляется 20%-ная серная кислота в количестве 100 мл; происходит кислотная активация в течение 24 ч; отдельно готовится водная суспензия бентонита 11 горизонта. Для этого 170 г бентонита 11 горизонта заливается 100 мл дистиллированной водой; к водной суспензии 11 горизонта добавляется кислотноактивированный бентонит 14 горизонта, при этом происходит щелочная активация сорбента, до достижения рН 7,5 - 8. Схема приготовления кислотно-щелочноактивированного бентонита представлена на рис. 1. Процесс протекания сорбции по способу, предложенного автором, в течение времени рассмотрен и представлен в таблице 5. В опытах масса сорбента принята 25 г/дм³.

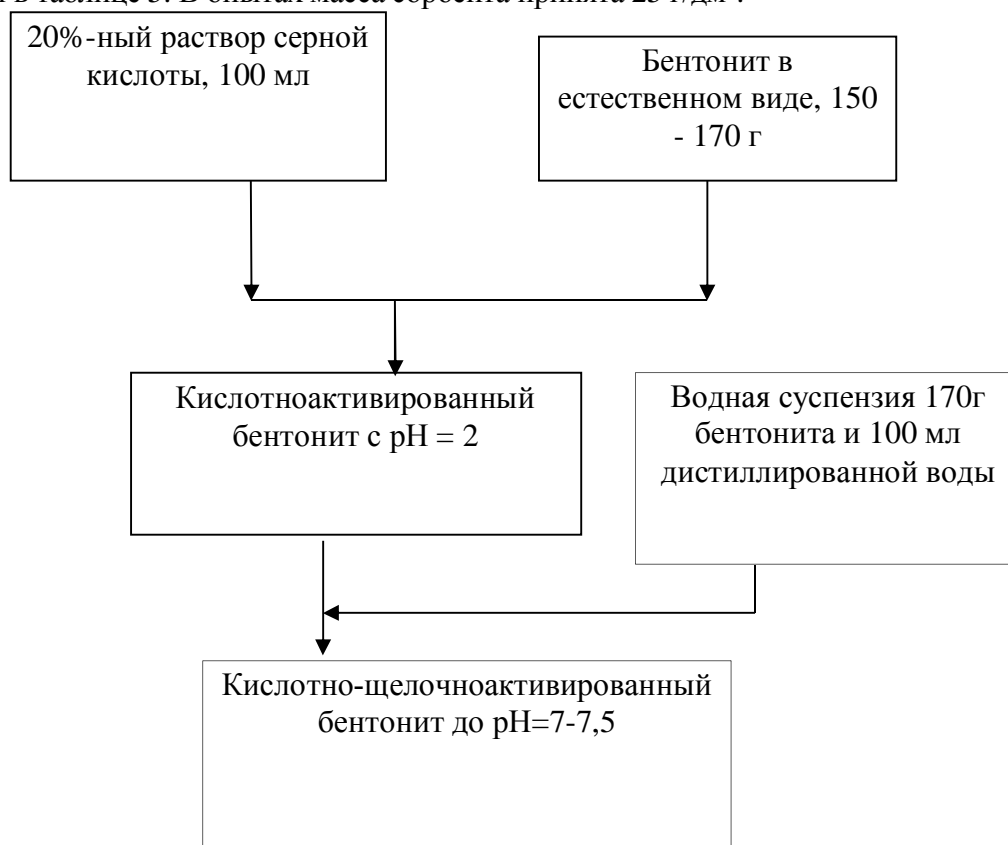


Рисунок 1 – Технологическая схема приготовления кислотно-щелочноактивированного сорбента

Таблица 5

Наименование тяжелого металла	Начальная концентрация, мг/дм ³	Время контакта, ч					
		Остаточная концентрация, мг/дм ³					
		0,5	1	1,5	2	2,5	3
Cu(II)	3,5	0,42	0,37	0,28	0,24	0,17	0,17
Pb(II)	2,1	0,48	0,44	0,31	0,25	0,19	0,19
Zn(II)	1,9	0,19	0,15	0,09	0,06	0,065	0,065
		Степень очистки α, %					

Cu(II)	3,5	88,00	89,43	92,00	93,14	95,14	95,14
Pb(II)	2,1	77,14	79,05	85,24	88,10	90,95	90,95
Zn(II)	1,9	90,00	92,11	95,26	96,84	96,58	96,58

В первый час процесса очистки наблюдается процесс сорбции до 90% по цинку, до 40% по свинцу и до 55% по меди. Увеличение времени контакта бентонита и промстока более чем 2 часа приводит к уменьшению степени очистки, так как начинается процесс десорбции.

Проведены опыты по очистке промстоков ПОФ от ионов Cu(II), Pb(II), Zn(II) кислотнo-щелочноактивированными бентонитами, разработанные автором, где масса бентонита составляет 25 г, время контакта бентонита и промстока 2 часа. Результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6

Наименование тяжелого металла	№ опыта	Концентрация, мг/дм ³		Степень очистки α , %
		Исходная $C_{исх}$	Остаточная $C_{ост}$	
Cu(II)	1	3,5	0,001	99,97
	2		0,001	99,97
	3		0,001	99,97
Pb(II)	1	2,1	0,10	95,24
	2		0,12	94,29
	3		0,15	92,86
Zn(II)	1	1,9	0,01	99,47
	2		0,01	99,47
	3		0,01	99,47

Обработка остатков и их последующая утилизация являются завершающими стадиями в системе очистки промстоков.

Для утилизации осадков отработанных сорбентов выбрано производство керамического кирпича. Технология изготовления керамического кирпича, основанная на методе полусухого прессования, предусматривает: подбор составов сухой смеси, добавление к ней воды в количестве 10% от ее общей массы, прессование, обжиг и спекание полученной массы.

Для придания керамическому кирпичу плотности, механической прочности, химической стойкости применяют добавки – плавни. Исходное сырье для изготовления керамического кирпича состоит из песка (30%) и глины с плавнем (70)%. В данном эксперименте в качестве плавней были использованы остатки отработанных бентонитов в количестве 10% от количества глины. Процесс сушки может служить также термической регенерацией сорбента, т.е. после сушки сорбент можно использовать вторично.

Как сырье для кирпича была использована пластичная красно-бурая глина Ахмировского месторождения ВКО, которая характеризуется как монтмориллонитовые, обладающая высокой связующей способностью и

пластичностью.

Для эксперимента были изготовлены цилиндры диаметром 50 мм и высотой 50 мм. Сушку производили в электрической печи при автоматическом режиме работы. Сушка производилась при температуре 180 °С в течение 4 часов.

Режим обжига согласно технологии изготовления керамического кирпича принимается - 14 часов, температура - 1000°С. Так известно, что при температуре 900°С происходит спекание остатков, образуя пустоты.

Результаты и их обсуждение

По результатам опытно-промышленных и лабораторных испытаний способ кислотно – щелочной активации бентонита позволяет увеличить степень очистки промстоков ПОФ по сравнению с очисткой бентонитами в естественном виде более чем на 50%, тем самым снизить загрязнение притоков р. Иртыш до предельно допустимых концентраций для водоемов, пригодных для рыбохозяйственного назначения. Определен следующий оптимальный режим очистки промстоков ПОФ от ионов тяжелых металлов - (Cu(II), Pb(II), Zn(II)): время контакта бентонита с промстоками - 2 часа; масса бентонита - 20 г/дм³, pH 7,5-8.

Было выявлено, что при использовании бентонита в естественном виде массой 40 г/дм³ и времени контакта 2 часа достигается наилучшая степень очистки по Cu(II) - 64 %, Pb(II) – 66,5%, Zn(II) – 59%.

Были проведены опыты по определению тяжелых металлов в образцах цилиндрах керамических кирпичей в водной вытяжке. Методика определения содержания тяжелых металлов в водной вытяжке и образцах цилиндров керамических кирпичей заключалась в следующем: 100 г образца керамических кирпичей выдерживали в дистиллированной воде в течение 48 часов, при этом pH составлял 7,5 - 8,5. В водной вытяжке образцов цилиндров керамических кирпичей содержание тяжелых металлов составляет по Cu(II) – 0,658 мкг/л, по Zn(II) – 0,971 мкг/л, по Pb(II) – 4,48 мкг/л, что не превышает предельно допустимые нормы.

Выводы

Основными мероприятиям по охране водоемов от загрязнения тяжелыми металлами (Cu(II), Pb(II), Zn(II)) и рациональному использованию водных ресурсов является сорбционная очистка промстоков ПОФ природными сорбентами - бентонитами перед сбросом.

Компактная локализация месторождений ценных видов минерального сырья, не уступающих по качеству и запасам лучшим аналогом в зарубежье, близость к транспортным магистралям, благоприятные горногеологические и горнотехнические условия позволяют развить в Восточном Казахстане производство природных сорбентов из кислотно-щелочно активированных бентонитов.

Применение кислотно – щелочноактивированных бентонитов обеспечивает максимальное использование потенциальной сорбционной емкости природного сырья, обеспечивая интенсивную объёмную сорбцию промстоков. Важным в технико-экономическом отношении является то, что осадок, полученный после очищения промстоков, является экологически чистым, так как тяжелые металлы (Cu(II), Pb(II), Zn(II)) находится в виде комплексных соединений безопасных окружающей среде и могут быть утилизированы в производство керамического кирпича.

References:

- 1 Uzdenbaeva ZhK. *Development of technology for industrial wastewater treatment sorbents*. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014; 173.
- 2 Adryshev AK. *Actual problems of ecological safety and ways to address them in Kazakhstan*. Ust-Kamenogorsk: East Kazakhstan State Technical University, 2008; 516.
- 3 Mamchenko AV, Gerasimenko NG, Deshko II, Pustovit VM, Pahar' TA. *Mixed*

chlorinated coagulant - reagent for natural and waste waters: Chemistry and technology of water. 2008.30 (3); 328 – 338.

4 *Battalova ShB. Catalysts and adsorbents based on bentonite Taganskii deposit and possible areas of application. Bentonite. Moscow: Nauka, 1980; 197.*

5 *Pat. 25542 Republic of Kazakhstan, B01J20/16. Sorbent based on aluminum compounds: an innovative patent for an invention. Uzdenbaeva ZhK, Adryshev AK, Hajrullina AA, Kravchenko MM. Publ. 15.03.2012, Bulletin № 3.*