

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ ЗАГРЯЗНЁННЫХ ОБЪЕКТОВ КАРАБАШСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО РАЙОНА

*Г.Г. Михайлов, Т.М. Лонзингер, А.Г. Морозова,
В.А. Скотников, А.В. Лонзингер*

Производство цветных металлов приводит к образованию большого количества техногенных отходов и кислотных стоков, содержащих катионы тяжелых металлов. Проблема реабилитации загрязнённых территорий является актуальной для Челябинской области, особенно для Карабашского промышленного района. Использование сорбционных технологий для очистки протяжённых природных объектов в настоящее время сдерживается из-за отсутствия эффективных материалов. Синтезированный новый композиционный сорбент характеризуется необратимой сорбцией катионов тяжелых металлов, не требует дополнительной химической обработки при эксплуатации и обладает способностью к минерализации, поэтому не требуется его утилизация. Исследована возможность использования композиционного сорбента при иммобилизации катионов тяжелых металлов из водных объектов и грунтов города Карабаш. Показана высокая эффективность сорбционной технологии. На объектах с высокой степенью загрязнения через неделю достигнуты нормативные показатели по содержанию загрязнителей первого и второго класса опасности, таких как мышьяк, кадмий, свинец, цинк. Рекомендовано использовать композиционный сорбент для очистки водных объектов и грунтов, а также для отсыпки дна технологических водоёмов и территорий шламохранилищ предприятий цветной металлургии.

Ключевые слова: композиционный сорбент, иммобилизация тяжелых металлов, отходы предприятий цветной металлургии, эффективность сорбционного процесса.

Современные сорбционные технологии ориентированы на использование природных и синтезированных материалов. Природные алюмосиликаты, включая глинистые минералы и цеолиты, широко используются в технологических процессах. Механизм сорбционного взаимодействия в данном случае связан с обменными реакциями между ионами сорбента и сорбата, в которых участвуют как поверхностные гидроксильные группы, так и межслойные обменные катионы. Сорбционная способность ограничена обменной ёмкостью и обратимостью сорбционных процессов.

Учёными университета разработан уникальный, не имеющий аналогов в мире, сорбционный материал, обладающий способностью к необратимому поглощению и удерживанию в структуре катионов тяжелых металлов, анионов сильных кислот и радионуклидов. Состав разработанного сорбента обеспечивает включение металлов загрязнителей в структуру с последующей минерализацией (процесс аналогичен природному образованию рудных минералов), поэтому обратный переход тяжелых металлов в очищаемую среду невозможен без применения специальных технологий. Для композиционного сорбента отсутствует необходимость дополнительной химической обработки, так как синтезированная система обеспечивает саморегуляцию сорбционного процесса. Ещё одним преимуществом разработанного материала является способность в процессе сорбции нейтрализовать кислые промышленные стоки.

Комплекс эксплуатационных характеристик композиционного сорбента позволяет применять

его для реабилитации протяжённых природных объектов (пресноводные водоёмы, морское побережье, почвы и т. д.), а также предотвращения миграции тяжелых металлов и радионуклидов в окружающую среду при аварийных ситуациях.

Наиболее загрязнённой территорией Челябинской области является Карабашский промышленный район. Многолетняя деятельность медеплавильного производства привела к загрязнению водоёмов и почвы медью, цинком, свинцом, марганцем, мышьяком, железом и др. Кислые стоки комбината характеризуются водородным показателем, равным 2,7–2,9. Попадание стоков и шлама в почву и водные объекты привело к гибели растений и животных и образованию зоны экологического бедствия, угрожающей здоровью населения.

Предварительные исследования, проведённые на лабораторных и модельных образцах, показали возможность нейтрализации воды Рыжого ручья и высокую эффективность сорбционной очистки его от катионов загрязнителей.

В сентябре 2014 года в Карабаше были отобраны представительные пробы грунта и воды с территории шламоотвалов и из водоёмов, входящих в водную систему города, с целью изучения возможности очистки от катионов загрязнителей первого и второго класса опасности существующих объектов. Кроме того, была проведена оценка эффективности использования композиционного сорбента для предотвращения дальнейшего распространения техногенных загрязнений по территории Карабашского района. Изучалась возможность использования сорбента для отсыпки дна

технологических водоёмов, в которые в соответствии с проектом переброски воды реки Сак-Элга планируется направить воду Рыжего ручья.

Методика исследования включала определение химического состава воды на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 2100 DV, контроль величины водородного показателя воды и проб грунта, проведение очистки объектов исследования композиционным сорбентом.

Результаты исследований

Места отбора проб воды и результаты химического анализа проведёны в табл. 1 и 2.

Из данных табл. 2 видно, что водная система Карабаша загрязнена катионами тяжёлых металлов. Максимальная концентрация загрязнений наблюдается в реке Серебрянка и Рыжем ручье. Река Сак-Элга разбавляет стоки и снижает концентрацию вредных веществ.

По содержанию веществ 1 класса опасности в водоёмах получены следующие результаты:

- мышьяк – превышение ПДК в 2,4–12,6 раз;
- кадмий – превышение ПДК в 1,3–110 раз;
- свинец – превышение ПДК в 4,6–13,8 раз;
- цинк – превышение ПДК в 1,5–167,3 раза.

В табл. 3, 4 приведены данные по местам отбора проб грунта и химическому составу исследованных образцов.

Полученные данные показывают, что в пробах грунта наблюдается значительное превышение

нормативных показателей по веществам 1 класса опасности:

- мышьяк – превышение ПДК в 36–412 раз;
- кадмий – превышение ПДК в 1,4–15 раз;
- свинец – превышение ПДК в 14–67 раз;
- цинк – превышение ПДК в 21–298 раз.

На площади, планируемой под биоплощадку, концентрация мышьяка превышена по сравнению с ПДК в 82 раза, меди – более чем в 220 раз, свинца в 320 раз, цинка в 26 раз. Экологическая ситуация критическая. Но по предлагаемому проекту на эту территорию должны поступать концентрированные, не разбавленные водой реки Сак-Элга, стоки Рыжего ручья, показатели которой приведены выше. Следовательно, будет наблюдаться совместное действие на окружающую среду тяжёлых металлов двух небезопасных источников, что приведёт к увеличению площади загрязнений за счёт миграции катионов на новые территории. Предлагаемая отсыпка глиной дна водоёма в условиях повышенной нагрузки не может предотвратить процесс миграции загрязнителей, так как сорбент – глина – очень быстро превысит свою обменную ёмкость и произойдёт залповый выброс катионов тяжёлых металлов в окружающую среду в концентрациях, превышающих исходные.

Как показали проведённые исследования, проблема может быть решена при использовании композиционного сорбента для реабилитации загрязнённых объектов Карабашского промышленного

Таблица 1

Места отбора проб воды на территории г. Карабаш

№ пробы	Место отбора
1	Река Серебрянка после городского пруда
2	Исток Рыжего ручья
3	Рыжий ручей при впадении в реку Сак-Элга
4	Река Сак-Элга у Александровского моста
5	Река Серебрянка между городским и Богородским прудом

Таблица 2

Химический состав проб воды

№	pH	As	Cd	Al	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K
1	6,4	0,630	0,005	0,277	0,100	41,30	0,005	0,034	0,318	1,546	1,83
2	2,8	0,465	1,100	53,74	0,030	378,39	0,746	0,076	51,34	629,15	14,85
3	2,7	0,620	0,610	28,61	0,080	310,48	0,436	0,028	26,71	277,94	7,45
4	5,4	0,119	0,013	0,162	0,035	43,02	0,017	0,006	0,188	1,224	1,20
5	6,4	0,577	0,015	0,137	0,045	56,86	0,013	0,100	0,053	0,928	2,41
ПДК, г/л	6,5–8,5	0,05	0,01	0,5	4,0		1,0	0,1	0,1	0,3	
№	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Si	Sr	Ti	V	Zn	
1	18,64	0,711	0,097	0,219	0,461	9,44	0,105	0,061	1,622	1,51	
2	369,23	55,07	3,428	0,036	1,387	41,89	0,605	0,061	1,688	167,39	
3	270,17	33,52	2,040	0,143	0,653	34,40	0,580	0,055	1,648	93,18	
4	31,37	1,65	0,161	0,072	0,061	7,65	0,106	0,011	0,337	3,26	
5	25,47	1,18	0,147	0,097	0,082	8,62	0,132	0,011	0,313	6,46	
ПДК, мг/л		0,1	0,1		0,1		2,0	0,1	0,1	1,0	

Таблица 3

Места отбора проб грунта

№ пробы	Место отбора
1	Река Серебрянка после городского пруда
2	Исток Рыжего ручья
3	Рыжий ручей при впадении в реку Сак-Элга
4	Отложения вокруг русла реки Сак-Элга напротив старого хвостохранилища
5	Отложения вокруг русла реки Сак-Элга на месте планируемой биоплощадки (технологического водоёма)

Таблица 4

Химический состав проб грунта

№	pH	As	Cd	Al	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K
1	6,6	825,5	15,2	46555,3	642,5	74269,4	94,9	707,3	16416,6	165723,4	2892,6
2	5,3	73,17	1,04	46808,6	1646,5	31494,9	97,4	1055,2	1181,5	257288,2	3936,1
3	4,0	159,3	1,46	36523,3	2754,9	17942,8	78,	1191,1	1490,2	230050,1	1791,0
4	2,6	119,8	2,14	2547,36	5028,6	9574,5	41,6	557,6	468,8	155093,6	1416,1
5	2,4	165,7	1,93	60695,5	9725,7	6304,3	41,6	676,6	783,3	126853,7	3512,1
ПДК, мг/кг		2,0	1,0				5,0	6,0	3,0		
№	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Si	Sr	Ti	V	Zn	
1	38182,8	1913,4	944,4	984,3	2146,3	152422	182,8	2912,9	891,6	4833,5	
2	14275,8	1534,1	418,8	688,7	773,9	242858,5	179,0	1527,2	1065,5	5520,1	
3	22803,5	323,6	438,5	657,8	847,3	179298,5	178,9	2884,8	1063,0	3393,5	
4	18031,7	255,9	346,6	502,8	461,2	163989,2	173,4	1377,9	821,10	6851,8	
5	9231,9	145,9	319,5	813,9	980,3	197529,9	257,5	2635,7	1064,3	671,1	
ПДК, мг/кг		1500,0	4,0		32,0				150,0	23,0	

района. На рис. 1–5 приведены данные экспериментов, полученные при анализе воды после сорбционного взаимодействия с композиционным сорбентом при соотношении сорбент / объект очистки, равном 1:30.

Исследования показали, что композиционный сорбент в течение 7 суток при статическом режиме практически полностью поглощает из воды катионы тяжёлых металлов, снижая их концентрацию до нормативных значений. Эффективность сорбции не зависит от исходного состава воды и водородного показателя, который в отобранных пробах изменялся от 2,4 до 6,6. Одновременно с процессом сорбции происходит нейтрализация кислых промышленных стоков (рис. 6).

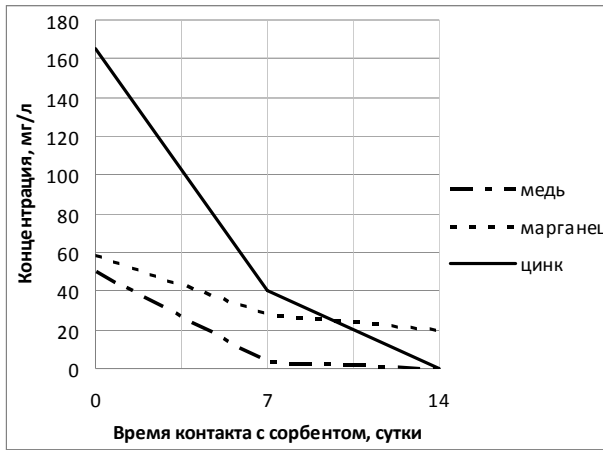
Аналогичные результаты получены на пробах грунта, контактирующего со слоем сорбента в соотношении 1:6 (по высоте), на поверхность которого была помещена наиболее загрязнённая вода из истоков Рыжего ручья. В течение 7 суток вода была очищена до нормативных показателей.

Проведённые эксперименты моделировали возможность использования композиционного сорбента для очистки воды основного источника тяжёлых металлов – Рыжего ручья и отсыпки дна технологических водоёмов с целью ликвидации возможности миграции загрязнителей в грунтовые воды.

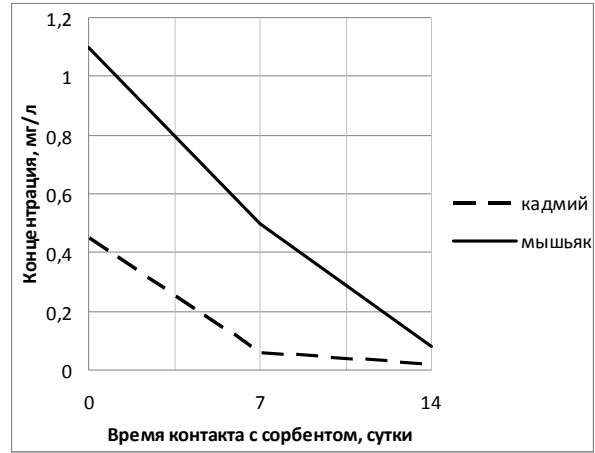
Высокая эффективность композиционного сорбента при решении задач реабилитации загряз-



Рис. 1. Зависимость концентрации тяжелых металлов в воде реки Серебрянки (проба 1) от времени контакта с композиционным сорбентом

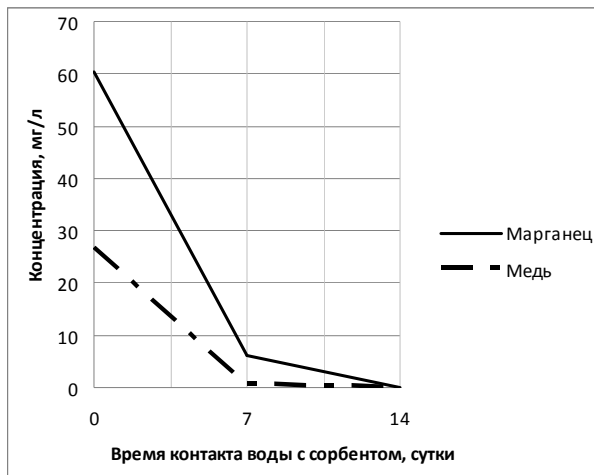


а)

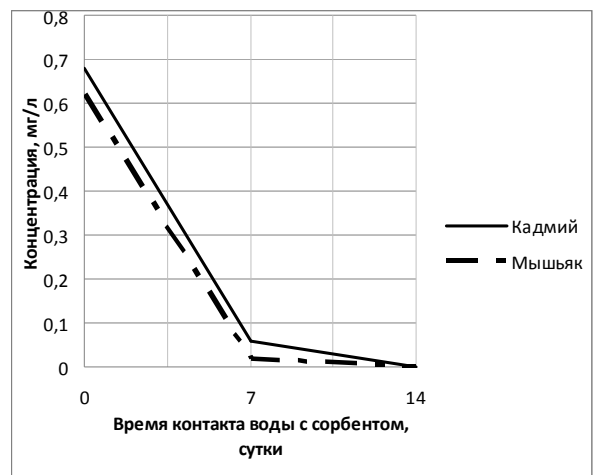


б)

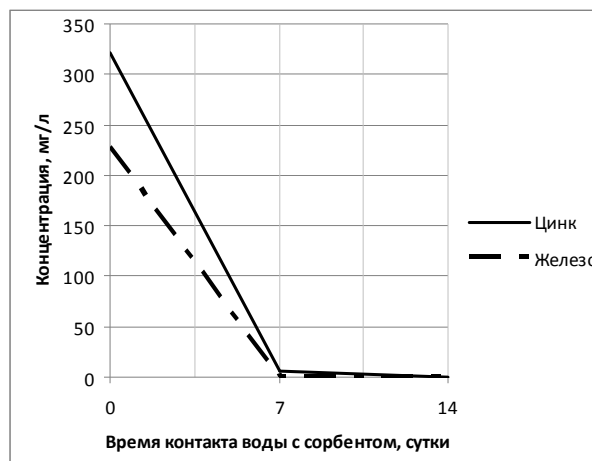
Рис. 2. Зависимость концентрации тяжёлых металлов в истоке Рыжего ручья (проба 2) от времени контакта с композиционным сорбентом



а)



б)



в)

Рис. 3. Зависимость концентрации тяжёлых металлов в Рыжем ручье при впадении в Сак-Элгу (проба 3) от времени контакта с композиционным сорбентом

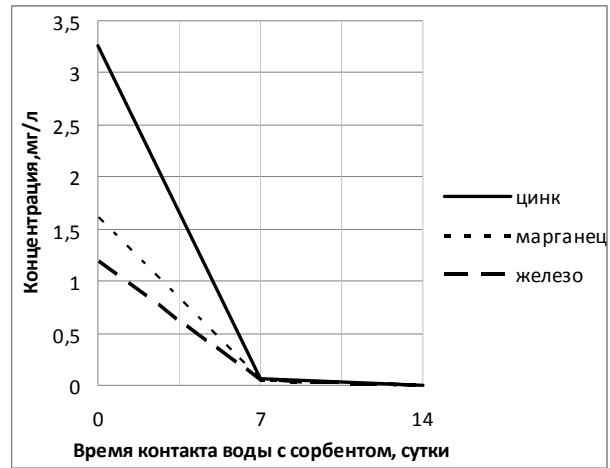
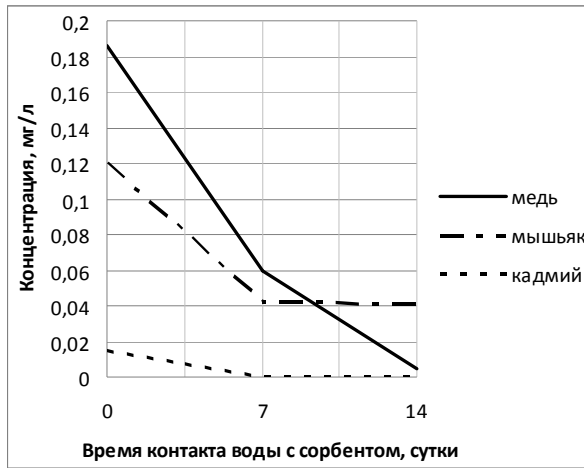


Рис. 4. Зависимость концентрации тяжёлых металлов в реке Сак-Элга у Александровского моста (проба 4) от времени контакта с композиционным сорбентом

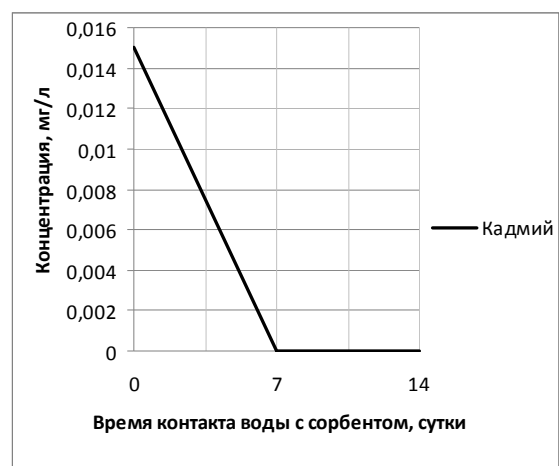
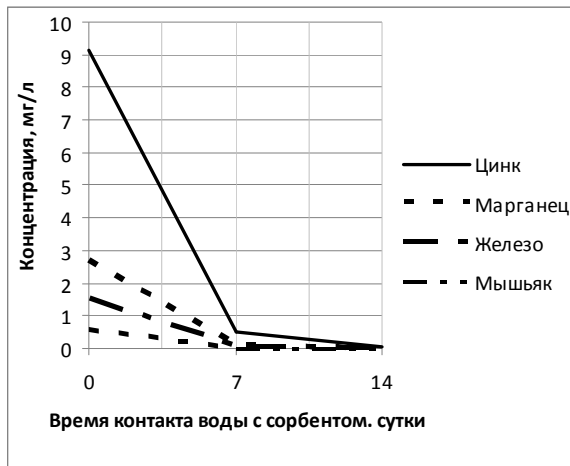


Рис. 5. Зависимость концентрации тяжёлых металлов в реке Серебрянка между городским и Богородским прудом (проба 5) от времени контакта с композиционным сорбентом

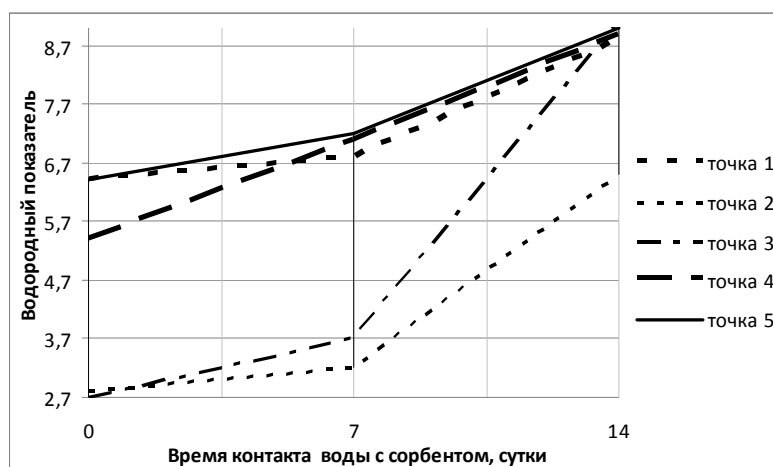


Рис. 6. Водородный показатель (pH) проб исследуемой воды после контакта с композиционным сорбентом

нённых территорий предприятий цветной металлургии и предотвращения распространения катионов тяжёлых металлов была подтверждена результатами проведённых экспериментов.

Выводы и рекомендации

1. Результаты проведённых исследований показали высокую эффективность композиционного сорбента при иммобилизации катионов тяжёлых металлов загрязнённых объектов Карабашского промышленного района. В течение 7 суток в статическом режиме достигнуты нормативные показатели воды по содержанию тяжёлых металлов, в

том числе и первого класса опасности (кадмия и мышьяка).

2. Композиционный сорбент может быть использован для очистки воды Рыжего ручья – основного источника загрязнений.

3. При строительстве технологических водоемов необходима отсыпка дна композиционным сорбентом, которая предотвратит дальнейшую миграцию катионов тяжёлых металлов в грунтовые воды и сократит площади земельных участков с катастрофически высоким содержанием опасных загрязнителей окружающей среды.

Михайлов Геннадий Георгиевич, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); mikhailovgg@susu.ac.ru.

Лонзингер Татьяна Мопровна, канд. техн. наук, доцент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); labchim@mail.ru.

Морозова Алла Георгиевна, канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); labchim@mail.ru.

Скотников Вадим Анатольевич, ведущий инженер кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); v7690@mail.ru.

Лонзингер Александра Владимировна, аспирант, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); l2g@mail.ru.

Поступила в редакцию 28 октября 2014 г.

**Bulletin of the South Ural State University
Series "Metallurgy"
2014, vol. 14, no. 3, pp. 12–18**

EVALUATION OF EFFECTIVENESS OF COMPOSITE SORBENT FOR REHABILITATION OF CONTAMINATED SITES OF KARABASH INDUSTRIAL AREA

G.G. Mikhailov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
mikhailovgg@susu.ac.ru,

T.M. Lonzinger, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
labchim@mail.ru,

A.G. Morozova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
labchim@mail.ru,

V.A. Skotnikov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
v7690@mail.ru,

A.V. Lonzinger, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
l2g@mail.ru

The production of non-ferrous metals causes the formation of a large number of man-made waste and acidic effluents containing heavy metal cations. The problem of rehabilitation of contaminated areas is relevant to the Chelyabinsk region, especially for Karabash industrial district. Sorption technologies to purify extended natural objects are currently not used to the full extent because of the lack of effective materials. A synthesized composite sorbent obtained is characterized by irreversible sorption of heavy metals. It does not require

additional chemical treatment when being utilized and it is capable of mineralization. So, it does not require utilization. The possibility of using the composite sorbent in immobilizing cations of heavy metals from water and soils of Karabash city was studied. The high efficiency of sorption technology was shown. For the plants with a high degree of contamination it took a week to get the performance standards on pollutant content of the first and second class of danger, e.g. arsenic, cadmium, lead, zinc. It is recommended to use the composite sorbent for the purification of water and soils and for the dumping of reservoirs and technological areas of slime storage for non-ferrous metallurgy plants.

Keywords: composite sorbent immobilization of heavy metals, waste of non-ferrous metallurgy, efficiency of the sorption process.

Received 28 October 2014