

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES**

ISSN 2224-5278

Volume 3, Number 423 (2017), 122 – 128

**V. S. Salybekova, D. K. Kalitov, V. A. Zavaley, T. A. Rakhimov**

NJSC “KazNITU after K. I. Satpayev”, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: t-rakhimov@mail.ru; salybekova\_v@mail.ru

**GROUNDWATER TREATMENT  
FROM HEXAVALENT CHROMIUM USING  
IN SITU TECHNOLOGY**

**Abstract:** The article reflects results of groundwater treatment from hexavalent chromium on Ilek industrial site, Aktobe, Kazakhstan. This study describes specific techniques, practices and methodologies currently being employed on sites with so-called “historical contamination” in Kazakhstan using in situ technology. The goal of this technology is to reduce Cr (VI) in groundwater and contaminated soil to the more thermodynamically stable Cr (III) by creation reactive zones in the aquifer where migrating contaminants are intercepted and permanently immobilized or degraded into harmless end products. All work performed by injecting reagent in a contaminated groundwater plume and allowing them to “react” with the contaminants. The main difference from the standard in situ treatment technology was in creating so-called hydrocycles when after a period of reagent injection started phase of water injection for pressurization and enlargement the area of reagent delivery and after that period of pumping and re-injecting for the further intensification of treatment process. The process of treatment controlled on a numerical model to add or exclude injection wells from the pumping net. Results from chemical reduction experiments on contaminated zone shown a considerable decrease of hexavalent chromium from 53 mg/L to 0.05 mg/L, indicating that in situ treatment using hydrocycles may be an effective approach when deployed at the field scale. The results of successful treatment are proved by the absence of secondary contamination during three-year monitoring on a site after a period of work performed. Totally injected 1875 tons of ferrous sulfate. Proved high efficiency of treatment using in situ technology.

**Keywords:** groundwater treatment, numerical modeling, hexavalent chromium, in situ method, hydrocycle.

УДК 556.3.048(047.34)(574.57)

**В. С. Салыбекова, Д. К. Калитов, В. А. Завалей, Т. А. Рахимов**

НАО «КазНИТУ им. К. И. Сатпаева», Алматы, Казахстан

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ  
ВНУТРИПЛАСТОВОЙ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД  
ОТ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА**

**Аннотация.** Отражены результаты очистки подземных вод от загрязнений шестивалентным хромом на Илекском полигоне загрязнения в промышленной зоне г. Актобе. Исследования описывают современные технологии и методики очистки на участках с так называемым «историческим загрязнением», применяемых в Казахстане. Очистка произведена методом *insitu*, путем нагнетания реагента непосредственно в водоносный горизонт и создания зон реакций, за счет взаимодействия которых токсичный Cr (VI) переходит в более термодинамически стабильную форму Cr (III), таким образом, мигрирующий загрязнитель перехватывается, локализуется и в результате образует безвредное вещество. Основной особенностью при проведении работ, с применением технологии внутрипластовой очистки *insitu*, было создание так называемых гидроциклов, когда период нагнетания реагента сменялся периодом откачки, таким образом, увеличивая степень взаимо-

действия реагента с загрязнителем и интенсификацией процесса очистки. Процесс очистки так же отслеживался на математической модели, для включения либо исключения нагнетательных скважин в процессе очистки. В результате проведенных работ содержание шестивалентного хрома на участке было снижено с 53 до 0,05 мг/дм<sup>3</sup>, что подтверждает эффективность принятой технологии очистки. Эффективность принятой методики подтверждена так же результатами трехгодичного мониторинга на участке, где вторичное загрязнение отмечено не было. Всего закачено 1875 тонн сульфата железа. Доказана высокая эффективность применения данного метода.

**Ключевые слова:** очистка подземных вод, математическое моделирование, шестивалентный хром, внутрипластовая очистка, гидроцикл.

**Введение.** Хром (Cr) тяжелый металл, используется в различных отраслях промышленности, включая сталелитейную, лакокрасочную, деревообрабатывающую, кожевенную, текстильную и химическую [1]. Казахстан занимает второе место в мире по производству хрома, вырабатывая, более 4 млн. тонн ежегодно [2]. При производстве и применении соединений хрома, вследствие утечек из технологической схемы и при его хранении на территории Республики Казахстан образовались очаги, так называемого, исторического загрязнения. Загрязнение почвы и подземных вод тяжелыми металлами, такими как хром, является серьезной угрозой для населения районов, подверженных загрязнению [3, 4]. В общем случае, очистке подлежат участки с загрязнением высокотоксичным шестивалентным хромом (Cr<sup>6+</sup>) и трансформация его до менее токсичного и стабильного при реакциях трехвалентного (Cr<sup>3+</sup>) [5, 6]. Результаты работ по внутрипластовой очистке подземных вод от шестивалентного хрома на реальном участке загрязнения, с применением методов математического моделирования для мониторинга и управления процессом очистки приводятся в данной статье.

Очистка подземных вод проведена по заказу Министерства охраны окружающей среды и водных ресурсов Республики Казахстан. В качестве пилотного объекта выбран участок № 3 в зоне Илекского полигона загрязнения, промышленная зона г. Актобе. Загрязнение впервые обнаружено в 1957 г., сразу после начала производства на Актюбинском заводе хромовых соединений. По результатам мониторинговых исследований, проводимых в последующие 50 лет, обнаружено, что в результате утечек при производстве был образован очаг загрязнения площадью 14 кв. км. Максимальное содержание хрома (3657 мг/дм<sup>3</sup>) обнаружено в прудах накопителей, 320 мг/дм<sup>3</sup> на участках вблизи завода, и 53 мг/дм<sup>3</sup> на участке очистки, в 13 км от завода, при норме содержания хрома в подземных водах 0,05 мг/дм<sup>3</sup> [7].

Загрязненные подземные воды от прудов накопителей поступили вниз по потоку к реке и были обнаружены в скважинах недалеко от реки. При условии загрязнения поверхностных вод р. Илек, возникла угроза токсического отравления населения, проживающего вблизи реки прямым (при купании) или косвенным путем (при употреблении в пищу растений, а так же мяса животных территории загрязнения). Многочисленными исследованиями [3]. Определено, что техногенное загрязнение окружающей среды либо отдельных ее компонентов серьезно влияет на здоровье человека.

Таким образом, техногенное загрязнение окружающей природной среды хромом и его соединениями оказывает непосредственное влияние на состояние здоровья взрослого и детского населения. Ухудшение медико-демографических показателей, рост инвалидности и заболеваемости населения, проживающего в этом регионе, напрямую сопряжено с пагубным воздействием химических веществ, среди которых особое место отводится хрому. Последний, поступая в организм из различных сред, приводит к значительным обменным нарушениям и дисбалансу в иммунной системе, которые, в свою очередь, ухудшают течение основного заболевания и способствуют развитию многочисленных осложнений [3].

Загрязнение р. Илек, впоследствии могло стать не только региональной, но и проблемой межгосударственного значения, так как река является трансграничной.

Принимая во внимание вышеперечисленные факторы, в 2007 году были начаты работы по составлению проектно-сметной документации по очистке подземных вод. В результате работ, выделены три участка очистки. Участок № 3 был выбран в качестве пилотного, площадью 0,8 кв. км, по результатам очистки которого приводятся данные в этой работе (рисунок 1).

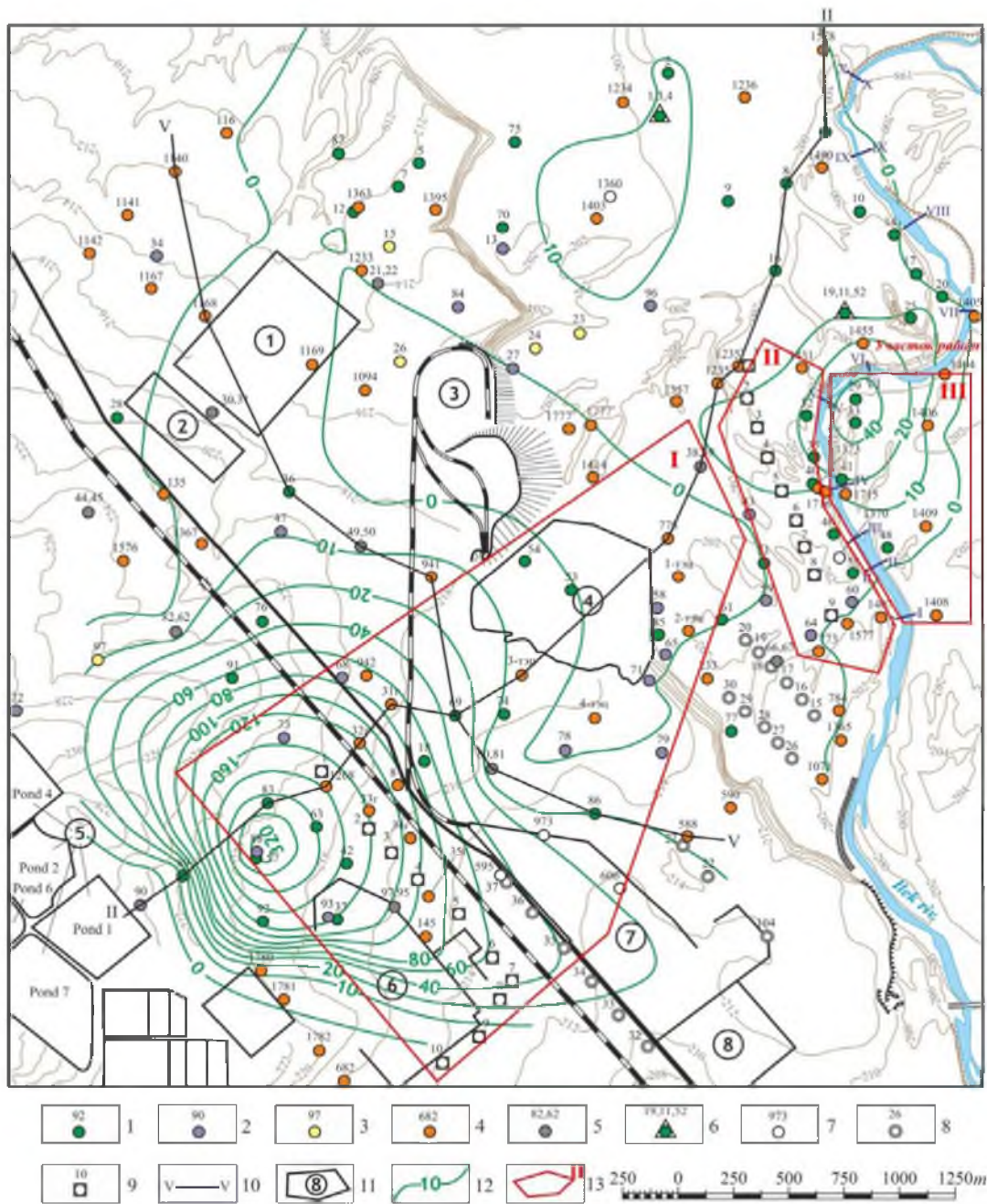
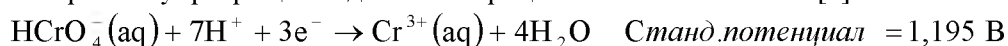


Рисунок 1 – Карта распределения концентраций шестивалентного хрома в верхнем слое аллювиального четвертичного водоносного горизонта в долине р. Илек по состоянию на 01.01.2011 г.

1 – скважина разведочная; 2 – скважина картировочная; 3 – скважина зондировочная; 4 – скважина, в которой проводятся мониторинговые наблюдения за подземными водами в выделенном слое аллювиального водоносного горизонта в долине р. Илек; 5 – куст из двух скважин, вскрывших разные слои аллювиального водоносного горизонта в одной точке; 6 – опытный куст скважин, по которому выполнено опытно-миграционное опробование водоносного горизонта; 7 – скважины, пробуренные на территории полигона в разное время под решение различных задач; 8 – скважина разведочно-эксплуатационная; 9 – дренажные эксплуатационные скважины промплощадки АО "АЗХС" по проекту локализации загрязнения подземных вод шестивалентным хромом; 10 – профили на р. Илек, на котором изучается загрязнение речных вод шестивалентным хромом; 11 – потенциальные источники загрязнения подземных вод (1 – поля фильтрации АЗФ АО "НТК Казхром", 2 – нефтебаза, 3 – шлако-отвал АЗФ АО "НТК Казхром", 4 – чаша золоотвала АО "Актобе ТЭЦ", 5 – шламовые пруды-отстойники АО "АЗХС", 6 – промплощадка АО "АЗХС", 7 – промплощадка АЗФ АО "НТК Казхром", 8 – промплощадка АО "Актобе ТЭЦ"); 12 – изолинии концентрации шестивалентного хрома, цифры – значения концентрации, мг/дм<sup>3</sup>; 13 – участок очистки, вверху его номер.

Figure 1 – Map of chromium concentration in an upper alluvial layer on 01/01/2011

**Гидрохимические исследования.** Большинство схем *insitu* очистки основываются на восстановлении подвижного аниона  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$ , который выпадает в осадок в твердой фазе и удаляет хром из раствора. Полупревращение для этого процесса записывается как [8]:



Восстанавливающие химикаты, которые были использованы на начальном этапе исследований были:

- дитионит натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ );
- метабисульфит натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ );
- тиосульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ );
- двухвалентное (серноокисное) железо ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ );
- двухвалентное (серноокисное) железо плюс меласса;
- меласса.

По результатам исследования определено, что сульфат железа с мелассой или без нее показали наилучшие результаты среди всех используемых восстанавливающих реагентов. Сульфат железа является экономически эффективным реагентом с быстрыми и предсказуемыми реакциями. К концу геохимического изучения было принято решение об использовании сульфата железа ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) для процесса очистки.

**Математическое моделирование.** Трехслойная модель была разработана и использована для оценки процессов миграции  $\text{Cr}$  (VI) в мелкозернистых отложениях аллювиального горизонта.

Модель была создана в программном комплексе VisualMODFLOW с использованием метода конечных разностей потока [9, 10]. Данным метод дает хорошую сходимость при моделировании сложных нелинейных систем [11, 12]. Подробное описание построения модели и ее калибровки, отражено в отчетах [7, 13]. Создание и калибровка модели позволили оценить степень загрязнения подземных вод и скорость распространения по потоку подземных вод, а так же оценить объем работ для очистки участка, с последующей визуализацией и управлением процесса очистки [14].

**Описание технологического процесса очистки.** Технология очистки заключалась в создании реактивных зон за счет введения реагентов (водный раствор сульфата железа ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )) в нагнетательные скважины в пределах загрязненных подземных вод, тем самым позволяя им "реагировать" с загрязнителями. Принципиальная технология очистки показана на рисунке 2. Подземные воды здесь не извлекаются, это пассивная система очистки, требующая меньших вложений и времени [15].

### Результаты исследований

В период очистки использовано 1875 тонн сульфата железа для очистки и нагнетания в водоносный горизонт. В начале проекта было пробурено 392 нагнетательные скважины, пробуренных для инъекций, но в последствии при очистке их число увеличилось до 426. Решение об увеличении инъекционных шпуров было принято на первом этапе очистки, по результатам математического моделирования и отборов проб воды на химический анализ. Процесс очистки происходил в три этапа.

По результатам очистки, концентрация шестивалентного хрома достигла 0,05 мг/л, что соответствует требованиям, предъявляемым к качеству питьевых вод, согласно нормативным документам РК. В процессе очистки проводились постоянные лабораторные исследования на предмет концентрации шестивалентного хрома в подземных водах. По результатам анализов составлялись карты концентрации содержания и распространения шестивалентного хрома на участке. Результаты на каждом этапе очистки отражены на рисунке 3 [15].

По результатам исследований и проведения работ по внутрислоевой очистке подземных вод выявлены следующие преимущества использования технологии *in-situ* [16]:

- Предложенная технология исключает необходимость в строительстве достаточно сложной и дорогостоящей инфраструктуры, необходимой для системы наземной насосно-обрабатывающей очистки; исключает образование сточных вод и отходов.

- Низкая стоимость проведения операций (в сравнении другими технологиями); реагенты вводят при достаточно низких концентрациях, и требуется только отбор проб подземных вод для мониторинга.

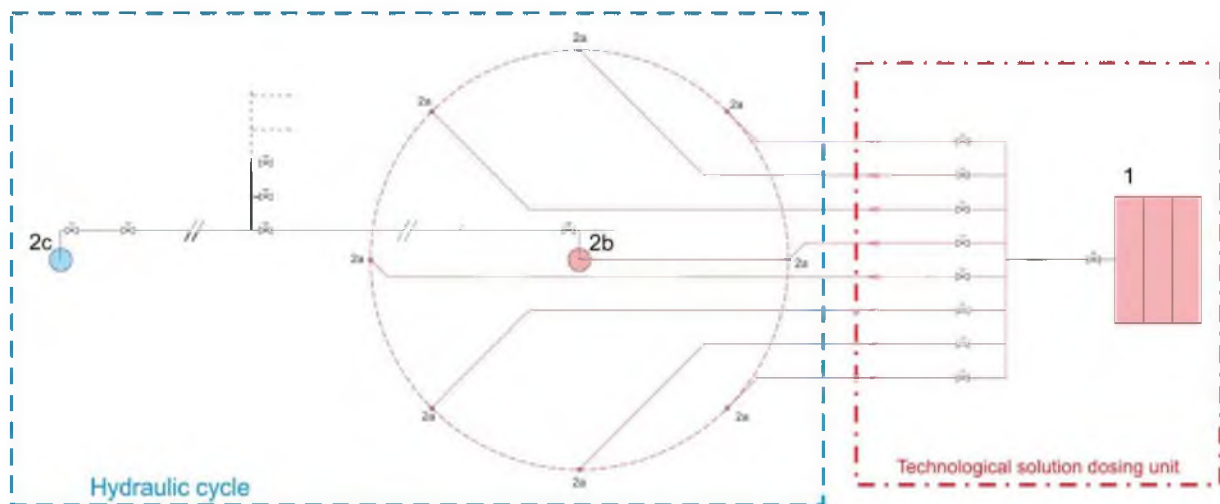


Рисунок 2 – Технология очистки подземных вод на участке:  
 1 – резервуар для хранения технологического раствора; 2 – участок инъекции;  
 2а – инъекционный шпур; 2б – инъекционная скважина; 2с- откачная скважина.

Figure 2 – Groundwater treatment technology on a site

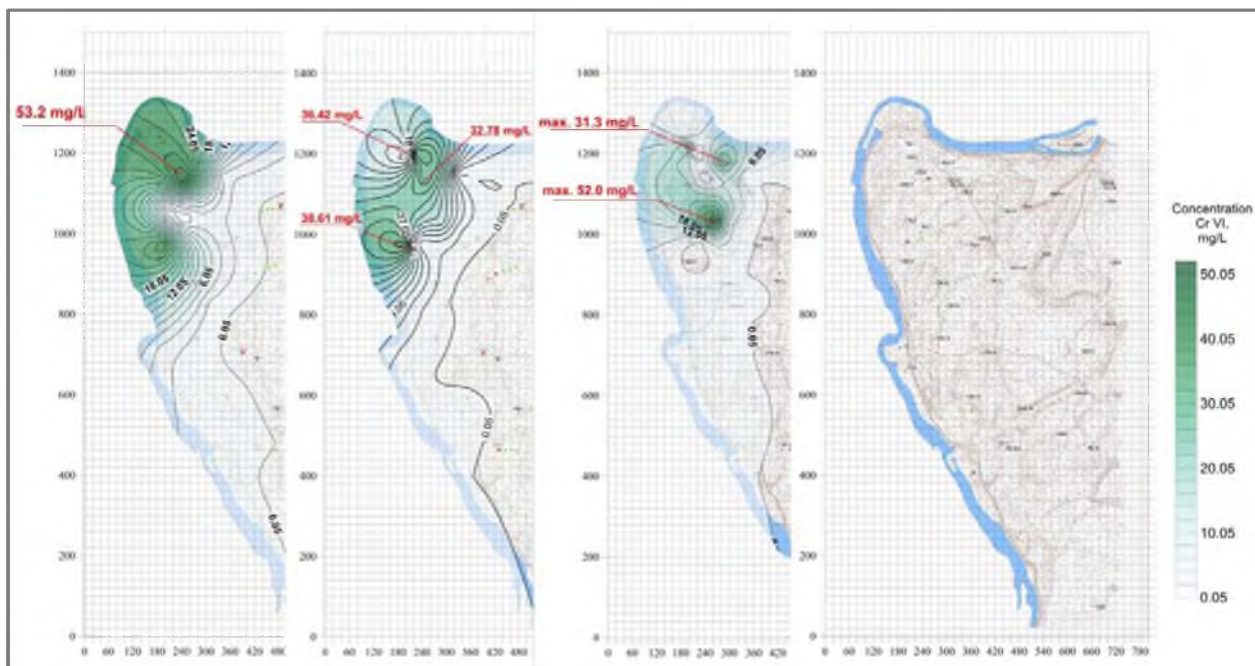


Рисунок 3 – Концентрация хрома на каждом этапе очистки

Figure 3 – Concentration of Cr (VI) during the phases of in situ treatment

В то же время существуют некоторые ограничения по использованию данной технологии:

- Металл фактически не удаляется из грунтовых вод, и только переходит в относительно стабильное(не токсичное) состояние;
- Невозможно удалить источник загрязнения, а лишь только уменьшить шлейф загрязнителя;
- Низкая водопроницаемость пласта может препятствовать использованию этого метода;
- Несмотря на то, что сульфат железа показал достаточно хороший результат, вопрос по обработке подземных вод биотическими компонентами для создания химически активных зон еще должен быть изучен.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Папп, Джон Ф. Ежегодник по минералам. – 2015. – Хром. (PDF).USGS, 2015 (на англ.)
- [2] Геологическая служба США, 2015, Итоги результатов добычи минерального сырья. – Геологическая служба США, 2015. – 196 с. – <http://dx.doi.org/10.3133/70140094.c.43> (на англ.)
- [3] Бекмухамбетов И.З., Мамырбаев А.А. Токсикология хрома и его соединений: монография. – Актобе, 2014. – 284 с. (на рус.)
- [4] Департамент окружающей среды, продовольствия и сельского хозяйства (DEFRA). Ориентировочные значения для загрязнений хромом. – Агентство по окружающей среде. – Бристоль, 2002 (на англ.)
- [5] Юин Ю., Юижин Ю., Аллен Х.Е. Очистка методом *in situ*. – Отчет об оценке работ № TE-99-01 подготовлен для анализа технологии рекультивации. – Центр по подземным водам. – 1999 (на англ.)
- [6] Саттерсон С. Технологии очистки и восстановления от загрязнений. – Льюис Паблицперс, Бока-Ратон. 1997 (на англ.)
- [7] Рыхлюк Т.Н. и др. Мониторинг технологического загрязнения хромом на Илекском полигоне. – Актобе, 2009. – 13 с. (на рус.)
- [8] Корчевский А.А., Бахтин Н.И. и др. Технико-экономическое обоснование инвестиционного проекта очистки подземных вод на участке Илекского полигона загрязнения. – Алматы, 2008 (на рус.)
- [9] Численное интегральное моделирование с помощью программного комплекса Visual Modflow. – [http://trials.swsotechnology.com/software/VMODFlex/2014/VMODFlex\\_UsersManual.pdf](http://trials.swsotechnology.com/software/VMODFlex/2014/VMODFlex_UsersManual.pdf) 2014 (на англ.)
- [10] Visual MODFLOW v.4.2 User's Manual, from [http://tu-freiberg.de/fakult3/geo/hydro/modflow/VMOD\\_42\\_Manual.pdf](http://tu-freiberg.de/fakult3/geo/hydro/modflow/VMOD_42_Manual.pdf), 2006 (на англ.)
- [11] Хилл М.С. Программный комплекс MODFLOW для определения параметров на трехмерных моделях подземных вод с использованием нелинейным систем регрессии. – USGS 91-484, 1992 (на англ.)
- [12] Янг Ю.С., Лианг Ж., Янг З.П. Численное моделирование подземных вод в Дайхинь (Пекин), Китай. – SciScienceDirect 14: 1671-1676. 2011 (на рус.)
- [13] Петрова А.П., Калимова Л.М. Отчет о результатах технологического мониторинга загрязнения на Илекском полигоне. – Актобе, 2012 (на рус.)
- [14] Салыбекова В.С., Завалей В.А., Калитов Д.К. Гидрогеологические и гидрогеохимические аспекты очистки подземных вод от шестивалентного хрома. // Материалы XIII международной конференции “Воспроизводимые ресурсы, малоотходные технологии и эксплуатация экологически безопасных предприятий”. – М., 2014. – 337 с. (на англ.)
- [15] Калитов Д.К., Бураков М.М. и др. Отчет о результатах очистки подземных вод на участке № 3 Илекского полигона загрязнения, в Актобинской области. – Алматы, 2013 (на рус.)
- [16] Агентство по охране окружающей среды США, Служба исследований и разработок. Очистка почвы и подземных вод, загрязненных хромом, методом *in-situ*: Техническое руководство. – Вашингтон, 2000 (на англ.)

## REFERENCES

- [1] Papp, John F. Mineral Yearbook 2015: Chromium (PDF) – United States Geological Survey. 2015 (in Engl.)
- [2] U.S. Geological Survey, 2015, Mineral commodity summaries 2015: U.S. Geological Survey, 196 p., <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>. p. 43 (in Engl.)
- [3] Bekmukhambetov Y.Z., Mamyrbayev A.A. Chromium and Chromic Compounds Toxicology, Monograph. Aktobe, 2014, p. 23, p. 147 (in Rus.)
- [4] Department for Environment, Food and Rural Affairs (DEFRA). 2002b. Soil Guideline Values for Chromium Contamination. R&D Publication SGV. 4 Environment Agency, Bristol (in Engl.)
- [5] Yujun Yin, Allen H.E. In Situ Chemical Treatment. Technology Evaluation Report TE-99-01 prepared for the Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center. July, 1999. (in Engl.)
- [6] Suthersan S. Remediation Engineering: Design Concepts. Lewis Publishers, Boca Raton. 1997 (in Engl.)
- [7] Rykhlyuk T.N. Monitoring of technological contamination on Ilek polygon. Aktobe, 2009. 13 p. (in Rus.)
- [8] Korchevsky A.A., Bakhtin N.I et al. Feasibility study to the investment project of groundwater treatment for the Ilek industrial site. Almaty, 2008 (in Rus.)
- [9] Visual MODFLOW Flex Integrated Conceptual & Numerical Groundwater Modeling from [http://trials.swsotechnology.com/software/VMODFlex/2014/VMODFlex\\_UsersManual.pdf](http://trials.swsotechnology.com/software/VMODFlex/2014/VMODFlex_UsersManual.pdf), 2014 (in Engl.)
- [10] Visual MODFLOW v.4.2 User's Manual, 2006 from [http://tu-freiberg.de/fakult3/geo/hydro/modflow/VMOD\\_42\\_Manual.pdf](http://tu-freiberg.de/fakult3/geo/hydro/modflow/VMOD_42_Manual.pdf), 2006 (in Engl.)
- [11] Hill, M. C. - A Computer Program (MODFLOW) for Estimating Parameters of a Transient, Three-Dimensional, Ground-Water Flow Model using Nonlinear Regression. U. S. Geological Survey Open-File Report 91-484. 1992 (in Engl.)
- [12] Yang Q.C., Liang J., and Yang Z.P. Numerical Modeling of Groundwater Flow in Daxing (Beijing), China. SciScienceDirect 14: 1671-1676. 2011 (in Engl.)
- [13] Petrova A.P., Kalimova L.M. Report on results of technological contamination monitoring on Ilek polygon. Aktobe, 2012 (in Rus.)
- [14] Salybekova V., Zavaley V., Kalitov D. “Hydrogeological and geochemical aspects of groundwater treatment.” Proceedings of the XIII international conference “Reproduce of the resources, low-waste and environmental technology exploitation of mineral resources”. M., 2014. 337 p. (in Engl.)
- [15] Kalitov D.K., Burakov M.M., Beimbetov R.K. et al Report on results of groundwater treatment from hexavalent chromium on a site No.3 near Ilek river, Aktobe area. Almaty, 2013. 28 p. (in Rus.)
- [16] U.S. Environmental Protection Agency, office of research and development – In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium. Technical resource guide. Washington DC, 2000 (in Engl.)

**В. С. Салыбекова, Д. К. Калитов, В. А. Завалей, Т. А. Рахимов**

Қ. И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

**АЛТЫ ВАЛЕНТТІ ХРОМ ЖЕРАСТЫ СУЛАРЫН ТАЗАЛАУДА  
ҚОЛДАНЫЛАТЫН ІШКІ ҚАБАТ ӘДІСТЕРІ**

**Аннотация.** Мақала Ақтөбе қаласының өнеркәсіптік аймағында Илек полигон ластануы кезінде алты валентті хроммен ластануынан жерасты суларының емдеу нәтижелерін ұсынады. Зерттеулер қазіргі заманғы технологиялар мен Қазақстанда қолданылатын «тарихи ластану» деп аталатын аудандарда емдеу әдістерін сипаттау. Тұтқыш қабаты тікелей реагент инъекциялық Cr (III) салдарынан және негұрлым термодинамикалық тұрақты түрінде, осылайша көші-қон ластану локализацияланған және осылайша зиянсыздық нысандарда улы Cr (IV) түсімдер өзара іс-қимыл үшін аймақтары реакциялар жасау арқылы, тұрған жерінде орындауындағы тазарту жұмысы. Жұмыстың басты ерекшелігі – ұңғыманы тазалау технологиясын қолдану, осылайша ластаушы заттардың және тазалау процесін интенсификациялауы бар реагент іс-қимыл деңгейін өзара арттыру, реагент инъекция мерзімі айдау кезеңдерден кейін деп аталатын жеке су құру болып табылады. Тазалау процесі, сондай-ақ тазалау процесінде айдау ұңғымаларын қосу немесе алып тастау үшін математикалық моделінде бақыланады. Учаскеде жүргізілген жұмыстар нәтижесінде алтывалентті хромның құрамы  $53 \text{ мг/дм}^3$   $0,05 \text{ мг/дм}^3$  қысқартылды. Тиімділігі қабылданған әдістеме расталды, сонымен қатар учаскедегі үш жылдық мониторинг нәтижелерінен орта ластануы байқалған жоқ.

**Түйін сөздер:** жерасты суларын тазалау, математикалық модельдеу, алты валентті хром, ішкіқабатты тазалау, гидроцикл.