

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КАЧЕСТВО ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА МНОГОСТУПЕНЧАТЫХ СИСТЕМАХ ВОДООЧИСТКИ

Е.И. Третьякова, Т.С. Папина, Т.Г. Серых

В статье рассматриваются причины, снижающие качество очистки подземных вод на многоступенчатых промышленных водоочистных установках «Роса».

ВВЕДЕНИЕ

Природные подземные воды, несмотря на малую минерализацию и кажущуюся простоту химического состава, представляют собой весьма сложные многокомпонентные гидрогеохимические системы. В подземных водах в различных концентрациях обнаруживают около 80 химических элементов, а также различные органические вещества, газы и микрофлору. Наряду с известными макрокомпонентами (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- и т.д.) подземные воды содержат большое число микрокомпонентов: F, Fe, Mn, As, Be, Sr, Mo, Se, Zn, Cu, Pb. Среди последних имеются две группы, различающиеся по своим концентрациям и биохимической значимости. Первая включает элементы (Cu, Mo, Pb, Zn), предельно допустимые концентрации (ПДК) которых намного больше их фоновых концентраций. В условиях естественного формирования химического состава подземных вод эти элементы не вносят трудностей в решении проблем водоочистки. Увеличение концентраций этих элементов до значений, превышающих ПДК, происходит только в районах рудопроявления. Вторую группу образуют элементы (Fe, F, Be, Se, As, Sr, Mn), ПДК которых близки к их фоновым концентрациям в маломинерализованных подземных водах. Именно эти элементы вносят наибольшие трудности в решении проблем хозяйственно-питьевого водоснабжения [1].

На формирование химического состава подземных вод большое значение также оказывают биохимические процессы, протекающие с участием различного вида бактерий. Так, при деятельности железобактерий подземные воды обогащаются ионами Fe^{3+} . При деятельности сульфат редуцирующих бактерий в подземных водах образуются различные формы сульфидной серы (H_2S , HS^- , S^{2-}) [2].

Использование природных подземных вод в пищевой промышленности, например, для изготовления напитков требует проведе-

ние дополнительной очистки. Наиболее простой способ улучшения качества подземных вод и приведение их в соответствие с санитарно-гигиеническими нормами является использование различного рода фильтров для очистки воды, выбор которых в настоящее время достаточно широк. Для получения воды особой чистоты используют многоступенчатые системы водоочистки.

Целью настоящей работы являлось изучение химического состава подземных вод из до и после их многоступенчатой очистки на фильтровальной установке промышленного производства.

Экспериментальная часть

Отбор проб. Отбор проб воды из скважин и после каждой стадии её очистки проводили в чистые стеклянные бутылки емкостью 1 л, которые были предварительно ополоснуты водой, отбираемой для анализа. Сразу на месте отбора проб определяли показатели pH и Eh. Для исключения потерь других нестойких компонентов (O_2 , H_2S) проводили их фиксирование.

Методы анализа. Определение основных гидрохимических параметров (физико-химические показатели, минеральный состав, биогенные элементы) подземных вод проводили в соответствии с общепринятыми методиками [3]. Определение тяжелых металлов (ТМ) проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Полученные результаты и их обсуждение

Для изучения химического состава вод из скважин и после каждой стадии их очистки в пробах были определены: физико-химические параметры (pH, Eh – окислительно-восстановительный потенциал, χ – электропроводность), содержание растворенных газов (O_2 , H_2S), минеральный состав (Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\sum(\text{Na}^{++}\text{K}^+)$, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-), концентрации биогенных элементов (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Si), общие показатели содержания органического вещества: перманганатная окисляемость (ПО),

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КАЧЕСТВО ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА МНОГОСТУПЕНЧАТЫХ СИСТЕМАХ ВОДООЧИСТКИ

биологическое потребление кислорода (БПК₅), химическое потребление кислорода (ХПК) и концентрации тяжелых металлов (ТМ).

Химический состав подземных вод. Анализ полученных данных (табл. 1) показывает, что изучаемые подземные воды имеют слабо щелочную реакцию водной среды, значения pH лежат в пределах 7,55 – 8,26. Величины окислительно-восстановительного потенциала варьируют в достаточно широких пределах: от – 20 до +238 mV. Низкие положительные (до +100mV) и отрицательные значения Eh указывают на преобладание восстановительных условий, которые характеризуются высоким содержанием растворенного сероводорода (0,16 – 0,70 мг/л) и низкими концентрациями кислорода (1,69 – 3,35 мг/л).

Таблица 1

Результаты анализа проб воды скважины
БЛВЗ

Показатели и единицы измерения	Дата отбора проб			
	14.03	03.04	05.04	23.04
pH	7,72	7,55	7,92	8,26
Eh, mV	+ 75	+ 70	+238	+215
χ, μS см-1	395	435	454	429
O ₂ , мг/л	3,35	1,97	-	2,25
S ₂ -, мг/л	-	0,21	0,16	0,19
HCO ₃ -, мг/л	305	-	299	317
SO ₄ 2-, мг/л	31,9	35,1	34,1	30,6
Cl -, мг/л	19,1	16,1	14,2	19,3
Жесткость, мг-экв/л	3,16	3,11	3,19	3,24
Ca ²⁺ , мг/л	31,6	31,7	32,8	31,9
Mg ²⁺ , мг/л	19,2	18,6	18,8	20,1
Σ(Na ⁺ + K ⁺), мг/л	69,7	-	64,9	72,2
NH ₄ ⁺ , мг/л	0,28	0,29	0,26	0,41
NO ₃ -, мг/л	0,68	0,10	0,84	0,11
NO ₂ -, мг/л	<0,007	-	<0,007	<0,007
PO ₄ 3-, мг/л	0,72	0,62	0,71	0,45
Si, мг/л	1,87	11,4	8,10	11,3
БПК ₅ мгО/л	< 0,1	0,33	-	0,34
ПО, мгО/л	0,77	1,24	1,50	0,96
ХПК, мгО/л	8,15	7,70	7,55	1,37
Al, мкг/л	121	78,3	19,5	75,4
Cd, мкг/л	1,6	-	< 0,5	< 0,5
Cu, мкг/л	< 1,0	-	< 1,0	< 1,0
Fe, мкг/л	168	221	71,5	127
Mn, мкг/л	64,0	72,9	60,7	60,2
Zn, мкг/л	2,8	-	1,4	7,1

Примечание: прочерк означает отсутствие данных

В соответствии с классификацией О.А. Алекина изучаемые воды по своему химическому составу относятся к гидрокарбонатному классу вод кальциевой группы. В анионном составе доминируют ионы HCO₃⁻, в катионном - ионы Ca²⁺. Общая минерализация вод не превышает 500 мг/л, средняя величина общей жесткости составляет 3 мг-экв/л, что позволяет

классифицировать воды как среднеминерализованные и мягкие.

В группе биогенных элементов преобладает Si, концентрации остальных биогенов, в среднем, на порядок ниже. Содержание ионов NO₂⁻ - ниже предела чувствительности метода определения. По сравнению с поверхностными водами отмечаются более высокие концентрации ионов PO₄³⁻ и NH₄⁺, которые, однако, не превышают гигиенических требований для питьевых вод.

По содержанию органических загрязнителей воды из скважин характеризуются как не загрязненные, о чем свидетельствуют низкие значения показателей общего содержания органического вещества (БПК₅, ПО, ХПК). Расчет отношений БПК₅/ПО и ПО/ХПК указывает на преобладание органических веществ стойких к окислению. В группе легко окисляемых форм преобладают органические вещества, определяемые по методу перманганатного окисления.

Концентрации тяжелых металлов в анализируемых водах не превышают нормативные значения для питьевых вод.

Очистка подземных вод. Очистка изучаемых подземных вод осуществлялась на многоступенчатой системе водоочистки «Роса», предусматривающей следующие стадии: I - обезжелезивание; II – ионный обмен; III – обратный осмос; IV - ультрафиолетовое облучение. Для оценки эффективности очистки и выявления факторов, влияющих на качество очистки подземных вод, пробы воды отбирались через различные промежутки времени (3 часа, 3 суток, 7 суток) после подключения скважины к фильтровальной установке.

Степень извлечения загрязняющих веществ после каждой стадии очистки оценивалась с помощью коэффициентов эффективности очистки (Кэф), показывающий изменение концентрации того или иного компонента после определенной стадии очистки. Расчет коэффициентов проводили по формуле: $K_{эф}(i+1) = (C_i - C_{i+1}/C_i) \times 100, \%$, где C_i и C_{i+1} – концентрация компонента в водной пробе, соответствующая предыдущей и последующей стадиям очистки, соответственно. Например, для первой стадии очистки коэффициент $K_{эф(1)} = (C_0 - C_1/C_0) \times 100$, где C₀ – концентрация компонента в скважине (0 стадия очистки), C₁ – концентрация компонента в воде после I стадии очистки и т.д.

Анализ полученных данных показал, что I стадия очистки (обезжелезивание) наиболее эффективна для удаления ионов тяжелых металлов: Mn (96 %) и Fe (93 %). Извлечение Al и Zn на этой стадии происходит не полностью и составляет в среднем 28 % и 61 %, соответственно. Также на этой стадии частично удаляются легко окисляемые (47 %) и трудно окисляемые (30%) органические вещества. Извлечение биогенных элементов составляет: NH_4^+ - 44 %, NO_3^- - 34 %, PO_4^{3-} - 52 %, Si - 33 %. Эффективность очистки других компонентов химического состава составляет менее 10 %.

На II стадии очистки (ионный обмен) наиболее эффективно удаляются минеральные ионы: Ca^{2+} (> 99%) и Mg^{2+} (> 99%) и менее эффективно ионы NH_4^+ (> 63 %), Mn (> 56 %), Fe (> 53 %), Al (30 %).

На III стадии очистки (обратный осмос) достаточно эффективно извлекаются все анионы: SO_4^{2-} (> 96 %), Cl^- (74 %), NO_3^- (78 %), PO_4^{3-} (> 91 %), Si (> 78 %). Менее эффективно удаляются органические соединения: определяемые по ПО - > 84 %, по БПК₅ - 53 %, по ХПК - 55 % и растворенные металлы: Al - > 89 %, Fe - 47 %.

Ультрафиолетовое облучение (IV стадия очистки), применяемое для очистки вод от следов органических соединений и бактерий, эффективно удаляет трудно окисляемые органические вещества - 96 % и менее эффективно слабо окисляемые - 37 %. Помимо этих компонентов на этой стадии очистки извлекаются ионы PO_4^{3-} (68 %), Fe (56 %) и Al (76 %).

Отслеживание изменений концентраций химических компонентов после каждой стадии очистки позволило сделать нам заключение о достаточно высокой эффективности очистки подземных вод по всем показателям. Исключение составляют легко окисляемые органические соединения, определяемые по БПК₅, так как эффективность очистки для этого показателя не превышало 53 %. Несмотря на полученные высокие показатели очистки через 3 суток в воде происходило выпадение коллоидного осадка молочного цвета. Проведенные качественный и количественный анализы показали присутствие Fe и Mn. По нашему мнению, это связано со спецификой химического состава подземных вод и замкнутой системой водоочистки. Изучаемые подземные воды характеризуются переходной окислительно-

восстановительной обстановкой: значения Eh варьируют в пределах от - 20 до +238 mV. Такая система, во-первых, обуславливает нахождение элементов с переменной валентностью, как в низшей, так и в высшей степенях окисления. Во-вторых, благоприятствует прохождению различных биохимических процессов, например, сульфат редукации, железо редукации, марганец редукации, протекающих при участии анаэробных бактерий. Эти процессы обуславливают присутствие растворенных форм тяжелых металлов с переменной валентностью в низших степенях окисления: Fe^{2+} , Mn^{2+} .

На I стадии очистки происходит каталитическое окисление (катализатор MnO_2) ионов ТМ с переменной валентностью: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$. Далее, в результате реакций гидролиза образуются их малорастворимые соединения - гидроокиси $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_4$, которые оседают на поверхности гранул фильтрующей среды. Затем большая часть окисленного железа вымывается в дренаж при обратной промывке. Необходимо отметить, что гидроокись железа представляет собой рыхлое аморфное соединение, обладающее активной сорбционной способностью. Разветвленная структура поверхности $\text{Fe}(\text{OH})_3$ хорошо адсорбирует имеющиеся в растворе катионы металлов, остатки органических веществ. Гидроокись железа представляет собой хорошую питательную среду для развития бактерий, а, следовательно, и для прохождения таких биохимических процессов как железо и марганец редукации. Результатом этих процессов является образование растворимых металлов (Fe, Mn) органических соединений. Последние, со временем, образуют органическую пленку на поверхности гранул фильтрующего материала, которая изолирует катализатор (MnO_2) от воды. Вследствие этого отвод образующихся шлаков из очистной камеры практически прекращается. На прохождении таких процессов на фильтровальной установке указывают полученные нами данные. Хотя эффективность очистки от Fe (93 %) и Mn (96 %) на этой стадии очистки достаточно высока, но она не составляет 100 %, следовательно, некоторое количество этих металлов остается в воде. Эффективность извлечения органических веществ после I стадии очистки незначительна: ПО - 47 %; ХПК - 30 %, а по БПК₅ - напротив наблюдается повышение содержания органики.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КАЧЕСТВО ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА МНОГОСТУПЕНЧАТЫХ СИСТЕМАХ ВОДООЧИСТКИ

На II стадии очистки происходит удаление загрязняющих веществ на ионообменных смолах. Последние очень чувствительны к наличию органического железа, которое «забивает» поверхность смолы и очень трудно из неё вымывается. В результате ионообменные реакции (обмен на ионы Na^+) идут неэффективно. По нашим данным на этой стадии эффективность очистки от Fe изменялась от 11 до 56 % и наблюдалась разовая «отрицательная» очистка, т.е. не уменьшение концентраций загрязняющих веществ, а их повышение. Аналогичная картина наблюдалась для Mn и Al. Для органических соединений на этой стадии очистки, особенно, определяемых по БПК₅, в большинстве случаев прослеживалась «отрицательная» очистка. Все эти данные указывают на присутствие в воде металл органических соединений.

Эффективность процесса обратного осмоса (III стадия очистки) в отношении различных примесей и растворенных веществ зависит от ряда факторов: давление, температура, уровень pH, материал, из которого изготовлена мембрана, и химический состав входной воды. В процессе очищения воды концентрация солей со стороны входа возрастает, из-за чего мембрана может засориться и перестать работать. Для предотвращения этого вдоль мембраны создается принудительный поток воды, смывающий "рассол" в дренаж. По литературным данным [4] органические вещества с молекулярным весом более 100-200 углеродных единиц удаляются полностью; а с меньшим - могут проникать через мембрану в незначительных количествах. Другой потенциальной возможностью проникновения металл органических соединений через мембрану является их «проскок» в результате резкого перепада давления водяного столба, в результате чего происходит принудительное продавливание загрязняющих веществ через мембрану. По результатам наших исследований на этой стадии очистки эффективность извлечения Fe не превышает 47 %, органических соединений, определяемых по ПО – 84 %, по БПК₅ – 53 %, ХПК – 43 %, что косвенно подтверждает наличие в воде металл органических соединений.

На IV стадии очистки под действием ультрафиолета происходит окисление растворенных форм металл органических соединений, приводящее к их разложению до

простых ионов и радикалов. Образующиеся вновь ионы Fe^{3+} и Mn^{4+} , гидролизуясь, выпадают в виде малорастворимых гидроокисей.

Несомненно, для подтверждения или отрицания представленных выше выкладок, необходимо проведение дополнительной исследовательской работы, включающей качественный и количественный анализ образующихся осадков.

Для предотвращения образования осадков в воде после всех стадий очистки, по нашему мнению, можно рекомендовать простой способ: окислять подземные воды кислородом воздуха ещё до проведения I стадии очистки. Для этого достаточно пропускать подземные воды через открытый резервуар.

Таким образом, проведенные исследования показали, что причиной образования осадков в воде, прошедшей через многоступенчатую систему очистки является развитие марганец и железо редуцирующих бактерий в колонках обезжелезивания. Этому благоприятствуют анаэробные условия (присутствие растворенного сероводорода) подземных вод и замкнутая система всех ступеней очистки. Образование растворимых металло-органических соединений (Fe, Mn) на стадии обезжелезивания обуславливает появление органической пленки на поверхности гранул фильтрующего материала, которая изолирует катализатор (MnO_2) от воды. Вследствие этого отвод образующихся шлаков из очистной камеры практически прекращается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крайнов С.Р., Швец В.М. Гидрогеохимия. – М.: Недра. – 1992.
2. Чеботарев Е.Н. Биохимия сульфат-восстанавливающих бактерий // Итоги науки и техники. Сер. микробиол. - 1978, Т. 7. - с. 5 – 64
3. Новиков Ю.Ю., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. - М.: Медицина, 1990. – 400 с.