

Особенности очистки воды из р. Вуокса в летний период

*Д.т.н., профессор Н.И. Ватин,
к.х.н., доцент В.Н. Чечевичкин,*

*ГОУ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет;
технический специалист А.В. Чечевичкин*,
ПНИПКУ «Венчур»*

Водная система р. Вуокса (Ленинградская обл.) является крупнейшим водохозяйственным объектом Карельского перешейка, загрязнение воды в котором вследствие интенсивной промышленной и антропогенной нагрузки непрерывно увеличивается. Главными загрязнителями вод являются с/х предприятия, осуществляющие свою деятельность вблизи водоохраной зоны этого водоема. Другим, все более нарастающим воздействием на экосистему р. Вуокса является массовая застройка берегов этого водоема. В настоящее время частные дома возводятся не только в водоохраной зоне, но и непосредственно на берегах озер и проток.

Основным методом очистки этих вод, характеризующихся в летний период невысокой мутностью и щелочностью, значительной цветностью и высокой перманганатной окисляемостью, является обработка их растворами коагулянтов с последующей сорбционно-фильтрационной доочисткой и бактерицидной обработкой. [1, 2]

Целью данной работы являлось выяснение причин, вызвавших ухудшение работы установки комплексной очистки воды из р. Вуокса на базе отдыха «Политехник» и изучение возможностей их устранения.

Наблюдения за составом воды р. Вуокса и ее очистка проводилась на базе отдыха «Политехник» в пос. Горы Призерского района Ленинградской области в летний период сезонов 2004 – 2009.

В таблице представлены результаты наблюдения за составом воды из р. Вуокса в районе пос. Горы, непосредственно в месте водосбора летнего лагеря базы отдыха «Политехник». Из таблицы видно, что в воде р. Вуокса в летнее время наблюдается уменьшение рН (закисление воды) и уменьшение общей и гидрокарбонатной щелочности. Остальные параметры воды, хотя и имеют достаточно широкие пределы колебания (особенно цветность и окисляемость), но сохраняют тенденцию к постоянству. Пробы воды отбирались ежегодно в период 25 июня – 1 июля и анализировались в лаборатории СЭС г. Приозерска.

Таблица 1. Состав воды р. Вуокса в летний период (25.06 – 01.07)

| № п/п | Определяемый показатель | ед. измерения | Годы (июнь – июль) | | | | | | Тенденция изменения показателя |
|-------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------------------------|
| | | | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | |
| 1 | Цветность | град | 65 | 69 | 78 | 72 | 58 | 76 | постоянен |
| 2 | рН | ед. РН | 7,45 | 7,62 | 7,42 | 7,32 | 7,25 | 7,18 | уменьшается |
| 3 | Перманг. окисляемость | мгО ₂ /дм ³ | 11,0 | 12,1 | 10,9 | 11,7 | 12,5 | 99,9 | постоянен |
| 4 | Сухой остаток | мг/дм ³ | 59 | 57 | 49 | 60 | 62 | 48 | постоянен |
| 5 | Железо общее | мг/дм ³ | 0,53 | 0,60 | 0,61 | 0,55 | 0,50 | 0,59 | постоянен |
| 6 | Марганец | мг/дм ³ | 0,07 | 0,09 | 0,07 | 0,07 | 0,09 | 0,07 | постоянен |
| 7 | Алюминий | мг/дм ³ | 0,08 | 0,06 | 0,07 | 0,07 | 0,06 | 0,08 | постоянен |
| 8 | Цинк | мг/дм ³ | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | постоянен |
| 9 | Аммоний | мг/дм ³ | 0,29 | 0,25 | 0,30 | 0,27 | 0,25 | 0,22 | постоянен |
| 10 | Щелочность | ммоль/дм ³ | 0,43 | 0,51 | 0,45 | 0,42 | 0,35 | 0,30 | уменьшается |
| 11 | Гидрокарбонаты | мг/дм ³ | 27,0 | 30,6 | 27,2 | 25,1 | 21,4 | 18,3 | уменьшается |
| 12 | Общая жесткость | град | 0,56 | 0,50 | 0,40 | 0,45 | 0,55 | 0,51 | постоянен |
| 13 | Кремний | мг/дм ³ | 1,2 | 1,3 | 1,5 | 1,5 | 1,2 | 1,2 | постоянен |
| 14 | Медь | мг/дм ³ | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | постоянен |

Установка комплексной очистки воды, схема которой представлена на рис. 1, представляла собой однодозаторную систему введения коагулянта (сульфата алюминия) с напорной реакционной емкостью, песчано-цеолитовым фильтром, а также угольным и картриджным механическим фильтрами тонкой доочистки и УФ-обеззараживателем.

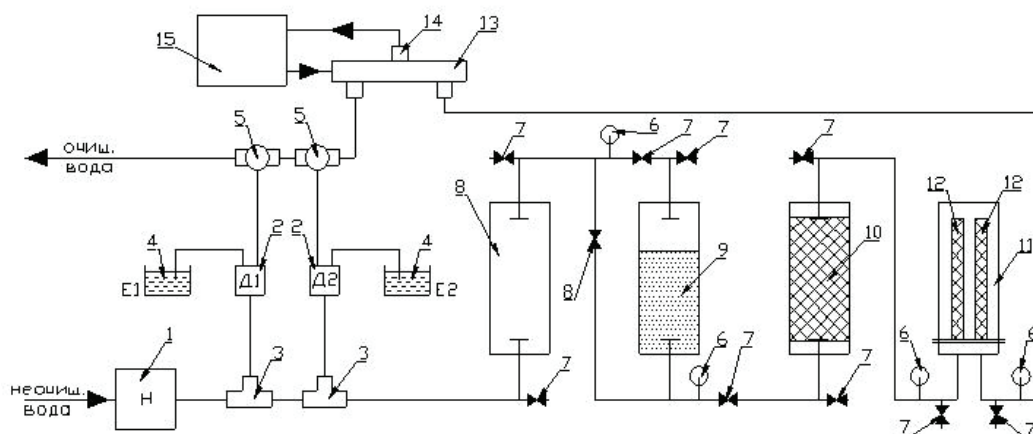


Рисунок 1. Схема установки комплексной очистки и обеззараживания вод р. Вуокса.

1 – насос второго подъема; 2 – дозаторы реагентов; 3 – инжекционные узлы; 4 – емкости с реагентами; 5 – импульсные расходомеры; 6 – манометры; 7 – краны; 8 – реакционная емкость; 9 – песчано-цеолитовый фильтр; 10 – угольный фильтр; 11 – фильтр тонкой очистки; 12 – фильтроэлементы; 13 – УФ-обеззараживатель; 14 – датчик излучения; 15 – блок питания и контроля

Установка с однодозаторной схемой обеспечивала удовлетворительную коагуляцию сульфата алюминия за счет естественной щелочности воды (0,45 ммоль/л) при высокой цветности (82 градуса) в период с 2004 по 2007 г. В сезон 2008 г. произошло уменьшение щелочности (до 0,36 ммоль/л) и цветности (до 70 градусов) воды, что не позволило по однодозаторной схеме получать качественное хлопьеобразование коагулянта в напорной емкости. Однако удовлетворительная очистка воды все же была достигнута в режиме контактной коагуляции на песчано-цеолитовом фильтре, содержащем осадок гидроксида алюминия (т.е. песчаный фильтр отмывался частично).

В сезон 2009 г. произошло еще большее уменьшение (по сравнению с 2008 г.) щелочности (до 0,3 ммоль/л) и цветности (до 52 градусов) воды, что в итоге не позволило по однодозаторной схеме эффективно обеспечить коагуляцию.

В связи с этим в лабораторных условиях на воде р. Вуокса была изучена возможность применения защелачивания для обеспечения удовлетворительной коагуляции, а также использования другого коагулянта – оксихлорида алюминия. Результаты представлены на рис. 2, где для обоих коагулянтов (сульфата и оксихлорида алюминия) приведены зависимости величин pH (и, соответственно, диапазонов образования хлопьев) от величин их доз (по объемам 10% растворов).

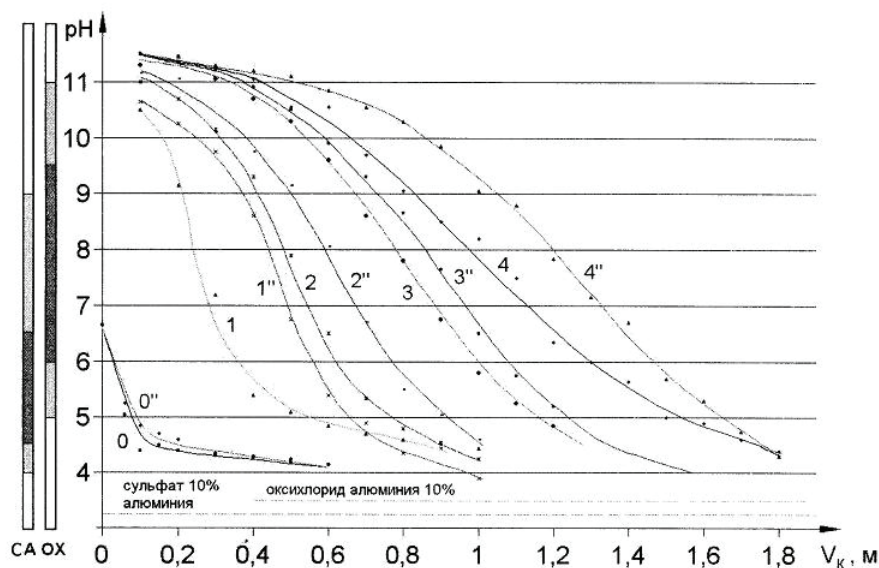


Рисунок 2. Зависимость значения pH от величин доз коагулянтов V_k для различных доз защелачивающего агента (10% раствор NaOH)

0, 1, 2, 3, 4 – дозы щелочи соответственно – 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 мл для раствора сульфата алюминия

0", 1", 2", 3", 4" – дозы щелочи соответственно – 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 мл для раствора оксихлорида алюминия.

Нижние пунктирные линии соответствует значениям pH для 10% (вес) растворов сульфата алюминия и оксихлорида алюминия в дистиллированной воде.

Диаграмма слева изображает диапазоны pH при коагуляции (СА – сульфат алюминия, ОХ – оксихлорид алюминия). Темное поле – хорошее хлопьеобразование. Серое поле – слабое хлопьеобразование (муть). Белое поле – отсутствует хлопьеобразование.

Видно, что коагулянты имеют различные диапазоны pH выпадения хлопьев: для сульфата алюминия это 4,4-7,5, а для оксихлорида 6,0-9,5. Кроме того, применение щелочи увеличивает точность поддержания диапазона pH коагуляции, поскольку кривые на рис. 2 уменьшают углы наклона при увеличении доз щелочи. Однако это приводит к увеличению расхода коагулянта.

На рис. 3 представлены зависимости необходимых доз раствора коагулянта от соответствующих доз раствора щелочи для обеспечения диапазона pH удовлетворительной коагуляции. Видно, что для обоих коагулянтов это линейные зависимости, отсекающие на оси ординат значения, соответствующие дозам коагулянта без добавки щелочи. Эти значения очень малы (особенно для оксихлорида алюминия), что не позволяет точно поддерживать заданный режим коагуляции при однодозаторной схеме.

Таким образом, применение двухдозаторной схемы (коагулянт – защелачивающий агент) позволяет более надежно осуществлять процесс коагуляционной очистки воды из р. Вуокса и применять в качестве коагулянта не только сульфат, но и оксихлорид алюминия.

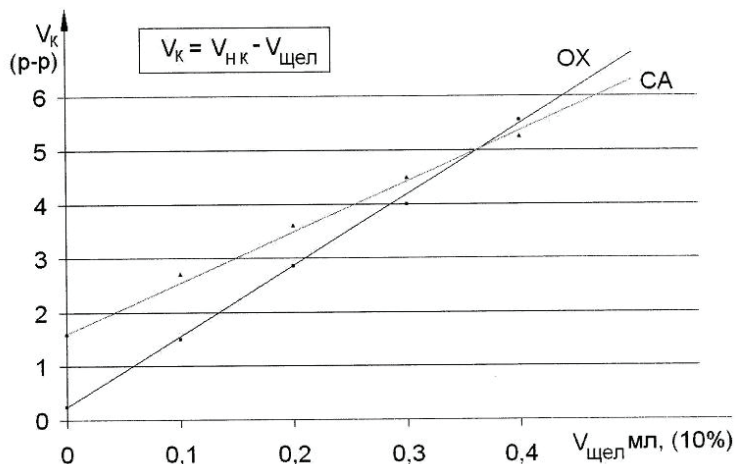


Рисунок 3. Зависимость количества раствора коагулянта V_k от количества щелочи $V_{щел}$. ОХ – оксихлорид алюминия. СА – сульфат алюминия

Воды р. Вуокса, характеризующиеся низкими значениями pH, общего солесодержания, жесткости и щелочности, являются агрессивными водами, способствующими активной коррозии стальных трубопроводов [3, 4]. Одной из дополнительных причин ухудшения очистки в целом было загрязнение исходной (неочищенной) воды продуктами коррозии и стального подающего трубопровода, которые плохо удалялись на существующей коагуляционной установке.

Было изучено поступление в воду ионов Fe^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} из стального оцинкованного трубопровода длиной более 200 м и диаметром $d_y=50$ мм в летний период (июнь-июль 2008 и 2009 года). Трубопровод имел множественные нарушения цинкового покрытия на стали в местах сварки кусков труб встык, а также в точках приварки его к стержням-опорам, забитым в грунт. В трубопроводе были выполнены многочисленные отводы, на концах которых установлены запорные вентили из латуни.

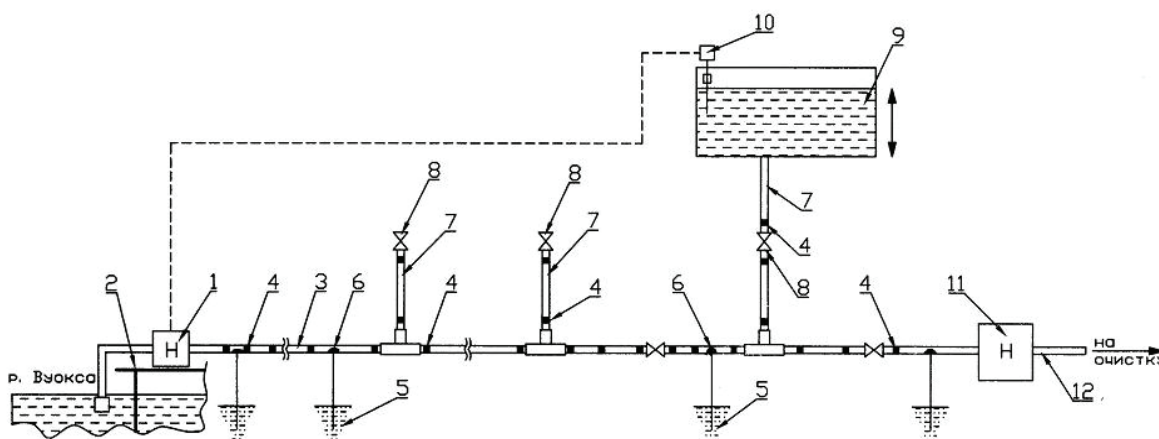


Рисунок 4. Схема системы подачи воды из р. Вуокса для очистки.

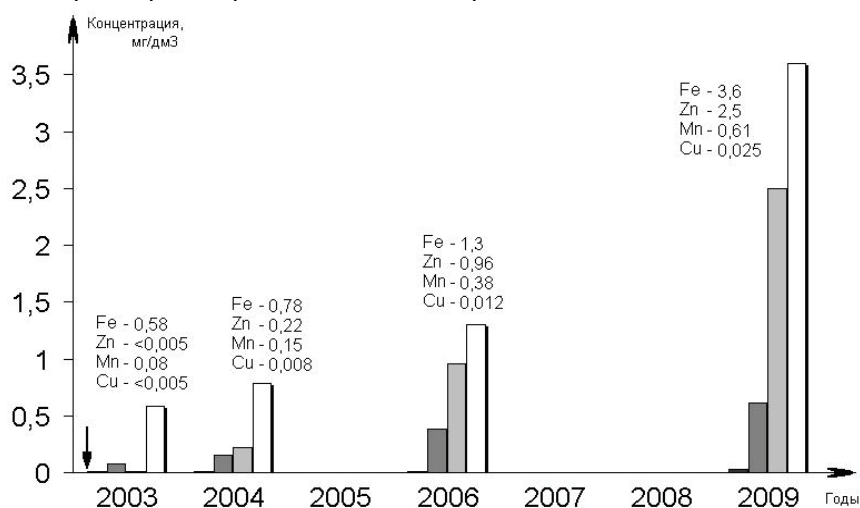
- 1 – насос первого подъема; 2 – водозаборное сооружение; 3 – напорный трубопровод $d_y=50$ мм; 4 – места нарушения Zn-покрытия сваркой; 5 – опора-заземление; 6 – места сварки опор с трубопроводом; 7 – отводы; 8 – краны; 9 – бак-накопитель; 10 – система регулирования уровня; 11 – насос второго подъема; 12 – напорный трубопровод второго подъема.

Схема подачи воды из р. Вуокса для дальнейшей ее очистки и потребления представлена на рис. 4. Исходная вода забирается насосом для потребления сразу же после прохождения ее через каменистый порог, где насыщается кислородом воздуха вследствие сильной турбулизации. Такая, крайне агрессивная, вода насосом подается по трубопроводу в напорную емкость, которая заполняется через нижний трубопровод по сигналу датчика уровня. Отличительной особенностью данной системы является отсутствие контакта потребляемой воды, находящейся в трубопроводе, с кислородом воздуха, т.к. в процессе водопотребления обменивается только нижняя часть напорной емкости с водой (емкость играет роль расширительного бака).

Это приводит к тому, что двухвалентное железо, появляющееся в трубопроводе вследствие его коррозии, не окисляется далее до трехвалентного, и в таком виде поступает на очистку.

Данный трубопровод в комплексе с агрессивной водой р. Вуокса являлся электрохимическим генератором ионов Fe^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} с конечной концентрацией у потребителя по железу до $3,6 \text{ мг/дм}^3$, по марганцу – до $0,4 \text{ мг/дм}^3$ и по цинку – до $2,5 \text{ мг/дм}^3$, в котором электрохимическая коррозия происходит в зонах многочисленных нарушений цинкового покрытия стали, а также пары железо – медь (латунь) в условиях хорошего заземления. [5]

Установлено, что окисления иона Fe^{2+} в трубопроводах не происходит, что говорит о расходовании всего кислорода, растворенного в воде, на реакцию окисления железа и цинка.



Динамика роста концентрации ионов Fe^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} в воде трубопровода представлена на рис. 5. Стрелкой обозначен момент ввода трубопровода в эксплуатацию.

Видно, что наблюдается рост концентрации вышеназванных ионов (а в сезон 2009 года даже и меди Cu^{2+}) с увеличением времени эксплуатации, что говорит об усилении скорости коррозии трубопровода. Эти концентрации уже значительно превышают ПДК (по железу в 12 раз, по марганцу в 6 раз, по цинку в 2,5 раза).

Последующая коагуляционная очистка от иона Fe^{2+} практически не дает результата, т.к. коагуляция $\text{Fe}(\text{OH})_2$ происходит при pH более 9,5, что неприемлемо по гигиеническим соображениям, а сорбция его на

хлопьях $\text{Al}(\text{OH})_3$ при более низких значениях pH незначительна. Практически полное удаление ионов Fe^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} из этой воды происходит на фильтре с природным цеолитом-клиноптилолитом в Na^+ – форме, в то время как активированный уголь не очищает воду от ионов Fe^{2+} и Zn^{2+} .

С другой стороны, исходная вода р. Вуокса (без прохождения через изучаемый трубопровод) содержит некоторое достаточно постоянное ($0,51 - 0,69 \text{ мг/дм}^3$ – за период 2004 – 2009 г.) количество железа (по июлю – июню) в двухвалентной форме в виде гуматов, устойчивых к окислению кислородом воздуха и очень медленно окисляющихся перманганатом калия, но хорошо поглощаемых активированным углем.

Двухвалентное железо в воде из трубопровода быстро окисляется перманганатом калия и не поглощается активированным углем, что свидетельствует об отсутствии гуматов железа (Fe^{2+}).

Таким образом, проведенные наблюдения и исследования показали следующее.

1. Воды р. Вуокса в летний период имеют нестабильные показатели качества (в особенности общей щелочности), что осложняет соблюдение точных и стабильных режимов их коагуляционной очистки, которая невозможна без искусственной коррекции щелочности путем использования второго дозатора, а также достаточно агрессивны, вызывая сильную коррозию трубопроводов.

2. Двухдозаторная схема позволяет использовать различные коагулянты, причем увеличение дозы защелачивающего компонента обеспечивает более надежное поддержание диапазона pH коагуляции, однако приводит к увеличению расхода коагулянта.

3. При поступлении в агрессивную воду р. Вуокса свежих продуктов коррозии стальных трубопроводов (ионов Fe^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+}) их удаление более эффективно сорбционными методами, с применением природных цеолитов и активированных углей. Коагуляционная очистка вод в этом случае менее эффективна (особенно по иону Fe^{2+}).

Литература

1. Клячко В. А., Апельцин И. Э. Очистка природных вод – М., 1971.
2. Хаммер М. Технология обработки природных и сточных вод – М., 1979.
3. Алексеев Л. С., Гладков В. Л. Улучшение качества мягких вод – М., 1994.
4. Таубе П. Р., Баранова А. Г. Химия и микробиология воды – М., 1983.
5. Некрасов Б. В. Основы общей химии – М., 1970, т. 3.

*Алексей Викторович Чечевичкин, Санкт-Петербург
Тел. раб.: 535-99-39; эл. почта: filter-w@mail.ru