



Р.И. АЮКАЕВ, Е.Г. ПЕТРОВ, Р.Р. АЮКАЕВ

ПРОБЛЕМЫ УДАЛЕНИЯ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД В РОССИИ

Россия занимает примерно шестую часть территории земного шара. Примерно треть ее территории приходится на районы, где водоемы имеют болотное питание. На Северо-Западе России с достаточно высокой плотностью населения (Ленинградская, Новгородская, Вологодская, Ярославская, Архангельская, Мурманская области, Карелия и Коми Республики) основными источниками для хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения являются реки, озера, искусственные водоемы, в которых цветность воды по платиново-кобальтовой шкале колеблется от 50 до 400 градусов. Эти воды отличает также низкая щелочность - до $0,25 \pm 0,45$ мг-экв/л, малое содержание - до 40-70 мг/л, низкая большую часть года температура воды - от 2 до 15 градусов по Цельсию. В Западной и Восточной Сибири, в районах нефтедобычи, в районах вечной мерзлоты в подземных водах, используемых для хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения, встречаются наряду с гумусовыми веществами также газ метан, органические вещества в коллоидной форме.

Целый ряд водоемов Подмосковья, Калининградской области также богаты гумусовыми веществами. В России практически нет ни одной реки, используемой в качестве источника водоснабжения, где не стояла бы проблема снижения ее цветности до нормативной в питьевом водоснабжении.

Согласно современным представлениям гумусовые вещества можно отнести к полиэлектролитам со слабо выраженными кислотными свойствами. Кислотные свойства гумусовых веществ обусловлены наличием в их структуре карбоксильных (COOH) и фенолгидроксильных (OH) групп, которые в основном и определяют реакционную способность этих природных органических соединений. Благодаря наличию большого количества связанных анионов (COO-) частицы (ассоциаты) гумусовых веществ несут суммарный отрицательный заряд.

Основными группами гумусовых веществ являются гуминовые кислоты, ульминовые кислоты и фульвокислоты. Фульвокислоты, в свою очередь, делятся на апокреновые и креновые кислоты.

Гуминовые кислоты, извлеченные из различных почв, имеют следующий элементарный состав: углерод (C) - 50-62%, водород (H) - 2,8-6,9%, кислород (O) - 31-40%, азот (N) - 2-6%.

Колебания в элементарном составе гуминовых кислот объясняются тем, что они представляют собой не химически индивидуальные кислоты определенного строения, а группу высокомолекулярных химических соединений, сходных по составу и свойствам.

Фульвокислоты, как и гуминовые кислоты, представляют собой группу близких по строению высокомолекулярных соединений. Элементарный состав фульвокислот отличается от элементарного состава гуминовых кислот меньшим содержанием C и N и большим содержанием O и H.

В числе функциональных групп фульвокислот имеются карбоксильные и



фенолгидроксильные группы.

Реакционная способность гумусовых веществ (кислоты) и особенно их предрасположенность к ионному обмену с катионами щелочных и щелочноземельных металлов доказана многими исследователями. Наиболее реакционноспособны функциональные группы - карбоксильные и фенолгидроксильные. При ионном обмене водород указанных функциональных групп замещается катионом щелочного или щелочно-земельного металла с образованием гуматов. Карбоксильные группы отличаются от фенолгидроксильных тем, что их водород замещается катионом металла при нейтральной реакции, тогда как водород фенолгидроксильной группы - лишь при щелочной реакции.

Способность водорода групп COOH и в меньшей степени OH замещаться на катионы одно- и двухвалентных металлов определяет значительную емкость поглощения катионов, характерную для гумусовых кислот. Она может достигать 650 мг-экв на 100 г сухого вещества гуминовых кислот.

Соли гуминовых кислот и одновалентных оснований (Na, K, Li) растворимы в воде и образуют темноокрашенные соли. Соли гуминовых кислот с двух- и трехвалентными катионами, называемые гуматами и фульватами, нерастворимы и находятся в состоянии гелей.

Гумусовые вещества - гуминовые и фульвокислоты - обладают значительной способностью к образованию комплексных органоминеральных соединений с железом, алюминием, медью и другими поливалентными катионами.

В России до последнего времени в подавляющем большинстве случаев для обработки высокоцветных вод используется реагентная схема дестабилизации загрязнении с последующей их двухступенной сепарацией в отстойниках или флотаторах на первой ступени и на зернистых фильтрах на второй ступени.

Наряду с классическими скорыми зернистыми фильтрами с нисходящим движением воды начиная с 1960 года в России широкое применение получили разработанные Д. Минцем контактные осветлители - зернистые фильтры с восходящим движением воды /1/. Эти сооружения оказались особенно эффективными для очистки высокоцветных вод в северных районах России, где из-за низких температур воды коагуляция в свободном объеме идет плохо (Мурманск, Ленинградская область, Костомукша), и в средней полосе России, где кроме гуминовых веществ воду загрязняют минеральные вещества (Самара, Уфа).

Удачным для очистки высокоцветных вод оказалось применение двухступенного фильтрования /2/. В этих сооружениях обработанная коагулянтом вода подается на первую ступень фильтров с восходящим движением воды. Эти фильтры имеют высокую грязеемкость. Они продолжают задерживать загрязнения даже после того, как качество фильтрата уже не соответствует стандарту. Доочистку производят на скорых фильтрах второй ступени. В них вода движется сверху вниз. Такие сооружения построены и успешно эксплуатируются уже более 10 лет в Архангельске. Схема двухступенного фильтрования запроектирована и для города Петрозаводска, к сожалению начатое уже строительство сооружений производительностью 125000 м³/сут в настоящее время остановлено из-за отсутствия средств.



Известно, что применение реагентной обработки воды для удаления из нее гуминовых веществ имеет ряд недостатков:

- применение хлорреагентов для предварительной дезинфекции воды и содержания очистных сооружений в санитарно-благополучном состоянии, для предварительного окисления и разрушения длинных молекул органических кислот приводит к образованию хлорорганических токсикантов /3/;

- обработка осадков от регенерации зернистых фильтров по затратам соизмерима с процессом подготовки питьевой воды /4/;

- низкая щелочность поверхностных вод Северо-Запада требует предварительного подщелачивания содой или известью, что еще более усложняет и удорожает процесс

Широкое распространение высокоцветных вод в России обусловило появление большого количества диссертационных работ, посвященных совершенствованию процессов их реагентной обработки. Прекрасная монография Е. Бабенкова обобщает этот цикл работ по состоянию на 1977 год /5/.

В 70-80 годы защищены докторские диссертации, посвященные интенсификации работы зернистых фильтров. Так, предложенная Р. Аюкаевым /7/ замена кварцевого песка на новые материалы (дробленые керамзит и шунгизит, аглопорит, туфы и шлаки, габбро-диабаз, грано-диорит) позволяет поднять производительность фильтров в 2-3 раза. Рекомендации А. Фоминых сводятся к замене кварцевого песка на дробленые горелые породы /8/.

Высокая эффективность применения новых фильтрующих материалов объясняется их развитой удельной поверхностью, высокой межзерновой пористостью, малым гидравлическим начальным сопротивлением и низкой скоростью прироста потерь напора при коьматации зернистого слоя.

За несколько лет в России были исследованы и получено разрешение на применение в питьевом водоснабжении более 20 новых фильтрующих материалов, значительно более эффективных, чем кварцевый песок /9/.

Совершенствованию конструкций зернистых фильтров посвящены работы М. Журбы по плавающим загрузкам из вспененного пенополистирола /10/, П. Грабовского по интенсивным методам регенерации зернистого слоя /11/.

В современных условиях из-за высоких антропогенных нагрузок на водоемы барьерная роль зернистых фильтров при реагентной обработке воды оказывается недостаточной.

Представляет интерес цикл работ, посвященных сорбционным методам удаления из воды гумусовых веществ. В экспериментах /12/ нашли подтверждение выводы многих исследователей в части образования гуматов-солей гумусовых кислот, полученных в результате взаимодействия водного раствора гумусовых кислот (высокоцветная природная вода) и хлорида магния.

Спектральный анализ образовавшегося осадка бурого цвета, выполненный на спектрографе ЦК-20, работающем в диапазоне частот от 400 до 1700 см, показал, что спектрограмма имеет минимум при частоте 965см⁻¹, соответствующий соединению Mg-R, где R-кислотный остаток.



Исследования показали, что вследствие взаимодействия Mg^{2+} и Ca^{2+} с активными ионогенными группами макромолекул гумусовых кислот (при pH больше 7) понижается отрицательный заряд отдельных звеньев, что уменьшает энергию их отталкивания и обуславливает образование компактной коллоидной структуры.

На основе исследований был подобран композиционный состав алюмосиликатных сорбентов для обесцвечивания природных вод фильтрованием. Для этих целей использованы широко распространенные на территории России монтморилонитовые и каолиновые группы глинистых минералов. Отличительным свойством этих минералов является «дефектность» их кристаллической решетки и способность к катионному замещению. Оказалось, что из всех щелочных и щелочно-земельных катионов катион магния (Mg) имеет наименьшую способность к необменному закреплению в кристаллической структуре глинистого минерала. Учитывая способность гумусовых кислот к ионному обмену с солями щелочно-земельных металлов, эффективное обесцвечивание природных вод фильтрованием эффективно осуществляется в зернистой загрузке из активированного фильтрующего материала, имеющего в своей структуре избыточные катионы щелочно-земельного металла, в частности, магния.

При изготовлении гранулированного фильтрующего материала из каолинита с добавкой малорастворимого соединения магния в процессе термической обработки гранулята при $t=850-950^{\circ}C$ происходит разложение магнийсодержащего соединения с образованием оксида магния. Кристаллическая решетка оксида магния имеет сходство с кристаллической решеткой каолинита. Катионы магния в избытке насыщают межслоевое пространство каолинита и при фильтровании воды через гранулированную загрузку продуцируют в нее. При этом катионы магния образуют с гуминовыми кислотами нерастворимые соединения гумата магния. Гуматы магния отлагаются в межпоровом пространстве зернистой загрузки в виде коллоидной структуры.

Известно, что коллоиды, обуславливающие цветность воды, в основном несут на себе отрицательный заряд. В результате исследований был получен зернистый материал, поверхность которого имеет положительный заряд, что способствует эффективному прилипанию частиц гуматов магния к поверхности зерен.

Проведенные эксплуатационные наблюдения показали, что при цветности исходной воды 90-110 градусов при скорости фильтрования 5м/ч продолжительность фильтроцикла достигала 12-14 ч. Сорбент прекрасно удаляет из воды также токсины, хлорорганику, нефтепродукты, соли тяжелых металлов, радионуклиды. В пригородах Санкт-Петербурга и Великих Лук организовано производство промышленных партий такого сорбента. Под руководством В. Драгинского выполнен цикл работ по окислительно-сорбционной очистке воды от гуминовых веществ, других органических загрязнений /13/. Показано, что высокие дозы озона позволяют существенно снизить цветность воды. Отмечено наличие определенной пороговой величины цветности, ниже которой она может быть снижена окислительно-сорбционным методом. Величина остаточной цветности различна для каждого типа вод. Анализ и обобщение данных показывают интересную картину изменения удельного расхода озона в зависимости от исходной цветности воды в водоеме. Так, при снижении цветности со 100-250 градусов до 50-60 удельный расход озона практически не зависит



от цветности исходной воды. При необходимости глубокого окисления и уменьшения цветности до 25-40 градусов расход озона существенно повышается. Совместное применение озона и активированного угля позволяет снизить цветность воды до 5-15 градусов при одновременном уменьшении дозы озона.

Исследованы также санитарно-гигиенические характеристики метода.

Показано, что в озонированной воде незначительно снижается индекс энтерококков, полностью отсутствуют кишечные палочки, но создаются благоприятные условия для развития других микроорганизмов, в частности клесбиелл и псевдомонад. Стимулирование их роста обусловлено трансформацией гумусовых соединений под влиянием озона и образованием органических веществ, которые легко усваиваются данными бактериями.

Для оценки влияния гумусовых веществ и продуктов их трансформации при озонировании на здоровье человека был проведен хронический эксперимент на теплокровных животных. Результаты длительных исследований показали, что исходная вода с повышенной цветностью также как и обработанная озоном вода обладает определенной биологической активностью. Длительное употребление животными воды, обработанной по полной схеме (озон-уголь активированный -хлорирование), не вызывало изменений в функциональном состоянии изученных органов и систем. Получено разрешение Министерства здравоохранения России на применение метода «озон - активированный уголь» в технологии подготовки питьевой воды.

Высокая эффективность окислительно-сорбционного метода водоочистки позволила достаточно оперативно для российских условий организовать производство озонаторов на бывших оборонных предприятиях Нижнего Новгорода, Москвы и Санкт-Петербурга. Производство активированных углей в России также можно считать делом отлаженным (ряд городов Урала) /14/.

В Петрозаводском госуниверситете выполнена аспирантская работа /Л. Лунина/ по реализации синергидного эффекта при обработке высокоцветных вод ультрафиолетом и пероксидом водорода. Удавалось получать устойчивый эффект снижения цветности речной воды с 90-120 до 20 градусов при достаточно низких энергозатратах. В настоящее время в мире накоплен значительный опыт по комплексному применению окислителей (хлора, озона, йода, пероксида водорода) и ультрафиолета.

В последние 10-15 лет в России интенсивно развивают работы по мембранной технологии водоочистки /15-19/. Основное направление - обессоливание воды для энергетических объектов. В работах этого профиля удаление гуминовых веществ рассматривается только как фактор снижения селективных возможностей мембран. Так, в работе /18/ указывается, что главная проблема, связанная с присутствием гуминовых кислот в опресняемой воде, состоит в том, что гуминовые кислоты коагулируют и высаживаются из раствора в основном при использовании катионных полимеров в качестве флокулянтов при предварительной обработке воды. Осаждение скоагулированных гуминовых кислот в мембранных аппаратах ведет к увеличению потерь напора, развитию концентрационной поляризации, снижающей как производительность, так и селективность мембран.

Скорость накопления органического материала на мембранах снижается с увеличением массы накапливаемого осадка. Как показали эксперименты, проведен-



ные с композитными обратноосмотическими мембранами, количество адсорбированного органического материала на 1м² поверхности в продолжении эксперимента не превышало 1500 мг. После этого на мембране образуется тонкий адсорбционный слой, который отторгает органические молекулы. Таким образом, сорбционная емкость мембран исчерпывается. Накопленная масса органического вещества не оказывает значительного влияния на показатели мембран даже при высоких содержаниях растворенных фульвокислот и гуминовых кислот в исходной воде. Эти вещества не создают серьезных проблем при эксплуатации мембранных установок. Органические осадки легко удаляются с помощью моющих растворов в щелочной среде, например, 1%-ным раствором триполифосфата натрия.

При обработке богатой органикой воды особо встает проблема биологического обрастания поверхности мембран. В работе /18/ приводятся результаты экспериментальных исследований в этом направлении. Целая серия российских работ посвящена мембранной обработке высокоцветных вод в режиме ультрафильтрации /например, 17/. Удачным оказалось применение для очистки цветных вод ультрафильтрационных мембранных аппаратов типа AP с полиамидными мембранами в виде полых волокон со средним диаметром пор от 1 до 7,5 нм при рабочих давлениях от 0,08 до 0,20 МПа. В результате использования таких аппаратов удалось снизить цветность исходной воды с 35-40 градусов до 2-5 градусов при применении коагулянтов и до 3-12 градусов по платино-кобальтовой шкале без применения коагулянтов. Биологическими анализами установлен 100%-ный эффект удаления из воды реки Нева микроорганизмов группы кишечных палочек.

Изменения последних десяти лет в укладе хозяйственных отношений в России, переход от плановой экономики к рыночной коренным образом меняет ситуацию с продвижением новых научных разработок в промышленность. Заинтересованность промышленности в снижении капитальных и эксплуатационных затрат при производстве продукции определяют интерес к прогрессивным техническим решениям. Замечательным примером в российском научно-производственном бизнесе может служить опыт фирмы «Waterlab» /18/. Изготавливаемые этой фирмой обратноосмотические установки по капитальным затратам значительно дешевле мембранных установок, изготавливаемых ведущими зарубежными фирмами. Так, удельные капитальные затраты на 1 м³ суточной производительности составляют здесь 200-300 долларов США по сравнению с 500-600 долларов США для установок зарубежных фирм. Портфель заказов фирмы «Waterlab» заполнен до отказа.

Меняется характер научных публикаций в российской научной литературе. Полному откровению авторов в советские времена, когда научная информация в стране оставалась не востребованной и публиковались все тонкости, вплоть до «ноу-хау», на смену приходят публикации по типу зарубежных, когда подаются только возможности процесса и прочно спрятана его суть.

Литература

1. Минц Д.М., Шуберт С.А. Контактные осветлители для очистки воды. М., МКХ РСФСР, 1955.
2. Непаридзе Г. Г. Исследование и разработка технологии очистки вод поверх-



ностных водоисточников двухступенным фильтрованием. Кандидатская диссертация. М., АКХ, 1990г.

3. Алексеева Л.П. Технология подготовки питьевой воды, предотвращающая образование галогенорганических соединений. Кандидатская диссертация. М., АКХ, 1988.

4. Любарский В.М. Обработка гидроксидных осадков поверхностных природных вод. Докторская диссертация. Л. ЛИСИ, 1988.

5. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.-Наука, 1977.

6. Минц Д.М. Теоретические основы технологии очистки воды. М-Стройиздат., 1964.

7. Аюкаев Р.И. Теоретическое обобщение и промышленный опыт интенсификации работы водоочистных фильтров с высокопористыми материалами. Докторская диссертация М.-ВНИИ ВОДГЕО., 1981.

8. Фоминых А.М. Интенсификация процессов разделения суспензий в технологии очистки природных вод. Докторская диссертация. М.-ВНИИ ВОДГЕО., 1984.

9. Аюкаев Р.И., Мельцер В.З. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды. Справочное пособие. Л.-Стройиздат, 1985.

10. Журба М.Т. Пенополистирольные фильтры. М.-Стройиздат, 1984.

11. Грабовский П.А. Интенсификация скорых фильтров совершенствованием регенерации загрузки и конструкций дренажей. Докторская диссертация. Л.ЛИСИ, 1990.

12. Петров Е.Г. Технология обесцвечивания природных вод фильтрованием через алюмосиликатный адсорбент, активированный соединениями магния. Докторская диссертация. С.-Петербург, ГАСИ, 1996.

13. Драгинский В.Л. Технология озонирования и сорбционной очистки от загрязнений природного и антропогенного происхождения в системах питьевого водоснабжения. Докторская диссертация. М. ВНИИ ВОДГЕО, 1997.

14. Методические рекомендации по применению озонирования и сорбционных методов в технологии очистки воды от загрязнений природного и антропогенного происхождения. М. НИИ КВОВ., 1995.

15. Карелин Ф.Н. Обессоливание природных и сточных вод методом обратного осмоса. Докторская диссертация. М. ВНИИ ВОДГЕО., 1981.

16 Карелин Ф.Н. Обратноосмотическое обессоливание воды для энергетических объектов. Докторская диссертация. М. МЭИ., 1990.

17. Нгуен-Нью-ХА. Очистка воды на ультрафильтрационных мембранных аппаратах. Кандидатская диссертация. С.-Петербург, ЛИСИ, 1992.

18. Первов А.Г. Разработка и внедрение мембранной обратноосмотической технологии в области водоподготовки. Докторская диссертация. М. ВНИИ ВОДГЕО., 1997.

19. Назаренко П.И. Усовершенствование системы водоснабжения атомно-опреснительного комплекса. Докторская диссертация М.НИИ ВОДГЕО., 1999.