

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД

© 2015 г. Т.О. Ахметов¹, В.Д. Назаров², В.С. Горячев³

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение по мониторингу водных объектов бассейнов рек Белой и Урала, г. Уфа

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

³ Отдел водных ресурсов по Республике Башкортостан Камского бассейнового водного управления (ОВР по РБ Камского БВУ) Федерального агентства водных ресурсов, г. Уфа

Ключевые слова: геохимический барьер, районы интенсивной добычи нефти или металлосодержащих руд, комплексная очистка природных загрязненных вод, хлориды, сульфаты, железо, марганец, медь, нефтепродукты, сульфиды, йод.



Т.О. Ахметов



В.Д. Назаров



В.С. Горячев

Представлена разработанная технология комплексной очистки поверхностных природных водотоков от характерных для районов нефтедобычи загрязняющих веществ методом горизонтального фильтрования на модели геохимического барьера с зернистой загрузкой из силицированного кальцита. Экспериментально доказана эффективность предложенного способа очистки загрязненных природных водотоков, которая выражается в высокой степени очистки вод (до 99–100 %).

Известно применение геохимических барьеров для очистки природных вод от загрязняющих веществ. Геохимические барьеры – это участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрации [1]. Из природных минералов наиболее широкое применение для геохимических барьеров нашли карбонаты – кальцит, доломит, магнезит [2]. При использовании в качестве барьера кальцита фракции 0,1 мм

в статических условиях в концентрации 20 г/л происходит осаждение меди на 100, никеля на 80, железа на 90 % [3]. Недостаток такого технического решения – сложность применения статического метода для очистки природных вод в водотоках.

Также известен горизонтальный геохимический барьер прямоугольной формы, оборудованный приемками для осадка [4]. Геохимический барьер размером 615×8,4×2 м (длина×ширина×высота) выполнен в виде бетонного резервуара, заполненного контейнерами с дробленным карбонатом. Эффект очистки воды от ионов тяжелых металлов составляет 99,4 %, производительность – 342 м³/ч. При пористости загрузки 50 % расчетное время пребывания воды в геохимическом барьере составляет 15,1 ч. Недостатком данного геохимического барьера являются его большие габариты, длительность пребывания очищаемой воды в сооружении, значительные материальные затраты, сложность удаления осадка из приемков [4].

Известен геохимический барьер, заполненный дробленным карбонатом кальция СаСО₃, имеющий систему промывки фильтрующего материала, включающую водозаборное устройство, промывной насос, отстойную камеру с приемком, шламовую площадку [5]. Недостатки метода: невысокий эффект очистки, промывка фильтрующего материала может осуществляться только при прекращении подачи воды, что в водотоках трудно реализовать.

Силицированный кальцит – активный фильтрующий и каталитический материал нового поколения, не имеющий аналогов в России и за рубежом, может использоваться для удаления (окисления) железа, марганца, сероводорода, солей жесткости, тяжелых металлов и радионуклидов [6].

Цель исследования – разработка способа очистки загрязненных природных поверхностных водотоков в районах интенсивной добычи нефти и металлосодержащих руд на основе использования геохимического барьера с зернистой загрузкой из силицированного кальцита. Для достижения поставленной цели необходимо было решение следующих задач: 1) разработать горизонтальную конструкцию геохимического барьера с зернистой загрузкой из силицированного кальцита; 2) провести цикл экспериментов по очистке загрязненных вод на разработанной модели методом фильтрования.

Авторами была изготовлена модель вышеуказанного геохимического барьера. На ней проведена комплексная очистка воды от загрязняющих веществ (ЗВ), характерных для водной среды районов добычи нефти и руд металлов.

Модель геохимического барьера представляет горизонтальный лоток из окрашенного нержавеющей металла полукруглой формы (длина 400, ширина 20, глубина 15 см), установленный на доске (длина 420, ширина 20, высота 5 см) под углом 1° к горизонтальной поверхности для создания

уклона водного потока. Фильтрующий материал – зернистая загрузка из силицированного кальцита с размерами зерен 2–15 мм.

Методика проведения экспериментов заключалась в фильтровании через зернистую загрузку обычной водопроводной воды, загрязненной высокими концентрациями хлоридов, сульфатов, железа, марганца, меди, нефтепродуктов, сульфидов, йода со скоростью 1 м/ч, которая выбрана как средняя и наиболее оптимальная с позиции как степени очистки, так и производительности модели геохимического барьера. Так имитировалось загрязнение водной среды веществами, характерными для районов нефтедобычи. Проводили 4 стадии очистки, каждая из которых включала фильтрование загрязненной воды по одной длине лотка (4 м) и промывку геохимического барьера чистой водой после фильтрования, т. е. геохимический барьер без изменения физических размеров был фактически удлинён, а пробы воды отбирались через 4, 8, 12 и 16 м соответственно (табл. 1 и 2, рис. 1).

Согласно приведенным в таблицах данным, комплексная очистка характеризуется следующей степенью очищения:

- по хлоридам: до уровня как ПДК_{хп}, так и ПДК_{рх} на четвертой стадии очистки, в итоге 0,91 ПДК_{рх} (снижение исходной концентрации в 26,6 раз);
- по сульфатам: до уровня ПДК_{хп} в начале третьей стадии, в итоге – 2,15 ПДК_{рх} (снижение исходной концентрации в 9,5 раз);
- по нефтепродуктам: до уровня ПДК_{хп} и ПДК_{рх} на четвертой стадии очистки, в итоге 1,00 ПДК_{рх} (снижение исходной концентрации в 20,4 раз);
- по железу: до уровня ПДК_{хп} в конце первой стадии, до уровня ПДК_{рх} на второй стадии, в итоге 0,40 ПДК_{рх} (снижение исходной концентрации в 917,5 раз);
- по марганцу: до уровня ПДК_{хп} на четвертой стадии, в итоге 8,0 ПДК_{рх} (снижение исходной концентрации в 142,5 раза);
- по меди: до уровня ПДК_{хп} на четвертой стадии, в итоге 450,0 ПДК_{рх} (снижение исходной концентрации в 2217,8 раз);

Таблица 1. Снижение концентрации комплекса загрязняющих веществ в геохимическом барьере в зависимости от его длины при скорости фильтрования 1 м/ч

Длина лотка на участке отбора пробы, м	Концентрация (мг/л) при скорости фильтрования 1 м/ч							
	Хлориды	Сульфаты	Нефтепродукты	Железо	Марганец	Медь	Сульфиды	Йод
0	7295,00	2045,00	1,02	36,70	11,40	998,00	48,50	36,55
4	2753,00	800,00	0,44	0,13	0,44	103,00	0,12	0,67
8	1143,00	524,00	0,25	0,09	0,28	52,86	0,04	0,20
12	466,00	350,00	0,12	0,06	0,16	5,40	0,01	0,12
16	274,00	215,00	0,05	0,04	0,08	0,45	0,005	0,07

Таблица 2. Степень очистки воды в геохимическом барьере от комплекса загрязняющих веществ в зависимости от его длины при скорости фильтрации 1 м/ч

Длина лотка на участке отбора пробы, м	Степень очистки (%) при скорости фильтрации 1 м/ч							
	Хлориды	Сульфаты	Нефтепродукты	Железо	Марганец	Медь	Сульфиды	Йод
1	15,57	15,22	14,22	24,90	24,04	22,42	24,93	24,54
2	31,13	30,44	28,43	49,81	48,07	44,84	49,88	49,08
3	46,70	45,66	42,65	74,74	72,11	67,26	74,80	73,63
4	62,26	60,88	56,86	99,65	96,14	89,68	99,75	98,17
5	67,78	64,25	61,76	99,67	96,49	90,93	99,79	98,50
6	73,30	67,63	65,69	99,70	96,84	92,19	99,84	98,80
7	78,81	71,00	70,59	99,73	97,19	93,45	99,88	99,12
8	84,33	74,38	75,49	99,75	97,54	94,70	99,92	99,45
9	86,65	76,50	78,43	99,78	97,81	95,89	99,94	99,51
10	88,97	78,63	81,37	99,81	98,07	97,08	99,96	99,56
11	91,29	80,76	85,29	99,81	98,33	98,27	99,98	99,62
12	93,61	82,89	88,24	99,84	98,60	99,46	99,98	99,67
13	94,27	84,54	90,20	99,84	98,77	99,58	99,98	99,73
14	94,93	86,19	92,16	99,86	98,95	99,71	99,99	99,75
15	95,59	87,84	94,12	99,89	99,12	99,83	99,99	99,78
16	96,24	89,49	95,10	99,89	99,30	99,95	99,99	99,81

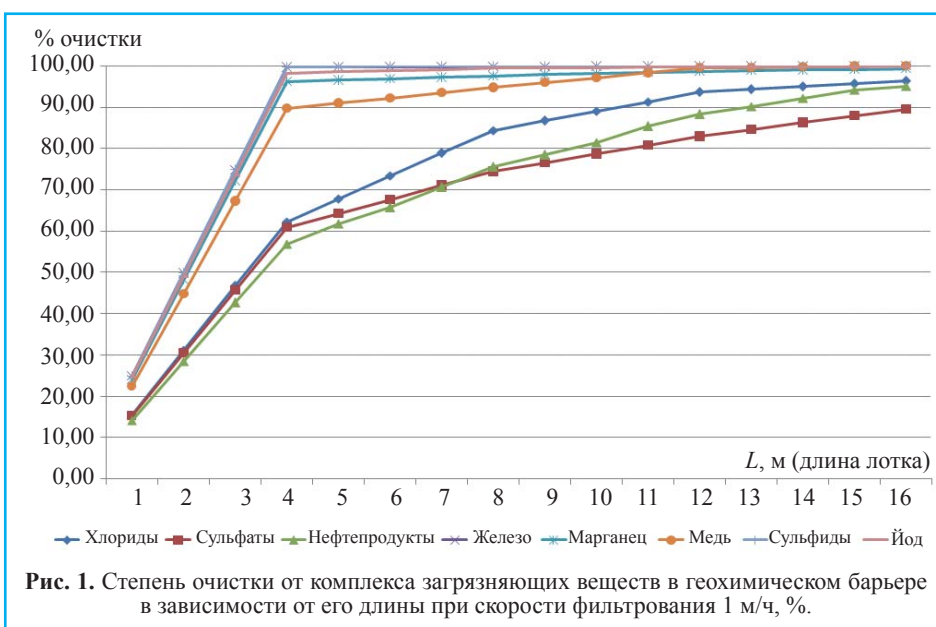


Рис. 1. Степень очистки от комплекса загрязняющих веществ в геохимическом барьере в зависимости от его длины при скорости фильтрации 1 м/ч, %.

– по сульфидам: до уровня ПДК_{хп} на рубеже второй и третьей стадий, до уровня ПДК_{рх} на четвертой стадии, в итоге 1,00 ПДК_{рх} (снижение исходной концентрации в 9700 раз);

– по йоду: до уровня ПДК_{рх} на второй стадии, до уровня ПДК_{хп} на рубеже третьей и четвертой стадий; в итоге 0,56 ПДК_{хп} (снижение исходной концентрации в 522,1 раза).

Таким образом, модель геохимического барьера с зернистой загрузкой из силицированного кальцита является эффективным и экономически целесообразным способом очистки загрязненных вод. Наглядно показано, что увеличение степени очистки прямо пропорционально снижению скорости фильтрации. В целом эффективность комплексной очистки (при скорости 1 м/ч): для сульфатов – 89,5 %, нефтепродуктов – 95,1 %, хлоридов – 96,2 %, для железа, марганца, меди, сульфидов и йода – почти 100 %. Высокая эффективность комплексной очистки наглядно демонстрирует, что даже одновременное смешивание высоких и экстремальных значений всех вышеуказанных ЗВ и создание однородного грязного водного раствора не влияет на степень очищения от каждого из них. Это обусловлено как высокими очищающими способностями фильтрующего материала, так и удачной конструкцией модели геохимического барьера и правильно подобранными скоростями фильтрации.

На основе проведенных экспериментов, показавших высокую эффективность очистки от различных загрязняющих веществ как по отдельности, так и в комплексе, разработана конструкция геохимического барьера для эффективной очистки воды в водотоках с возможностью промывки фильтрующего материала.

Данная модель включает емкость, загруженную минеральным зернистым фильтрующим материалом из карбонатных пород, систему промывки фильтрующего материала, состоящую из водозаборного сооружения, промывного насоса и шламовых площадок. Устройство выполнено в виде вертикально размещенных перфорированных труб, образующих расположенные перпендикулярно потоку воды ряды, соединенные коллектором, перед которыми вертикально расположены стержневые электроды из электроположительного и электроотрицательного материалов, создающие электрохимические источники тока и образующие параллельные промывным трубам ряды. Устройство дополнительно содержит приемки, расположенные под геохимическим барьером, оборудованные системой удаления осадка на шламовые площадки.

В качестве фильтрующего материала использован силицированный кальцит фракции 5–20 мм. Электроположительный электрод выполнен из медного стержня диаметром 3–5 мм, электроотрицательный – из алюминиевого стержня диаметром 3–5 мм. Расстояние между рядами электродов

в электрохимическом источнике тока 0,2 м, между электродами в ряду 0,2 м, расстояние между электрохимическими источниками тока 1,0 м. Длина приемка в направлении потока воды равна 4 м, количество приемков 4. Объем секций шламовой площадки, принимающих осадок из первого приемка, равен объему секций шламовой площадки, принимающих осадок из второго, третьего и четвертого приемка. На рис. 2 представлен геохимический барьер, встроенный в русло водотока, на рис. 3 – план размещения электродов и промывных труб.

Геохимический барьер представляет заглубленный относительно дна русла водотока котлован 1, заполненный фильтрующим минеральным зернистым материалом 2. В теле геохимического барьера вертикально размещены промывные перфорированные трубы 3, образующие расположенные перпендикулярно потоку воды ряды, соединенные коллектором 4. Между промывными трубами 3 и за их пределами вертикально размещены стержневые электроды из электроположительного 5 и электроотрицательного материала 6, образующие ряды, параллельные промывным трубам. У дна котлована 1 горизонтально проложены щелевые дренажные трубы 7. В русле водотока перед геохимическим барьером установлено водозаборное сооружение 8, связанное с промывным насосом 9, соединенным с патрубком подачи промывной воды 10.

Котлован 1 в нижней части оборудован приемками 11, расположенными последовательно по длине геохимического барьера. Количество приемков определяется количеством рядов вертикальных перфорированных промыв-

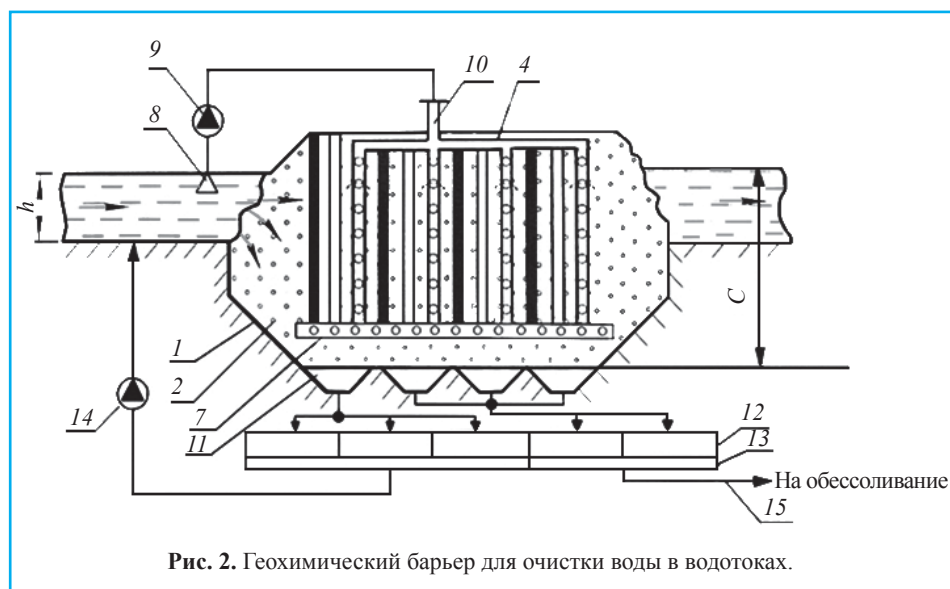


Рис. 2. Геохимический барьер для очистки воды в водотоках.

ных труб 3. На некотором удалении от геохимического барьера размещены шламовые площадки 12 для приема промывных вод и осадков. Шламовые площадки 12 секционированы, количество секций – не меньше двух. На рис. 2 показаны четыре приемки 11: первый имеет выпуск в три секции шламовой площадки 12; второй, третий и четвертый приемки – в две секции. Нижняя часть шламовой площадки 12 оборудована дренажной системой 13, предназначенной для обезвоживания накопленных в шламовой площадке осадков. Дренажная система состоит из двух секций. В первой секции накапливается вода из первого приемки 11, она оборудована дренажным насосом 14. Во второй накапливается вода из остальных приемков 11, отличающаяся высокой минерализацией, вследствие чего оборудован самостоятельный выпуск 15.

Электроды 5 и 6 одинаковой полярности в каждом ряду соединены последовательно, имеют клеммы, вынесенные за пределы геохимического барьера. Между рядами электродов 5 и 6 подключены индикаторные светодиоды 16.

Как известно, в районах интенсивной нефтедобычи происходит загрязнение водных объектов ионами металлов, хлоридами, сульфатами, сульфидами, нефтепродуктами, йодом, бромом. Это объясняется тем, что эксплуатация нефтяных месторождений ведется с поддержанием пластового давления заводнением пластов. В процессе нагнетания воды в пласты под высоким давлением по причине негерметичности затрубного пространства происходит утечка высокоминерализованной воды и ее смешение с пресной водой подземных и поверхностных водных объектов. Водные объекты, в свою очередь, являются источниками питьевого водоснабжения.

Аналогичная картина характерна и для районов добычи и обогащения полезных ископаемых. Технология извлечения загрязняющих веществ из водотока следующая: вода поступает в заглубленный котлован 1, заполненный фильтрующим минеральным зернистым материалом 2 (силицированный кальцит) [7]. Для увеличения проницаемости геохимического барьера использована крупная фракция 5–20 мм. Силицированный кальцит обладает щелочными свойствами, поэтому вблизи зерен породы происходит интенсивное образование гидроксидов тяжелых металлов, обладающих низкой растворимостью, и выпадение их в осадок. Другой механизм извлечения металлов заключается в обмене ионов кальция минеральных гранул на ионы металлов, находящихся в воде, с образованием карбонатов металла.

Для увеличения эффекта очистки воды от ионов металлов в теле геохимического барьера вертикально установлены рядами стержневые электроположительные 5 и электроотрицательные электроды 6, образующие электрохимические источники тока. Электроды одинаковой полярности образуют чередующиеся ряды, расположенные перпендикулярно направле-

нию потока воды. Действие электрохимических источников тока основано на поляризации зерен фильтрующего материала с образованием связанного положительного и отрицательного зарядов, за счет чего ионы металлов притягиваются к противоположному заряду, что приводит к увеличению эффекта очистки воды.

Промывка геохимического барьера проводится водой, забираемой водозаборным сооружением 8 из русла водотока до геохимического барьера с помощью промывного насоса 9. Промывная вода через патрубок 10 поступает в коллектор 4 и распределяется между промывными трубами 3 с перфорацией. Промывная вода с извлеченными загрязняющими веществами накапливается в последовательно расположенных приемках 11. Экспериментально установлено, что ряд загрязняющих веществ (железо, медь, сульфиды металлов, нефтепродукты, йод) практически полностью извлекаются на длине геохимического барьера, равной 4 м. Концентрация других загрязняющих веществ (марганец, хлориды, сульфаты) меняется монотонно по длине всего геохимического барьера, равного 16 м. На основании этого длину приемка выбрали $a = 4$ м (рис. 3), а количество приемков равно 4.

Экспериментально установлено, что в первом приемке оседает половина загрязняющих веществ, причем металлы в виде гидроксидов практически полностью. Обезвоженный осадок может быть использован в гидрометаллургии. Для обезвоживания осадка предусмотрены 3 секции шламовой площадки 12, соединенные с первой секцией дренажной системы 13. Дренажная вода с низкой минерализацией перекачивается насосом 14 в голову сооружений.

Во втором, третьем и четвертом приемке 11 равномерно распределены осадки, содержащие аномально трудно извлекаемый марганец, а также соли, содержащие хлориды и сульфаты. Для обезвоживания этого осадка предусмотрены две секции шламовой площадки 12, соединенные со вто-

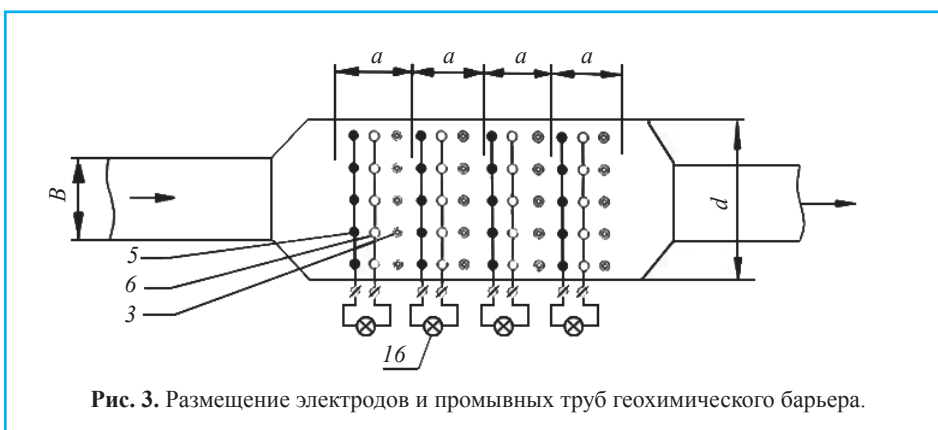


Рис. 3. Размещение электродов и промывных труб геохимического барьера.

рой секцией дренажной системы 13, имеющей самостоятельный выпуск 15, т. к. в процессе обезвоживания осадка минеральные соли частично растворяются, повышая минерализацию отводимой воды. Эта вода поступает либо на электродиализные аппараты для обессоливания, либо закачивается в нефтяные пласты для поддержания пластового давления, ее минерализация соответствует минерализации пластовой воды.

Опыты по очистке воды от железа, марганца, меди, сульфатов, хлоридов, сульфидов, йода, нефтепродуктов наглядно продемонстрировали высокий эффект очистки воды от загрязняющих веществ фильтрованием в предлагаемом геохимическом барьере. Применение электрохимических источников тока увеличивает эффект извлечения загрязняющих веществ. Из приведенных данных следует, что на длине геохимического барьера 4 м железо, медь, сульфиды, йод, нефтепродукты при скорости фильтрования 5 м/ч извлекаются на 96,0–99,8 %, что составило 39,0 % от исходной суммарной концентрации загрязняющих веществ без учета твердых взвешенных веществ. На длине геохимического барьера от 4 до 16 м частично извлекаются марганец, сульфаты и хлориды (36 %), в осадок переходят в основном минеральные соли. Объем осадка, образующегося в первом приемке, примерно равен объему осадка, образующегося во втором, третьем и четвертом приемках. Технический результат исследования заключается в повышении эффекта очистки воды в условиях природного водотока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перельман А.И.* Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982. 154 с.
2. *Алексеев В.А., Алексеенко Л.П.* Геохимические барьеры. М.: Логос, 2003. 144 с.
3. *Баюрова Ю.Л., Нестеров Д.П., Корнева Е.А.* Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16. № 3. С. 536–541.
4. *Исаева О.Ю.* Исследование перспективных методов очистки сточных вод от тяжелых металлов с целью создания эколого-геохимических барьерных зон: автореф. дис... канд. техн. наук. Уфа, 2006. 24 с.
5. Патент 88012 РФ. МПК C02F3/00, C02F3/32 Комплексное сооружение для биологической очистки сточных вод / В.Д. Назаров, М.В. Назаров, Н.В. Вадулина, Л.Р. Ирнарзова; заявл. 20.05.2009; опубл. 27.10.2009.
6. Фильтрующий материал // Малое инновационное предприятие Уфимского государственного нефтяного технического университета «АКВИТА»: сайт. Уфа, 2014. Режим доступа: <http://mip-ugntu.ru/material.html> (дата обращения 15.05.2014).
7. Патент 2086510 РФ. МПК C02F1/64, B01D24/16. Фильтр для очистки воды / В.Д. Назаров; заявл. 07.12.1995; опубл. 10.08.1997.

Сведения об авторах:

Ахметов Тимур Олегович, аспирант, Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ), заместитель начальника отдела, Федеральное государственное бюджетное учреждение по мониторингу водных объектов бассейнов рек Белой и Урала (ФГУ МВО БУ), 450006, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Ленина, 86; e-mail: gidrotim@gmail.com

Назаров Владимир Дмитриевич, д-р техн. наук, профессор, кафедра водоснабжения и водоотведения, Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ), 450080, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Менделеева, 195; e-mail: aqvita@mail.ru

Горячев Владимир Сергеевич, канд. геогр. наук, доцент, заместитель руководителя Камского БВУ – начальник ОВР по РБ, отдел водных ресурсов по Республике Башкортостан Камского бассейнового водного управления (ОВР по РБ Камского БВУ) Федерального агентства водных ресурсов, 450006, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Ленина, 86; e-mail: ovtrb@mail.ru