

тивность композита протестировали также с использованием естественного излучения в качестве активирующего.

Модификация композитов «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » гидроксидом аммония дает стабильное увеличение константы разложения в 1,4 – 2,7 раз во всем исследованном интервале температур и концентраций. Максимальную фотокаталитическую активность под действием солнечного света проявил образец, прокаленный при $750\text{ }^\circ\text{C}$, содержание модификатора гидроксида аммония в котором составило 6 мол%. Константа равновесия такого процесса составила $1,6 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}$.

Заключение. Структурно-адсорбционные, поверхностные свойства, а также фотокаталитическая активность композита ядро-оболочка зависит как от состава, так и от режима термообработки. Показано, что композиты «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » обладают высокой фотокаталитической активностью в процессе разложения аминоксантенового красителя Родамина FL – ВМ под действием УФ-излучения. Полученные результаты позволяют утверждать, что анионная модификация композитов «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » растворами гидроксида аммония, позволяет значительно увеличивать фотокаталитическую активность материала. Полученная константа скорости разложения Родамина при активации процесса естественным излучением составила $1,6 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}$, что в 2,7 раз выше по сравнению с немодифицированным композитом.

Список использованных источников

1 Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Жарский И.М. // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. №6. – С. 830-837.

2 Мурашкевич А.Н. Синтез и исследование фазовых превращений в композите SiO_2 - TiO_2 при термообработки. / А.Н. Мурашкевич, А.С. Лавицкая, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 4. – Минск. – 2008. – С 86-92.

3 Мурашкевич А.Н. Получение и свойства композита на основе оксидов титана и кремния / А.Н. Мурашкевич, А.С. Лавицкая // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2007. – № 2. – С. 5–11.

4 Морозов, А.Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.01 / А. Н. Морозов. – М., 2014. – 160 л.

5 Получение и свойства композитов на основе дисперсий оксидов титана и кремния: дисс. ... канд.хим.наук: 02.00.11 / О.А. Алисиёнок. – Минск.: БГТУ, 2014. – 145 л.

УДК 541.18.045.2

А.В. Бильдюкевич, академик, проф., д-р хим. наук; В.П. Касперчик, канд. хим. наук
Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

НАНОФИЛЬТРАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ДЛЯ НУЖД ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ

В последнее время для подготовки воды для нужд теплоэнергетики достаточно широко применяется 2-ступенчатая схема очистки исходной воды мембранными методами: низконапорная тупиковая ультрафильтрация (НТУФ) с последующим обратн осмотическим (ОО) разделением полученного фильтрата [1, 2]. На первом этапе очистки (НТУФ) происходит достаточно эффективное удаление бактериальных, коллоидных и высокомолекулярных органических загрязнений. На втором этапе очистки (ОО) из воды удаляются оставшиеся органические вещества, практически все растворенные соли и происходит ее глубокое умягчение. Такая мембранная схема очистки воды применима для подготовки котловой воды с общей жесткостью менее 10 мкг-экв/дм^3 . В тоже время нет необходимости для такой высокой степени очистки исходной воды, используемой для подпитки теплосетей. В этом случае качество используемой воды нормируется, прежде всего, по карбонатному индексу. Карбонатный индекс (I_k) – предельное значение произведения общей щелочности и кальциевой же-

сткости воды, выше которого протекает карбонатное накипеобразование с интенсивностью более $0,1 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, должен быть не выше приведенных в таблице 1 значений.

Таблица 1 – Нормативные значения I_k при нагреве воды в водогрейных котлах и сетевых подогревателях при рН воды не выше 8,5

Тип оборудования	Температура нагрева сетевой воды, $^{\circ}\text{C}$	I_k (мг-экв/дм ³) ² для системы теплоснабжения	
		открытой	закрытой
Водогрейные котлы, установленные на электростанциях и в отопительных котельных	70 – 100	3,2	3,0
	101 – 120	2,0	1,8
	121 – 130	1,5	1,2
	131 – 140	1,2	1,0
	141 – 150	0,8	0,5
Сетевые подогреватели	70 – 100	4,0	3,5
	101 – 120	3,0	2,5
	121 – 140	2,5	2,0
	141 – 150	2,0	2,0
	151 – 200	1,0	0,5

На наш взгляд подготовку воды для подпитки теплосетей можно проводить в одну стадию при помощи нанофильтрации (НФ) со значительно меньшими энергетическими и капитальными затратами по сравнению с 2-ступенчатой мембранной схемой очистки. Принято считать, что НФ-мембраны обладают высокой селективностью к многозарядным ионам (до 98 %) и органическим соединениям с молекулярной массой свыше 200 Да. Одновалентные ионы для различных типов НФ-мембраны задерживаются на 20–70 %. Вместе с тем процессы нанофильтрационной очистки поверхностных вод исследованы в значительно меньшей степени, чем разделение методом обратного осмоса. Как видно из данных, приведенных в таблице 2, поверхностные воды из различных рек Беларуси имеют разнородный ионный состав, в результате чего параметры нанофильтрационной очистки также изменяются в широких пределах [3].

Как правило, производители НФ-мембран проводят их калибровку по модельным растворам электролитов типа 1-1 (NaCl) и 2-2 (MgSO₄). Как видно из данных, представленных в таблице 3, при высокой селективности по MgSO₄ мембраны могут проявлять различную селективность по электролиту типа 2-1 (MgCl₂). Еще в большей степени селективные свойства мембран могут различаться при разделении сред сложного состава, какими являются поверхностные воды. В таблице 4 представлены транспортные характеристики НФ-мембран и степень очистки фильтратов (по удельной электропроводности, χ) в зависимости от степени концентрирования исходной воды Полоцкой ТЭЦ (смесь реки Полота и очистных сооружений до 30 %).

Таблица 2 – Катионный и анионный состав (мг/л) образцов исходной воды и фильтратов после НФ-мембраны НаРМ, определенный при помощи ионного хроматографа Dionex 3000. Степень концентрирования при отборе фильтратов $n = 5$

Ион	Исходная вода			Фильтрат		
	Западная Двина	Полота	Свислочь	Западная Двина	Полота	Свислочь
Na ⁺	4,93	8,63	36,72	5,39	8,13	41,77
K ⁺	2,35	2,31	8,77	1,96	2,72	9,47
Mg ²⁺	8,61	12,10	11,93	0,69	1,31	1,25
Ca ²⁺	48,51	53,75	68,77	5,47	10,19	10,37
Cl ⁻	5,06	12,60	42,32	2,27	6,40	34,41
SO ₄ ²⁻	7,97	12,13	33,79	0,17	0,66	1,99
NO ₃ ⁻	2,04	5,26	21,37	0,59	2,73	16,56

Таблица 3 – Транспортные характеристики НФ-мембран по модельным растворам

Мембрана	Калибратор	Удельная проницаемость (J), л/м ² ч	Коэффициент задержания (R)*, %
PM33H	0,5 г/л NaCl	57	50
	2 г/л MgSO ₄	42	97,5
	2 г/л MgCl ₂	45	44
HaPM	0,5 г/л NaCl	29	61
	2 г/л MgSO ₄	21	98,5
	2 г/л MgCl ₂	22	95

* при степени отбора фильтрата 15 %

Таблица 4 – Транспортные характеристики НФ-мембран при очистке воды из реки Полота

Мембрана	J, л/м ² ч	n	χ, мкСм/см	R, %
PM33H	63	1,3	158	51
	59	1,3 – 2	179	44
	57	2 – 3,3/3,3*	220/185*	32/43*
HaPM	26	1,3	60	81
	25	1,3 – 2	82	74
	25	2 – 3,3/3,3*	106/83*	66/73*

*общий показатель при степени отбора фильтрата 70 %

Таблица 5 – Результаты сезонных испытаний очистки воды реки Полота с использованием НФ-мембран HaPM. Полоцкая ТЭЦ, степень отбора фильтрата – 70 %

Показатели	Исходная вода	Фильтрат	Концентрат
Окисляемость, мг О/ дм ³	8,6-25,8	0,4-1,3	21,6-66,0
Общая жесткость, мг-экв/дм ³	2,0-2,8	0,38-0,62	6,3-9,4
Магний, мг-экв/дм ³	0,42-0,58	0,04-0,09	1,1-2,3
Кальций, мг-экв/дм ³	1,58-2,22	0,34-0,53	5,4-7,1
Щелочность, мг-экв/ дм ³	1,9-2,1	0,60-0,72	4,4-5,2
Железо, мкг/ дм ³	676-1286	4-24	611-1655
Хлориды, мг/ дм ³	8,8-10,5	6,03-7,89	19,3-25,4
Сульфаты, мг/ дм ³	7,8-19,8	0,6-3,2	23,2-47,4
pH	7,34-7,66	7,02-7,26	7,74-7,96
Мутность, NTU	0,93-3,51	0,08-0,14	1,38-4,88
Цветность, град	81-253	0-7	172-511

Таблица 6 – Результаты сезонных испытаний очистки воды реки Полота с использованием НФ-мембран PM33H. Полоцкая ТЭЦ, степень отбора фильтрата – 70 %

Показатели	Исходная вода	Фильтрат	Концентрат
Окисляемость, мг О/ дм ³	14,6-16,8	1,2-1,6	39,4-42,0
Общая жесткость, мг-экв/дм ³	2,55-2,60	1,27-1,30	5,79-6,50
Магний, мг-экв/дм ³	0,50-0,57	0,13-0,14	1,34-1,47
Кальций, мг-экв/дм ³	1,98-2,10	1,14-1,16	4,45-5,03
Щелочность, мг-экв/ дм ³	2,2-2,4	1,1-1,2	3,4-3,7
Железо, мкг/ дм ³	898-1220	10-28	1021-1745
Хлориды, мг/ дм ³	12,0-22,4	10,2-19,3	18,8-32,8
Сульфаты, мг/ дм ³	13,7-34,0	7,42-7,92	49,3-102,4
pH	7,62-7,84	7,32-7,59	7,89-8,05
Мутность, NTU	2,24-4,36	0,08-0,14	3,52-7,45
Цветность, град	122-208	0-7	243-476

Как видно из представленных в таблицах 5, 6 данных для мембраны, проявляющей низкую задерживающую способность по $MgCl_2$ (PM33H), происходит значительное уменьшение селективности разделения, как по общему солесодержанию, так и по ионам жесткости: по Mg^{2+} с 85 до 77 %, по Ca^{2+} с 76 до 48 %.

Таким образом, при проведении исследований транспортных характеристик НФ-мембран по модельным растворам и разделению поверхностных вод установлено:

– высокая степень очистки от органических соединений (≤ 2 мг О/дм³) и железа (≤ 50 мкг/дм³) достигается вне зависимости от сезонных колебаний химического состава исходной воды для всех типов НФ-мембран;

– также происходит глубокая очистка воды по параметрам мутности (0,08 – 0,14 NTU) и цветности (0 – 7 град);

– общая щелочность уменьшается примерно в 3 раза (с 1,9 – 2,1 до 0,60 – 0,72 мг-экв/дм³) для мембраны NaPM, для мембран PM33H наблюдаемое изменение щелочности значительно меньше;

– для наиболее селективных НФ-мембран происходит частичное обессоливание воды (общее солесодержание снижается на 25-30 %, в т.ч. по ионам кальция и магния на 78-85 %), а карбонатный индекс фильтрата не превышает 0,4 (мг-экв/дм³)².

Следует отметить необходимость входного контроля транспортных характеристик мембран для использования в процессах подготовки поверхностных вод для последующего использования в подпитке тепловых сетей. Тестирования изготовителями НФ-мембран по модельным растворам электролитов типа 1-1 (NaCl) и 2-2 ($MgSO_4$) явно недостаточно для прогнозирования их селективных свойств мембран по растворам сложного состава. Нами установлено, что высокая задерживающая способность НФ-мембран по электролиту типа 2-2 не может однозначно свидетельствовать о пригодности мембран для разделения реальных многокомпонентных сред. Высокая селективность по солям жесткости обеспечивается только для НФ мембран, проявляющих высокую задерживающую способность по модельным растворам электролитов как типа 2-2, так и 2-1.

С учетом результатов исследований в рамках выполнения задания № 3 ГНТП «Энергетика-2015» разработана, изготовлена и смонтирована на филиале «Полоцкая ТЭЦ» РУП «Витебскэнерго» опытная установка нанофильтрации производительностью до 20 м³/ч (рисунок).



Рисунок – Общий вид опытной установки нанофильтрации в химическом цеху Полоцкой ТЭЦ

Установка прошла приемочные испытания, в результате которых установлено, что качество полученного фильтрата соответствует требованиям «Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей» (ПТЭ) для подпитки тепловых сетей, в том числе по показателям: жесткость общая и карбонатный индекс. Установка обеспечивает снижение содержание железа до 50 мкг/дм³ и перманганатной окисляемости до 2 мгО/дм³.

Качество воды, полученное после обработки фильтрата на Na-катионитовом фильтре второй ступени, соответствует требованиям ПТЭ по качеству питательной воды для паровых котлов на Полоцкой ТЭЦ. Таким образом, использование нанофильтрационных методов очистки позволяет обеспечить необходимое качество воды для подпитки теплосетей и исключить из существующей схемы водоподготовки обработку воды в осветлителе и в Na-катионитовых фильтрах первой ступени.

Список использованных источников

1 Первов А.Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация.– М.: АСВ, 2009.– 231 с.

2 Пантелеев А.А., Рябчиков Б.Е., Хоружий О.В., Громов С.Л., Сидоров А.Р. Технология мембранного разделения в промышленной водоподготовке. – М.: ДеЛи плюс, 2012. – 429 с.

3 Касперчик В.П., Яскевич А.Л., Бильдюкевич А.В., Полешко Г.Д., Гулис И.Г. Удаление минеральных и органических веществ из поверхностных вод с использованием нанофильтрации // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 4. – С. 21-25.

УДК 628.16.081.3

И.В. Косогина, доц., канд. техн. наук; И.М. Астрелин, проф., д-р техн. наук;
С.А. Кирий, асп.; В.В. Носик, магистр
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт им. И.Сикорского», г. Киев, Украина

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ОТХОДОВ ГЛИНОЗЕМНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Из известных методов глубокой очистки сточных вод наиболее перспективным является сорбционный метод, за его простоту и большое разнообразие сорбционных реагентов. Глубокой очистки воды сорбционными методами можно достичь модифицированием поверхности активированных углей (АУ). Как модификаторы могут быть использованы компоненты отходов глиноземных и пищевых производств. Перспективным направлением создания эффективного сорбционного материала с привитыми функциональными группами на поверхности АУ является использование как модификатора металлсодержащих составляющих отходов глиноземных производств – «красный шлам» (КШ). «Красный шлам» – побочный продукт в процессе переработки бокситов по методу Байера. Независимо от того, каким именно способом осуществляют процесс производства глинозема, «красный шлам» содержит шесть основных элементов – Si, Al, Fe, Ca, Ti, Na. Химический состав «красного шлама», полученного методом Байера при производстве глинозема, приведен в таблице.

Таблица – Химический состав «красного шлама»

Компонент	Содержание компонентов в КШ, % масс.
Fe ₂ O ₃	40-55
Al ₂ O ₃	14-18
SiO ₂	5-10
CaO	5-10
TiO ₂	4-6
Na ₂ O	2-4

Модифицирование поверхности АУ оксидами железа может интенсифицировать процессы биосорбции и биорегенерации, окислительные процессы деструкции органических веществ, увеличить скорость иммобилизации бактерий и усилить их устойчивость к неблагоприятным внешним условиям.