

Г.В. Медяк, канд. хим. наук; А.П. Поликарпов, канд. хим. наук;  
С.А. Соловьев, канд. хим. наук; А.А. Шункевич, канд. хим. наук;  
В.В. Пансевич, канд. хим. наук.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

## НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Основным источником хозяйственного водоснабжения предприятий Республики Беларусь являются поверхностные воды, содержащие во взвешенном состоянии значительное количество нерастворимых частиц глины, песка, карбонатов, оксидов железа, марганца, алюминия, а также растворимых солей и высокомолекулярных гумусовых органических примесей. Традиционные схемы очистки воды, включающие коагуляцию, седиментацию и фильтрацию на активированном угле, успешно справляются с удалением взвешенных частиц, но не очищают воду от растворенных примесей.

С ужесточением требований к качеству воды на предприятиях питьевого водоснабжения, теплоэнергетики, атомной и электронной промышленности развиваются новые методы очистки воды с использованием сорбционных и мембранных технологий [1]. Особенно высокие требования к чистоте воды по органическим примесям предъявляются на предприятиях энергетического комплекса. Органические вещества, попадая с добавочной водой в котел при высоких температурах, подвергаются термолизу с выделением летучих органических кислот, которые вызывают коррозию металла паровых котлов и турбин, а также образуют комплексные соединения, например, с кремниевой кислотой. Эти соединения осаждаются на поверхностях нагрева, образуя низко-теплопроводные отложения, которые плохо удаляются при кислотной промывке. Наиболее опасны последствия термоллиза органики в котлах высокого и сверхкритического давления, где указанные процессы идут наиболее интенсивно из-за высоких тепловых потоков.

На предприятиях энергетики и атомной промышленности используют ионообменные системы обессоливания воды. Аниониты в таких системах наряду с неорганическими анионами поглощают и анионы органических кислот. В процессе солевой регенерации эти анионы удаляются не полностью, и анионит постепенно «отравляется» органикой, что снижает его рабочую емкость и уменьшает срок службы. В этой связи перед системой обессоливания применяют различные схемы предварительной подготовки воды, призванные существенно снизить в ней содержание органических веществ. С этой целью за рубежом и на некоторых ТЭЦ России внедрена технология очистки воды от органических примесей с использованием специальных гранульных анионитов – органопоглощителей [2, 3], разработанных и выпускаемых зарубежными фирмами Dow Chemical, Rohm & Haas, Purolite. Однако в процессе эксплуатации гранульные иониты подвергаются механическому истиранию и химической деструкции, требуют ежегодной 10%-ной досыпки и полной замены примерно через 6 лет эксплуатации. Кроме того, эти иониты имеют высокую стоимость (\$9000 за м<sup>3</sup>), обладают высоким гидродинамическим сопротивлением и, следовательно, обеспечивают невысокую скорость очистки.

Целью настоящей работы была разработка новой технологии очистки воды от ионогенных органических примесей, позволяющей преодолеть указанные недостатки гранульных ионитов. Такая технология разработана в ИФОХ НАН Беларуси на основе волокнистых органопоглощителей.

На первом этапе работ были проведены сравнительные исследования [4] гранульных органопоглощителей известных фирм и волокнистых анионитов (таблица 1), синтезированных в ИФОХ НАН Беларуси, при очистке больших объемов воды на высоких скоростях потоков.

Предварительную очистку образцов воды рек Полота (г. Новополоцк), Западная Двина (г. Витебск) и Свислочь (г. Минск) осуществляли с помощью ультрафильтрационных мембран для наиболее полного удаления взвешенных и коллоидных частиц различной при-

роды, в том числе устойчивых высокомолекулярных гуматов железа. Испытания проводили в динамических условиях в колонках с внутренним диаметром 1,2 см и высотой слоя ионита 4-5 см.

**Таблица 1 – Основные характеристики ионообменных материалов**

Тип анионита	Матрица	Основные функциональные группы	Обменная емкость по аминогруппам, мг-экв/г	Набухание ионита, г H <sub>2</sub> O/г ионита
ФИБАН А-5 гелевый	ПАН	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,54	1,50
ФИБАН А-6 гелевый	ПАН	-(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> , -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,23	1,22
ФИБАН А-7 гелевый	ПАН	-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> , -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,45	1,85
Purolite А-200 макропористый	ПС	-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	4,00	1,20
Purolite А-501 гелевый	ПА	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	3,90	1,50
Purolite А-860S макропористый	ПА	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	4,00	1,50
Amberlite IRA-900 макропористый	ПС	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	4,40	2,10

ПАН – полиакрилонитрил, ПС – полистирольная матрица, ПА – полиакриловая матрица

В ходе предварительной очистки (таблица 2) суммарное содержание железа в воде уменьшилось до 0,1 мг/л и ниже, что удовлетворяет требованиям к воде, поступающей на доочистку на установке обратного осмоса. В то же время содержание органических веществ превышает допустимые величины по перманганатной окисляемости (ППО ≤ 3 мгО/л).

**Таблица 2 – Характеристики речной воды до и после предочистки**

Река	Параметр	Цветность*, град		ППО*, мгО/л		Содержание Fe*, мг/л	
		до	после	до	после	до	после
Полота		135,3	80,1	13,7	11,9	0,90	0,05
		222,3	119,3	17,1	15,4	0,41	0,10
Западная Двина		141,1	90,0	18,3	14,6	0,45	0,09
Свислочь		37,5	13,8	4,7	4,0	0,27	0,01

\* – приведены средние значения

Результаты динамических исследований очистки воды с помощью волокнистых и гранульных сорбентов (таблица 3) свидетельствуют, что иониты Purolite А-200 и Amberlite IRA-900 на стирол-дивинилбензолной основе не способны очищать воду от органических веществ до заданной чистоты в условиях существующих скоростей водных потоков на предприятиях теплоэнергетики ( $v = 72-80$  BV/час). Волокнистые иониты на основе ПАН и гранульные иониты Purolite А-501 и Purolite А-860S на полиакриловой основе могут работать в этом режиме с различной эффективностью. Причем, объем очищаемой воды увеличивается с ростом гидрофильности волокна. Так, анионит ФИБАН А-7 очищает до ППО=3 мгО/л в 1,5 раз больше воды, чем Purolite А-860S, рекомендованный специально для поглощения органических веществ фирмой Rohm&Haas.

При увеличении скорости водных потоков в 2,5 раза ( $v = 184-197$  BV/час) количество воды, очищенной ионитом Purolite А-860S, уже вдвое меньше, чем волокнистым ионитом ФИБАН А-5. С повышением скорости потока воды еще в 2 раза ( $v = 369-393$  BV/час) гранульный сорбент Purolite А-860S перестает очищать воду до заданного уровня, тогда как волокнистые иониты ФИБАН А-5 и А-6 продолжают работать.

**Таблица 3 – Результаты очистки воды от природных органических веществ волокнистыми и гранульными анионитами до перманганатной окисляемости ПИ = 3 мгО/л**

Тип анионита	ПИ исходной воды, мгО/л	v, BV/час	CE, мгО/г ионита	V, BV/г ионита
ФИБАН А-7	15,4	72-80	190,4	2 743
ФИБАН А-5	11,9		98,8	1 473
ФИБАН А-6	11,9		59,4	805
Purolite А-200	11,9		0	0
Amberlite IRA-900	11,9		0	0
Purolite А-501	11,9		51,0	1 026
Purolite А-860S	15,4		141,3	1 807
ФИБАН А-5	4,0	184-197	46,1	3 365
Purolite А-860S	4,0		15,1	1 640
ФИБАН А-5	4,0	369-393	43,7	2 445
ФИБАН А-6	4,0		11,0	1 227
Purolite А-860S	4,0		0,0	0

CE и V – соответственно количество поглощенных органических веществ и объем очищаемой воды до ПИ=3 мг О/л, BV – число колоночных объемов

Способность волокнистых анионитов ФИБАН очищать воду при высоких скоростях потоков может быть обусловлена несколькими причинами. Малый диаметр моноволокон (40-60 мкм) по сравнению с гранулами (0,3-1,2 мм) позволяет быстрее протекать диффузионно-контролируемым процессам сорбции. Наличие сильнонабухающей гелевой структуры у волокнистых анионитов ФИБАН и гранульного ионита Purolite А-860S обеспечивает возможность сорбции достаточно объемных гуминовых производных с высокой молекулярной массой.

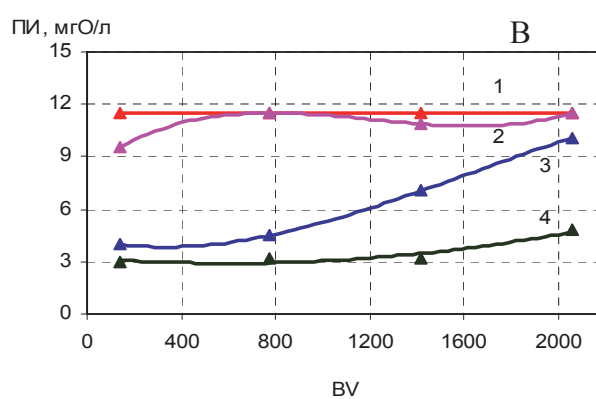
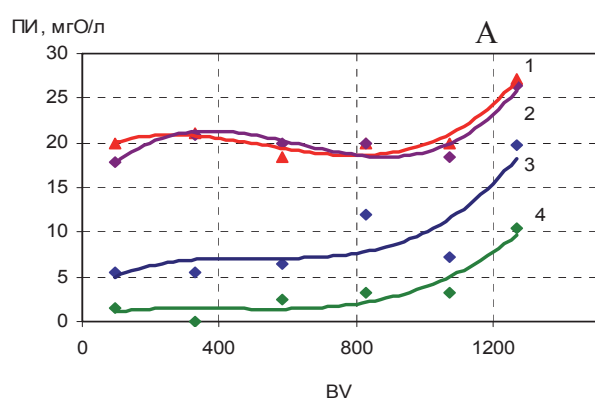
Специально для очистки речной воды от ионогенных органических загрязнений для нужд энергетики разработана технология получения анионообменного волокна ФИБАН А-5W с повышенным набуханием в воде (1,2 – 2,2 г Н<sub>2</sub>О/г ионита), улучшенными деформационно-прочностными характеристиками и возможностью переработки в различные текстильные формы. Показано, что с увеличением скорости потока воды, т. е. с уменьшением времени контакта сорбционного материала с очищаемой водой, волокнистый органопоглотитель ФИБАН А-5W более эффективно поглощает ионогенные органические вещества по сравнению с гранульным органопоглотителем Purolite А-860S.

Преимущества волокнистых сорбентов были реализованы в разработанной технологии очистки воды с использованием картриджей с тонким слоем сорбционного материала [5], что обеспечивало высокую скорость потока и низкое гидродинамическое сопротивление при сохранении высокой эффективности очистки. Сконструирована экспериментальная мобильная установка (ЭМУ) производительностью 1 м<sup>3</sup>/час (рисунок 1). Основным рабочим элементом ЭМУ являлись картриджи стандарта DOE размером 110x500 мм, изготовленные из нетканого анионообменного материала ФИБАН А-5W, закрепленного на перфорированном цилиндре диаметром 35 мм пряжей из полиакрилонитрила. Характеристики сорбционного слоя: высота – 3,75 см, объем – 4,3 дм<sup>3</sup>, масса – 1,13 кг.

В процессе практического применения ЭМУ на Полоцкой и Брестской ТЭЦ были выявлены некоторые особенности и проблемы внедрения технологии очистки воды с картриджами из волокнистых сорбентов. Показано (рисунок 2), что установка с двумя последовательно соединенными картриджами и общей высотой сорбционного слоя 7,5 см при скорости потока 1 м<sup>3</sup>/час очистила до ПИ ≤ 3мгО/л около 4 м<sup>3</sup> исходной воды р. Полота и 8 м<sup>3</sup> воды р. Мухавец. Количество поглощенных органических веществ на 1 кг сорбента ФИБАН А-5W составило 41,3 г О из р. Полота и 29,7 г О из р. Мухавец. Эти величины на порядок выше, чем при использовании гранульных сорбентов типа Purolite А-501, и в 2-3 раза превышают значения сорбционной емкости гранульных органопоглотителей типа Purolite А-860S.



А – вид со стороны системы управления. В – вид со стороны блока ионообменных фильтров  
**Рисунок 1 – Фотография экспериментальной мобильной установки**



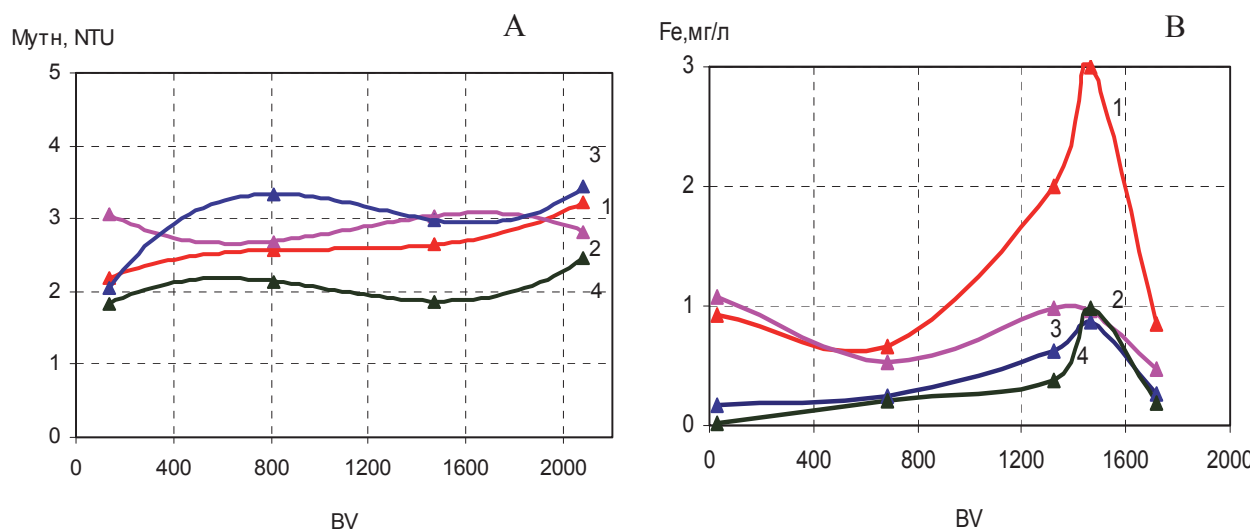
А – из воды р. Полота, В – из воды р. Мухавец. 1 – вода исходная, 2А – вода после фильтров предварительной очистки на 100, 20 и 5 мкм, 2В – вода после Na-катионирования, 3 – вода после первого картриджа, 4 – вода после второго картриджа

**Рисунок 2 – Выходные кривые сорбции органических веществ по перманганатной окисляемости**

Следует отметить, что природная вода различных рек имеет свои особенности. Так, река Полота отличается высоким содержанием преимущественно ионогенной органики, которая хорошо поглощается сорбентом ФИБАН А-5W, что обеспечивает снижение перманганатной окисляемости до 1-2 мгО/л. Река Мухавец содержит наряду с гуминатами неионогенные органические соединения, которые не поглощаются ионообменным волокном и затрудняют очистку воды ниже ПИ = 3мгО/л.

Устойчивое функционирование ионообменных картриджей предполагает предварительную очистку воды от взвесей, поскольку волокнистые материалы не могут освободиться от мельчайших твердых частиц в процессе регенерации. Очевидно, что и сам регенерант не должен содержать взвешенных веществ или коллоидных частиц, способных агрегироваться и выпадать на волокне в виде осадка. Высокое содержание железа и взвешенных частиц в исходной воде на Полоцкой и, особенно, на Брестской ТЭЦ (рисунок 3) предъявляет особые требования к предварительной очистке с использованием самоочищающихся механических фильтров с тонкостью фильтрации  $\leq 5$  мкм.

Существуют особенности организации процесса регенерации картриджей с тонким слоем сорбента. Необходимо обеспечить контакт всего сорбционного материала с обновляемым регенерационным раствором, чтобы полностью восстановить сорбционную способность картриджа. Возможное решение связано рециркуляцией регенерирующего раствора через слой волокнистого сорбента под давлением.



1 – исходная вода, 2 – после фильтров предварительной очистки, 3 – после 1-го картриджа, 4 – после 2-го картриджа

**Рисунок 3 – Общее содержание взвешенных частиц (А) и железа (В) в воде реки Мухавец**

Общей проблемой применения ионообменных технологий является сокращение регенерационных стоков и их утилизация. Сокращение промывных вод может быть достигнуто за счет добавления небольшого количества кислоты после отмытки картриджей от органических примесей для снижения рН промывных вод с  $\geq 10$  до  $\leq 9$  и обеспечения условий для нового процесса сорбции.

В ходе испытаний ЭМУ скорректирована высота сорбционного слоя с учетом неоднородности полотна при значительном превышении площади фильтрующего слоя над его высотой, определены условия предварительной очистки воды, намечены пути осуществления процесса десорбции и сокращения регенерационных стоков.

По результатам испытаний ЭМУ спроектирована и изготовлена автоматизированная очистная установка (АОУ) производительностью 20 м<sup>3</sup>/час. Установка состоит из блока механической очистки непрерывного действия с автоматической регенерацией AZUD HELIX 210/6FX AA и тонкостью фильтрации 5 мкм, сорбционного блока, блока регенерации и станции дозирования кислоты для корректировки рН промывной воды с отрегенированных ионообменных фильтров (рисунок 4).



**Рисунок 4 – Общий вид автоматизированной очистной установки**

Основным рабочим элементом очистной установки служит ионообменный фильтр, который представляет собой картридж из волоконистого органопоглотителя ФИБАН А-5W, помещенный в корпус ультрафильтрационного полволоконного модуля HYDROcap60. Характеристики сорбционного слоя: высота – 8÷9 см, объем –  $40 \pm 2$  дм<sup>3</sup>, масса – 8,5÷9,5 кг. Номинальная производительность одного ионообменного фильтра по воде составляет 5 м<sup>3</sup>/ч. Сорбционный блок состоит из двух секций ионообменных фильтров, по 4 фильтра в каждой секции. Секции ионообменных фильтров работают попеременно, одна – в режиме сорбции, вторая – в режиме регенерации или ожидания, затем режимы меняются, что обеспечивает непрерывный процесс работы.

Испытания на Брестской ТЭЦ продемонстрировали установки работоспособность. Показано, что АОУ очищает 350÷400 м<sup>3</sup> воды с перманганатной окисляемостью 8÷9 мгО/л до значений 3,5÷4,5 мгО/л. Определено, что сорбционная емкость секции ионообменных фильтров составляет 1400÷1600 г О по ионогенным органическим веществам, что соответствует 350÷400 г О для одного ионообменного фильтра. Установлено, что сорбционные свойства картриджей после проведения процесса регенерации по специально разработанному алгоритму полностью восстанавливаются после 5 циклов сорбции – регенерации. Причем, качество очистки сохраняется при снижении скорости подачи воды до 10 м<sup>3</sup>/ч и повышении ее величины до 29 м<sup>3</sup>/ч.

Таким образом, в результате комплекса проведенных исследований разработана новая технология очистки природных вод от ионогенных органических примесей, которая позволила реализовать преимущества волоконистых ионитов перед гранульными и создать компактную очистную установку производительностью до 20 м<sup>3</sup>/ч.

#### *Список использованных источников*

1 Рябчиков, Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 301 с.

2 Бондаренко, В.И. Удаление органических веществ из природных вод с помощью ионообменной смолы / В.И. Бондаренко, М.М. Браудо // Энергоснабжение и водоподготовка. – 2007. – №1(45). – С. 10-12.

3 Стребкова, Н.А. Результаты испытаний анионитов - органопоглотителей для водоподготовительной установки Ивановской ГРЭС / Н.А. Стребкова, Л.К. Гончарова // Теплоэнергетика. – 2008. – №4. – С. 72-74.

4 Шункевич, А.А. Новые волоконистые сорбенты для очистки воды от природных органических веществ / А.А. Шункевич, Г.В. Медяк, В.И. Соколова, А.В. Бильдюкевич // Материалы Второго Международного водно-химического форума, г. Минск, 15-17 мая 2012 г. / Минск: ООО «Белсэнс». – 2012. – С. 27-34.

5 Медяк, Г.В. Особенности использования волоконистых сорбентов в процессах очистки воды / Г.В. Медяк, А.А. Шункевич, В.И. Соколова, С.А. Соловьев, А.П. Поликарпов, А.В. Бильдюкевич // Материалы III Международного водно-химического форума, г. Минск, с 21 по 23 октября 2014 г. / Минск, 2014.

УДК 628.316:54:666.962.3

Е.Г. Сапон, асс.; В.Н. Марцуль, доц., канд. техн. наук.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

### **ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФОСФОРА В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД**

Постоянно возрастающее антропогенное воздействие на природный цикл фосфора приводит к неизбежному сокращению доступности его сырья и эвтрофированию водных объектов. В сложившемся разомкнутом техногенном круговороте фосфора значительную роль играет миграция фосфора со сточными водами в водные объекты. Ежесуточно в результате жизнедеятельности одного человека в сточные воды поступает до 1,8 г Р. При