

ГЕОЭКОЛОГИЯ

GEOECOLOGY

УДК 628.161.2

И. В. Войтов¹, П. М. Гудинович¹, В. Л. Еловик²

¹Белорусский государственный технологический университет

²УП «Полимерконструкция»

ПРИМЕНЕНИЕ БИОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СЛОЖНЫХ ПО СОСТАВУ АРТЕЗИАНСКИХ ВОД ДЛЯ НУЖД ХИМИЧЕСКОГО И НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Выполнен анализ необходимости использования наиболее энергоэффективных технологий при обработке сложных по составу артезианских вод для нужд промышленных предприятий. Отмечены ключевые факторы при выборе технологии обезжелезивания и деманганации для подготовки к технологическим изысканиям. Описан ход и результаты технологических изысканий непосредственно у источника водоснабжения. Выявлены требуемые технологические режимы работы оборудования, которые необходимо учитывать при реализации станции водоподготовки.

На основании полученных результатов проведения технологических изысканий на пилотной установке установлена необходимость дальнейших теоретических исследований и более длительных испытаний для определения конечных возможностей биологического метода в заданных условиях.

Ключевые слова: энергоэффективность, эксплуатационные затраты, обезжелезивание, деманганация, биологический метод, технологические изыскания.

Для цитирования: Войтов И. В., Гудинович П. М., Еловик В. Л. Применение биохимических методов очистки сложных по составу артезианских вод для нужд химического и нефтехимического комплекса // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 118–123.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-16.

I. V. Voitau¹, P. M. Hudzinovich¹, V. L. Yalovik²

¹Belarusian State Technological University

²UE “Polymerconstruction”

APPLICATION OF BIOCHEMICAL METHODS OF PURIFICATION OF COMPLEX ARTESIAN WATERS FOR THE NEEDS OF THE CHEMICAL AND PETROCHEMICAL COMPLEX

The analysis of the need to use the most energy-efficient technologies in the treatment of complex artesian waters for the needs of industrial enterprises is carried out. The key factors in choosing the technology of degreasing and demanganation for preparation for technological research are noted. The course and results of technological surveys directly at the water supply source are described. The required technological modes of operation of the equipment have been identified, which must be taken into account when implementing a water treatment plant.

Based on the obtained results of technological surveys at the pilot plant, the need for further theoretical studies and longer tests to determine the final capabilities of the biological method under specified conditions has been identified.

Keywords: energy efficiency, operating costs, degreasing, demanganation, biological method, technological research.

For citation: Voitau I. V., Hudzinovich P. M., Yalovik V. L. Application of biochemical methods of purification of complex artesian waters for the needs of the chemical and petrochemical complex. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 118–123 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-16.

Введение. Нефтегазохимическая отрасль является одним из наиболее развитых направлений тяжелой промышленности. Она охватывает изготовление синтетических материалов и изделий, которые основаны на переработке нефти и природных горючих газов. Продукция, выпускаемая в данной индустрии, востребована практически во всех сферах жизни любого государства. Благодаря ей обеспечивается полноценная работа сельского хозяйства, строительства, фармацевтики, электроники, отраслей пищевой, легкой и тяжелой промышленности. Нефтехимия, как и многие другие отрасли промышленности, в значительной степени зависима от снабжения водой в должном объеме и надлежащего качества.

Источником водоснабжения предприятий нефтехимического комплекса могут быть как поверхностные, так и подземные воды. Каждый из источников требует своего подхода к подготовке воды. Нередко в качестве источника водоснабжения применяются артезианские воды. Подземные воды хорошо защищены от загрязнений, в том числе и антропогенных. По сравнению с поверхностными, они мало подвержены сезонным колебаниям физико-химических показателей воды.

Наиболее распространенными показателями в артезианских водах, требующими снижения, являются растворенные формы железа и марганца. А в зависимости от назначения для того или иного технологического процесса может потребоваться вода с низким содержанием солей жесткости или и вовсе деионизированная. Для сокращения эксплуатационных затрат и повышения надежности и эффективности оборудования ионообменных или мембранных технологий для глубокой обработки воды рекомендуется предварительное удаление из воды сопутствующих элементов, в том числе железа и марганца.

В последнее время все чаще встречаются подземные воды, в которых, помимо высоких концентраций железа и марганца, могут быть высокие концентрации аммиака и органических соединений (показатель перманганатная окисляемость). Нередко такие воды характеризуются повышенной цветностью и мутностью. При высоких показателях концентраций аммиака, цветности и перманганатной окисляемости в значительной степени усложняется технологическая схема и состав оборудования, которые необходимы для обеспечения предприятий водой нужного качества. Это, в свою очередь, повышает капитальные и эксплуатационные затраты.

На сегодняшний день разработан и внедрен в эксплуатацию широкий спектр технологий очистки подземных вод [1, 2] от соединений железа и марганца. Далеко не все могут обеспечивать требуемую степень очистки в условиях попутного наличия высоких концентраций аммиака и перманганатной окисляемости, а также

низкие эксплуатационные затраты, высокую эффективность и надежность.

Одним из перспективных направлений по очистке сложных по составу вод являются биохимические технологии удаления железа и марганца [3]. Как показывает многолетний опыт разработки и запуска объектов водоподготовки, с применением технологий биохимической очистки подземных вод от железа и марганца обеспечиваются минимальные эксплуатационные затраты в сравнении с альтернативными методами. Происходит это за счет низкого удельного энергопотребления и малой потребности в воде на собственные нужды, отсутствия необходимости в химических реагентах.

Учитывая состав исходной воды, все возможные факторы и риски при реализации станций водоподготовки для обработки сложных по составу подземных вод, очень важно уделить должное внимание технологическим изысканиям непосредственно у источника водоснабжения, опробовать несколько вариантов технологических схем для сравнительного анализа эксплуатационных затрат.

Основная часть. Авторами проведены технологические изыскания на источнике водоснабжения со значительными превышениями по железу, марганцу, аммиаку, органическим соединениям и цветности (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав воды в источнике

Fe _{общ} , мг/дм ³	Mn _{общ} , мг/дм ³	pH	Цветность, град	Окисляемость перманганатная, мгО ₂ /дм ³	NH ₄ , мг/дм ³
15–17	0,2–0,4	6,1–6,6	19–40	5,4–9,6	1,7–2,2

Для проведения технологических изысканий выбран биологический метод обезжелезивания и деманганации.

Основные факторы для выбора данного метода [4–11]:

- железобактерии способны окислять и концентрировать железо и марганец при условиях, в которых их химическое окисление практически невозможно. Скорость биологических процессов окисления железа и особенно марганца во много раз превышает химическое окисление;
- развитие подавляющего большинства железобактерий не зависит от абсолютной концентрации растворенного кислорода и может интенсивно происходить в широком диапазоне его содержания;
- активная реакция воды не оказывает существенного влияния на развитие железобактерий в широком диапазоне pH (от слабокислой до слабощелочной);
- железобактерии способны окислять и концентрировать железо и марганец при условиях,

в которых их химическое окисление исключается. Скорость биологических процессов окисления железа и особенно марганца во много раз превышает химическое окисление;

- окисленное железо и марганец задерживаются в более компактной форме по сравнению с физико-химическими окислами, что более чем в 5 раз увеличивает грязеемкость фильтра;

- упрощенная обработка осадка от промывной воды. Высококонцентрированные воды хорошо сгущаются и обезвоживаются.

По совокупности приведенных факторов данный метод может обеспечить минимальные эксплуатационные затраты и расход воды на собственные нужды.

В связи с тем, что подавляющее количество железобактерий способно окислять не только закисное железо, но и марганец, а также ввиду большей устойчивости марганца к окислению, при их совместном присутствии происходит последовательное окисление этих металлов: марганец начинает окисляться только после практически полного окисления железа, т. е. в две стадии. Для проведения технологических изысканий была изготовлена пилотная установка с 2-ступенчатой схемой очистки с применением напорных фильтров (рисунок).

На напорном фильтре 1-й ступени применялся биологический метод обезжелезивания и деманганации, 2-я ступень рассчитывалась для доочистки от остаточных концентраций марганца, аммиака и окисляемости. Для фильтра 1-й ступени использовался кварцевый песок и для интенсификации процессов очистки досыпалась биологически активная загрузка (БАЗ). Аэрация обеспечивалась при помощи водовоздушного эжектора. Для фильтра 2-й ступени применялся активированный уголь марки АГ-3. Фильтрация на обеих ступенях очистки идет сверху вниз.

Первоначально запускался только фильтр 1-й ступени для выхода на минимально воз-

можные концентрации железа в очищенной воде и для значительного снижения нагрузки на фильтр 2-й ступени, а также для снижения требуемой дозы озона для окисления остаточных концентраций марганца и прочих веществ. Для начала эксперимента приняли скорость фильтрации 5 м/ч. В процессе работы фильтра ежедневно контролировались ключевые показатели исходной и очищенной воды, а также растворенный кислород и уровень рН. В первые пять дней наблюдалась устойчивая тенденция по снижению содержания железа в очищенной воде с показателей 15–16 мг/дм³ до концентраций 2,5–3,1 мг/дм³, однако далее снижение не происходило. При этом растворенный кислород на выходе из фильтра был всегда более 7,5 мг/дм³, а уровень рН снизился с 6,3 до 5,5 в очищенной. Далее снизили скорость фильтрации до 4 м/ч и через 1 ч вновь отобрали пробы: содержание железа в очищенной воде снизилось до значений 0,7–0,8 мг/дм³, а уровень рН до значений 5,4. При дальнейшем наблюдении за работой фильтра в течение 3 дней с заданной скоростью фильтрации динамики снижения содержания железа снова не происходило. Было принято решение еще раз снизить скорость фильтрации до значений 3,2 м/ч. Через 1 ч вновь были отобраны пробы очищенной воды, содержание железа в которой снизилось до значений менее 0,1 мг/дм³. При этом растворенный кислород находился в диапазоне 7,1–8,2 мг/дм³, а уровень рН в очищенной воде снизился до значений 5,1–5,3. После того как содержание железа в очищенной воде стало менее 0,1 мг/дм³, начало наблюдаться незначительное снижение растворенного марганца с концентраций 0,35 мг/дм³ до 0,25 мг/дм³. Также фильтр 1-й ступени обеспечил очистку и по всем остальным сопутствующим показателям, таким как цветность, перманганатная окисляемость, аммиак и мутность значительно ниже требований СанПиН 10-124 РБ 99 и СанПиН 1.2.3685-21.



Н1 – повысительный насос для подачи воды на доочистку

Э – эжектор

Ф1 – фильтр напорный 1-й ступени

Ф2 – фильтр напорный 1-й ступени

КК – контактная камера

О3 – озонатор

А – аэратор

НД – насос дозатор щелочи

В9 – подача исходной воды

В10 – отвод очищенной воды

К3 – сброс промывной воды

ВУ – водомерный узел

Технологическая схема пилотной установки

После выхода 1-й ступени очистки на показатели по железу менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$ запустили в работу фильтр 2-й ступени с угольной загрузкой. Производительность и скорость фильтрации 2-й ступени были аналогичны фильтру 1-й ступени. Изначально с учетом того, что уровень рН обрабатываемой воды для фильтра 2-й ступени составлял 5,1–5,3 процессы очистки воды от марганца не могли происходить вовсе. Так, при запуске фильтра 2-й ступени в работу снижения концентраций марганца не происходило. Согласно информации из открытых источников, окисление марганца кислородом воздуха чаще всего обеспечивается при уровне рН более 9,5, что значительно выше нормативов качества питьевой воды и параметров воды для технических нужд предприятий и требует корректировки кислотами. Однако, анализируя опыт реализации станций водоподготовки, нередко встречаются случаи, когда для окисления марганца требуются меньшие значения уровня рН.

Далее для окисления марганца применили озонирование. Расчетная доза озона составляет $0,87 \text{ мг}$ на 1 мг двухвалентного марганца. На практике для проведения успешной очистки воды доза должна быть в 1,5–5 раз выше. Практическая скорость очистки и доза озона могут быть определены только экспериментально. Принята доза озона $1,5 \text{ мг/дм}^3$ и разное время контакта (от 10 до 30 мин), при этом в диапазоне рН 5,1–5,3 значимого эффекта не наблюдалось. Далее для обеспечения условий окисления марганца при помощи раствора кальцинированной соды постепенно начали повышать уровень рН и при достижении значений 6,5 и времени контакта с обрабатываемой водой 20 мин получилось снизить содержание марганца в очищенной воде до значений менее $0,05 \text{ мг/дм}^3$. Дальнейшие опыты с повышением рН и временем контакта озона с обрабатываемой водой не влияли на эффективность очистки по такому показателю, как марганец, и были избыточны. Для определения необходимости и целесообразности применения озона в качестве окислителя в данной технологической схеме были выполнены опыты только

с подщелачиванием обрабатываемой воды без использования озона. Технологические режимы и производительность фильтра 2-й ступени не менялись, скорость фильтрации была $3,2 \text{ м/ч}$. Производилось постепенное пошаговое повышение уровня рН, каждый раз после повышения дозы щелочного реагента через 1ч отбирались пробы на остаточные концентрации марганца. Таким образом, эффективное удаление остаточных концентраций марганца в очищенной воде после 1-й ступени с показателем $0,15\text{--}0,25 \text{ мг/дм}^3$ до значений менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$ в очищенной воде после 2-й ступени началось уже при уровне рН 7,3–7,6, и дальнейшее подщелачивание до более высоких значений уровня рН практически не влияло на степень очистки. Обобщенные результаты технологических испытаний приведены в табл. 2.

В процессе работы фильтров, помимо лабораторных анализов, регулярно проводился контроль за потерями напора на фильтрующих загрузках. Первоначально в первые 10 дней промывки проводились по показанию качества очищенной воды, т. е. они выполнялись при ухудшении параметров очищенной воды по железу на фильтре 1-й ступени. В среднем длительность фильтроцикла составляла 72 ч. Далее снижение эффективности фильтра 1-й ступени не наблюдалось и промывки производили при достижении потерь напора в диапазоне $0,06\text{--}0,08 \text{ МПа}$ и в среднем фильтроцикл составлял 120 ч. На фильтре 2-й ступени потерь напора не наблюдалось в связи с очень низкой нагрузкой по загрязнению, ухудшения параметров очистки также не было и промывки проводились при исключении озонирования из технологической схемы для чистоты эксперимента или каждые 168 ч для исключения процессов слеживания фильтрующего материала. Также проведены лабораторные опыты по обработке промывной воды, в ходе которых были определены марки и дозы применяемых реагентов по ступению и обработке осадков, и требования к технологическим режимам технологического оборудования.

Таблица 2

Химический состав очищенной воды

Точка отбора проб	Fe _{общ} , мг/ дм ³	Mn _{общ} , мг/ дм ³	рН	Цветность, град	Окисляемость перманганатная, мгО ₂ / дм ³	NH ₄ , мг/ дм ³
После фильтров 1-й ступени очистки	< 0,1	0,15–0,25	5,1	7–10	2,0–2,2	0,5
После 2-й ступени очистки с применением озона и щелочи	< 0,1	< 0,1	6,5–7,0	5–6	1,6–2,0	–
После 2-й ступени очистки с применением только щелочи	< 0,1	< 0,1	7,3–7,6	5–8	1,6–2,0	–

Заключение. В результате исследований биохимический метод удаления железа и марганца из подземных вод продемонстрировал высокую эффективность и стабильность очистки по показателям железа, аммиак, перманганатная окисляемость. Эффективность очистки по марганцу достигла 40% и постоянно росла в процессе наработки фильтра. Вероятно, при более длительной работе фильтра результат может быть значительно выше. Данный вопрос требует дополнительных теоретических и экспериментальных исследований технологических режимов при обработке сложных по составу вод с одновременным удалением железа и марганца из подземных источников.

Для доочистки от марганца применялась 2-я ступень с угольной загрузкой. Первоначально использовался озон в качестве окислителя, который показал высокую эффективность доочистки от остаточных концентраций марганца (показатель менее 0,05 мг/дм³). Далее в качестве альтернативного варианта проводились испытания с подщелачиванием воды после 1-й ступени без озонирования для интенсификации процессов окисления марганца кислородом воздуха. Данный вариант также выявил высокую эффективности доочистки при достижении значений рН 7,3–7,6 ед, концентрация марганца снижалась до значений менее 0,05 мг/дм³. В связи с ограничениями, связанными с работой фильтра 1-й ступени, не проводились опыты по увеличению скоростей фильтрации и определения иных технологических режимов. Возможно рассмотреть иные фильтрующие материалы для фильтров 2-й ступени, что также требует дополнительных исследований в будущем.

Несмотря на то, что оба варианта доочистки воды показали высокую эффективность, все же наиболее низкие эксплуатационные затраты будут при применении щелочного реагента. Использование озона имеет ряд существенных недостатков, таких, как высокая стоимость генератора озона, высокие энергозатраты, необходимость применения материалов в оборудовании, стойких к озону.

Технологическая схема с использованием биохимического метода обезжелезивания и деманганации обеспечила фильтроцикл 1-й ступени до 5 сут, фильтроцикл 2-й ступени очистки составляет не менее 7 сут. Расход воды на собственные нужды составляет не более 1% от производительности установки.

Практически во всех нефтехимических производствах используется вода для различных технологических целей. Подача воды на отдельные предприятия может сравниться даже с водопотреблением крупного города. Вода применяется в качестве сырья для изготовления продукции, в системах охлаждения и конденсации, приготовления различных растворов и эмульсий, в теплосиловых установках для получения пара и т. д. Качество воды, поступающей на технологические нужды в нефтехимии, оказывает существенное влияние на надежность и срок службы технологического оборудования и качество получаемой продукции. По этой причине применение биохимических технологий подготовки артезианских вод может значительно снизить себестоимость водоснабжения промышленного предприятия и положительно сказаться на конечной стоимости выпускаемой продукции.

Список литературы

1. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи, 2004. 328 с.
2. Михневич Э. И. Пропольский Д. Э. Анализ методов обезжелезивания воды и условия их применения // Мелиорация. 2017. № 2. С. 59–65.
3. Седлухо Ю. П., Иванов С. А., Еловик В. Л. Биологическая очистка подземных вод от железа, марганца и сероводорода – опыт Беларуси // Вода. 2016. № 7 (107). С. 10–15.
4. Седлухо С. П., Софинская О. С. Биологический метод очистки подземных вод от железа // Вода и экология: проблемы и решения. 2001. № 1. С. 13–21.
5. Degremont. Технический справочник по обработке воды: в 2 т. СПб.: Новый журнал. 2007. 2 т.
6. Седлухо Ю. П. Влияние аэрационно-дегазационных процессов на свойства подземных вод и технологии их биологического обезжелезивания и деманганации // Вода. 2012. № 7–8 (181). С. 2–6.
7. Терентьев В. И., Павловец Н. М. Биотехнология очистки воды: в 2 ч. СПб.: Гумманистика, 2003. Ч. 1. 272 с.
8. Биохимическое обезжелезивание и деманганация подземных вод / М. Г. Журба [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. 2006. № 9. С. 17–23.
9. Виноградский С. Н. Микробиология почвы: проблемы и методы. Пятьдесят лет исследований. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 792 с.
10. Холодный Н. Г. Железобактерии. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 224 с.
11. Биологические процессы в технологиях обезжелезивания подземных вод [Электронный ресурс] / УП «Полимерконструкция». Режим доступа: <https://polymercon.com/press-centr/publications/115-biologicheskie-processy-v-technologiyax-obezzhelezivaniya-podzemnyx-vod/>. Дата доступа: 20.01.2024.

References

1. Ryabchikov B. E. *Sovremennyye metody podgotovki vody dlya promyshlennogo i bytovogo ispol'zovaniya* [Modern methods of water preparation for industrial and domestic use]. Moscow, DeLi Publ., 2004. 328 p. (In Russian).
2. Mikhnevich E. I., Propol'skiy D. E. Analysis of water deferrization methods and conditions of their application. *Melioratsiya* [Melioration], 2017, no. 2, pp. 59–65 (In Russian).
3. Sedlukho Yu. P., Ivanov S. A., Yelovik V. L. Biological purification of groundwater from iron, manganese and hydrogen sulfide – the experience of Belarus. *Voda* [Water], 2016, no. 7 (107), pp. 10–15 (In Russian).
4. Sedlukho S. P., Sofinskaya O. S. Biological method of purification of underground waters from iron. *Voda i ekologiya: problemy i resheniya* [Water and ecology: problems and solutions], 2001, no. 1, pp. 13–21 (In Russian).
5. *Degremont. Tekhnicheskiy spravochnik po obrabotke vody* [Degremont. Technical reference for water treatment]. St. Petersburg, Novyy zhurnal Publ., 2007 (In Russian).
6. Sedlukho Yu. P. Influence of aeration and degassing processes on the properties of groundwater and the technology of their biological deferrization and demanganation. *Voda* [Water], 2012, no. 7–8 (181), pp. 2–6 (In Russian).
7. Terent'yev V. I., Pavlovets N. M. *Biotekhnologiya ochistki vody* [Biotechnology of water purification]. St. Petersburg, Gummanistika Publ., 2003. 272 p. (In Russian).
8. Zhurba M. G., Govorova Zh. M., Kvartenko A. N., Govorov O. B. Biochemical deferrization and demanganation of groundwater. *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sanitary engineering], 2006, no. 9, pp. 17–23 (In Russian).
9. Vinogradskiy S. N. *Mikrobiologiya pochvy: problemy i metody* [Soil microbiology: problems and methods]. Moscow, Izdatel'stvo ANSSSR Publ., 1952. 792 p. (In Russian).
10. Kholodnyy N. G. *Zhelezobakterii* [Iron bacteria]. Moscow, Izdatel'stvo ANSSSR Publ., 1953. 224 p. (In Russian).
11. Biological processes in groundwater deferrization technologies. Available at: <https://polymer-con.com/press-centr/publications/115-biologicheskie-processy-v-tekhnologiyax-obezzhelezivaniya-podzemnykh-vod/> (accessed: 20.01.2024) (In Russian).

Информация об авторах

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, профессор, ректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: voitov@belstu.by

Гудинович Павел Михайлович – аспирант кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: g.pavel@tut.by

Еловик Валерий Леонидович – главный технолог УП «Полимерконструкция» (210017, г. Витебск, ул. Гагарина, 11, Республика Беларусь). E-mail: valery.yalovik@outlook.com

Information about the authors

Voitau Ihar Vital'evich – DSC (Engineering), Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republik of Belarus). E-mail: voitov@belstu.by

Hudzinovich Pavel Mikhaylovich – PhD student, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republik of Belarus). E-mail: g.pavel@tut.by

Yalovik Valery Leonidovich – Chief technologist of the UE “Polymerconstruction” (11, Gagarina str., 210017, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: valery.yalovik@outlook.com

Поступила 23.11.2023