

ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Национальной академии наук Беларуси

Национальный исследовательский университет "МЭИ"

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева

Сборник материалов XII Международного водно-химического форума

21-24 мая 2024 г.

Минск 2024

ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Национальной академии наук Беларуси

Национальный исследовательский университет "МЭИ"

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева

Сборник материалов XII Международного водно-химического форума

21-24 мая 2024 г.



Минск 2024

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СОВРЕМЕННЫЕ ВПУ С ПОВТОРНЫМ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДЫ И БЕССТОЧНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Пантелеев А.А.

*ФГБОУ ВО НИУ «Московский энергетический институт»,
АО «НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР»*

Целями комплексной реконструкции локальных очистных сооружений предприятия является создание «замкнутого» цикла водоснабжения и внедрение энергоэффективных и экономически целесообразных технологических решений.

При этом следует решить ряд задач:

- разработать технологию очистки сточных вод до параметров необходимых для возврата в водооборотную систему предприятия с использованием оборудования действующих очистных сооружений;
- разработать технологию получения обессоленной воды после действующих очистных сооружений;
- разработать техническое решение для реализации проекта бессточных технологий Zero liquid discharge (далее - ZLD).

Предпосылки для внедрения технологии ZLD назрели давно, среди них ужесточение правил в отношении сброса сточных вод, лимитируемый объем сброса и высокая стоимость сброса.

К преимуществам стоит отнести соблюдение экологических норм, отсутствие затрат на сброс сточных вод, возврат воды в производство, защита окружающей среды.

Основными этапами реализации проекта ZLD являются:

- базовый инжиниринг;
- проведение опытно-промышленных испытаний;
- проектно-изыскательские работы;
- авторский надзор за строительством;
- поставка оборудования;
- монтажные работы;
- пусконаладочные работы.

Рассмотрим каждый из этих этапов по отдельности.

Базовый инжиниринг включает в себя проведение детального обследования объекта (в т.ч. оборудования действующих очистных сооружений), основные технологические расчёты по проекту, разработка ОТР, базовой технологической документации, технических заданий на проектирование, плана размещения оборудования, перечня потребителей электроэнергии, электрических схем, описание системы управления.

Опытно-промышленные испытания – это сбор реальных данных о качестве и количестве сточных вод, поступающих на очистку; подтверждение, что выбранная технология очистки позволяет достигать заявленную эффективность очистки; оптимизация процесса очистки

(уточнение спецификации оборудования); определение параметров технологического процесса на реальном стоке, при которых достигается качество очистки сточных вод.

Проектные работы включают в себя проектную документацию (в объеме, в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 16 февраля 2008 г. №87 «О составе разделов проектной документации и требованиях к их содержанию») и экспертизу проектной документации); рабочую документацию (в соответствии с ГОСТ Р 21.1101-2013 Система проектной документации для строительства (СПДС); BIM – проектирование (информационное моделирование в строительстве).

Реконструкция очистных сооружений позволит максимально использовать существующие сооружения с сохранением инфраструктуры. Возможно проведение работ по реконструкции без остановки сооружений с достижением нормативов качества очистки стоков, до ПДК загрязняющих веществ по требованию технического задания.

Очистка хозяйственно-бытовых и близких по составу производственных сточных вод может включать следующие этапы:

- механическая очистка;
- усреднение;
- физико – химическая очистка;
- биологическая очистка;
- доочистка;
- обезвоживание и обезвреживание осадков;
- технология ZLD.

На стадии механической очистки удаляется крупный мусор, механические примеси и песок, всплывающие вещества (жиры, нефтепродукты и т.д.). Блок усреднения предназначен для приема и усреднения поступающих сточных вод по составу и расходу.

Физико-химическая очистка может производиться на установке напорной флотации и на осветлителях с коагуляцией. Установка напорной флотации позволяет отделить диспергированные и коллоидные примеси от воды (жиров, масел, взвешенных веществ, органических примесей, нефтепродуктов и т.д.). Преимуществами осветлителей с коагуляцией является непрерывность процесса, широкий диапазон применения, небольшие капитальные и эксплуатационные затраты, простота аппаратуры, селективность выделения примесей, высокая скорость процесса по сравнению с отстаиванием, возможность получения шлама низкой влажности (90 – 95 %), высокая степень отчистки (50 – 98 %).

Блок биологической очистки предназначен для очистки сточных вод от органических соединений, характеризующихся ХПК и БПК, нефтепродуктов, аммонийного азота, фосфатов, взвешенных веществ и др. с последующим отделением активного ила от очищенной воды в отстойниках. Среди преимуществ этого метода стоит отметить высокую степень очистки, простоту конструкции для организации зон нитрификации и

денитрификации, большой диапазон применения по производительности, надежность и эффективность применяемой схемы, минимальные требования к квалификации обслуживающего персонала.

Блок доочистки сточных вод удаляет взвешенные вещества после вторичных отстойников. Преимущества этого метода:

- удаление взвешенных веществ до 3 мг/л;
- сохранение активного ила в системе;
- снижение ХПК и БПК;
- фильтрация снаружи внутрь;
- низкие эксплуатационные затраты;
- рабочая поверхность – 100%;
- фильтрующее полотно – ткань;
- полная автоматизация процесса фильтрации и обратной промывки.

Очистные сооружения на базе мембранного биореактора (далее МБР) предназначены для биологической очистки сточных вод до требований сброса в водоем рыбохозяйственного значения. Принцип работы МБР основан на совмещении биореактора, нитри-денитрификатора и мембранных технологий для отделения активного ила от очищенной воды.

Преимущества:

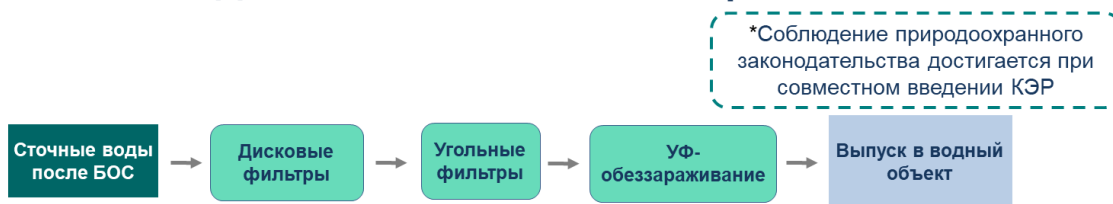
- оптимальные инфраструктурные решения (компактность);
- высокая степень очистки за счет применения ультрафильтрационных мембран;
- устойчивая работа при залповых нагрузках;
- широкий диапазон применения;
- процесс полностью автоматизирован.

МБР различаются типом оформления мембранного процесса (напорная и безнапорная фильтрация, погружные и выносные мембранные модули), конструкцией мембранных модулей (материал мембраны, плотность упаковки мембран в модуле), типом модуля (половолоконный, плоский), эксплуатационными характеристиками.

Блок обезвоживания осадков обладает следующими преимуществами: компактностью, минимальными затратами на обслуживание, автоматизацией, выполнен из износостойчивых материалов. Это закрытый технологический процесс, влажность осадка от 60 до 75%.

Установка ультрафиолетового обеззараживания обеззараживает воду в ультрафиолетовом спектре. Имеет компактное исполнение, низкие эксплуатационные затраты, циркуляционный насос для проведения химической очистки.

Доочистка сточных вод Вариант №1



Глубокая доочистка сточных вод Вариант № 2



Глубокая доочистка сточных вод с технологией нулевого сброса ZLD Вариант № 3



Достижение необходимой степени очистки воды для сброса в водоем или возврат очищенной воды на производство происходит после блока глубокой очистки. В составе блока глубокой очистки предусмотрен блок сорбционных угольных фильтров для доочистки биологически очищенных сточных вод от остаточного содержания нефтепродуктов. Блок установок обратного осмоса предусмотрен для обессоливания сточных вод с целью их повторного использования в производстве. Фильтрат после установок обратного осмоса собирается в приемные резервуары и далее насосами подается в заводскую сеть. Концентрат после установок обратного осмоса собирается в приемные резервуары и далее насосами подается на городские очистные сооружения или для дальнейшей обработки на блок обработки концентрата технологии ZLD.

Резервуарный парк блока глубокой очистки включает в себя все необходимые для функционирования оборудования блока глубокой очистки емкостные сооружения:

- резервуары биологически очищенных сточных вод;
- резервуары фильтрата сорбционных угольных фильтров;
- резервуары фильтрата установок обратного осмоса;
- резервуары концентрата установок обратного осмоса.

Предлагаемая технология ZLD



Преимущества нулевого жидкого сброса ZLD:

- полное отсутствие жидкого сброса;
- отсутствие платежей за жидкий сброс;
- возврат на повторное использование более 98% сточной воды.

Недостатки:

- высокие капитальные и эксплуатационные затраты;
- необходимость специальной многоступенчатой подготовки воды.

Основными источниками концентрированных стоков являются регенерационные растворы и концентрат обратного осмоса с установок ХВО, остаточные солевые стоки очистных сооружений с повторным использованием очищенных сточных вод, остаточные стоки замкнутых систем водопользования, жидкие отходы обработки сточных вод сложного состава (фармацевтика, гальванические производства и т.д.).

Основными предпосылками к выпариванию стоков является отсутствие возможности сброса стока и замкнутый цикл.

Задачи блока обработки концентрата: довести общее солесодержание до 60-80 г/л с целью дальнейшей подачи на узел выпаривания. Этого можно достичь несколькими методами: осаждением плохо растворимых солей и веществ, ионным обменом (Na-катионирование, H-голодное), обратным осмосом.

Узел выпаривания предназначен для сокращения объема отходов производства путем выпаривания и кристаллизации предварительно подготовленного концентрата обратного осмоса. Образующийся на узле выпаривания солевой концентрат после обезвоживания направляется на утилизацию, а дистиллят возвращается для доочистки на блок обработки концентрата. На узел выпаривания предусмотрена подача пара низкого давления от заводской сети.

Выводы.

Рассмотренные методы очистки сточных вод эффективны в составе единого комплексного решения, которое в каждом конкретном случае будут иметь свою специфику.

Выбор этого комплексного решения зависит от своевременно проведенных опытно-промышленных испытаний и квалифицированного выбора технологии.

Минимум мысленного эксперимента, изучайте чужой опыт!

МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Бильдюкевич А.В.

Государственное научное учреждение «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Мембраны и мембранная технология играют существенную роль при решении глобальных проблем, стоящих перед человечеством: обеспечение населения продовольствием, водой и топливно-энергетическими ресурсами, охрана окружающей природной среды, использование вторичных сырьевых и пищевых ресурсов и др. Назначение, основные функциональные показатели мембранной технологии базируются на механизме, отшлифованном многовековой эволюцией природы. Она позволяет осуществлять процессы разделения, концентрирования и очистки жидких и газообразных смесей на молекулярном и надмолекулярном уровне с одновременной утилизацией ценных продуктов. Безреагентность, отсутствие фазовых переходов и применения растворителей, энергосбережение, экологическая чистота, сравнительная простота технологического оформления обуславливают высокую конкурентоспособность и широкое применение мембранных процессов практически во всех сферах деятельности человека.

Основные направления деятельности Института физико-органической химии НАН Беларуси в области мембранных технологий включают:

- теоретическое и экспериментальное изучение процессов, протекающих при мембранном разделении;
- выработка рекомендаций по синтезу и использованию различных мембранных материалов, включая как структурный, так и физико-химический аспекты;
- разработка методов получения мембран, отвечающих этим рекомендациям;
- создание на этой основе аппаратного оформления и технологических процессов мембранного разделения.

Проведен комплекс научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, в результате которых организовано промышленное производство 18 марок плоских ультрафильтрационных мембран на армирующей подложке (товарный знак «Мифил») мощностью до 20 тыс. кв.м в год. Мембраны выпускаются на основе следующих полимеров: ацетата и регенерированной целлюлозы, сополимеров акрилонитрила, ароматического полиамида, полиэфирсульфона и полисульфона.

Разработана технология и организовано опытно-промышленное производство 4 марок полиамидных микрофильтрационных мембран на армирующей подложке с размерами пор 0,1-0,45 мкм.

Разработана базовая модель промышленного мембранного модуля типа фильтр-пресс с рабочей площадью мембран 10-20 м² и организовано его малосерийное производство. Отличительной особенностью мембранных

аппаратов этого типа является возможность использования любого вида плоских мембран, последовательно-параллельная организация потоков, наличие встроенного коллектора фильтрата, обеспечивающего визуальный контроль целостности каждого мембранного элемента. Модульный принцип построения мембранных установок позволил создать достаточно широкий спектр оборудования различной мощности и целевого назначения: одно- и двухмодульные установки периодического действия с рабочей площадью мембран от 3 до 40 м², установки непрерывного действия с рабочей площадью мембран 60, 80, 120 и 200 м².

На основе указанной элементной базы созданы мембранные процессы осветления, стерилизации и концентрирования растворов биологически активных веществ, переработки молочных продуктов, осветления плодово-ягодных соков и вин, водоподготовки и очистки сточных вод.

Одним из важнейших факторов, влияющих на надежность и эффективность работ теплоэнергетического оборудования и сетей централизованного теплоснабжения, является качество воды. Повышенное содержание растворенных и взвешенных частиц в воде приводит к их осаждению на поверхностях нагрева теплофикационного оборудования, снижению эффективности охлаждения труб, снижает коэффициент полезного действия теплообменного оборудования и вызывает перегрев высоконапряженных поверхностей нагрева. Очистка воды в теплоэнергетике в большинстве случаев должна обеспечивать умягчение, частичное, глубокое или полное обессоливание воды. Принципиально технологии получения очищенной воды делятся на две последовательные ступени: предварительную очистку воды, включая удаление веществ, блокирующих или отравляющих активные центры деминерализации водоподготовительных установок и собственно деминерализацию воды до технологически приемлемого уровня. Деминерализация воды традиционно осуществляется методом ионного обмена, обратным осмосом или их комбинацией.

Традиционные системы водоподготовки (использование отстойников, химочистка, умягчение и т.д.) далеко не всегда обеспечивают приемлемый уровень качества очистки исходной воды. Это, в свою очередь, приводит к быстрому забиванию обратноосмотических мембран (потеря производительности), их частой химической мойке и, как следствие, быстрому выходу мембранных элементов из строя. Учитывая все большее загрязнение природных вод техногенной органикой, которая не удаляется традиционными методами, и проявляет себя при попадании в котел, где в результате термолиза образуются коррозионно-агрессивные органические кислоты, а также экономико-экологические требования становится ясным необходимость разработки более совершенных технологий предварительной очистки природных вод.

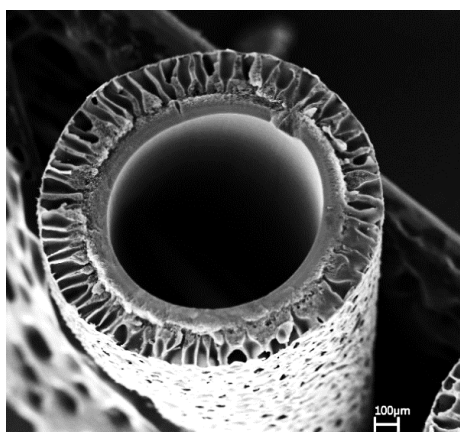
Альтернативой существующим технологиям предварительной очистки воды является технология тупиковой ультрафильтрации с использованием капиллярных мембран, разработанных Институтом физико-органической химии НАН Беларуси.

Предложена модификация метода получения капиллярных мембран по мокрому способу формования, заключающаяся в «свободном прядении» волокна на воздухе с подачей осадителя внутрь жидкой нити полимерного раствора. Сформованное волокно под собственным весом поступает в приемную ванну, где сматывается в бухту. Процесс реализуется без использования «внешней» осадительной ванны, что позволяет существенно упростить его аппаратное оформление. По сравнению с традиционным процессом мокрого формования химических волокон имеются следующие принципиальные отличия:

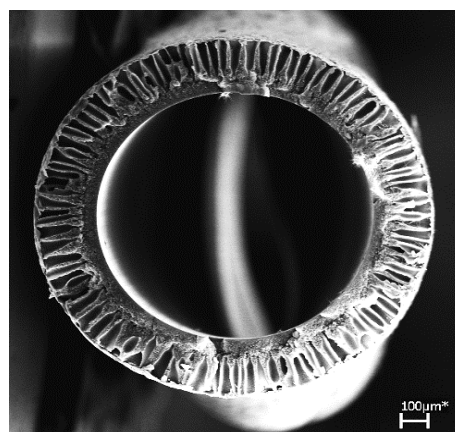
- фазовое разделение формовочной композиции осуществляется только при контакте с «внутренним» осадителем;
- структура волокна полностью формируется за время прохождения волокна от фильеры до приемной ванны;
- формирование волокна происходит под действием силы тяжести, и «движущая» сила процесса определяется давлением в емкости полимерного раствора и расстоянием от фильеры до зеркала приемной ванны.

Указанные отличия обуславливают в качестве основного требования к формовочной композиции повышенную концентрацию полимера и высокую скорость фазового разделения растворов. Только в этом случае обеспечивается непрерывность процесса формования и достаточная для предотвращения порывов механическая прочность первичного геля.

На основании проведенных исследований разработаны способы получения нескольких марок мембран, различающихся значениями номинального молекулярно-массового предела отсечения и внутренним диаметром капилляра (от 0,8 до 1,5 мм). Разработанные полволоконные мембраны на основе полисульфона, полиэфирсульфона, сополимеров акрилонитрила с различным номинальным молекулярно-массовым пределом отсечения (10, 20, 50, 100 и 300 кДа) представляют собой полое волокно с толщиной стенки 0,22-0,28 мм и внутренним диаметром 0,7-1,1 мм и имеют тип фильтрации «изнутри-наружу». Структура мембран имеет выраженный скин-слой, структура дренажного слоя варьируется в зависимости от условий получения волокна и, в общем случае, представляет собой пеновидную матрицу, пронизанную штифтообразными вакуолями на периферии волокна (рисунок 1).



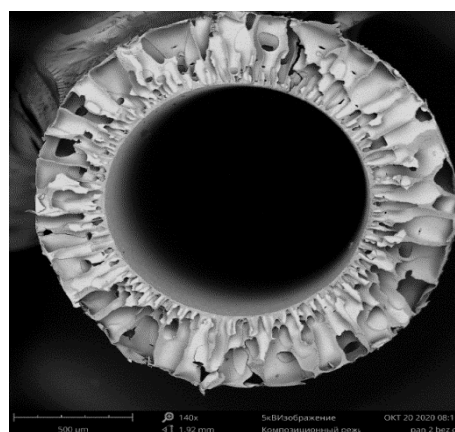
а



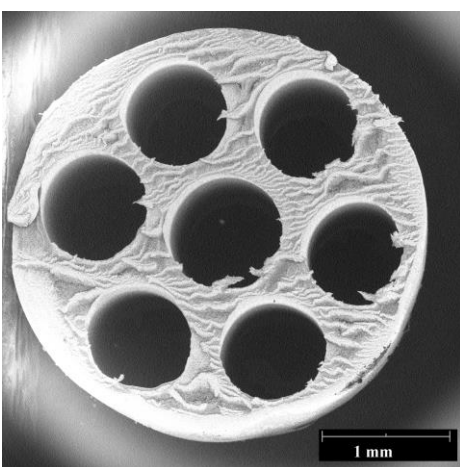
б



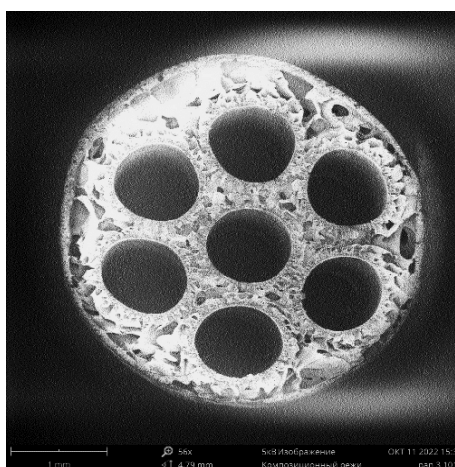
в



г



д



е

Рисунок 1. Микрофотографии полволоконных мембран (а) - ПС-100, (б) - ПС-300, в – ПЭС-100, г – ПАН-100, д - ПЭС-300 семиканальная, е - ПАН-100 семиканальная

Селективный слой имеет толщину порядка 1-5 мкм и его строение определяет основные свойства мембран: производительность, селективность и механические характеристики. За ним следует высокопористый дренажный слой, выполняющий роль несущей подложки. Формирование такой структуры является следствием быстрого фазового разделения формовочной композиции. Благодаря такому строению особенностью разработанных мембран является их высокая гидравлическая проницаемость и механическая

прочность в набухшем состоянии. Так, давление разрыва набухшего волокна превышает 10 атм. Стенка волокна характеризуется анизотропной структурой и высокой степенью пористости, что обеспечивает высокую удельную производительность и механическую прочность.

На основе полиэфирсульфона и сополимеров акрилонитрила разработаны семиканальные половолоконные мембраны (внутренний диаметр канала – 0,7-0,9 мм, внешний диаметр волокна – 3,3-3,4 мм), которые характеризуются высокой механической прочностью и устойчивостью к гидравлическому удару (рисунок 1, д, е.).

Таблица 1. Половолоконные мембраны для низконапорной тупиковой ультрафильтрации

Показатель	Мембрана				
	ПС-100	ПС-300	ПЭС-100	ПЭС-300	ПАН-100
Производительность по воде, л·м ⁻² ·ч ⁻¹ (ΔP=1,0 атм, T=25 °C)	350-500	1000-1500	500-700	500-800	500-600
Номинальный молекулярно-массовый предел отсечения, кДа	100	300	100	300	100
Точка пузырька, атм	>10	>10	>10	>10	>10
Давление разрыва волокна, атм	>10	>10	>10	>10	>10
Диаметр, мм					
Внутренний	0,9	0,9	0,9	0,9-1,1	0,9-1,1
Наружный	1,45	1,45	1,45	1,45-1,60	1,45-1,60

Высокая механическая прочность и гидравлическая проницаемость полученных капиллярных мембран позволяет использовать их в процессах очистки воды методом низконапорной микро- или ультрафильтрации в тупиковом режиме в сочетании с реагентной обработкой. Области их применения включают подготовку воды из поверхностных и артезианских источников (альтернатива классическим фильтрам засыпного типа) до класса питьевой, предподготовку воды перед химводоочисткой или обратным осмосом, очистку производственных конденсатов, обработку подпиточной воды градирен, минимизацию стоков (промывных вод) осветлителей засыпного типа.

Основные преимущества таких технологий:

- более высокое качество очистки и независимость качественных показателей процесса от сезонных колебаний состава и температуры очищаемой воды;
- пониженные в 10 - 20 раз дозы коагулянтов;
- меньшее количество шламов;
- меньшие занимаемые площади и снижение капитальных и эксплуатационных затрат.

На основе разработанных одноканальных мембран создан головной образец промышленной установки очистки воды из поверхностных

водоисточников, внешний вид которого представлен на рисунке 2, технические характеристики – в таблице 2.

Разработанные установки поставлены на Осиповичскую мини-ТЭЦ, Мини-ТЭЦ «Восточная», г. Витебск и Гомельскую ТЭЦ-1.



Рисунок 2. Промышленная установка очистки воды на базе полуволоконных мембран

Таблица 2. Технические характеристики установки

Характеристика	Значение
Производительность по фильтрату (средняя), м ³ /ч	30
Расход воды на собственные нужды (при номинальной производительности), %, не более	10
Трансмембранное давление, атм Фильтрация Обратная промывка, не более	0,3-0,9 2,0
Минимальное давление на входе, МПа	0,3
Максимальное давление на входе, МПа	0,6
Параметры обратной промывки*: Частота (при номинальной производительности), не чаще Расход воды при обратной промывке одного модуля, м ³ /ч. Объем воды на одну промывку (приблизительно), м ³	1 раз в 15 мин 20 0,7
Габаритные размеры установки, мм, не более Масса, кг не более	4075x1865x2080 2500

Другим технологическим узлом, где может найти применение мембранная технология, является очистка производственных и турбинных конденсатов.

Возвратные производственные конденсаты загрязняются как минеральными солями и продуктами коррозии, так и потенциально кислыми и щелочными органическими соединениями. Типовая технология очистки производственных конденсатов на H-Na-катионитовых фильтрах позволяет очистить их до нормативных величин по жесткости и, в ряде случаев, по железу. Остальные загрязнения попадают в конденратно-питательный тракт. Использование мембранных технологий очистки позволит более полно удалить агрессивные соединения и улучшить надежность работы теплотехнического оборудования.

Для реализации новых технологий разработан ряд экспериментальных установок для исследования и разработки технологий очистки воды различного происхождения.

На рисунке 3 представлены многофункциональные установки для очистки воды методом низконапорной тупиковой ультрафильтрации, обратным осмосом/нанофильтрации, и экспериментальная установка очистки воды от органических соединений или тяжелых металлов.

Данное оборудование может использоваться для исследования процессов очистки артезианских вод, воды из поверхностных источников, а также технологических сред (производственных, возвратных конденсатов и т.д.) и сточных вод. С использованием установок можно осуществлять следующие режимы обработки воды: ультрафильтрация, аэрация→катализ→ультрафильтрация, а также реализовать гибридные мембранные процессы, включающие дозирование окислительных агентов, коагулянтов, флокулянтов в сочетании с ультрафильтрацией. Установки укомплектованы датчиками давления для измерения и контроля давления воды на входе и выходе, дифференциальным манометром и расходомером с импульсным выходом. Запись параметров работы установки (производительность, давление, температура и т.д.) производится на персональный компьютер и использованием специально разработанного программного обеспечения. Несмотря на то, что созданное оборудование предназначено в основном для научно-исследовательских целей, оно имеет экспортный потенциал. На контрактной основе усовершенствованная многофункциональная установка для исследования процессов разработки технологий очистки воды (рисунок 3) поставлена Институту химии Хенаньской Академии наук (КНР). В рамках контракта с Центром науки и технологий имени короля Абдулсиса (Саудовская Аравия) разработано аналогичное оборудование следующего поколения.



Пилотные установки низконапорной тупиковой ультрафильтрации



Экспериментальная установка обратного осмоса/ нанофильтрации



Экспериментальная установка очистки воды от органических соединений или тяжелых металлов

Рисунок 3. Пилотной оборудование ИФОХ НАН Беларуси

С использованием пилотного оборудования проведено исследование по оценке эффективности очистки производственных конденсатов вакуумно-выпарной установки Белорусской национальной биотехнологической корпорацией от продуктов коррозии и техногенных загрязнений методом ультрафильтрации с применением полуволоконных фильтрующих элементов на основе полиэфирсульфона (ПЭС), полисульфона (ПС), полиакрилонитрила (ПАН), производства ИФОХ НАН Беларуси, а также с использованием импортных мембран на основе ПЭС компаний Inge и Norit (рисунок 4).

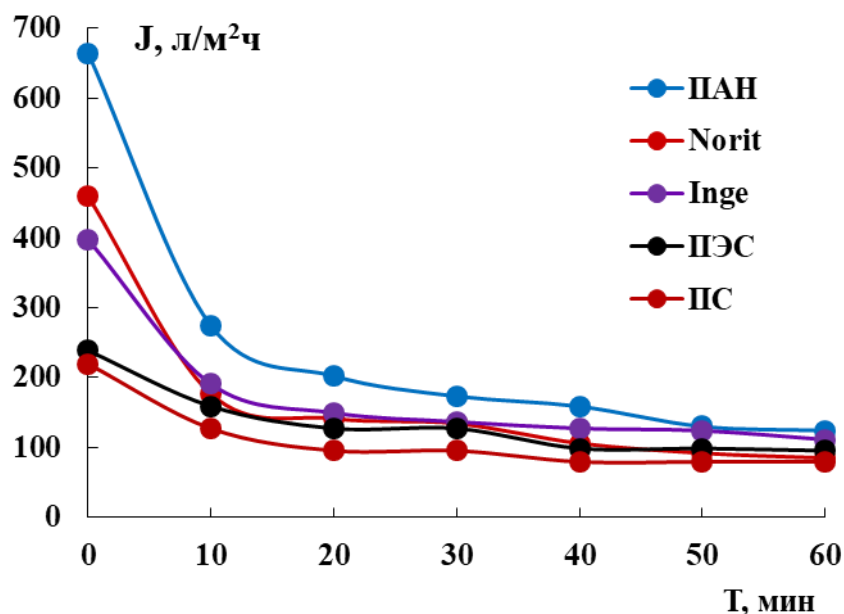


Рисунок 4. Кинетика изменения производительности мембран при ультрафильтрации конденсата

Особенностью данного конденсата является достаточно высокое содержание общего органического углерода (ТОС) (порядка 150 мг/л) и железа (0,33-0,5 мг/л). Как видно из рисунка 4, мембрана на основе полиакрилонитрила (ПАН) обеспечивает наиболее высокую производительность и отличается высокой устойчивостью к засорению (степень восстановления потока после фильтрации (FRR), таблица 3).

Таблица 3. Характеристики фильтрата производственных конденсатов

Мембрана	Мутность, NTU	ТОС, мг/л	ТС, мг/л	c(Fe) мг/л	Сухие вещества, %	J, л/м²ч	FRR, %
ПЭС	0,22	124,6	128,6	0,27	0,017	95	52,5
ПС ПВ-100	0,25	112,3	113,0	0,28	0,027	80	43,3
ПАН	0,28	115,2	118,7	0,30	0,025	124	79,0
Inge	0,29	139,3	140,0	0,31	0,023	102	47,0
Norit	0,23	130,4	132,0	0,31	0,017	85	25,0

В настоящее время перспективным направлением является разработка многоканальных полволоконных (ПВ) мембран. По сравнению с одноканальными ПВ мембранами они характеризуются высокой механической прочностью. Высокая механическая прочность крайне важна как при изготовлении мембранных аппаратов, так и при их эксплуатации. Так, при изготовлении полволоконных мембранных модулей в процессе импрегнирования полых волокон эпоксидной композицией в режиме ротации или вибрации может происходить повреждение мембран и появление дефектов. Важной проблемой при эксплуатации мембранных модулей является загрязнение поверхности мембран растворенными веществами в питающем растворе, что требует проведения регулярной импульсной

промывки обратным потоком фильтрата или химически усиленной обратной промывки. В данном случае может также происходить механическое повреждение ПВ мембран вследствие гидравлического удара. Относительно большой внешний диаметр многоканальных полволоконных мембран снижает потери давления при обратной промывке, что приводит к более равномерному распределению воды во время цикла обратной промывки и, таким образом, повышению эффективности промывки. Повышение эффективности обратной промывки, в свою очередь, снижает необходимость использования химических веществ (растворы кислот, щелочей, солей, хлорсодержащих соединений) для промывки мембран, что увеличивает их срок службы и снижает эксплуатационные затраты. Благодаря своей высокой механической прочности многоканальные полволоконные мембраны нашли применение во многих областях мембранного разделения, таких как водоочистка для питьевых нужд и опреснение морской воды, очистка сточных и поверхностных вод методом контактной мембранной дистилляции и вакуумной мембранной дистилляции. Преимущества и возможности широкого применения многоканальных полволоконных мембран привели к интенсивным исследованиям, оптимизирующим их геометрию и материал мембраны.

В ИФОХ НАН Беларуси разработана конструкция фильеры и оборудование для получения многоканальных полволоконных мембран на основе различных полимерных материалов (ПЭС и ПАН). Изучено влияние состава формовочного раствора и основных параметров процесса формования (высота воздушного зазора, состав и температура внутреннего осадителя, скорость дозирования полимерного раствора и др.) на структуру и транспортные свойства многоканальных полволоконных мембран. В результате исследования были подобраны оптимальные режимы формования многоканальных мембран из ПЭС и ПАН с номинальным молекулярно-массовым пределом отсечения 300 и 100 кДа. Структура разработанных мембран приведена на рисунке 1, геометрические характеристики и их транспортные свойства представлены в таблице 4.

Разработана технология изготовления полволоконных мембранных модулей на основе многоканальных мембран с эффективной площадью фильтрации 4-50 м² (рисунок 5).

Таблица 4. Геометрические размеры и транспортные свойства многоканальных полволоконных мембран производства ИФОХ НАН Беларуси

Параметр	Единица измерения	Мембрана из ПЭС	Мембрана из ПАН
Внутренний диаметр	мкм	830-900	695-890
Внешний диаметр	мм	3,1-3,3	3,3-3,8
Толщина стенки	мкм	130-280	200-540
Давление разрыва волокна	бар	>10	>10
Производительность по воде	л·м ⁻² ·ч ⁻¹	400-560	200-480



а



б

Рисунок 5. Мембранные модули на основе многоканальных ПЭС мембран (а) и установка на их основе (б) производства Института физико-органической химии НАН Беларуси

Наночелтырация для очистки природных вод

Разработана безреагентная технология наночелтырационной очистки воды из поверхностных водоисточников и изготовлена опытная установка производительностью до 20 м³/ч (рисунок б). До подачи исходной речной воды на мембранный блок проходит несколько ступеней ее предварительной очистки:

- на механическом фильтре, загруженном антрацитом (диаметр фильтра 3,0 м; высота загрузки – 1,0 м);
- на блоке дисковой фильтарации со степенью очистки 20-50 мкм.



Рисунок 6. Установка нанофильтрации для очистки речной воды на полоцкой ТЭЦ

В качестве объекта испытаний установки Министерством энергетики Республики Беларусь определен филиал «Полоцкая ТЭЦ» РУП «Витебскэнерго». Отличительной особенностью используемого источника воды (река Полота) являются – высокое содержание органических веществ естественного природного происхождения (XPK_{Cr} до 65 мгО/дм^3). В 2016 году проведены успешные приемочные испытания установки. Качество очищенной воды после установки нанофильтрации соответствует требованиям «Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей» (далее – ПТЭ) для подпитки тепловых сетей, в том числе по показателям:

Показатель	норма	факт
жесткость общая, мг-экв/дм ³	не более 1	0,505-0,63
жесткость кальциевая, мг-экв/дм ³	не более 1	0,43-0,48
щелочность общая, мг-экв/дм ³	не более 1	0,6-0,8
карбонатный индекс, (мг-экв/дм ³) ²	не более 1	0,344-0,384
содержание железа, мкг/дм ³	–	8-32
перманганатная окисляемость, мгО/ дм ³	не более 5	1,28-4,8

Качество воды, полученное после обработки фильтрата установки нанофильтрации на натриевом катионитовом фильтре второй ступени, соответствует требованиям ПТЭ по качеству питательной воды паровых котлов, установленных на филиале «Полоцкая ТЭЦ» РУП «Витебскэнерго».

Таблица 5. Сопоставление технологии известкования с коагуляцией с последующим ионным обменом и технологии наночистки

Показатель	Технология известкования с коагуляцией и ионного обмена	Технология наночистки (опытно-промышленная установка)
Средняя производительность, м ³ /ч	25	20
Расход воды на собственные нужды, %	10	35
Температура исходной воды, °С	27-30	8-30
Расход химреагентов, т/год		
хлористый натрий	32,0	9.6
известь негашеная	30,89	нет
сернокислое железо	21,43	нет
Твердые отходы, т/год:		
шлам химводоочистки обезвоженный	38,2	нет
недопал извести	14,4	нет
Затраты на сброс сточных вод в горканализацию, руб/год	8802,35	Экономически нецелесообразно
Затраты на сброс сточных вод в р. Полота руб/год	-	3277,44
Стоимость оборудования, тыс.у.е.	625	175

Как следует из таблицы 5, преимуществами разработанной технологии наночистки являются:

- отсутствие необходимости подогрева исходной речной воды до температуры 27-30⁰С;
- полное исключение из производственного процесса использования извести негашеной и сернокислого железа, применяемых в настоящее время в действующей установке водоподготовки;
- отсутствие шламов и высокоминерализованных стоков;
- меньшие затраты на сброс сточных вод и стоимость оборудования.

Очистка сточных вод от красителей

Проведен сравнительный анализ эффективности очистки сточных вод основного и активного крашения на примере красильно-отделочного цеха ОАО "Світанак" (г. Жодино, Беларусь) методом коагуляции с помощью реагентов на основе гидроксихлорида алюминия, анионо- и катионоактивных флокулянтов и ультрафильтрации с использованием мембран из различных полимеров. Показано, что с помощью ультрафильтрационных мембран возможно достичь степени очистки сточных вод от остаточных красителей до 85% при степени концентрирования n=20, без строгого контроля pH и введения дополнительных реагентов в очищаемую среду. Раствор, полученный в результате ультрафильтрационной очистки, практически полностью сохранял свой солевой состав и мог быть использован в системах оборотного водоснабжения для нужд крашения.

Предложена технология очистки сточных вод, содержащих водорастворимые красители, с использованием ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила и полиэфирсульфона. Метод

ультрафильтрации обеспечивает концентрирование красителя в 30-90 раз, что позволяет использовать концентрат для разбавления исходного красителя до нужной концентрации. Очищенная вода по содержанию органических веществ, металлов и сухого остатка ниже уровней ПДК, установленных для утилизации в централизованную систему водоотведения (канализацию). Проведение ультрафильтрации сточных вод партии 1 с использованием плоских и полуволоконных мембран из ПАН при рабочем давлении 0,2 МПа показало, что производительность процесса фильтрации сточных вод практически не зависит от конфигурации мембраны, в течение 30 минут достигая 25-30 л/м²ч. При этом происходит эффективное разделение сточных вод на практически бесцветный фильтрат и концентрат, содержащий краситель.

Погружные мембраны

Разработана технология получения армированных полуволоконных мембран с типом фильтрации «снаружи-внутри» на основе различных полимерных материалов (ПЭС), ПАН и ацетата целлюлозы (АЦ) с номинальным молекулярно-массовым пределом отсечения 100 – 300 кДа (рисунок 7), и изготовлены погружные мембранные ультрафильтрационные модули на их основе (рабочая площадь мембран 0,65 – 0,9 м²). Разработанные погружные мембранные модули были использованы для комплектации лабораторной установки для тонкой очистки, дополнительно укомплектованной самовсасывающим насосом для отвода фильтрата и компрессором для обеспечения дополнительной аэрации.

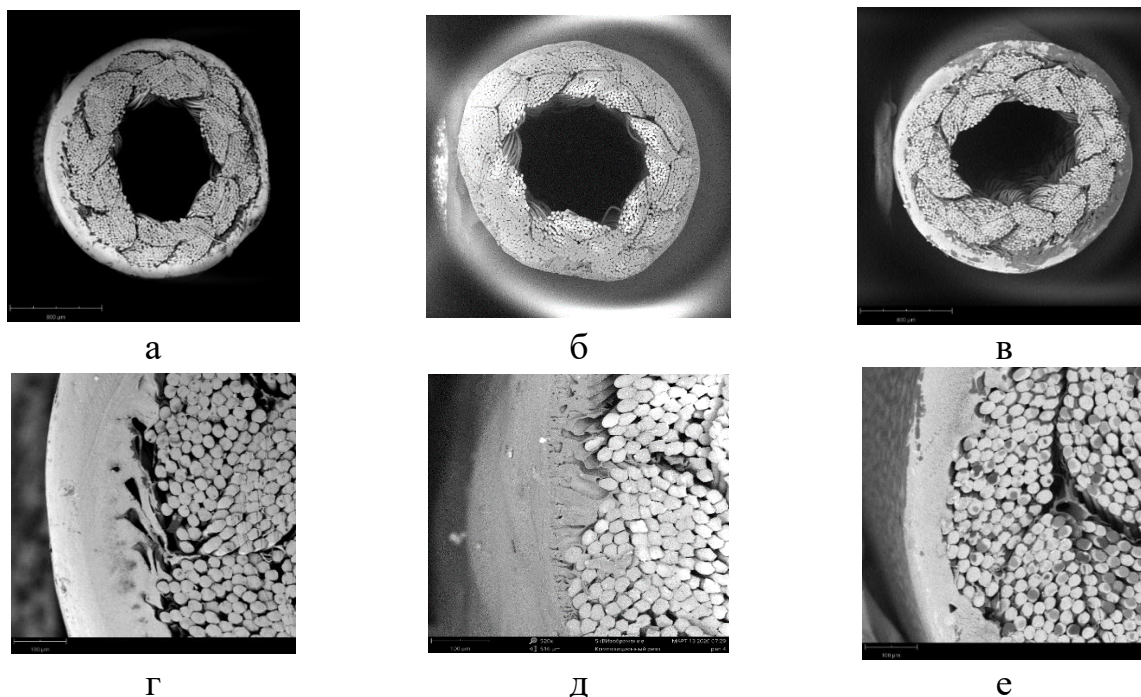


Рисунок 7. Микрофотографии армированных полуволоконных мембран с типом фильтрации «снаружи-внутри» на основе а,г – ПЭС, б,д – ПАН, в,е – АЦ

Проведены исследования разработанных мембранных модулей в процессе ультрафильтрации циркуляционного активного ила с влажностью 99% и зольностью 23% (источник очистные сооружения УП «Минскводоканал») при различных режимах (время фильтрации, трансмембранное давление, интенсивность аэрации, степень концентрирования). Объем и концентрация ила в системе поддерживались на постоянном уровне. Как видно на рисунке 8, при увеличении времени ультрафильтрации активного ила удельная производительность погружных мембран уменьшается, а затем выходит на стационарный режим. Установлено, что при постоянной концентрации циркуляционного активного ила приведенная производительность мембран в стационарном режиме составляет 40 ± 2 л/м²ч·атм для мембран из ПЭС и 20 ± 2 л/м²ч·атм для мембран из ПАН и АЦ. При выходе на стационарный режим степень очистки сточных вод возрастает.

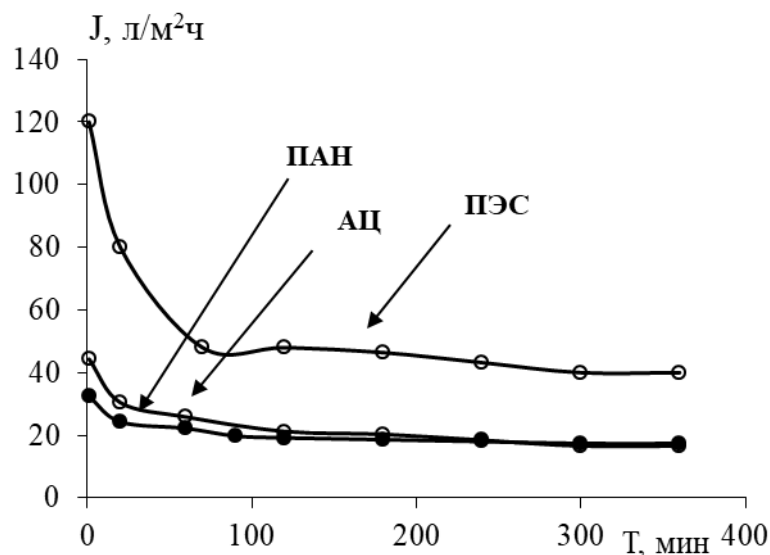


Рисунок 8. Изменение производительности армированных погружных мембран во времени при ультрафильтрации активного ила. Уровень вакуума при фильтрации -86 кПа

Таблица 6. Результаты очистки циркуляционного активного ила при помощи погружных ПЭС-мембран

Фильтрат	Мутность, NTU	c(Fe), мг/л	c(Ca), мг/л	c(Mg), мг/л	c(Cu), мг/л	c(Zn), мг/л	c(Al), мг/л	ТОС, мг/л	IC, мг/л
ПЭС	9,6	0,04	59,4	41,4	0,01	0,07	0,014	2,42	49,8
ПАН	6,6	0,11	44	16,9	0,01	0,06	0,02	16	29,6
АЦ	1,12	0,02	34,4	28,3	0,05	0,14	0,02	21,6	59,0

Показано, что степень восстановления потока (FRR) разработанных погружных мембранных модулей после ультрафильтрации активного ила достаточно высока и составляет 75-96% в зависимости от номинального молекулярно-массового предела отсека и материала мембраны. Установлено, что разработанные погружные мембранные модули и установка на их основе перспективны для использования в аэротенках на

водоочистных сооружениях для извлечения чистой воды из смеси сточных вод и активного ила.

Проведено сравнительное исследование очистки колодезной воды с использованием лабораторных погружных мембранных модулей из разработанных армированных полволоконных мембран на основе ПЭС, полиакрилонитрила (ПАН) и ацетата целлюлозы (АЦ) (рисунок 9). Мембраны на основе ПАН и АЦ показали высокую эффективность в процессе водоочистки и устойчивость к загрязнению (таблицы 7,8).

Таблица 7. Характеристики разработанных погружных полволоконных мембран на основе различных полимеров

Мембрана	Удельная производительность по воде, л·м ⁻² ·ч ⁻¹	Коэффициент задерживания по ПВП К-30, %	Угол смачивания по воде, °	Удельная производительность модуля по колодезной воде, л·м ⁻² ·ч ⁻¹	
				Начальная	Через 190 ч
ПЭС	550-690	8-10	45±2	154	8-10
АЦ	390-550	13-20	22±2	225	63
ПАН	40-140	33-45	36±2	-	-



Рисунок 9. Апробация разработанных погружных мембранных модулей для очистки колодезной воды

Таблица 8. Характеристики исходной колодезной воды и пермеата при использовании погружных мембранных модулей.

Среда	Общее содержание железа, мг/л	Мутность, мг/л	Цветность, °
Исходная колодезная вода	10,7	145	>150
Пермеат ПЭС	0,35	0,1	15
Пермеат АЦ	0,5	0,2	17

Заключение.

Мембранные процессы являются гибким и эффективным подходом к решению широкого спектра задач по очистке природных и сточных вод, который позволяет снизить энергозатраты, уменьшить количество стадий очистки, получить более высокое качество очищенной воды. Варьирование материала и структуры мембран позволяет осуществить тонкую регулировку взаимодействия поверхности мембраны с растворенным веществом, оптимизировать организацию процесса и интенсифицировать процесс разделения. Накопленный научно-практический опыт Института физико-органической химии НАН Беларуси в области производства мембран, мембранных модулей, установок и применения мембранных технологий создает предпосылки для плодотворного сотрудничества в области внедрения мембранных технологий на предприятиях теплоэнергетики, химической, фармацевтической, пищевой и биотехнологической отраслей промышленности.

ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ТЕХНИЧЕСКОГО И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВОДОПОДГОТОВКИ И ВОДООЧИСТКИ В КОММУНАЛЬНОМ ХОЗЯЙСТВЕ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Китиков В.О., Барановский И.В.

Государственное научное учреждение «Институт жилищно-коммунального хозяйства Национальной академии наук Беларуси», Минск, Беларусь

Аннотация:

В статье рассматриваются отдельные проблемные вопросы технического и технологического обеспечения водоподготовки и водоочистки водопроводно-канализационного хозяйства (ВКХ) Республики Беларусь. Внедрение современных методов и технологий, включая химические и микробиологические, обеспечат создание эффективных технических средств, и тем самым, рациональное использование водных ресурсов, качество и доступность услуг водоснабжения и экологическую безопасность. При этом требуется системное научное сопровождение ВКХ, в том числе оценка экономической эффективности и технической реализуемости инновационных проектов.

Введение.

ВКХ Республики Беларусь – крупный отраслевой комплекс, в котором функционирует: порядка 10 327 артезианских скважин, 1225 станций обезжелезивания (построено за 2016-2023 г.), 1300 очистных сооружений (в том числе 364 сооружение искусственной биологической очистки сточных вод), более 39,5 тыс. км. водопроводных сетей и 19,0 тыс. км. канализационных сетей. Обеспеченность населения централизованными системами водоснабжения в целом составляет 92,3%, водоотведения (канализации) – 80,1%, что соответствует уровню передовых промышленно развитых стран мира [1,2].

Национальными программными документами предусматривается к 2025 году:

- обеспеченность населения централизованными системами водоснабжения – 93,2 %; водоотведения (канализации) - 79,3 %;
- минимизация удельных затрат в основных процессах;
- создание условий для повышения рентабельности и конкурентоспособности предприятий ВКХ.

Для этого запланировано строительство 300 водозаборных скважин, 800 станций обезжелезивания воды и реконструкция 70 очистных сооружений сточных вод [3].

Для достижения поставленных целей система ВКХ Республики Беларусь нуждается в проведении комплексной модернизации, характеризующейся переходом на новый технологический уровень. При этом приоритетной задачей является качество и доступность услуг водоснабжения населения [2,3]. От качества услуг ВКХ напрямую зависит качество жизни

населения, что характеризует отрасль как экономически, экологически и социально значимую.

Общая часть.

Главным источником централизованного водоснабжения городов и населенных пунктов в Республики Беларусь являются подземные воды водоносных горизонтов. При этом подземные воды характеризуются повышенным содержанием различных растворенных веществ (рисунок 1).

Одним из наиболее распространенных загрязнений, присутствующих в природной воде, является железо и, часто марганец. Согласно санитарным нормам и правилам СанПин 10-124 РБ 99, их содержание в питьевой воде не должно превышать 0,3 мг/л для железа и 0,1 для марганца [4]. Подземные воды, как правило, содержат железо чаще всего в концентрациях 1,0-3,0 мг/дм³, но в некоторых случаях до 10 мг/дм³ и более.

Для обезжелезивания артезианской воды в Беларуси ведется строительство станций водоподготовки, в основе которых заложен метод напорной фильтрации с применением различных видов фильтрующих загрузок.

Фильтрующая загрузка является основным рабочим элементом фильтровальных сооружений, поэтому правильный выбор её параметров имеет первостепенное значение для их нормальной работы. При выборе фильтрующего материала основополагающими являются соблюдение определенных технических требований, к числу которых относятся: надлежащий фракционный состав загрузки; определенная степень однородности размеров ее зерен; механическая прочность; химическая стойкость материалов по отношению к фильтруемой воде [5].



Рисунок 1. Формы наиболее распространенных загрязнений, присутствующих в артезианской воде

Фильтрующая загрузка является основным рабочим элементом фильтровальных сооружений, поэтому правильный выбор её параметров имеет первостепенное значение для их нормальной работы. При выборе

фильтрующего материала основополагающими являются соблюдение определенных технических требований, к числу которых относятся: надлежащий фракционный состав загрузки; определенная степень однородности размеров ее зерен; механическая прочность; химическая стойкость материалов по отношению к фильтруемой воде [5].

При строительстве станций необходимо учитывать следующие моменты. Как известно артезианская вода, добываемая из разных водоносных горизонтов, значительно отличается по составу и количеству растворенных в ней веществ, и подобрать регламент очистки без пробного обезжелезивания практически невозможно. Пробное обезжелезивание ставит своей целью получение всех необходимых данных для составления проекта и прохождения экспертизы.

Пробное обезжелезивание предусмотрено СН 4.01.01-2019 «Строительные нормы. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения» – в п.9.12.1.1 указано, что «Методы обезжелезивания воды, фильтрующие материалы и реагенты следует принимать на основании результатов инженерных изысканий, выполненных непосредственно у источника водоснабжения». Однако в регламентирующих документах не прописаны методики определения железа в исходной воде по формам Fe^{2+} , Fe^{3+} .

В присутствии соединений кремния в природной воде в процессе обезжелезивания происходит образование устойчивых железосиликатов. Которые в свою очередь, обладая коллоидной растворимостью, не извлекаются из воды при фильтровании или отстаивании. Концентрация кремния, превышающая ПДК (10 мг/дм^3), замедляет процесс обезжелезивания и приводит к коагуляции фильтрующей загрузки.

В связи с этим, при проведении работ по пробному обезжелезиванию целесообразно проводить:

– проводить лабораторный анализ воды на содержание соединений железа по формам Fe^{2+} и Fe^{3+} . Считаем, что при проведении работ по пробному обезжелезиванию недопустимо учитывать только общее содержания железа;

– при проведении работ по пробному обезжелезиванию обязательно проводить дополнительные исследования по определению допустимых концентраций силикатов (SiO_2) в исходной воде и степень их влияния на процесс.

Отдельные проблемные вопросы технического и технологического обеспечения области водоотведения (канализации).

В настоящее время отсутствует объективный учет хозяйственно-бытовых сточных вод, поступающих на очистные сооружения населенных пунктов – их объем от населения определяется расчетным методом.

Промышленные предприятия характеризуются существенным водопотреблением, и на них образуются значительные объемы загрязненных производственных сточных вод, которые, как правило, отводятся в централизованную систему водоотведения (канализации) городов.

Кроме того, зачастую производственные сточные воды предприятий характеризуются сложным и непостоянным составом, присутствием токсичных компонентов, нестабильностью основных параметров, которые дестабилизируют технологический режим работы очистных сооружений, препятствуют адаптации активного ила к загрязняющим веществам.

Условия сброса производственных сточных вод в централизованную систему водоотведения (канализации) определяются Правилами пользования централизованными системами водоснабжения, водоотведения (канализации) в населенных пунктах» (далее – Правила) [6]. Правилами также устанавливаются основные требования к производственным сточным водам и порядку лабораторного контроля за качественным составом производственных сточных вод. Контроль качества хозяйственно-бытовых сточных вод не осуществляется в связи с отсутствием требований к нормированию хозяйственно-бытовых сточных вод.

Помимо требований Правил, условия сброса сточных вод в централизованную систему водоотведения (канализации) в каждом городе регулируются Инструкцией об условиях приема сточных вод в централизованную систему водоотведения (канализации), утвержденной местными исполнительными и распорядительными органами для конкретного населенного пункта, которая разрабатывается с учетом состояния городских канализационных сетей, очистных сооружений, водоема – приемника очищенных сточных вод. Данная норма также содержится в СН 4.01.02-2019 «Строительные нормы Республики Беларусь. Канализация. Наружные сети и сооружения» [7].

Согласно Правил, периодичность контроля за качественным составом производственных сточных вод – не реже одного раза в полугодие. На практике качественный состав производственных сточных вод может меняться в значительной степени в течение суток (рисунок 2).

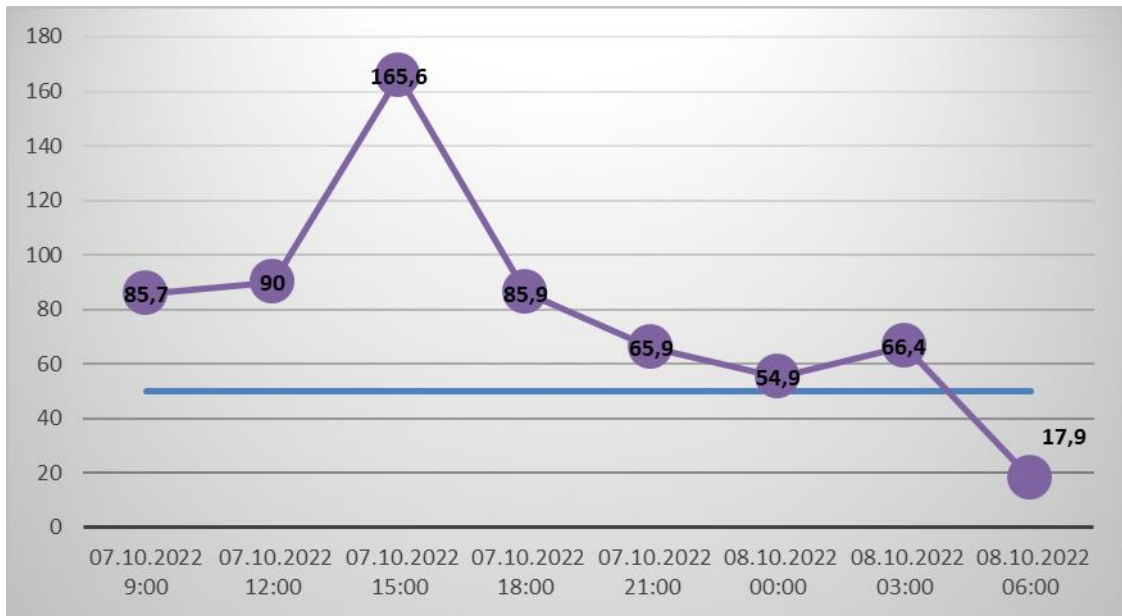


Рисунок 2. Динамика показателей аммиака и ионов аммония в производственных сточных водах в течение суток (наблюдения с 07.10.2022-08.10.2022, Барановичи, ОАО «БХПО»)

Решение проблемы возможно созданием и внедрением на предприятиях ВКХ информационно-аналитической WEB-системы оперативного и распределённого контроля параметров водоотведения с использованием автоматизированных систем отбора проб и датчиков дистанционного контроля параметров сточных вод на канализационных сетях.

Институтом жилищно-коммунального хозяйства в сотрудничестве с заинтересованными предприятиями ВКХ разработана концепция и структура информационно-аналитической Web-системы оперативного и распределённого контроля параметров водоотведения для повышения безопасности и экономической эффективности функционирования очистных сооружений канализации (рисунок 3).

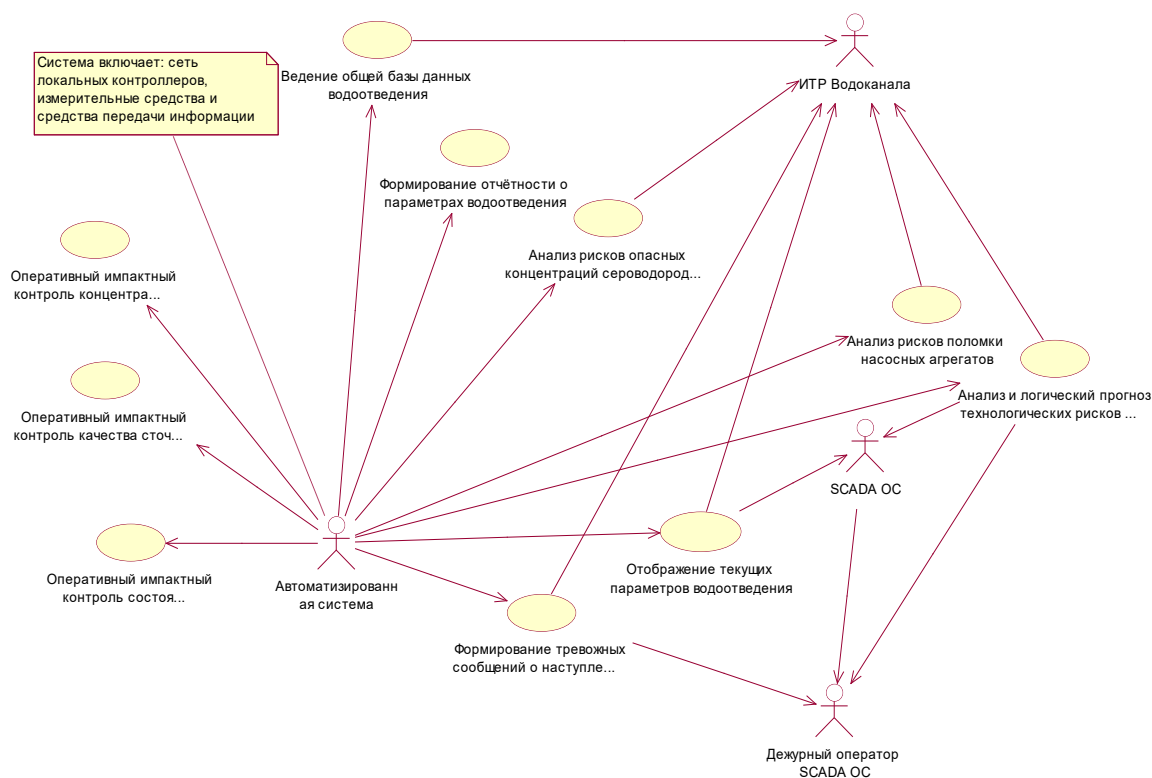


Рисунок 3. Диаграмма вариантов использования «Автоматизированной распределённой Web-системы оперативного контроля параметров водоотведения согласно нотации UML (на примере г. Пинска)»

Создание информационной системы позволит достичь следующих результатов:

- уменьшение (до 30%) стоимости нового строительства (модернизации, реконструкции) очистных сооружений коммунальных и промышленных объектов путём создания оптимальных технических заданий на проектирование, (экономия может составлять от несколько десятков тысяч до несколько миллионов рублей зависимо от параметров объекта);

- повышение до 15% ресурсоэффективности очистных сооружений (уменьшения удельных затрат на качественную очистку 1 м³ сточных вод) путём интеграции комплексной системы контроля параметров сточных вод городских систем канализования в существующие системы управления очистными сооружениями, при возможности предупреждения их выхода из строя;

- обеспечение превентивного противодействия рискам чрезвычайных ситуаций антропогенного загрязнения геоэкосистем на основе повышения экологической эффективности очистных сооружений и наблюдаемости характеристик процессов в системах водоотведения (в случаи коммунальных объектов с возможностью точечного выявления организации, которая выполняет ненормативный сброс сточных вод, что представляют опасность для сооружений биологической очистки и окружающей среды).

Техническая/технологическая модернизация ВКХ должна базироваться на широком внедрении информационно-коммуникационных технологий:

развертывании инфраструктуры ГИС-систем, облачных технологий; технологии IoT; технологии искусственного интеллекта в управлении водоснабжением и водоотведением [8,9]).

На качество питьевого водоснабжения населения влияют многие факторы, в том числе применяемая технология водоподготовки, техническое состояние сооружений и инженерных сетей, по которым вода подается после очистки потребителю: водопроводные сети некоторых городов эксплуатируются с нулевыми или близким к нулевым скоростями – это и создает проблему вторичного загрязнения.

Согласно СН 4.01.01-2019 «Строительные нормы Республики Беларусь. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения» [10], п. 4.4, а ранее ТКП 45-4.01-320-2016, п. 4.4, «Проектирование систем питьевого водоснабжения» следует осуществлять с учетом развития систем водоотведения с обязательным определением и анализом водохозяйственного баланса населенных пунктов и обязательной разработкой схем водоснабжения населенных пунктов», которые, в свою очередь, является программой реализации систем водоснабжения и водоотведения. Поэтому важным является создание информационных пространственно-временных моделей и цифровых двойников систем водоснабжения (ГИС-систем), в которых указывается информация об объектах водоснабжения (водозаборах, станций водоподготовки и применяемых технологиях очистки воды, насосных станциях, существующих и проектируемых инженерных сетях и сооружениях, расположении потребителей. В ГИС -системах данные представляются в электронном виде и позволяют осуществлять быстрый анализ, оценку информации и мониторинг состояния сетей и сооружений в режиме реального времени [8].

Концептуальная схема диспетчеризации управления водными ресурсами представлена на рисунке 4.

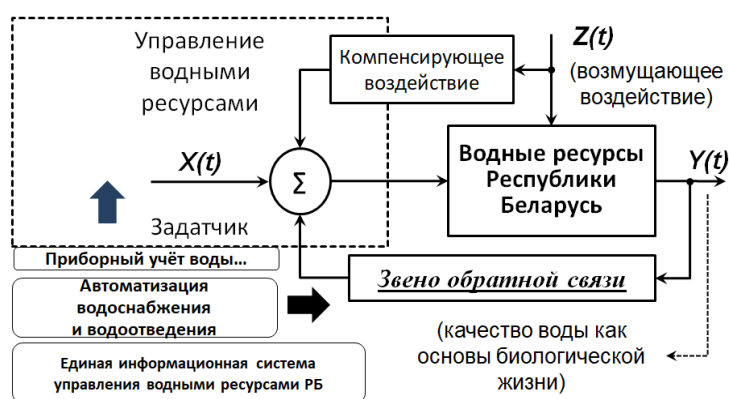


Рисунок 4. Концептуальная схема диспетчеризации управления водными ресурсами

Диспетчеризация и цифровизация управления водными ресурсами позволит:

- улучшить прослеживаемость и учёт статистики и динамики движения воды в технологических процессах водоснабжения и водоотведения, в том числе в реальном масштабе времени;
- снизить потери воды на всех стадиях её использования;
- оптимизировать расход ресурсов всех видов на подготовку и подачу воды потребителям;
- улучшить прослеживаемость связи между водопользованием и состоянием природных биологических и гидрологических систем на территории Республики Беларусь;
- улучшить управление количественным, качественным и пространственно-временным балансом изымаемой из природного кругооборота и возвращаемой в природный кругооборот воды в целях её сохранения и воспроизводства;
- обеспечить формирование и активное продвижение идеологических установок на рациональность водопользования, отвечающих насущным требованиям экологии, охраны окружающей среды и сбережения ресурсов природной пресной воды;
- минимизировать неблагоприятное воздействие на окружающую среду и добиться поэтапного улучшения экологического состояния водных ресурсов страны.

Одной из актуальных экологических проблем, которая является глобальной не только для предприятий ВКХ, но и для республики в целом – обращение с осадками сточных вод (рисунок 5).

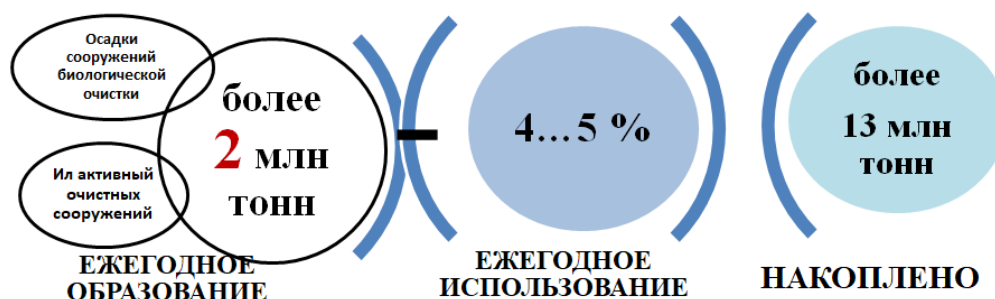


Рисунок 5. Объемы образования и накопления осадками сточных вод в Республике Беларусь

Ведется разработка и готовится внедрение технологии (филиал «Витебскводоканал» УП «Витебскоблводоканал») переработки и хозяйственного использования осадка сточных вод (в рамках подпрограммы 4 «Обеспечение инновационного развития отрасли жилищно-коммунального хозяйства» Государственной программы «Научно-инновационная деятельность НАН Беларуси» на 2021–2025 годы, а также ГПНИ «Исследование физических, химических и биоэкологических характеристик осадков сточных вод и разработка приемов использования отходов с целью снижения антропогенного воздействия на окружающую среду»).

Внедрение технологии позволит сократить количество осадков сточных вод, направляемых на иловые площадки на 5-10 %, увеличить объем переработки органической части твердых коммунальных отходов на 10 %, повысить урожайность сельскохозяйственных культур на 5-10 %, снизить площади под складированным осадком и уменьшить негативное воздействие на окружающую среду

На основании исследований состава и свойств осадков сточных вод Институтом жилищно-коммунального хозяйства НАН Беларуси совместно с Полесским аграрно-экологическим институтом, в сотрудничестве с РУП «Витебский центр стандартизации, метрологии и сертификации», разрабатывается Проект Государственного стандарта Республики Беларусь СТБ ХХХ/ПР 1 «Органические удобрения, почвогрунты и субстраты для рекультивации с использованием осадков сточных вод. Общие технические условия».

Стандарт распространяется на органические удобрения, почвогрунты, субстраты для рекультивации (далее – удобрения, почвогрунты, субстраты), производимые с использованием осадков сточных вод, образующихся в процессе очистки хозяйственно-бытовых и городских сточных вод и соответствующих по своему составу отходам 4-го класса опасности по ГОСТ 12.1.007.

Удобрения, почвогрунты ориентированы на применение в промышленном цветоводстве, сельском хозяйстве, зеленом строительстве, лесных и декоративных питомниках, а также для рекультивации нарушенных земель.

Заключение.

ВКХ Республики Беларусь является крупным отраслевым комплексом, находящимся на пороге инновационной модернизации основных процессов, что обеспечит конкурентоспособность и устойчивое развитие предприятий отрасли.

Внедрение современных средств, методов и технологий, включая химические и микробиологические, при строительстве и эксплуатации объектов ВКХ обеспечат рациональное использование водных ресурсов, качество и доступность услуг ВКХ и экологическую безопасность.

Важным аспектом снижения затрат и повышения качества услуг ВКХ является цифровизация процессов. В частности, создание единой централизованной системы учета, мониторинга, повышения качества инженерной инфраструктуры и обеспечения безопасности качества питьевого водоснабжения.

Список литературы.

1. Директива Президента Республики Беларусь «О совершенствовании и развитии жилищно-коммунального хозяйства страны» от 4 марта 2019 г. №7.

2. Национальная стратегия устойчивого развития Республики Беларусь до 2035 года. — URL: https://etalonline.by/document/?regnum=u02004207&q_id= (дата обращения 26.02.2024).

3. Государственная программа «Комфортное жилье и благоприятная среда» на 2021–2025 годы (Постановление Совета Министров Республики Беларусь от 28 января 2021 г. № 50).

4. Санитарные правила и нормы СанПиН 10-124 РБ 99 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».

5. Фрог Б. Н., Левченко А. П. Водоподготовка: Учебн. пособие для вузов. - Москва: Издательство МГУ, 1996. - 680 с, 178 ил.

6. СН 4.01.02-2019 «Строительные нормы Республики Беларусь. Канализация. Наружные сети и сооружения».

7. Правила пользования централизованными системами водоснабжения, водоотведения (канализации) в населенных пунктах» (утверждены Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 30.09.2016 г. № 788).

8. Барашкова П.С., Павлушкина Ю.С., Стороженко Е.И. «Возможность применения геоинформационных систем в водоподготовке», Наука без границ №5(10) 2017г.

9. Приоритетные направления научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021-2025 годы, утвержденных Указом Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 № 156

10. СН 4.01.01-2019 «Строительные нормы. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения».

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛОСКИХ БЕЗРАМНЫХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ БЫТОВЫХ И БЛИЗКИХ ПО СОСТАВУ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Аврутин О.А.

УП «Полимерконструкция»

Существенное влияние на состояние водных объектов имеют несколько факторов:

1. Сброс хозяйственно-бытовых сточных вод населенных пунктов.
2. Сброс сточных вод промышленных предприятий.
3. Сброс дождевых и талых вод через системы ливневой канализации.

Именно по этой причине в настоящее время со стороны государства (Российская Федерация) предъявляются достаточно жесткие требования к качеству очищенных сточных вод, сбрасываемых в поверхностные водные объекты.

Эти требования характеризуются следующими показателями качества очищенных сточных вод [2]:

Таблица 1. Требования к качеству очистки сточных вод при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения

Показатель	Размерность	Значение показателя
БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	2,1
Азот аммонийный	мг/дм ³	0,4
Азот нитратов	мг/дм ³	9
Азот нитритов	мг/дм ³	0,02
Фосфор фосфатов	мг/дм ³	0,05-0,2
Взвешенные вещества	мг/дм ³	Ф+0,27/0,75

Концентрации загрязнений в бытовых сточных водах, поступающих на очистные сооружения, зависят от ряда факторов. В первую очередь от степени санитарно-технического благоустройства и культуры водопользования. Это определяет фактическое удельное водопотребления на 1 жителя. В таблице 2 приведены расчетные концентрации загрязнений в сточных водах в зависимости от удельного водопотребления на 1 жителя. В качестве основы для расчета использованы данные по количеству загрязняющих веществ, приходящихся на одного жителя, в соответствии с таблицей Г.1 СП 32.13330.2018 «Канализация. Наружные сети и сооружения» с изменениями №1, №2, №3» [3].

Таблица 2. Расчетные концентрации загрязнений в сточных водах в зависимости от удельного водопотребления

Показатель	Размерность	Удельное водопотребление, л/чел·сут				
		110	140	180	210	250
Взвешенные вещества	мг/дм ³	609,1	478,6	372,2	319,0	268,0
БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	545,5	428,6	333,3	285,7	240,0
ХПК	мгО ₂ /дм ³	1090,9	857,1	666,7	571,4	480,0
Азот общий	мг/дм ³	106,4	83,6	65,0	55,7	46,8
Азот аммонийных солей	мгN/дм ³	80,0	62,9	48,9	41,9	35,2
Фосфор общий	мг/дм ³	16,4	12,9	10,0	8,6	7,2
Фосфор фосфатов	мгP/дм ³	9,1	7,1	5,6	4,8	4,0

Вторым важным фактором, определяющим концентрации загрязнений в сточных водах, поступающих на очистные сооружения, является поступление дождевых, талых и инфильтрационных вод.

В [4] приведена сравнительная характеристика сточных вод в зависимости от концентрации.

Таблица 3. Типичный средний состав загрязнений в коммунальных стоках [2]

Показатель	Размерность	Тип стока			
		Концентрированный	Средне-разбавленный	Разбавленный	Очень разбавленный
Взвешенные вещества	мг/дм ³	450	300	190	120
БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	350	250	150	100
ХПК	мгО ₂ /дм ³	740	530	320	210
Азот общий	мг/дм ³	80	50	30	20
Азот аммонийных солей	мгN/дм ³	50	30	18	12
Фосфор общий	мг/дм ³	14	10	6	4
Фосфор фосфатов	мгP/дм ³	10	7	4	3

Из таблиц 2 и 3 видно, что разбавленный и очень разбавленный стоки формируются при значительном вкладе дождевых, талых и инфильтрационных вод. Средне-разбавленный сток формируется при удельном водопотреблении более 200 л/чел·сут. Концентрированный сток формируется при удельном водопотреблении менее 150 л/чел·сут.

Значительное количество промышленных предприятий имеют сток/часть стока с характеристиками по органическим загрязнениям близкими к концентрированному стоку населенных мест [5, 6]. В соответствии с [5] аэробная биологическая очистка в аэротенках применяется при концентрации БПК₅ в сточных водах, как правило, не более 2000 мг/л и БПК₅/ХПК более 0,3.

Таким образом, говоря про биологическую очистку концентрированных бытовых и производственных сточных вод можно

предположить общность технологических подходов для стабильного достижения требуемого качества очищенных сточных вод.

Традиционный подход к биологической очистке промышленных сточных вод [7] предполагал использование нескольких ступеней аэротенков, для очистки сточных вод. На рисунке 1 приведены основные технологические параметры очистки активным илом нефтесодержащих сточных вод в смеси с бытовыми стоками.



Рисунок 1. Основные технологические параметры очистки активным илом

нефтесодержащих сточных вод в смеси с бытовыми стоками [7] 1 – первая ступень очистки; 2 – вторая ступень очистки; I – одноступенчатая установка; II – двухступенчатая установка в целом; — БПК_{полн}; — · — содержание нефтепродуктов.

рода *Nocardia* и *M. Parvicella*). Их появление существенно повышает иловый индекс и снижает эффективность работы вторичных отстойников. В таком случае, обязательным условием эффективного функционирования очистных сооружений является наличие сооружений доочистки.

В современных условиях наиболее эффективным решением для организации процессов очистки высококонцентрированных сточных и близких к ним по составу производственных сточных вод является применение мембранного илоразделения. Данное решение позволяет обеспечить целый ряд технологических процессов:

- ✓ Илоразделение.
- ✓ Доочистка от взвешенных и органических веществ.
- ✓ Обеззараживание сточных вод.

Как видно из рисунка 1 – эффективное удаление из сточных вод органических загрязнений требует низкой нагрузки на активный ил, на уровне 0,2 кг БПК_{полн}/кг сухого беззольного вещества активного ила в сутки.

Для очистки концентрированных хозяйственно-бытовых сточных вод до требований, устанавливаемых в соответствии с [2], нагрузка на активный ил должна быть не более 0,05 кг БПК₅/кг сухого беззольного вещества активного ила в сутки [4], а аэробный возраст активного ила – 15-20 суток. Совокупность этих факторов требует значительных объемов аэрационных сооружений.

Вместе с тем, работа сооружений биологической очистки с низкой нагрузкой по органическим соединениям (менее 80–100 мгБПК_{полн}/гБВАИ) может приводить к росту нитчатых микроорганизмов (чаще всего



Рисунок 2. Погружной модуль ультрафильтрации "Кристалл-МБР"

При этом реализация процесса мембранного илоразделения позволяет исключить влияние нитчатого вспухания активного ила, характерного для низконагруженных очистных сооружений, на процесс очистки. Благодаря данному решению можно существенно увеличить рабочую дозу активного ила в биореакторе (до 8-10 г/л), увеличить аэробный возраст активного ила (до 15-30 суток) и уменьшить объемы резервуаров очистных сооружений и площадь требуемых земельных участков.

Наш опыт решения подобных задач свидетельствует о высокой эффективности и надежности погружных плоских безрамных мембранных элементов. Нашей компанией разработан погружной модуль ультрафильтрации «Кристалл-МБР» с плоскими мембранами.

В качестве примера приведем работу очистных сооружений, производительностью 200 м³/сут.

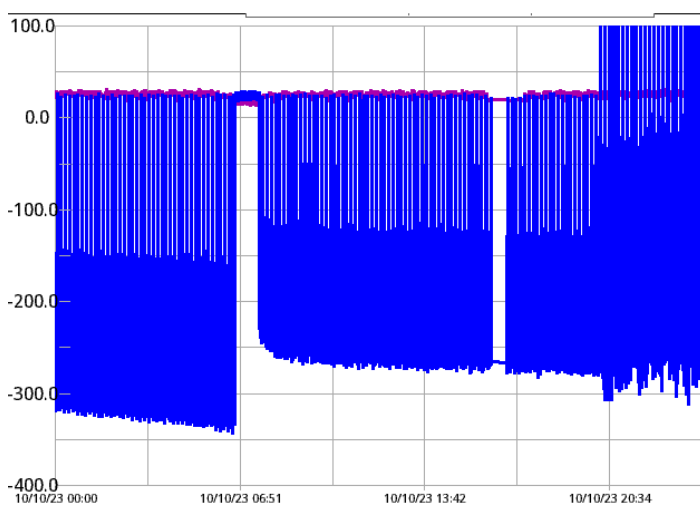
В таблице 4 приведены концентрации загрязнений в поступающих на очистку сточных водах.

Таблица 4. Концентрации загрязнений в поступающих на очистку сточных водах

Показатель	Ед. изм.	Концентрация загрязняющих веществ
Взвешенные вещества	мг/дм ³	10-300
ХПК	мгО ₂ /дм ³	600-1100
БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	240-500
Аммоний-ион	мг/дм ³	70-120
Азот по Кьельдалю	мг/дм ³	85-140
Фосфор фосфатный	мг/дм ³	8,5-16,5
Фосфор общий	мг/дм ³	13-21
pH		7-7,5
Щелочность	ммоль/дм ³	7-10

По таким концентрациям загрязнений сточные воды относятся к концентрированным. Обеспеченность денитрификации органическими веществами (БПК₅/N_д) составляет ок.3.3. Такая величина считается достаточно низкой, близкой к минимально возможной, при которой эффективность процесса денитрификации будет обеспечена.

С учетом таких исходных данных для очистки была применена технологическая схема, основанная на процессе А2О с возможностью изменения в схему УСТ. Рабочая доза активного ила составила 9-11 г/л. Аэробный возраст активного ила 20 суток.



Технологические этапы цикла работы мембранного блока, следующие:

1. Фильтрация.
2. Релаксация 1.
3. Обратная промывка.
4. Релаксация 2.

На рисунке 3 представлен график трансмембранного давления (ТМД) мембран. Рабочий диапазон ТМД составил -200 ÷ -350 мбар (-2 ÷ -3,5 м).

В таблице 5 приведены концентрации загрязнений в

Рисунок 3. Величина трансмембранного давления

очищенных сточных водах.

Таблица 5. Качество очищенных сточных вод

Точка контроля	Взвешенные вещества, мг/дм ³	ХПК, мгО ₂ /дм ³	БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	Азот аммонийный, мгN/дм ³	Нитрат-ион (По азоту), мг/дм ³	Нитрит-ион (по азоту), мг/дм ³	АПАВ, мг/дм ³	Фосфат-ион (по фосфору), мгP/дм ³
Сброс	<0,5	8,2	2,0	0,27	7,28	0,01	0,037	0.05

Таким образом применение ультрафильтрационных мембран для илоразделения позволяет обеспечить:

1. Стабильное достижение показателей «рыбхоз».
2. Компактность решения: отказ от строительства вторичных отстойников и сооружений доочистки, уменьшение объема биореакторов.
3. Возможность реконструкции очистных сооружений с увеличением производительности без изменения существующих строительных объемов сооружений.
4. Оптимизацию объемов строительно-монтажных работ.
5. Управляемость технологическими процессами в широком диапазоне входных параметров.
6. Энергоэффективность процесса очистки.
7. Оптимальную себестоимость очистки сточных вод.

Список литературы.

1. Постановление Правительства Российской Федерации от 15 сентября 2020 г. № 1430 «Об утверждении технологических показателей наилучших доступных технологий в сфере очистки сточных вод с использованием централизованных систем водоотведения поселений или городских округов.

2. Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 г. N 552 "Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения" (с изменениями и дополнениями).

3. СП 32.13330.2018 «Канализация. Наружные сети и сооружения» с изменениями №1, №2, №3».

4. Хенце М. и др. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы. Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. 2006 г. М.: Мир, 2006. — 471 с.

5. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 8 — 2015 «Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях». М.: Бюро НДТ, 2015.

6. Канализация населенных мест и промышленных предприятий/Н. И. Лихачев, И. И. Ларин, С. А. Хаскин и др.; под общ.ред. В. Н. Самохина, М.: Стройиздат, 1981. — 639 с.

7. Очистка производственных сточных вод в аэротенках- Я. А. Карелин, Д. Д. Жуков, В. Н. Журов, Б. Н. Репин. М.: Стройиздат, 1973. — 224 с.

УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ РЕАГЕНТНО-МЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ

Со Тхурейн, Свитцов А.А.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Аннотация. В докладе рассматривается метод мембранного разделения смесей, который основывается на добавлении в смесь реагента, который взаимодействует только с целевыми компонентами смеси, переводя их в новое ассоциированное состояние. В результате образуются частицы существенно большего размера, что облегчает их дальнейшее разделение на мембране.

Ключевые слова: ассоциирующая добавка, умягчение воды, мембранные аппараты.

Мембранное разделение смесей по определению протекает с образованием двух продуктов - пермеата, обогащенного легко проникающими через мембрану компонентными смеси (ЛПК), и концентрата, обогащенного трудно проникающими компонентами смеси (ТПК). В большинстве случаев при разделении жидкофазных смесей ЛПК — это вода, а в зависимости от рейтинга мембраны в пермеат могут также проходить минеральные компоненты и низкомолекулярные органические вещества.

Все эффекты разделения целиком обусловлены уникальными свойствами молекул воды. Сильно выраженная полярность молекулы H_2O и в то же время абсолютная общая электронейтральность, сверхмалый размер и мощное стремление выстраивать межмолекулярные агрегаты-кластеры, резко отличные от других веществ температуры кипения и замерзания [1], фантастическое поведение в слоях связанной воды вблизи гетерофазных поверхностей – все это обуславливает преимущественный перенос воды через полупроницаемые мембраны.

На практике же часто надо выделить из многокомпонентной смеси один-два компонента, не затрагивая остальные растворенные вещества. Такими целевыми компонентами (ЦК) могут быть токсичные или вредные вещества в производственных стоках. Например, в жидких радиоактивных отходах АЭС микроколичество радионуклида Cs-137. Целевым компонентом является ион лития в природных подземных рассолах, солесодержание которых достигает 400 г/л. Целевыми компонентами, являются многие вещества в морской воде, комплексная переработка которой уже давно объявлена приоритетной. Наконец, целевыми компонентами являются ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} при решении тривиальной задачи умягчения воды.

Мы предлагаем задачу выделения ЦК из смеси решать методом реагентно-мембранного разделения (РМР) [2]. Суть метода - в следующей последовательности шагов: 1 шаг - к исходной смеси добавляется реагент, который взаимодействует только с ЦК, переводя его в новое ассоциированное состояние. По этой причине мы называем реагент ассоциирующей добавкой (АД). ЦК с АД образуют растворенные или

гетерогенные частицы значительно большего размера, чем первоначальные ионы или молекулы ЦК. 2 шаг- стабилизация модифицированной исходной смеси подходящим физико-химическим или физическим воздействием. 3 шаг- разделение модифицированной исходной смеси на пористой полупроницаемой мембране с получением пермеата, не содержащего ассоциата ЦК -АД, и концентрата с повышенным содержанием ассоциата ЦК-АД.

В зависимости от требований Заказчика возможны дополнительные шаги: 4- промывка (диафильтрация) ассоциата для удаления остаточного количества исходного раствора; 5 – разрушение ассоциата ЦК-АД химическим либо физико-химическим воздействием, 6 – разделение на пористой мембране с получением потока пермеата с ЦК и потока концентрата с АД, которую можно вернуть на повторное использование, 7 – доведение ЦК до товарного вида путем его концентрирования и сушки.

Рассмотрим кратко некоторые обстоятельства каждого шага.

1 шаг. Процесс РМР универсален благодаря разнообразию химических и физико-химических свойств любого вещества, находящегося в растворе в виде молекул или ионов. Отсюда и большой выбор АД, природа и взаимодействие которых с ЦК могут быть следующие:

- высокомолекулярные растворимые вещества, взаимодействующие с ЦК по механизму ионного обмена, комплексообразования, замещения и т. п. Это могут быть природные или специально синтезированные соединения;

- экстрагенты, растворяющие в себе ЦК;

- микрогабаритные молекулярные или ионообменные сорбенты;

- гидролизующие и коагулирующие вещества, способствующие формированию коллоидных систем и взвесей с участием ЦК;

- осадительные реагенты, образующие с ЦК нано- и микрогабаритные взвеси и суспензии.

Важными параметрами при реализации первого шага являются, во-первых, минимально возможное количество вводимой АД, обычно стехиометрическое по отношению к содержанию ЦК в исходной смеси, во-вторых, достижение минимально возможного размера гетерогенных частиц ЦК-АД, желателен коллоидно-химический уровень.

2 шаг. Стабилизация смеси необходима для обеспечения полноты связывания ЦК и для предотвращения потери агрегативной устойчивости при последующем концентрировании ассоциатов. Стабилизация достигается выдерживанием смеси, добавлением ПАВ или каким-либо физическим воздействием.

3 шаг. Концентрирование ассоциированного ЦК должно протекать без блокирования мембраны. Это достигается выбором гидродинамических и некоторых физико-химических параметров процесса. Для реализации наиболее эффективны мембранные аппараты со свободными проточными межмембранными каналами, а именно, аппараты с трубчатыми мембранными элементами без каких-либо турбулизаторов.

Экспериментально показано, что правильно сделанный выбор обеспечивает длительный ресурс мембран, минимальные затраты на их регенерацию и высокую конечную концентрацию ассоциированного ЦК, до нескольких сотен граммов на литр концентрата.

Одним из примеров реализации метода является выполненная нами разработка по умягчению водно-метанольного раствора (ВМР) газодобычи перед подачей его на ректификационное выделение метанола. При общем солевом фоне ВМР 102 г/л и содержании метанола 31 % концентрация ионов жесткости составляла Ca^{2+} - 11,26 и Mg^{2+} - 1.44 г/л. В качестве АД мы выбрали фосфат-ионы в составе соединения Na_3PO_4 . Образующиеся ассоциаты имеют очень низкие значения произведений растворимости, что обеспечивает и очень низкое остаточное содержание ионов жесткости в умягченном ВМР.

При стехиометрическом введении АД в растворе появлялись микрочастицы ассоциатов со средним размером 4.0 мкм при общем их содержании 61.3 г/л. Формирование ассоциатов (по сути - зародышей кристаллизации) протекает в несколько стадий по мере добавления АД: исходные гидратированные ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют с фосфат-ионами молекулы солей, которые постепенно концентрируются вокруг центров кристаллизации уже с образованием кристаллической решетки, далее частицы начинают прирастать в размерах за счет новых появляющихся молекул вплоть до исчерпания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе. В этот критический момент количество введенной АД соответствует стехиометрическому количеству, что отражается на величине оптической плотности раствора. При единичной стехиометрической дозе АД (количество АД, необходимое для полного связывания Ca^{2+} и Mg^{2+} фосфат-ионами в соответствии с химической реакцией) оптическая плотность стабилизируется, т. е. прироста числа частиц не происходит.

Для повышения агрегативной устойчивости образовавшейся коллоидной смеси она подвергалась ИК облучению, после чего проводилось измерение среднего размера частиц и их заряда методом динамического рассеяния света. Механизм воздействия ИК-облучения на состояние водных зольей изложен в монографии. [3]

Следующим шагом метода РМР является мембранное разделение. Эксперименты проводились на мембранной установке в циркуляционном режиме с постепенным выводом пермеата. В исходной емкости накапливается концентрат ассоциата ЦК-АД.

Для разделения использовались керамические мембраны производства ООО "Керамикфилтър", состоящие из основы (Al_2O_3) и разделительного слоя (SiC). Средний размер пор - 0,45-0,80 мкм. Предварительно было установлено, что мембраны с такой характеристикой обеспечивают полное задержание частиц фосфатов Ca и Mg, что определялось по оптической плотности растворов.

Параллельно с концентрированием проводилось измерение вязкости модифицированного ВМР на ротационном вискозиметре.

Снижение удельной производительности мембран в ходе концентрирования логично связать с ростом вязкости разделяемой смеси. А вот двойное последовательное концентрирование показало, что на мембране не образуется намывного слоя из частиц твердой фазы, что можно объяснить электростатическим отталкиванием одинаково заряженных частиц дисперсии и поверхности мембраны.

Пермеат мембранной установки представляет собой умягченный ВМР. Результат полностью соответствовал ожиданию; после достижения стехиометрической номинальной дозы АД остаточная жесткость определялась только растворимостью фосфатов кальция и магния в воде.

Заключение.

Проведенные исследования показали, что процесс РМР обеспечивает самые жесткие требования Заказчика, используется малогабаритное и простое оборудование, энергозатраты относительно невелики и благодаря многовариантности АД процесс универсален и широко применим.

Список литературы.

1. Свитцов А.А. Мембранное разделение смесей. Теория и практика. – М.:ДеЛи, 2020 г.
2. Свитцов А.А., Копылова Л.Е., Лин Маунг Маунг, Со Тхурейн. Гибридная технология извлечения солей жесткости: реагентно-мембранное разделение. -Химическая промышленность сегодня. 2021, №2. С. 60–65
3. Поллак Дж. Четвертая фаза воды. – ДМК-Пресс, 2021 г.

ИННОВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗАТОР МАРК-5010 ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЧИСТОТЫ ВОДОРОДА В КОНТУРЕ ОХЛАЖДЕНИЯ ГЕНЕРАТОРА

Родионов А.К., Кутин А.Г.

ООО «ВЗОР»

До настоящего времени водород широко использовался в теплоэнергетике в основном для охлаждения электрогенераторов.

Исключительно высокая теплопроводность водорода, а также возможность безопасной работы с высоковольтными цепями, сделало его практически незаменимым для решения задач охлаждения электрооборудования.

В современной энергетике водород рассматривается как перспективное топливо, не нарушающее экологического равновесия в окружающей среде. Причем водород как топливо находит двойное применение.

С одной стороны, водород – это горючий газ, способный работать в любой существующей тепловой машине, например, в двигателе внутреннего сгорания. С другой стороны, водород является самым эффективным топливом для низкотемпературных электрохимических топливных элементов.

Очевидно, что подобные концепции значительно расширяют область применения водорода, которая начинает охватывать не только традиционную теплоэнергетику, но и такие сферы, как транспорт, телекоммуникацию, автономное тепло и энергоснабжение зданий, промышленных предприятий и другие области, где конкурентными окажутся электрохимические топливные элементы.

В этом аспекте актуальным становится развитие аналитических методов контроля водорода.

Очевидно, что контроль водорода необходим в первую очередь для обеспечения безопасности. Здесь речь идет об измерении малых концентраций водорода в диапазоне 0-5 %.

Но очевидно также и то, что требуется контроль качества водорода, именно как топлива. Для решения этой задачи требуется измерения больших концентраций водорода в диапазоне 90-100 %.

В данном случае можно говорить о контроле чистоты водорода, потому что именно наличие нежелательных примесей снижает качество водорода как топлива.

Контроль чистоты водорода актуален и в традиционной теплоэнергетике.

Специфика измерений чистоты водорода заключается в том, что требования к точности измерения, как правило, весьма высоки.

Допустимая относительная погрешность не должна превышать 0,5 %, а в ряде случаев – не более 0,2 %.

Это обусловлено тем, что диапазон измеряемых концентраций водорода очень узок. Например, типовые нормы по допустимому изменению

концентрации водорода для охлаждения электрогенераторов на электростанциях составляют 98-100 %.

Требования к чистоте водорода как к горючему в ряде случаев могут оказаться еще выше. В частности, это возможно для электрохимических топливных элементов, когда нежелательные примеси в водороде могут отравить катализаторы топливного элемента.

Определение объемной доли водорода в газе, к которому и сводится контроль чистоты водорода, можно осуществлять различными известными методами.

Стандартная методика основывается на химическом определении концентрации водорода [1].

Подобные газоанализаторы содержат ряд сосудов с различными поглотительными растворами. Пропуская порцию анализируемого газа (водорода) фиксированного объема последовательно через данные сосуды, измеряют уменьшение объема газа. Это уменьшение объема газа соответствует объему поглощенных примесных компонент, содержащихся в анализируемом газе. Рассчитывая отношение полученного объема газа к исходному, определяют концентрацию водорода в этом газе – чистоту водорода.

Недостатками химических анализаторов является трудоемкость проведения анализа (время анализа составляет 30-60 мин), отсутствие возможности проводить непрерывные измерения, громоздкость и трудная реализуемость переносных вариантов анализаторов, а также то, что оценка концентрации водорода является косвенной (напрямую измеряются только концентрации примесных компонент), что может привести к дополнительным ошибкам измерения.

Известны термокаталитические газоанализаторы [2]. Данные анализаторы содержат датчики (пеллисторы), осуществляющие каталитическое окисление горючих газов, в том числе и водорода. Измеряется тепло, выделяющееся в результате реакции окисления, которое затем пересчитывается в концентрацию измеряемого газа.

Недостатками термокаталитических анализаторов являются ограниченный диапазон измерения и отсутствие селективности – они реагируют на все горючие газы, сильно влияние влажности и температуры контролируемой среды. Кроме того, за счет эффекта отравления катализатора датчики со временем теряют чувствительность.

Известны газоанализаторы, базирующиеся на принципе измерения теплопроводности анализируемого газа – катарометры [3].

Недостатком катарометров является резкое увеличение погрешности измерения при работе в многокомпонентной газовой смеси. Анализаторы обеспечивают малую погрешность измерений только для бинарных смесей газов. Фактически, они позволяют определить неизвестное соотношение двух известных компонент. Поэтому анализаторы весьма чувствительны к влажности анализируемой пробы. Пары воды в данном случае становятся третьим компонентом газовой смеси и резко снижают точность измерений

исходной бинарной смеси. Обычно влагу удаляют, охлаждая пробу до температуры, когда избыточная влага конденсируется в жидкость и легко удаляется из пробы. Для высокоточных измерений (измерений чистоты водорода) пробу охлаждают до 4 °С. Очевидно, что конструкция подобного газоанализатора является достаточно громоздкой, и он практически не может быть реализован в переносном варианте.

Подобные анализаторы требуют также поддержания постоянства потока анализируемой газовой смеси.

Известны электрохимические анализаторы водорода с амперометрическими датчиками, выходной ток которых пропорционален количеству водорода, поступившему на индикаторный электрод датчика.

В них реализуется реакция электрохимического окисления водорода. Датчики характеризуются высокой селективностью и нечувствительны к различным газам. В частности, водородные датчики нечувствительны к кислороду, азоту, углекислому газу, угарному газу (окиси углерода), горючим углеводородам и другим газам.

Пары воды, масел, пыль также не нарушают работу датчиков, электродная система которых изолирована от внешней среды специальной газопроницаемой мембраной.

Кроме того, подобные датчики нечувствительны к изменениям потока среды в достаточно широком диапазоне изменений потока (допустимы изменения потока в 2-3 раза).

Электрохимические датчики реализуемы в компактной конструкции и широко используются в переносных газоанализаторах.

Анализаторы с электрохимическими датчиками выпускаются предприятием «ВЗОР» как в переносном, так и в стационарных вариантах [4,5].

Относительная погрешность измерения анализаторов с электрохимическими датчиками составляет 3-4 %.

Подобная погрешность является вполне приемлемой для многих практических измерений. Однако для задачи анализа чистоты водорода подобная погрешность является чрезмерно высокой. Поэтому анализаторы водорода с электрохимическими датчиками для решения задачи контроля чистоты водорода до настоящего времени не использовались.

Нами предложен способ измерения концентрации водорода, использующий электрохимические датчики водорода и обеспечивающий погрешность измерения на порядок меньше существующих электрохимических анализаторов, в частности на уровне 0,15 %.

Суть предложенного способа заключается в том, что в анализаторе осуществляется измерение тока датчика, на который попеременно подается анализируемая среда и эталонная с известным содержанием водорода.

В качестве эталонной среды используется чистый водород, получаемый непосредственно в анализаторе на специальном генераторе водорода.

В этом случае расчет объемной доли водорода в анализируемой среде осуществляется по формуле

$$C = \frac{X1}{X2}, \quad (1)$$

где $X1$ – сигнал, пропорциональный току датчика в период поступления на него анализируемой среды; $X2$ – сигнал, пропорциональный току датчика в период поступления на него чистого водорода с генератора водорода; C – объемная доля водорода в анализируемой среде.

В качестве подобного генератора водорода могут быть использованы разные устройства. В частности, это может быть газовый баллон с чистым водородом или электролизная ячейка.

Наиболее предпочтительным вариантом генератора водорода является электролизная ячейка с протонной мембраной. Подобная ячейка компактна, работает на чистой воде и не требует дополнительной очистки получаемого водорода. Остаточное содержание кислорода в полученном водороде находится на уровне 0,014 %.

Блок-схема предлагаемого анализатора чистоты водорода показана на рисунке 1.



Рисунок 1. Блок схема анализатора

Как показал опыт, периодичность переключения сред на датчик водорода должна составлять не менее 2 минут – 1 минуту подается чистый водород и 1 минуту анализируемая среда.

Для минимизации ошибок измерения перед подачей газов на электрохимический датчик осуществляется выравнивание их температур и влажности.

Испытания на макете показали, что анализатор обеспечивает погрешность измерения не более 0,15 % в диапазоне концентраций водорода в анализируемом газе 90-100 %.

Характерный вид зависимости тока электрохимического датчика водорода от времени показан на рисунке 2. Верхнее значение тока соответствует подаче на датчик чистого водорода. Нижнее значение тока соответствует подаче на датчик анализируемого газа с содержанием водорода 97,07 %. Реализованная в этом конкретном эксперименте погрешность измерения равна минус 0,02 %.

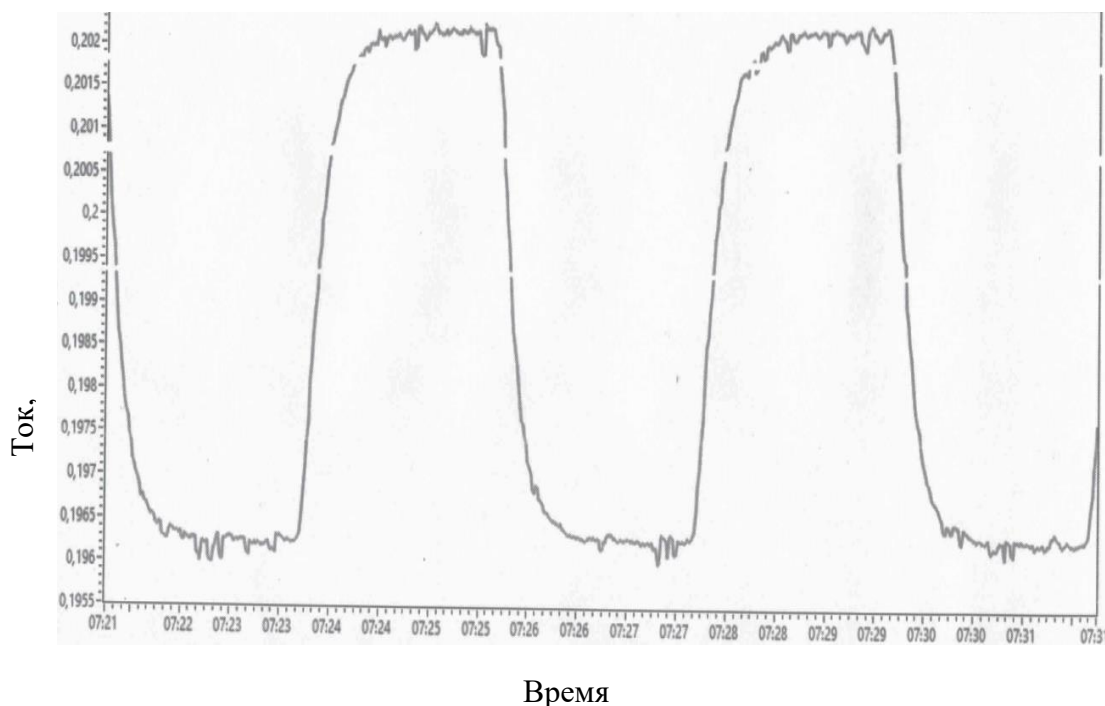


Рисунок 2. Ток водородного датчика, мкА

Использование селективного к водороду электрохимического датчика, индикаторный электрод которого отделен от анализируемой среды газопроницаемой мембраной, позволяет реализовать ряд принципиально важных для практики преимуществ. В частности, это обеспечивает:

- возможность работы в многокомпонентной газовой смеси, включающей водяные пары, кислород, азот, углекислый газ, горючие газы и другие газы, к которым не чувствителен электрохимический датчик;
- возможность работы без специального регулятора расхода в широком диапазоне расходов (допустимы изменения расхода в 2-3 раза);
- возможность реализации анализатора в переносном варианте за счет компактного датчика.

Периодическая «привязка» (фактически калибровка) датчика к эталону – чистому водороду, позволяет исключить нестабильность электрохимического датчика.

Выравнивание таких параметров газов как температура и влажность исключает влияние на измерения и этих факторов.

Список литературы

1. Коростелев П.П. Лабораторные приборы технического анализа. М., Металлургия, 1987, стр.217.
2. Датчики измерительных систем. Ж. Аш с соавторами, книга 2, перевод под ред. А.С. Обухова, М., Мир, стр. 395.
3. Электрические измерения неэлектрических величин. А.М. Туричин и др., изд.5, Л., Энергия, 1975, стр. 540.
4. Анализатор растворенного водорода МАРК-501. Руководство по эксплуатации

5. Анализатор растворенного водорода МАРК-509. Руководство по эксплуатации

ЗАЩИТА ТЕПЛОСИЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ЗАКРЫТОГО КОНТУРА ВОДЯНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ОТ КОРРОЗИИ»

Хасанова Д.И., Горшков А.Н.

АО "НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР", Россия

Замкнутая система оборотного водоснабжения – это система, в которой вода циркулирует в закрытом контуре, обычно используют в качестве подпиточной обессоленную или частично-обессоленную воду. Такие системы часто используются для наиболее критических областей применения, например, на установках для непрерывного литья в сталелитейной промышленности и в контурах охлаждения реакторов полимеризации нефтехимических предприятий, где даже незначительные осаднения любого происхождения могли бы привести к неисправности оборудования.

На рисунке 1. показана упрощенная схема замкнутой рециркуляционной системы. Тепло передается в замкнутый контур охлаждающей воды типичным теплообменным оборудованием и удаляется из замкнутого контура системы, за счет второго обмена теплом из замкнутого контура, во вторичный контур охлаждающей воды. Во вторичном контуре охлаждения обычно используется либо испарительное, либо прямоточное водяное охлаждение, либо воздушное охлаждение.

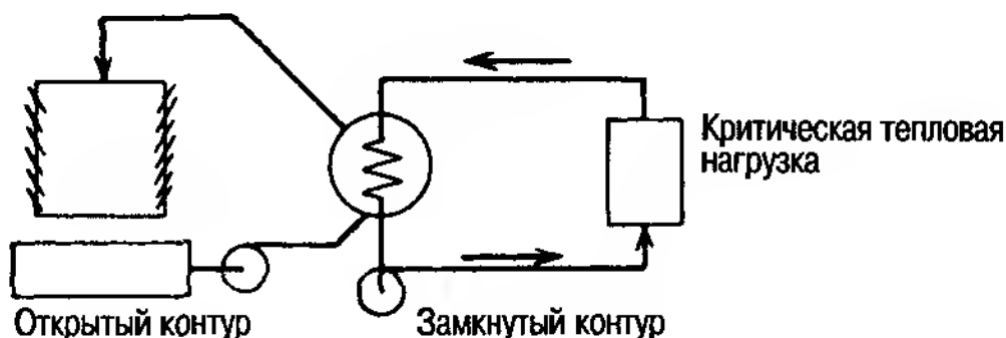


Рисунок 1. Схема закрытого контура охлаждения

Скорость воды в замкнутых системах - обычно от 0.9 до 1.5 м/с. Вообще в замкнутых системах подпиточная вода либо не требуется вообще, либо требуется в очень незначительном количестве для компенсации утечек через уплотнения насосов, переливов из расширительных баков и поверхностного испарения воды из выпускных отверстий системы. Замкнутые системы обычно содержат различные металлы, что создает возможность возникновения электрохимической коррозии. Наличие кислорода может вызывать сильную питтинговую коррозию при повышенных температурах или в местах наиболее интенсивной теплопередачи (рисунок1).

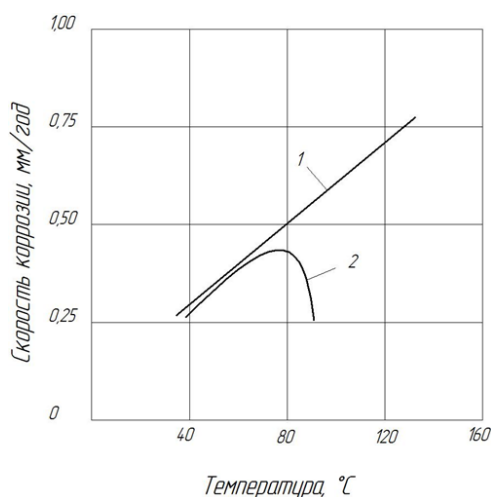


Рисунок 1. Влияние температуры на коррозию железа в воде, содержащей растворенный кислород: 1 – замкнутая система; 2- открытая система

Поскольку для замкнутых рециркуляционных систем требуется очень незначительное количество подпиточной воды, то целесообразно и желательно, чтобы в таких системах не было коррозии. Обычно это достигается путем применения ингибиторов на основе молибдатов, нитритов/нитратов реагентов для предотвращения солеотложений.

Теоретически, в замкнутой системе образование накипи не должно представлять большую проблему, однако, в местах с низкой скоростью потока воды, существует возможность появления осадка, ржавчины и взвешенных веществ, которые осаждаются на теплообменных поверхностях с образованием твердых отложений. По этой причине в замкнутых системах необходимо применять диспергаторы солеотложений.

Кроме того, в системах может иметь место загрязнение воды микробными массами при высокой частоте подпитки или при утечках технологической жидкой среды, способствующих росту бактерий. Обработка таких систем проводится периодически шововым введением биоцидов неокисляющего, пролонгированного действия.

В данной работе представлены результаты реагентной обработки замкнутых систем водяного охлаждения. В зависимости от характеристик и особенностей систем (таб. 1) подобраны разные реагенты и предложены принципиально отличающиеся технологии обработки воды:

► **Вариант №1** – характеризуется высокой температурой (более 100°C);

► **Вариант №2** – характеризуется низкой температурой и наличием разнородных сплавов в контуре.

Таблица 1. Варианты и характеристики закрытых систем

Параметры	Вариант №1 Охлаждение реактора полимеризации	Вариант №2 Охлаждение кристаллизаторов предназначен для охлаждения медных гильз
Объём системы, м ³	1100	750
Циркуляция, м ³ /ч	3500	840
Температура, °С	Более 100	25-35
Подпитка, м ³ /ч	0,08 – 0,125	1
Материалы аппаратов	Углеродистая, нержавеющая сталь	Углеродистая сталь, латунь, медь, алюминий

В зависимости от условий, выбирался комплексный ингибитор коррозии и накипеобразования (таблица 2), а также применялся неокисляющий биоцид широкого спектра действия с пролонгированным эффектом, который дозировался 1 раз в месяц.

Таблица 2. Описание применяемых ингибиторов

Условия	Наименование марки	Описание
Вариант №1	MF-RSWR-32	Ингибитор коррозии и накипеобразования на основе молибдатов (анодный ингибитор углеродистой стали), нитритов (поглотитель кислорода) и полимеров (антискалант)
Вариант №2	MF-RWR-315	Ингибитор коррозии и накипеобразования на основе молибдатов (анодный ингибитор углеродистой стали), фосфонатов (антискалант) и бензотриазол/толилтриазол (ингибитор коррозии медных сплавов)

Содержание ингибитора в охлаждающей воде контролировали по концентрации молибдатов (рисунок 2 а,б).

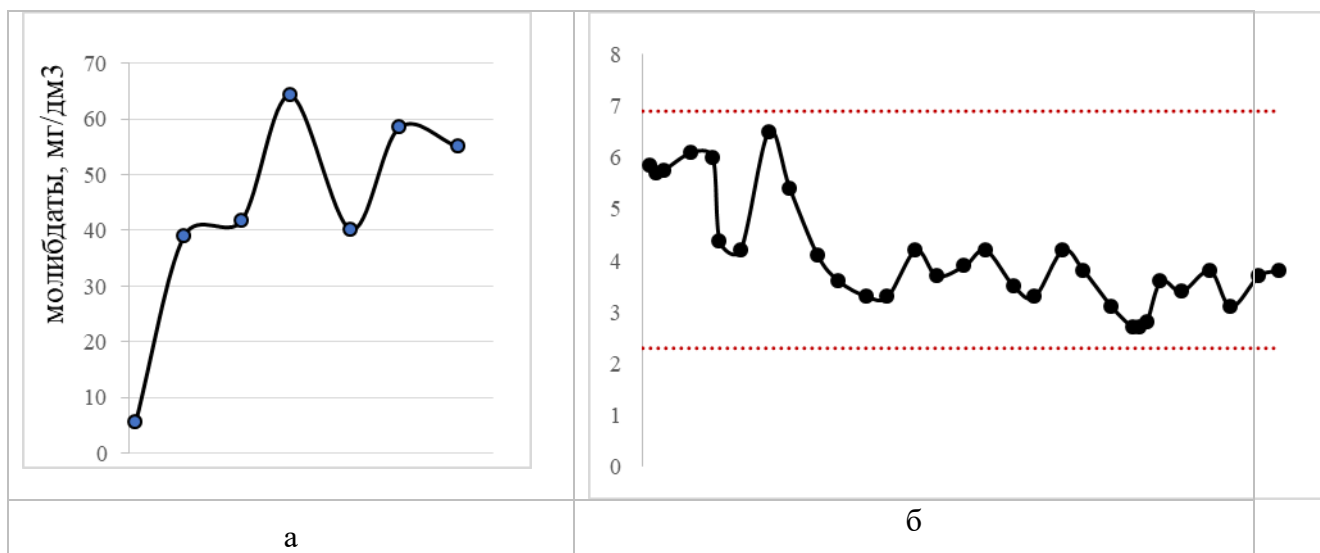


Рисунок 2. Содержание молибдатов в оборотной воде: а – по варианту №1; б – по варианту №2

Результаты по коррозионному мониторингу представлены в таблице 3,4.

Таблица 3. Результаты коррозионного мониторинга по варианту №1


Фото образцов-свидетелей	Материал	Средняя скорость коррозии, мм/год	Ежемесячно в период
	Ст20	0,0003- 0,0024	Декабрь 2022-апрель 2023г

Таблица 4. Результаты по скорости коррозии за период ОПИ

Фото образцов-свидетелей	Материал	Скорость коррозии, мм/год	Ежемесячно в период
	Ст20	0,001-0,012	Апрель-июнь 2023г.
	Латунь	0,0019-0,003	
	медь	0,0001-0,0027	

Результаты мониторинга микробиологической чистоты системы представлены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты по микробиологической активности за период ОПИ по варианту №2

Дата анализа	Биологическая активность, RLU (норма <250 RLU)	Дата анализа ОМЧ	ОМЧ, КОЕ/мл (норма <10 ⁴ КОЕ/мл)
21.04.2023	29	19.04.2023	10 ⁶
27.04.2023	41	27.04.2023	10 ⁴
03.05.2023	62	03.05.2023	10 ³
09.05.2023	0	10.05.2023	10 ³
16.05.2023	48	17.05.2023	10 ⁴
24.05.2023	13	24.05.2023	10 ³
30.05.2023	0	31.05.2023	10 ³
06.06.2023	12	07.06.2023	10 ³
13.06.2023	25	14.06.2023	<10 ³
28.06.2023	9	21.06.2023	<10 ³
05.07.2023	74	28.06.2023	<10 ³
12.07.2023	14	06.07.2023	<10 ³

Выводы.

По результатам опытно-промышленных испытаний технологий реагентной обработки закрытых контуров водяного охлаждения следует:

1. Подбор реагентов и их дозировки должны производиться с учетом особенностей системы (температура, применяемые сплавы, объем и частота подпитки);

2. Ингибиторы коррозии на основе молибдатов эффективно защищают теплосиловое оборудование от коррозии;

3. В закрытом контуре охлаждения с повышенными температурами применение химического обескислороживания позволило предотвратить кислородную и язвенную коррозию;

4. Применение неокисляющих биоцидов пролонгированного действия способствуют продлению срока службы системы без внеплановых остановов на чистку оборудования.

РАЗРАБОТКА АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ТАМБОВСКОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Буракова И.В., Бураков А.Е., Кузнецова Т.С., Бадин Д.А., Ананьева А.О., Тимиргалиев А.Н., Ткачев А.Г.

Тамбовский государственный технический университет

Авторский коллективом разработан ряд материалов, полученных на основе возобновляемого растительного сырья – шрота подсолнечника, рапса, сои и травяной муки. Целью исследований было создание модифицированных и улучшенных методик синтеза гибридных сорбционных углеродных материалов, в том числе, методами гидротермальной карбонизации (ГТК) растительного сырья, получаемого из вторичного с/х сырья и отходов регионального АПК (Тамбовская обл., Российская Федерация). Целью исследования являлось установление рациональных параметров получения материалов, наиболее эффективных для решения задач извлечения неорганических, либо органических поллютантов.

Методом гидротермальной карбонизации получена серия образцов ГТК-биоуглей (соотношение 1 (Т) : 3 (Ж) м.ч.) при 180 °С в течение 12 ч и конвективной сушки при 110 °С. Проводилась оценка влияния пост-обработки на физико-химические и сорбционные свойства материалов: 1) карбонизация в инертной среде при 150, 500, 750°С; 2) последовательно – карбонизация в инертной среде при 150, 500, 750°С и щелочная активация КОН в соотношении ГТК:КОН – 1:3; 3) последовательно – карбонизация в инертной среде при 150, 500, 750°С и щелочная активация КОН в соотношении ГТК:КОН – 1:6.

Получены материалы на основе гидротермального углерода (на основе шрота подсолнечника, рапса, травяной муки), модифицированного микроколичествами оксида графена (ОГ). Для синтеза образцов ГТК/ОГ на стадии загрузки шрота в автоклав к содержимому добавляли определенное количество суспензии оксида графена в соотношении 0,03 (ОГ) : 1 (Т) : 3 (Ж) м.ч.

Также была разработана методика получения композиционных сорбционных материалов, состоящих из углеродной матрицы, полученной методом гидротермальной карбонизации растительного сырья, в структуру которых дополнительно введены частицы железа. Методика заключалась в смешении шрота подсолнечника с водным раствором хлорида железа определенной концентрации и дальнейшей гидротермальной карбонизации при 180 °С в течение 12 ч. В результате получен ряд образцов углеродных материалов, содержащих железо в определенном массовом соотношении. Разработанные составы ГТК-биоугля были карбонизированы в инертной среде при 150, 500, 750°С.

Для всех материалов были определены морфологические, структурные, текстурные, физико-химические свойства. Проведена оценка влияния параметров синтеза на конечные характеристики получаемых материалов.

Проведена сравнительная оценка сорбционных характеристик синтезированных материалов при извлечении примесей различной химической природы из загрязненных вод сельскохозяйственного назначения (модельные системы с учетом региональной специфики АПК). Сорбционные эксперименты для всех типов полученных материалов осуществляли в ограниченном объеме по различным типам загрязнителей, присутствующих в водных системах сельскохозяйственного водопользования: неорганические (тяжелые металлы), органические (синтетические красители – метиленовый синий (МС) и желтый «солнечный закат» (ЖСЗ)). По результатам исследований получены следующие данные:

- ГТК-биоуголь из шрота подсолнечника: сорбция ионов Pb^{2+} 82,9 мг/г при времени сорбции 60 мин; сорбция МС 1481,8 мг/г за 15 мин.

- карбонизированный ГТК-биоуголь из шрота подсолнечника: сорбция ионов Pb^{2+} 108,6 мг/г при времени сорбции 60 мин; сорбция МС 1601,1 мг/г за 60 мин.

- карбонизированный и активированный 1:3 ГТК-биоуголь из шрота подсолнечника: сорбция ионов Pb^{2+} 92,1 мг/г при времени сорбции 30 мин; сорбция МС 1687,3 мг/г за 15 мин.

- карбонизированный и активированный 1:6 ГТК-биоуголь из шрота подсолнечника: сорбция ионов Pb^{2+} 112,3 мг/г при времени сорбции 30 мин; сорбция МС 2265,8 мг/г за 15 мин.

- ГТК-биоуголь из шрота подсолнечника с оксидом графена: сорбция ионов Pb^{2+} 168,9 мг/г при времени сорбции 60 мин; сорбция МС 1920,3 мг/г за 15 мин.

- карбонизированный ГТК-биоуголь из шрота подсолнечника с оксидом графена: сорбция ионов Pb^{2+} 148,3 мг/г при времени сорбции 60 мин; сорбция МС 2283 мг/г за 60 мин.

- карбонизированный и активированный 1:3 ГТК-биоуголь из шрота подсолнечника с оксидом графена: сорбция ионов Pb^{2+} 132,1 мг/г при времени сорбции 60 мин; сорбция МС 2301,2 мг/г за 60 мин.

- ГТК-биоуголь из шрота рапса: сорбция ионов Pb^{2+} 81,2 мг/г при времени сорбции 30 мин; Zn^{2+} – 13,4 за 15 мин; МС 1388,8 мг/г за 5 мин.

- карбонизированный ГТК-биоуголь из шрота рапса: сорбция ионов Pb^{2+} 105,4 мг/г при времени сорбции 60 мин; Zn^{2+} – 7,7 за 15 мин; сорбция МС 1682,5 мг/г за 5 мин.

- карбонизированный и активированный 1:6 ГТК-биоуголь из шрота рапса: сорбция ионов Pb^{2+} 116,2 мг/г при времени сорбции 10 мин; Zn^{2+} – 20,1 за 10 мин; сорбция МС 2650 мг/г за 5 мин.

- карбонизированный ГТК-биоуголь из шрота рапса с оксидом графена: сорбция ионов Pb^{2+} 177,2 мг/г при времени сорбции 15 мин; Zn^{2+} – 34,3 за 10 мин; сорбция МС 2445,5 мг/г за 5 мин.

- ГТК-биоуголь из травяной муки: сорбция ионов Pb^{2+} 60,2 мг/г при времени сорбции 10 мин; Zn^{2+} – 20,3 за 30 мин; МС 1668,1 мг/г за 10 мин.
- карбонизированный ГТК-биоуголь из травяной муки: сорбция ионов Pb^{2+} 55,6 мг/г при времени сорбции 10 мин; Zn^{2+} – 22,1 за 30 мин; сорбция МС 1586 мг/г за 10 мин.
- карбонизированный и активированный 1:6 ГТК-биоуголь из травяной муки: сорбция ионов Pb^{2+} 74,7 мг/г при времени сорбции 10 мин; Zn^{2+} – 32,3 за 30 мин; сорбция МС 2685,3 мг/г за 10 мин.
- карбонизированный ГТК-биоуголь из травяной муки с оксидом графена: сорбция ионов Pb^{2+} 136,1 мг/г при времени сорбции 15 мин; Zn^{2+} – 42,1 за 30 мин; сорбция МС 2076,9 мг/г за 10 мин.

По результатам кинетических исследований сорбции органических и неорганических соединений на ГТК-материалах из шрота подсолнечника (П) с частицами железа (время сорбции по органическим красителям – 10 мин, по ионам тяжелых металлов – 30 мин) получены следующие значения адсорбционной емкости:

- при соотношении П/Fe (2:1): МС – 1468,2 мг/г; ЖСЗ – 1159,1 мг/г; Pb^{2+} – 73,5 мг/г; Zn^{2+} – 44,6 мг/г.
- при соотношении П/Fe (1:1): МС – 1600,3 мг/г; ЖСЗ – 1501,1 мг/г; Pb^{2+} – 77,6 мг/г; Zn^{2+} – 53,9 мг/г.
- при соотношении П/Fe (0.5:1): МС – 1425,2 мг/г; ЖСЗ – 1410,5 мг/г; Pb^{2+} – 54,2 мг/г; Zn^{2+} – 35,4 мг/г.

Также были получены криогельные формы композиционных углеродных материалов на основе активированных биоуглей из шрота подсолнечника и рапса, модифицированные восстановленным оксидом графена, с применением лиофильной сушки.

Таким образом, в рамках исследований получена линейка сорбционных материалов из возобновляемого растительного сырья, выступающего в качестве матрицы для создания высокоэффективных многофункциональных композитов. Все образцы проявляют высокую сорбционную емкость по отношению к различным типам загрязнителей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074.

СИСТЕМА ОПРЕСНЕНИЯ, ОБЕССОЛИВАНИЯ И ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ МОРСКОЙ ВОДЫ, ОЧИСТКА СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА АО «НЗМУ». ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ КИТАЙСКИХ КОМПАНИЙ

Дудаков Д.О.

АО «НЗМУ»

Находкинский завод минеральных удобрений - будущее высокотехнологичное и экологичное производство метанола, аммиака и карбамида в Приморском городе Находка.

I-ым этапом Проекта является строительство производства метанола производительностью 1,8 млн. тонн в год, II-ым этапом проекта является строительство производства карбамида производительностью 3,0 млн. тонн в год.

В целях экономии электроэнергии в качестве привода основных силовых машин для производства метанола используются паровые турбины, которые приводятся во вращение паром, образующимся в результате утилизации тепла реакции парокислородной конверсии при производстве метанола.

Для обеспечения потребности системы парообразования производства метанола питательной водой, обеспечения систем пожаротушения пожарной водой, обеспечения систем оборотного водоснабжения оборотной водой, очистки химически загрязненных стоков в составе проекта производства метанола предусмотрены объекты: морской водозабор в составе морского терминала, установка очистки, опреснения и обессоливания морской воды, установка деминерализации воды, системы пожаротушения, использующие обессоленную воду, водооборотные системы замкнутого, закрытого цикла, установка очистки химически загрязненных стоков с производства метанола.

Реализация Проекта осуществляется силами китайских компаний. Работа с китайскими компаниями и их техническими решениями является нашей новой реальностью и ее объемы будут только нарастать в будущем. Поэтому считаю полезным и актуальным изложить имеющуюся информацию по техническим решениям в области водоподготовки и очистки стоков, применяемыми китайскими компаниями при решении задач Проекта. Кроме того, приведу немного интересной, на мой взгляд, информации про китайские компании, которые участвуют в Проекте, для лучшего понимания комплексного китайского подхода к реализации задач в целом.

Генеральным подрядчиком Проекта является китайская компания China Chengda Engineering Co., Ltd. Является стопроцентной дочерней компанией АООО «Китайская Национальная Химико-инженерная Корпорация» (CNCEC), расположенного в г. Чэнду, знаменитом культурном городе на юго-западе Китая, и ранее известного как «Восьмой проектный институт Министерства химической промышленности». Компания Чэнда (Chengda) начала свою строительную деятельность в 1958 году, и спустя

десятилетия упорного труда она превратилась в международную комплексную инжиниринговую компанию, которая занимается выполнением генерального подряда, особо специализируясь на проектировании.

Подрядчиком по установкам очистки, опреснения, обессоливания морской воды и деминерализации воды является компания HWTT (Hangzhou Water Treatment Technology Development Center Co., Ltd.). Н - Hangzhou (Ханжоу), WT-Water Treatment (Очистка воды), T—Technology (Технология). Синий цвет их логотипа символизирует цвет воды. Центр занимается очисткой воды, опресняя морскую воду и превращая сточные воды в ресурсы, тесно связанные с водой.

Подрядчиком по установке очистки химически загрязненных стоков с производства метанола является компания HANQI (Beijing Hanqi Environmental Technology Co., Ltd.). Компания является профессиональным поставщиком комплексных технологических процессов и услуг по химической очистке сточных вод, высокотехнологичным предприятием государственного уровня. Ханьци имеет квалификацию проектировщика класса «А» в области очистки воды и владеет основными технологиями очистки воды.

В связи с отсутствием возможности использования в промышленных масштабах в качестве сырья для производства деминерализованной воды пресной воды питьевого качества с местного водозабора, генпроектировщиком принято решение в качестве сырья использовать морскую воду.

Кроме того, в связи с высокими энергетическими затратами на опреснение воды, генпроектировщиком принят ряд технических решений в составе Проекта для максимально эффективного использования воды: использование конденсационных турбин для повторного использования отработанного конденсата, очистка и повторное использование технологического конденсата производства метанола, использование закрытых водооборотных циклов (аппараты воздушного охлаждения, вода циркулирует по оребренным трубкам и охлаждается нагнетаемым вентиляторами потоком воздуха) с минимальными требованиями к подпитке.

Сырьем для производства деминерализованной воды является морская вода Японского моря. Морская вода подается на установку водоподготовки при помощи погружных насосов, оборудованных водозаборными фильтрами с рыбозащитными устройствами. Водозаборные фильтры имеют функцию механической очистки, путем обратной продувки воздухом под давлением, предварительная периодичность продувки один раз в месяц.

Солесодержание воды Японского моря составляет порядка 32 г/л. Соответственно, в зависимости от солесодержания, компанией HWTT выбрана технология опреснения с использованием обратного осмоса. Основным источником энергетических затрат – насосы высокого давления установки опреснения, для снижения электропотребления компания применила блок рекуперации энергии концентрата. Применен рекуператор объемного действия, имеющий простую, надежную и крайне интересную

конструкцию и принцип действия. Принцип работы устройства основан на непосредственной передаче давления концентрата установки опреснения исходной морской воде, подаваемой на мембраны опреснительной установки, без их перемешивания, за счет геометрического исполнения элементов устройства. Использование рекуператора позволило существенно снизить потребление электроэнергии установкой опреснения.

Подогрев исходной морской воды перед процессом коагуляции реализован технологическим конденсатом с производства метанола, а отвод концентрата после ступени опреснения реализован через отдельный выпуск в море.

Для сокращения количества стоков с установки до разумного минимума компания реализовала сбор и очистку обратных промывок фильтров механической очистки: самопромывных дисковых фильтров, фильтров контактного осветления, установки ультрафильтрации, которые потом возвращаются в качестве исходной морской воды перед самопромывными дисковыми фильтрами. Для очистки сточных вод после обратных промывок использованы высокоэффективные отстойники (осветлители) с зонами коагуляции, флокуляции и отстаивания. Также реализован возврат концентрата со второй ступени обратного осмоса в емкость морской воды, подаваемой на опреснение.

Процесс деминерализации обессоленной воды реализован на фильтрах смешанного действия (ФСД) совместно с возвращаемыми и очищенными турбинным и технологическим конденсатами.

При проектировании технологии очистки химически загрязненных сточных вод, ввиду отсутствия реальных стоков, компания HANQI провела обследование системы образования стоков аналогичного производства метанола в Китае и получив понимание об объемах и качественном составе стоков подобрала наиболее подходящие технические решения.

Принципиально все стоки с производства разделены на две группы: условно химически чистые (дождевые и прочие, имеющие только механические загрязнения) и стоки, нуждающиеся в биологической очистке (химически загрязненные). Данное разделение позволило существенно снизить нагрузку на биологическую очистку стоков и ее размеры. Условно химически чистые стоки направляются сразу на стадию механической очистки, минуя стадию биологической очистки.

Биологическая очистка реализована при помощи SBR-биореакторов, биореакторов периодического действия, в котором последовательно реализуются все стадии биологической очистки.

Весь сток подлежит озонированию в озонаторе и ультрафиолетовому обеззараживанию после окончания процесса очистки на очистных сооружениях. Очищенный до нормативов водоемов для рыбохозяйственного назначения сток подлежит сбросу в акваторию моря.

Предусмотрена система сбора и биологической и абсорбционной очистки газов, выделение которых возможно на разных ступенях технологического процесса.

Необходимо отметить, что основной трудностью при работе с китайскими компаниями является процесс коммуникации. Китайские специалисты удовлетворительно владеют английским языком, заметно что китайские компании выделяют на это ресурсы и внимание. Однако российские компании и специалисты не всегда «поспевают» за китайскими коллегами в данном направлении. При работе с китайскими компаниями российским компаниям необходимо готовиться уделять внимание процессу коммуникации. Хорошо себя зарекомендовал в процессе налаживания коммуникации между специалистами китайский мессенджер WeChat, который доступен для использования китайскими специалистами и имеет встроенную функцию перевода сообщений с любого языка на любой непосредственно в чате.

На основании вышесказанного можно отметить, что при проектировании и разработке технических решений китайские компании действительно руководствуются принципами энергосбережения и защиты окружающей среды и это является частью их комплексного подхода.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛОВОЛОКОННЫХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ОБРАБОТКИ СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Еловик В.Л., Гудинович П.М.

УП «Полимерконструкция»

По данным экологического мониторинга запасы перстной воды пригодной для хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения неуклонно снижаются. На сегодняшний день, водой требуемого качества без предварительной подготовки невозможно обеспечить подавляющее большинство потребителей. Это касается не только хозяйственно-питьевого водоснабжения, ряд промышленных потребителей являются более требовательными к составу воды подаваемой в технологический процесс т.к. это напрямую влияет на качество выпускаемой продукции и ее себестоимость. Выбор технологии водоподготовки должен опираться как на технологические показатели (обеспечение требуемого качества воды), так и на экономические (себестоимость водоподготовки).

Более 60% воды, забираемой из природных источников для нужд водоснабжения, приходится на подземные источники – артезианские скважины. При этом источник водоснабжения, в совокупности с требованиями к качеству воды и обуславливает выбор технологии водоподготовки. Согласно рекомендациям нормативно-технической литературы [1] для обработки природных вод из подземных источников применимы аэрационные, биохимические, реагентные, мембранные технологии и обеззараживание.

Реагентные технологии из-за своей дороговизны, по мнению авторов, для обработки природных вод из подземных источников применимы лишь в крайних случаях при должном обосновании. Это отдельная и достаточно объемная тема для обсуждения и в данном докладе мы ее подробно затрагивать не будем. Лишь обобщим – исходя из практики в большинстве случаев, даже при сложном составе исходной воды возможно обойтись без использования химических реагентов или, в крайнем случае, минимизировать их применение.

По своей сути аэрационные и биохимические технологии весьма близки и реализуются на практике параллельно друг, другу (зачастую и без ведома эксплуатирующего персонала). В этом нет ничего удивительного – микроорганизмам, задействованным в технологической цепочке, необходим кислород, который проще всего растворить в обрабатываемой среде при помощи аэрации. При этом, как правило, достаточно упрощенной аэрации, т.к. для поддержания биоценоза требуется меньшие концентрации растворенного кислорода нежели при химическом окислении. Применение биохимических технологий обеспечивает минимально возможные на сегодняшний день эксплуатационные затраты на очистку воды от железа,

марганца, сероводорода, аммиака и сопутствующих им мутности, цветности, окисляемости.

Мембранные технологии: обратный осмос (ОО), нано (НФ) и ультрафильтрация (УФ) – применяются, как правило, при необходимости удаления из обрабатываемой воды ионов растворенных солей (ОО и НФ) и коллоидных взвесей (УФ) когда иные технологические решения трудно реализуемы из-за сложности технологической схемы (на пример: кислотно-щелочное и солевое хозяйство при применении Na, H и OH- ионообменных фильтров).

Ультрафильтрационные мембраны хорошо себя зарекомендовали при очистке воды от тонкодисперсных коллоидных комплексов. На пример в схемах удаления сероводорода (рисунок 1), когда по каким-то причинам применение биохимического метода [2, 3] нереализуемо (периодическое содержание сероводорода в исходной воде, высокая неравномерность работы станции водоподготовки)

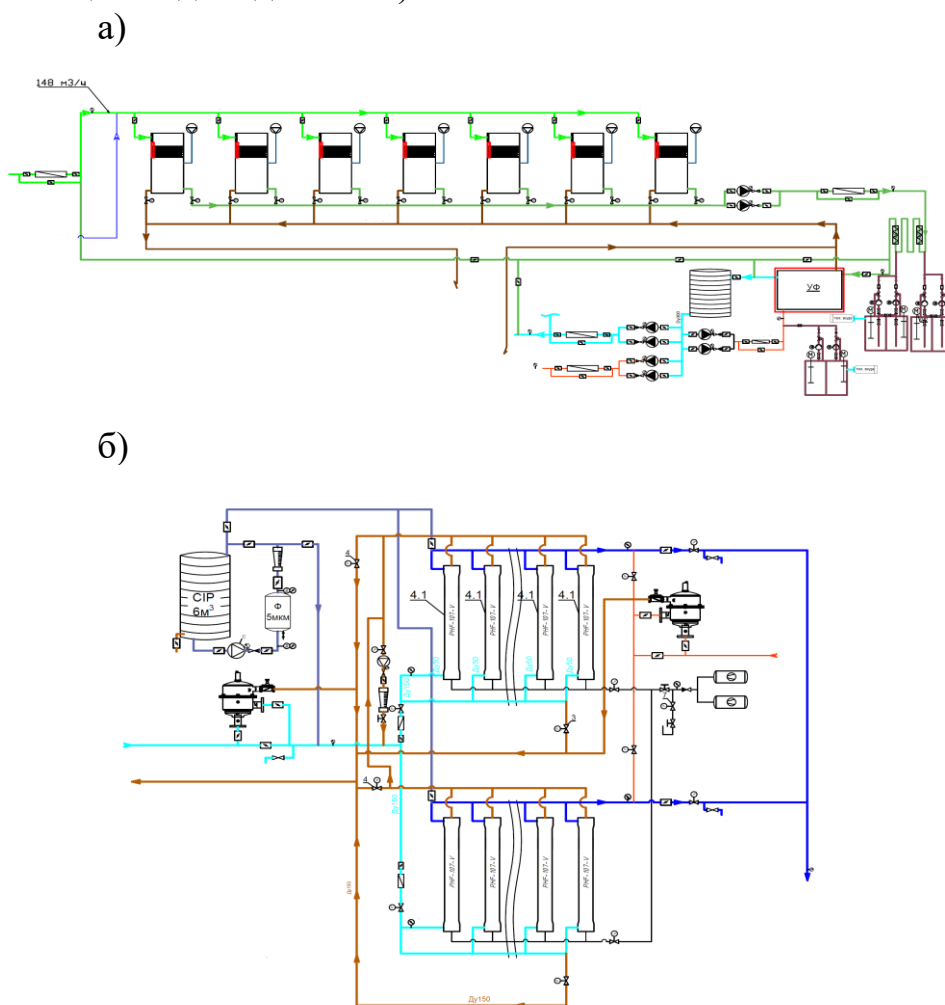


Рисунок 1. Обработка сероводородсодержащих подземных вод: а – общая технологическая схема, б – технологическая схема узла ультрафильтрации

При этом, в случае удаления сероводорода, сохраняется возможность комбинирования биохимических методов водоподготовки и мембранной ультрафильтрации. За счет чего снижается рабочая доза реагентов перед

мембранным блоком, соответственно снижается нагрузка на мембраны, оптимизируется энергопотребление и затраты воды на собственные нужды технологического оборудования.

Удельное энергопотребление безнапорных станций водоподготовки, реализованных на основе биохимических технологий, может составлять всего 0,002 кВт/м³, а потери воды на собственные нужды напорных станций водоподготовки, работающих на тех же технологиях – 0,3% от производительности. И это не расчетные данные, а фактические, подтвержденные работой не одной сотни объектов.

Мембранные технологии пока еще не могут похвастаться низкой стоимостью реализации. И сам технологический процесс, по своей физической сути, требует относительно высоких затрат энергии для своей работы. Но, тем не менее, себестоимость реализации мембранных установок год от года снижается и привлекательность данной технологии возрастает.

Биохимические и мембранные технологии не стоит воспринимать как конкурирующие решения для нужд водоподготовки, как населенных мест, так и промышленных предприятий. При должном подходе они могут взаимно дополнять друг друга при решении задач обработки сложных по составу природных вод и при этом обеспечивать минимально возможную стоимость жизненного цикла объекта.

Список литературы.

1. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения: СН 4.01.01-2019. – Введ. 09.07.2020. – Минск: Минстройархитектуры, 2020. – 73 с.

2. Седлухо Ю.П. Инновационные технологии биологической очистки подземных вод / Ю. П. Седлухо, С.А. Иванов, В.Л. Еловик // Вода – 2016 - №11 (227) – С. 2-6.

3. Седлухо Ю.П. Биологическая очистка подземных вод от железа, марганца и сероводорода – опыт Беларуси / Ю.П. Седлухо, С.А. Иванов, В.Л. Еловик // Вода Magazine – 2016 - №8 (108) – С. 20-25.

4. Фрог Б.Н., Первов А.Г. Водоподготовка. Учебник для вузов: – М.: Издательство АСВ, 2015. – 512 с.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УСТАНОВОК ОБРАТНОГО ОСМОСА

Смирнов А.А.

ФГБОУ ВО "НИУ МЭИ"

В последние 30 лет в качестве первичного обессоливания подпиточной воды на предприятиях химической, нефтехимической, теплоэнергогенерирующей отраслей активно применяются промышленные установки обратного осмоса, построенные на мембранных элементах типоразмера 8040. Установки обратного осмоса являются установками непрерывного обессоливания с периодическим отключением для очистки химическими реагентами. В отличие от традиционных схем обессоливания на основе ионообменных фильтров, установки обратного осмоса обладают рядом преимуществ [1]:

- они являются оборудованием непрерывного действия
- химические реагенты требуются только для очистки поверхности мембраны от отложений и загрязнений, снижающих ее проницаемость
- они не приносят в сбрасываемый поток концентрата дополнительных по сравнению с исходной водой загрязнителей.
- Но, по сравнению с ионообменными фильтрами, имеют и несколько недостатков:
 - обратный осмос целесообразно применять в качестве первой и второй ступени деминерализации с получением фильтрата качества не менее 0,5-1 мкСм/см;
 - объем сбрасываемого концентрата от установок обратного осмоса заметно выше, чем объем сточных вод от ионообменных фильтров
 - установки обратного осмоса требуют более тщательной предварительной подготовки исходной воды, оптимально использование процесса ультрафильтрации для решения этой задачи.

Тем не менее, в 2020 году общая мощность станций опреснения и обессоливания достигла 100 000 м³/ч, 65% которых построены на основе обратного осмоса [2]. Одной из основных проблем, с которыми сталкиваются при использовании обратного осмоса – сравнительно большое количество сточным вод в виде концентрата: от 25 до 50%. Сокращение расхода воды на собственные нужды является актуальной задачей на вновь проектируемых и работающих системах водоподготовки.

Существуют разные способы утилизации обратноосмотического концентрата – накопление в специально обустроенных водоёмах, закачка в подземные скважины, отведение на специальные маты для испарения и прочие [3]. В последнее время активно развиваются две концепции к уменьшению жидких стоков – концепция минимального жидкого сброса и концепция нулевого жидкого сброса. В первом случае минимизируется количество сточных вод, отводимых в окружающую среду. Во втором случае жидкий сток отсутствует вовсе, все минеральные примеси выводятся в виде

твёрдых солей, а жидкая фаза используется повторно в технологическом процессе.

Для сокращения объема концентрата можно использовать несколько установок обратного осмоса для многоступенчатого концентрирования или более сложные процессы обратного осмоса полупериодического (semi-batch reverse osmosis) или периодического действия (batch reverse osmosis), вибрационные установки обратного осмоса, установки обратного осмоса с пульсирующим потоком (pulse-flow reverse osmosis), обратный осмос с понижением осмотического давления за счет прямого осмоса (osmotically assisted reverse osmosis) и другие. Однако, наиболее распространенный непрерывный обратный осмос, установки на базе которого составляют более 99% всех установок в нашей стране, зачастую недооценены по своим возможностям в части увеличения степени извлечения пермеата и снижения потока концентрата.

При работе мембранных элементов, среди прочих технологических параметров, необходимо поддерживать определенный минимальный поток воды над поверхностью мембраны в каналах концентрирования, который препятствует формированию отложений на поверхности мембраны и минимизирует концентрационную поляризацию. Производители мембранных элементов указывают минимальный поток на уровне 3,5 – 4 м³/ч для поверхностной воды [4, 5]. Но, также, необходимо и не превышать допускаемый выход фильтрата на отдельно взятом мембранном элементе. Так, для поверхностной воды, подаваемой на УОО первой ступени, производители мембранных элементов допускают максимальный выход фильтрата 15 % на каждом элементе. Для соблюдения этих значений в установке предусматривают линию рециркуляции концентрата, необходимость в которой отпадает при производительности установок более 20 м³/ч по пермеату т.к. выполняются указанные выше условия. Так, если принять средний поток фильтрата с одного промышленного мембранного элемента 0,9 м³/ч, то необходимый поток концентрата, исходя из указанных выше предпосылок составит 5,1 м³/ч или выше.

Используя полученное значение минимального потока концентрата на выходе из каждого последнего мембранного элемента, было проведено моделирование рабочих параметров промышленной двухступенчатой установки обратного осмоса, работающей на воде разного солевого состава с общим солесодержанием 195 мг/л, 490 мг/л и 1877 мг/л соотв. Для достижения необходимого потока концентрата на первой ступени, начиная со степени отбора пермеата в 80% был введен поток рециркуляции. На второй ступени поток рециркуляции не вводили. При моделировании, степень отбора фильтрата на первой ступени варьировалась от 65% до 90%.

Из полученных зависимостей удельной электропроводности фильтрата первой и второй ступени в зависимости от степени отбора пермеата на первой ступени видно, что с ростом степени отбора значение УЭП закономерно растет, после введения рециркуляции – растет нелинейно.

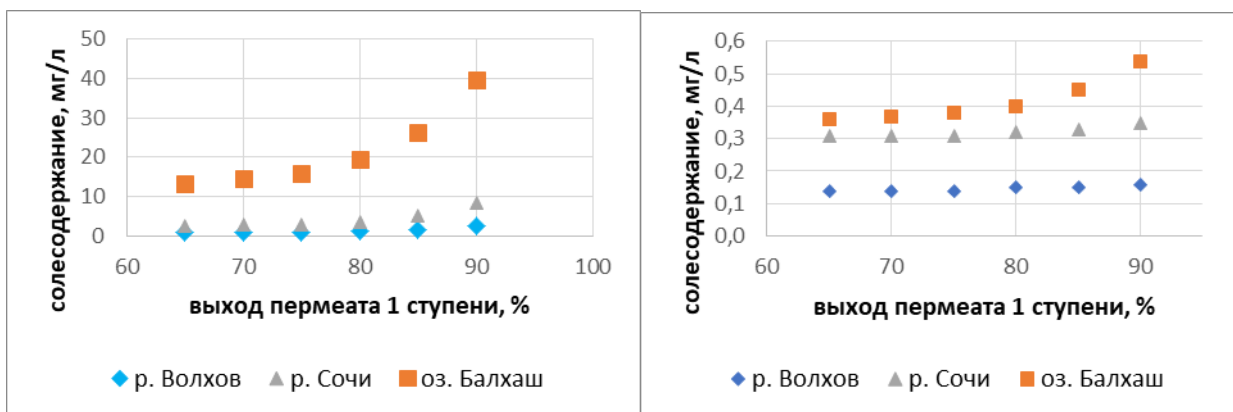


Рисунок 1. Зависимость солеосодержания первой и второй ступени УОО от выхода пермеата первой ступени

Результаты моделирования показывают, что вторая ступень УОО является «нормирующей» и обеспечивает высокое, практически не меняющееся качество пермеата при изменении выхода фильтрата на первой ступени в широком диапазоне – на самой «сложной» исходной воде солеосодержание пермеата второй ступени увеличивается с 0,36 мг/л до 0,54 мг/л во всем исследуемом диапазоне выхода фильтрата.

Таким образом, добавление относительно небольшого (до 10-15% от исходной воды) потока рециркуляции по линии концентрата в промышленные установки обратного осмоса позволяет сократить потребление исходной воды до 20% при практически неизменном качестве пермеата.

Данное техническое решение позволяет:

- 1) сократить потребление исходной воды до 20%;
- 2) сократить капитальные и эксплуатационные затраты на систему предварительной очистки воды
- 3) сократить объем сбросного концентрата первой ступени на величину до 60%, что является актуальной задачей как в обычных схемах, так и в бессточных системах обессоливания.

При выборе значения выхода пермеата необходимо соблюдать эксплуатационные ограничения производителя мембран по потокам исходной воды, пермеата и концентрата на каждом модуле, обеспечивать стабильность труднорастворимых веществ на последнем элементе, контролировать содержание коллоидных частиц в исходной воде.

Список литературы.

1. Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовке. А. А. Пантелеев, Б. Е. Рябчиков, О. В. Хоружий, С. Л. Громов, А. Р. Сидоров. – М.: ДеЛи плюс, 2012 г. – 429 стр.
2. Curto, D.; Franzitta, V.; Guercio, A. A Review of the Water Desalination Technologies. Appl. Sci. 2021, 11, 670
3. S. Khan, et al. Management of concentrated waste streams from high-pressure membrane water treatment systems Critical Reviews In Environmental Science and Technology, 39 (5) (2009), pp. 367-415.

4. Элементы мембранные рулонные серии RO и NF. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. www.membranium.com

5. FilmTec™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual. www.dupont.com

РОССИЙСКИЕ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ АКВАЛАБ. ОСОБЕННОСТИ ОСНАЩЕНИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Корзина Ю.Е., Васильев В.И.

АО "НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР"

Качество воды в лаборатории должно соответствовать ее назначению, чтобы обеспечить надежное выполнение стоящих перед лабораторией задач и минимизировать стоимость водоочистного оборудования и затраты на его эксплуатацию. Для создания оптимальной системы водоснабжения лаборатории пользователи должны хорошо ориентироваться в стандартах качества воды, а в идеале и в технологиях ее очистки. Принятые решения должны быть оценены с точки зрения капитальных и эксплуатационных затрат (включая работу персонала, отказоустойчивость и т.д.).

Для простоты и удобства воду в лаборатории можно разделить на три типа:

1. Вода качества дистиллята (общелабораторного применения) – примерно 60% всей воды, получаемой в лабораториях. Это вода качества дистиллята с удельной электропроводностью не более 5 мкСм/см при +20 °С (вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018, CLSI, ISO 3696, CAP). Типовой метод получения – это дистилляция или обратный осмос в комбинации с ионным обменом.

2. Вода аналитического качества – примерно 30% всей воды, получаемой в лабораториях. Это вода качества бидистиллята с удельной электропроводностью не более 1 мкСм/см при +25 °С (вода для лабораторного анализа степени чистоты 2 по ГОСТ 52501-2005, вода 2 типа по ASTM, CLSI, ISO 3696, CAP). Типовой метод получения - обратный осмос в комбинации с ионным обменом или электродеионизацией.

3. Вода сверхчистая – 10% всей воды, получаемой в лабораториях. Это сверхчистая вода с удельным сопротивлением 18,18 МОм×см (0,056 мкСм/см) при +25°С (вода 1 типа по ASTM, CLSI, ISO 3696, CAP). Метод получения - ионный обмен с применением сверхчистых смол.

Как выбрать оборудование, чтобы оно давало то качество воды, которое необходимо конкретной лаборатории под свои нужды?

В некоторых лабораториях на первый взгляд потребляется только сверхчистая вода (например, для высокоточных методов анализа, высокоэффективной жидкостной хроматографии и т.п.), но не стоит забывать, что есть, например, процедура мойки аналитической посуды, где используются сравнительно большие объемы воды более низкого качества, чем сверхчистая. И бывает, целесообразнее использовать комбинацию из нескольких установок, производящих воду разного качества, для разных целей.

Специально для этого компания АО «НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР» разработала линейку оборудования Аквалаб, закрывающую максимально широкий спектр проблем с водой лабораторного качества, например такие

как «системы получения дистиллированной воды и воды типа 2. Серия Pure» и «системы получения сверхчистой воды (тип 1). Серия Supreme».

Системы получения дистиллированной воды и воды типа 2. Серия Pure

- Автоматический режим работы системы;
- Контроль и отображение качества получаемой воды на панели;
- Возможность отбора и хранения воды двух степеней очистки;
- Низкая себестоимость литра воды за счет ресурсо- и энергосбережения;
- Большой выбор вспомогательного оборудования и возможность комбинирования.



Рисунок 1. Система получения дистиллированной воды и воды типа 2. Серия Pure

Системы получения сверхчистой воды (тип 1). Серия Supreme

- Автоматический режим работы системы;
- Высокая производительность системы - до 2 л/мин;
- Контроль и отображение качества получаемой воды на панели;
- Пополнение емкости хранения в ручном или автоматическом режиме;
- Возможность автономной работы;
- Возможность получать воду непосредственно в точке потребления.



Рисунок 2. Система получения сверхчистой воды (тип 1). Серия Supreme

В каждой лаборатории, как правило, есть свои нюансы как потребления воды, так нюансы по качеству воды. Поэтому для того, чтобы при оптимальных капитальных и эксплуатационных затратах получить воду достаточного качества необходимо комбинировать разные типы установок.

Программа Аквалаб включает в себя следующие модули:

1. **Предварительная подготовка** - служит для продления срока службы картриджей и элементов системы, а также кондиционирования обрабатываемой воды.

2. **Система очистки воды АКВАЛАБ** – это получение воды требуемого класса чистоты.

3. **Емкости хранения** обеспечивают запас очищенной воды, а также обеспечивают заданный расход воды.

4. **Финишная полировка** – это доочистка воды.

5. **Система раздачи** удобна для налива и дозирования воды в лаборатории.

Системы Аквалаб компактны. При разработке модельного ряда основной целью было максимально уменьшить площадь рабочего места на столе. В установках Аквалаб воплощены все стадии очистки, которые есть в классических больших промышленных системах подготовки воды.

Принцип работы систем Аквалаб следующий: исходная вода поступает на блок предподготовки – это или умягчение, (где происходит незначительное изменение солесодержания), или блок механической очистки и сорбции. Далее, при обессоливании на обратном осмосе происходит значительное изменение солевого состава (90-95%). На этих двух ступенях получают воду типа 3,4. Если воду подать далее на блок ионного обмена или электродеионизации, то происходит глубокое обессоливание. Таким образом получают воду типа 2. Ультрафиолетовое облучение используется для инактивации микроорганизмов, при этом происходит незначительное увеличение электропроводности. На стадии финишной полировки происходит удаление следовых количеств солей, на выходе получают воду типа 1.

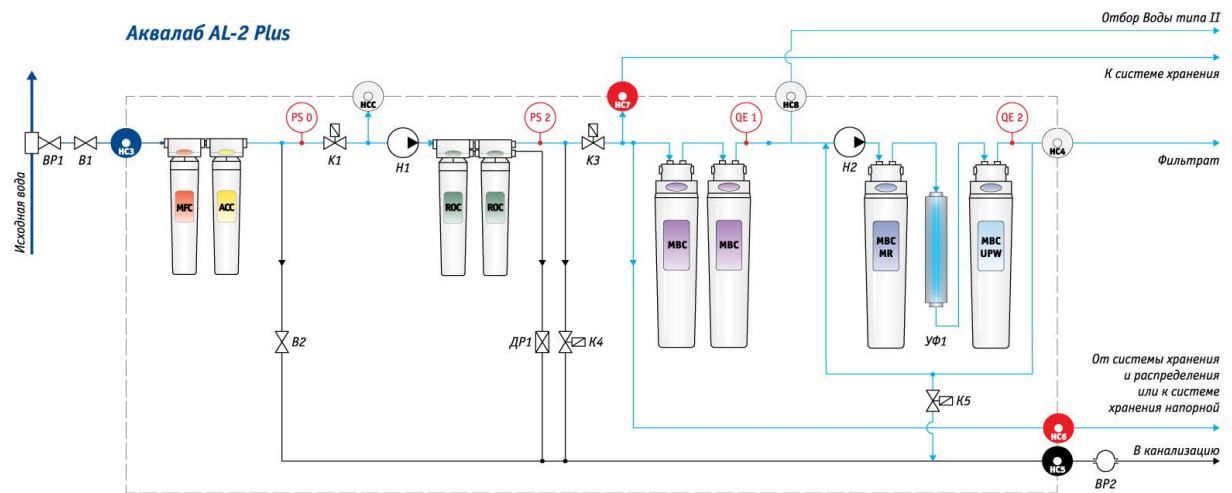


Рисунок 3. Схема системы Аквалаб

Компания разрабатывает как централизованные, так и индивидуальные системы водоподготовки для лаборатории.

Получить воду нужного качества, это одна задача. Далее ее следует сохранить в таком качестве и доставить потребителю. Самым простым решением было бы установить свою систему к каждому типу оборудования в лаборатории. Так часто и поступают, поскольку оборудование покупается по мере необходимости и переоснащения лаборатории. Но это не всегда правильно, и надо проектировать централизованные системы, при этом в трубопроводах хранится вода более низкого качества (потому что ее легче получать и хранить), а если нужна доочистка до более высокого качества (например, до 1-го типа), то применяются локальные системы, которые питаются от этого магистрального трубопровода и доочищают воду.

Среди преимуществ централизованных систем водоподготовки можно отметить возможность работы в «заразных» зонах, стабильность и общую надежность, резервирование, средние эксплуатационные затраты. В этом случае проводится индивидуальное проектирование системы, предлагается большой выбор конструкционных материалов. При этом существуют и ограничения такой системы – это высокие капитальные затраты, определенные требования к квалификации инженерной службы, повышенные требования к помещению водоподготовительной установки.



Рисунок 4. Централизованная система водоподготовки для лаборатории

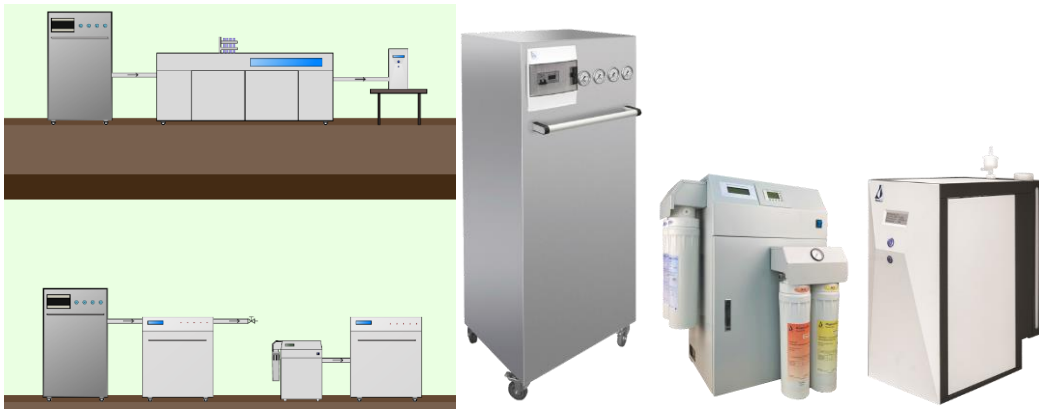


Рисунок 5. Индивидуальные системы водоподготовки для лаборатории

Резюмируя вышеизложенное, следует отметить преимущества систем Аквалаб по сравнению с аналогами:

- Простота и удобство обслуживания:
 - Замена расходных элементов одним движением без специнструмента;
 - Сервисное обслуживание силами инженерной службы пользователя.
- Широкий модельный ряд оборудования:
 - Возможность подобрать решение под любую задачу;
 - Несколько типов получаемой воды из одной установки.
- Модульная система:
 - Простота комбинирования за счет безрезьбовых соединений и автономности «модулей»;
 - Возможность работы с оборудованием других производителей.
- Использование энергосберегающих технологий:
 - Низкое потребление исходной воды (КПД 60%);
 - Низкое потребление электроэнергии (0,05 кВт).

ГОРИЗОНТАЛЬНЫЙ ИНТЕНСИФИЦИРОВАННЫЙ ОСВЕТИТЕЛЬ С ИЗВЕСТКОВАНИЕМ

*Ларионов С.Ю., Гиззатуллин А.З., Рябчиков Б.Е., Пантелеев А.А.,
Шилов М.М.*

*АО "НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР",
ПАО "Нижнекамскнефтехим"*

Процесс известкования, широко используется в водоподготовке и очистке сточных вод в различных отраслях промышленности для снижения постоянной жесткости воды и ее декарбонизации.

Процесс **известкования** основан на том, что щелочность природной воды обусловлена в основном ионами HCO_3^- , находящимися в химическом равновесии, зависящем от значения рН, с недиссоциированной угольной кислотой и карбонат ионами. При **известковании** в раствор добавляют гашеную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до рН более 9,5. При этом достигается снижение щелочности с выводом образующихся труднорастворимых карбонат ионов.

Наибольшее применение в схемах умягчения воды реагентными методами в СССР и России нашли осветлители конструкции Е.Ф. Кургаева (ЦНИИ МПС) и В.М. Квятковского (ВТИ).

Основной проблемой осветлителей типа ВТИ и ЦНИИ наряду с невысокой скоростью являются сильная зависимость от изменения температуры, расхода, концентрации в воде, которая проявляется как неустойчивость Рэлея – Тейлора в виде нестабильности раздела фаз жидкости и псевдооживленного слоя осадка. При любых возмущениях в этом слое происходит «пробой» с образованием каналов и интенсивного перемешивания слоя, что приводит к выбросу взвеси в очищенную воду.

Основным приемом интенсификации процесса является организация оптимального перемешивания для каждой стадии процесса, его продолжительности и использование части выпавших ранее твердых частиц в качестве центров кристаллизации (рециркуляция шлама). Благодаря своей большой поверхности эти частицы способствуют более быстрому росту кристаллов и их дальнейшему укрупнению, что облегчает процесс отстаивания. Процесс кристаллизации еще более интенсифицируется с повышением температуры и при перемешивании вводимых отдельно воды и реагентов в присутствии ранее выпавшего осадка.

Использование осадка в качестве контактной среды при обработке методами осаждения позволяет сократить продолжительность обработки воды, повысить скорости движения ее в аппаратах, уменьшить расход реагентов и улучшить качество обработанной воды.

С начала 21 века для повышения производительности и качества очистки разрабатываются многочисленные интенсифицированные аппараты с горизонтальным расположением камер и механическим перемешиванием.

К преимуществам горизонтальных осветлителей относится:

- Существенно более высокая удельная производительность и компактность. Скорость восходящего потока в зоне осветления в горизонтальных осветлителях достигает 20-30 м/ч, тогда как в вертикальных осветлителях со взвешенным слоем она не превышает 6 м/ч (обычно 4,2 – 4,5 м/ч).

- В силу своей компактности, горизонтальные осветлители могут поставляться в собранном виде в полной заводской готовности с нанесённым АКЗ.

- Простота ввода в эксплуатацию, запуск занимает всего несколько минут.

- Легкое управление и техническое обслуживание системы ввода реагентов.

- Улучшенное перемешивание и ускоренная реакция химического осаждения.

- Меньшее потребление коагулянта за счет рециркуляции карбонатного осадка (затравки).

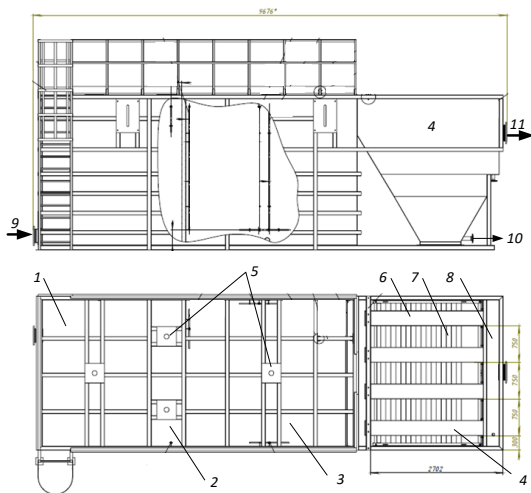
- Значительно лучшие характеристики осадка. Содержание сухого вещества в осадке доходит до 8 %, за счет чего он легко поддается сгущению и высушиванию.

- За счёт меньшего веса с водой данные осветлители не требуют специальных фундаментов и могут устанавливаться на подкреплённые полы промышленного здания.

В АО «НПК «Медиана-фильтр» в течение ряда лет проводились работы по уточнению на пилотных установках разной производительности основных параметров процесса с целью разработки горизонтального осветлителя собственной конструкции.

Первоначальные исследования проводились на малогабаритных моделях. Максимальная достигнутая скорость восходящего потока в отстойнике в граничных условиях, т.е. при минимальных приемлемых временах пребывания воды во всех камерах осветлителя, составила 25 м/ч. При этой скорости осветленная вода была прозрачной, бесцветной и практически не содержала взвесей.

В результате длительных экспериментов была разработана конструкция промышленного аппарата производительностью до 200 м³/ч, который внедрен на филиале АО «ТГК-16» - «Нижекамская ТЭЦ (ПТК-1)».



В процессе испытаний была достигнута максимальная производительность 180 м³/ч. При большей происходил периодический перелив воздухоотделительной колонны. Съём по жёсткости составил около 30% от исходного значения, по кремниевой кислоте также 30% от исходного содержания. Мутность- 0,1 мг/л.

В настоящее время осветлитель установлен в химцехе №2 филиала ТГК-16 Нижнекамской ТЭЦ-1 (ПТК-1) и находился в опытно-промышленной эксплуатации в течение полугода.

Таблица 1. Параметры работы осветлителя

Наименование показателя	Значение в исходной воде	Значение в осветленной воде
Взвешенные вещества, мг/л	до 25	0,5-1,5
Окисляемость перманганатная, мг О ₂ /л	до 8	до 4
Жесткость общ. Мг-экв/л	До 5,5	До 4,1
Щелочность, мг-экв/л	До 1,7	До 0,2
Железо общ., мг/л	До 1	До 0,1
Кремний по SiO ₂ , мг/л	До 9	До 6

Одной из задач испытаний была проверка возможности работы осветлителя в качестве предподготовки перед установками обратного осмоса. Для этого была смонтирована отдельная схема с подачей осветлённой воды в промежуточный бак, а оттуда насосами через механический двухкамерный фильтр диаметром 3400 мм на установку обратного осмоса (УОО).

Основной проблемой при использовании обратного осмоса после известкования является высокое значение коллоидного индекса. Кроме того, известково-коагулированная вода может обладать определённой нестабильностью вследствие высокого значения рН, неполного протекания реакции образования карбоната кальция, ошибок при дозировании реагентов.

В ходе испытаний было определено, что оптимальная доза ингибитора отложений типа CRO-17 составляет 4 мг/л. Оптимальная доза серной

кислоты зависит от общей щёлочности осветлённой воды и доходила до 0,7 мг-экв/л. Оптимальное значение рН – 8,5.

В ходе испытаний определялись параметры работы осмоса. Так перепад давления в процессе испытаний находился на уровне 1,9 атм с амплитудой колебаний 0,3 атм. Селективность в среднем составила 97%, но имели место точки с селективностью 90%, связанные со сбоем в дозировке серной кислоты. Вообще зависимость от рН в данном процессе является весьма существенной. Испытания длились около 1 месяца. По результатам существенных изменений в работе УОО не отмечено.

В целом по работе интенсифицированного осветлителя с известкованием можно сказать следующее. Оборудование после внесения ряда усовершенствований показало стабильную работу. Степень автоматизации высокая. По сути, единственной ручной, но очень важной операцией является введение реальной концентрации извести, полученной после её гашения и закачки в мешалку. Качество процесса контролируется по показаниям рН-метров и мутномера, а также выполнением стандартных анализов в цеховой лаборатории.

Отмечено, что осветлитель может быть использован в качестве резерва при быстром изменении потребности в осветлённой воде. Полный останов оборудования осуществляется в течении 5 мин, запуск в работу из режима остановлен до 10 мин.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ОСВЕТИТЕЛЕЙ СЕРИИ "ПУЛЬСАР" С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ КОАГУЛЯНТОВ

Шилов М.М., Гиззатуллин А.З., Рябчиков Б.Е.

*АО "НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР", ФГБОУ ВО "НИУ МЭИ",
ПАО "Нижнекамскнефтехим"*

В последние 10 лет компания Медиаана фильтр проводила большой объём работ по созданию промышленных высокоскоростных осветлителей, завершившихся созданием линейки оборудования под маркой «Пульсар». В настоящее время данные осветлители эксплуатируются на Нижнекамской ТЭЦ-1 и ТЭЦ-ЭВС ПАО «Северсталь». Планируется их установка на ряд объектов.

При изучении данной технологии было выявлено, что одним из ключевых параметров успешной эффективной работы оборудования является подбор пары коагулянт-флокулянт. Наибольшее распространение получили коагулянты на основе солей алюминия и железа, сульфат алюминия, полиоксихлорид алюминия (ПОХА), хлорид железа трёхвалентный. Сульфат железа двухвалентный здесь не рассматривается, так как используется в основном в схемах с известкованием.

Первоначальные испытания осветлителя «Пульсар» на Нижнекамской ТЭЦ-1 проводились на полиоксихлориде алюминия. Определялась минимальная доза коагулянта, при которой наблюдалось бы устойчивое хлопьеобразование. Подбор дозы полиоксихлорида алюминия осуществлялся на воде, отобранной из трубопровода перед осветлителем. Для проведения исследования был приготовлен раствор коагулянта с концентрацией 0,1% по алюминию, в качестве исходного вещества использовался коагулянт ПОХА (Аква-Аурат 30) с содержанием $Al_2O_3 - 30\%$.

Таблица 1. Данные анализа проб воды после пробных коагуляций с ПОХА

№ пробы	Доза коагулянта, мг	pH*	Окисляемость, мгO ₂ /л**	Алюминий, мг/л*
Исходная	0	8,01	8,32	0,098
№4	7	6,88	3,20	0,048
№5	8	6,82	3,16	0,032
№6	9	6,77	3,12	0,038
№7	10	6,73	3,21	0,045

Согласно данным пробной коагуляции опорная доза для проведения коагуляционной обработки с применением ПОХА составила 7 мг/л, при этом съём органики составил более 60 %.

Для проведения исследования были приготовлены 0,01 % растворы вышеуказанных флокулянтов. Исходя из рекомендаций производителей, а также собственного опыта, были опробованы следующие дозы: 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1 мг/л. Все эксперименты проводили на исходной воде с температурой 34 °С, через 1 мин. после ввода ПОХА с дозой 7,0 мг/л по Al. При добавлении флокулянта и интенсивного перемешивания при всех дозах

происходило укрупнение ранее скоагулированных хлопьев. Время осаждения хлопьев составляло от 2 до 7 минут обратно пропорционально увеличению дозы. Наиболее эффективное хлопьеобразование происходило при дозах флокулянта от 0,5 мг/л.

На основании данных исследования для проведения пилотных испытаний был выбран флокулянт Praestol 2515 с опорной дозой 0,5-0,6 мг/л.

В результате обработки исходной воды на осветлителе «Пульсар» съём окисляемости составил более 60%, железа более 85 %, кремниевой кислоты приблизительно 20 %, взвешенных веществ более 80 %, цветности более 85 %. Содержание остаточного алюминия в осветленной воде составило 0,088 мг/л.

Однако в растворе присутствовало значительное количество микровзвеси, хлопья были достаточно рыхлыми. Было принято решение использовать более «тяжёлый» флокулянт Praestol 2530. Это позволило получить более плотные, хорошо оседающие хлопья. Доза флокулянта сократилась до 0,4 мг/л. Абсолютное значение взвешенных в исходной воде уменьшилось с 1,3 мг/л до 0,5 мг/л.

Данная пара коагулянт-флокулянт была рекомендована к применению в проектной схеме. Однако в силу работы большей части имеющихся осветлителей на железном коагулянте, в целях оптимизации процесса обработки осадков было решено проверить работу осветлителя «Пульсар» на хлорном железе. В процессе испытаний было установлено, что съём окисляемости несколько ухудшился и составил 50-55%, при дозе коагулянта 9 мг/л в пересчёте на железо, что, впрочем, было ожидаемо. Однако значение окисляемости не превысило 5 мг/л.

В связи с кристаллической структурой осадка флокулянт Praestol 2530 оказался не пригоден, так как образовывал плотные хлопья, которые не разбивались в колонне разделения, что приводило к существенным потерям микропеска. Были опробованы флокулянты Praestol 2515 и Praestol 2500, из которых первый показал наилучшие результаты и был принят к применению.

В настоящее время на осветлителях «Пульсар-200» Нижнекамской ТЭЦ-1 используется хлорное железо в паре с флокулянтом Praestol 2515.

Для подачи на ВПУ ТЭЦ ЭВС 2 ПАО «Северсталь» используется вода из реки Шексна. Исходя из анализов лаборатории контроля качества воды ТЭЦ ЭВС 2, воду реки Шексна можно охарактеризовать, как высокоцветную, маломутную, с содержанием взвешенных веществ до 3 мг/л, с высоким содержанием растворённых органических веществ (окисляемость в отдельные периоды по данным центральной лаборатории ТЭЦ ЭВС 2 достигает 17 мгО₂/дм³).

При испытаниях осветлителя типа «Пульсар» было использовано 2 типа коагулянта – полиоксихлорид алюминия (ПОХА) и сульфат алюминия и флокулянт Praestol 2515. Известно, что на цветных маломутных водах эффективность сульфата алюминия выше.

В процессе испытаний показано, что съём окисляемости на сульфате алюминия несколько выше 85%, против 81% соответственно. Однако

стабильность работы оборудования выше при использовании полиоксихлорида алюминия. Значение взвешенных при использовании сульфата алюминия доходило до 1,5 мг/л, а при использовании полиоксихлорида не превышало 0,6 мг/л. В результате в проектной схеме осветлителей «Пульсар-200» был принят полиоксихлорид алюминия.

Существенную роль в процессе работы осветлителя играет выделение из воды растворённых газов, цепляющихся к флокулам и увеличивающим вынос взвешенных веществ в фильтрат. На осветлителях «Пульсар», установленных на ВПУ ТЭЦ ЭВС 2, применены вакуумно-эжекционные воздухоотделители, позволившие удалять выделяющийся воздух, а также образующуюся в процессе коагуляции углекислоту, что положительно сказывается на процессе хлопьеобразования и осаждения.

Одной из важных задач в процессе создания осветлителей «Пульсар» была проверка возможности работы их на холодной воде. Испытания проводились на ВЗУ г. Дубна на пилотном осветлителе производительностью до 20 м³/ч.

Проверка возможности работы осветлителя на воде с температурой 6,3 °С, применение в качестве коагулянта сульфата алюминия.

На первом этапе испытаний проверялась возможность обработки исходной воды по технологии «Пульсар» с применением в качестве коагулянта сульфата алюминия, без предварительного хлорирования и подщелачивания.

На основании данных пробной коагуляции опорная доза сульфата алюминия составила 10 мг/л (в пересчете на чистый алюминий), доза флокулянта Praestol 2515 0,8 мг/л.

Таблица 2. Показатели качества работы осветлителя

Показатель	Окисляемость, мг О ₂ /л	Цветность, гр.цв.	Вз. в-ва, мг/л	рН	Al, мг/л
Исходная	13	141	7	7,6	-
Расход 6 м ³ /ч	3,6	12	2,1	6,9	0,121/0,050
Расход 8 м ³ /ч	3,2	11	2,3	6,8	0,096/0,052
Расход 10 м ³ /ч	3,1	17	1,7	6,8	0,154/0,071
Расход 12 м ³ /ч	3,1	15	1,8	6,8	0,127/0,064
Расход 15 м ³ /ч	3,1	17	1,9	6,8	0,133/0,067
Расход 17 м ³ /ч	3,4	13	1,8	6,8	0,129/0,071

**определение алюминия проводилось в нефилтрованной и филтрованной пробе.*

Проверка возможности работы осветлителя на воде с температурой 6,5 °С, применение в качестве коагулянта полиоксихлорида алюминия.

Дальнейшие исследования проводились с применением в качестве коагулянта полиоксихлорида алюминия, с целью сопоставления результатов опорную дозу коагулянта оставили без изменений.

Через 30-ть минут после смены коагулянта, при расходе 10 м³/ч в зоне отстойника произошло заметное снижение взвешенных веществ по сравнению с работой на том же расходе с сульфатом алюминия. Данный

эффект обусловлен тем, что при коагуляции с применением сульфата алюминия образуются более аморфные хлопья, подверженные разрушению в процессе перемешивания в 3-й камере осветлителя.

Таблица 3. Показатели качества работы осветлителя

Показатель	Окисляемость, мг О ₂ /л	Цветность, гр.цв.	Мутность, FAU	pH	Al, мг/л
Исходная	13,44	139	9	7,6	-
Расход 10 м ³ /ч	3,41	15	1,7	7,0	0,117/0,061
Расход 12 м ³ /ч	3,17	17	1,8	7,0	0,129/0,074
Расход 15 м ³ /ч	3,12	16	1,9	7,1	0,121/0,067
Расход 17 м ³ /ч	3,48	18	1,8	7,0	0,091/0,071

**определение алюминия проводилось в нефльтрованной и фильтрованной пробе.*

На основании данных таблиц показана возможность работы горизонтального осветлителя «Пульсар» на воде с температурой 5-7 °С. При этом в результате реагентной обработки происходило гарантированное снижение окисляемости обрабатываемой воды с 14 до 3,4 мг О₂/л, цветности со 144 до 15-17 градусов. При этом следует отметить, что снижение окисляемости, при обработке по действующей на ВЗУ технологи, происходило до 4 мг О₂/л, при более высокой дозе коагулянта 12-14 мг по чистому алюминию, в качестве коагулянта на ВЗУ применяется сульфат алюминия.

Выводы.

Показана возможность работы осветлителей «Пульсар» на различных типах коагулянтов и флокулянтов. Определена необходимость подбора пары коагулянт-флокулянт для конкретных условий эксплуатации. Определены параметры, ухудшающие работу осветлителей и предложены варианты решения возникающих проблем. Показана возможность работы осветлителей «Пульсар» на холодной воде.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ РУЛОННЫХ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕМБРАНОЙ РОССИЙСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Дзюбенко В.Г., Бородастов А.К., Карасёв А.А.

АО «РМ Нанотех»

АО «РМ Нанотех» - единственная российская компания-производитель мембранного полотна, обратноосмотических, нанофильтрационных и ультрафильтрационных рулонных элементов.

Повышение эффективности технологии подготовки воды при выработке электроэнергии и пара, а также наличие распространенных проблем на объектах, связанных с необеспечением требуемого качества воды на входе в установку за счет ошибок при проектировании, проблем при эксплуатации и ряда других факторов, на сегодняшний день являются мотивацией для улучшения эксплуатационных свойств обратноосмотических мембран и рулонных фильтрующих элементов на их основе для обеспечения стабильной работы водоподготовительных установок в текущих условиях эксплуатации.

В АО «РМ Нанотех» систематически идет выпуск новых востребованных рынком изделий. Новое поколение рулонных фильтрующих элементов обратного осмоса производства АО «РМ Нанотех» сочетает в себе изменения, касающиеся трех аспектов, направленные на улучшение их эксплуатационных характеристик. Изменение конструкции РФЭ как в части крепления АТД к пермеатотводящей трубке, так и в части увеличения толщины стекловолоконной оболочки обеспечило требуемую механическую прочность РФЭ. Модификация селективного слоя мембраны позволила улучшить ее разделительные свойства, а изменение геометрии турбулизаторной сетки привело к уменьшению перепада давления на элементе и повышению эффективности процедур СІР.

В докладе представлена информация по опыту эксплуатации рулонных обратноосмотических элементов с модифицированной мембраной. Элементы нового поколения были установлены на объекты и эксплуатировались параллельно с элементами предыдущего типа и с элементами общепризнанных мировых лидеров. Полученные результаты показывают, что опыт более 5 лет эксплуатации мембранных элементов нового поколения подтверждает аналогичность их эксплуатационных параметров с лучшими образцами импортного производства. Информация по эксплуатации мембранных элементов на предприятиях представлена в виде сравнительных данных по качеству пермеата и гидравлическим параметрам.

Кроме того показано, что при переходе на модернизированные отечественные мембранные элементы основные характеристики эксплуатации обратноосмотических установок, ранее спроектированных и функционирующих с использованием импортных элементов, остаются неизменными, а в ряде случаев превосходят зарубежные аналоги.

ПОГРУЖНЫЕ АРМИРОВАННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Глевицкая Т.А., Назаров Е.А., Коршуков Г.А., Бильдюкевич А.В.

Государственное научное учреждение «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Очистка сточных вод с использованием мембранного биореактора (МБР) представляет собой технологический процесс, объединяющий в себе биологическую очистку сточных вод активным илом и мембранную фильтрацию [1,2]. Использование микро- или ультрафильтрационных мембран для отделения биомассы исключает вынос активного ила и обеспечивает необходимую степень очистки сточных вод. Для очистки сточных вод используют МБР как с внешним (для напорной фильтрации), так и с внутренним (для вакуумной фильтрации) расположением мембранного оборудования (рисунок 1).

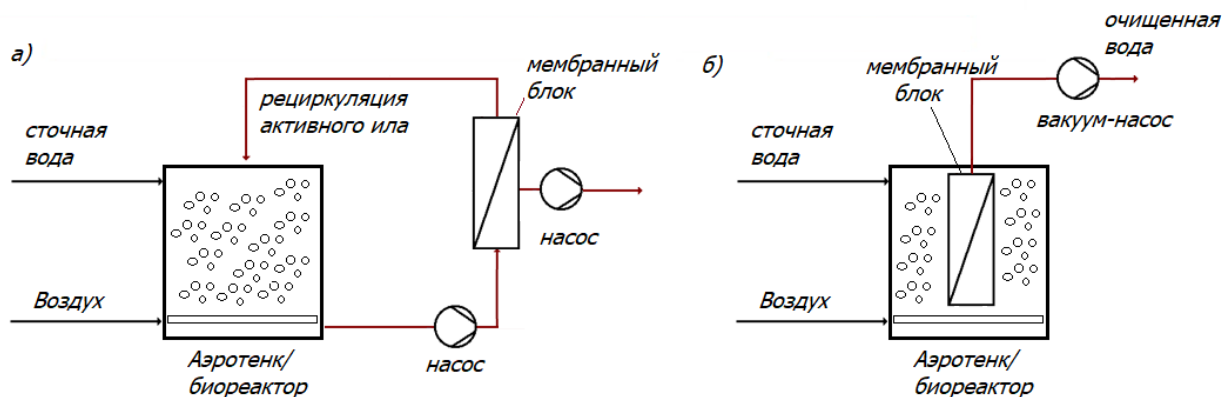


Рисунок 1. Схема работы мембранных биореакторов с внешним (а) и внутренним (б) расположением мембран

Наибольшее применение как в напорных, так и в погружных МБР получили мембранные модули на основе полых волокон, которые обладают высокой плотностью упаковки, низкой материалоемкостью и стоимостью. Основными факторами, препятствующими более широкому применению МБР с внешним расположением мембран при очистке сточных вод, являются: (1) более высокое энергопотребление, связанное с необходимостью проведения процесса в режиме тангенциальной фильтрации, (2) необходимость наличия дополнительных площадей для установки мембранного оборудования, а также (3) загрязнение мембран в процессе эксплуатации, что предполагает химическую мойку. Хотя химическая очистка эффективна для устранения загрязнения мембран, частые химические мойки могут привести к повреждению материала мембран и существенно сократить срок службы мембранного модуля. Поэтому в большинстве современных МБР используются погружные мембраны. В случае погружных систем для снижения степени загрязнения мембран разработано несколько методов физической очистки, таких как

барботирование воздухом, обратная промывка и очистка мягкой губкой [3]. Среди них барботирование воздухом наиболее эффективный метод для снижения загрязнения погружных мембранных элементов. Кроме того, МБР с погружными мембранами имеют существенно более низкое энергопотребление по сравнению с МБР с напорными мембранами [4]. Основным недостатком погружных полволоконных мембран является низкая механическая прочность полых волокон [5]. Особенно чувствительным является граничный слой между герметизирующей эпоксидной композицией и волокном. В частности, резкие колебания давления или гидроудары при смене режимов «фильтрация/обратная промывка» могут привести к разрыву волокна и выходу мембранного элемента из строя. Для повышения механической прочности полых волокон с типом фильтрации «снаружи-внутри» предложен подход, заключающийся в том, что мембранный слой нанесен на гибкий механически прочный армирующий шнур из полиэфирных нитей с наружным диаметром до 2.0 мм (см. рисунок 2).

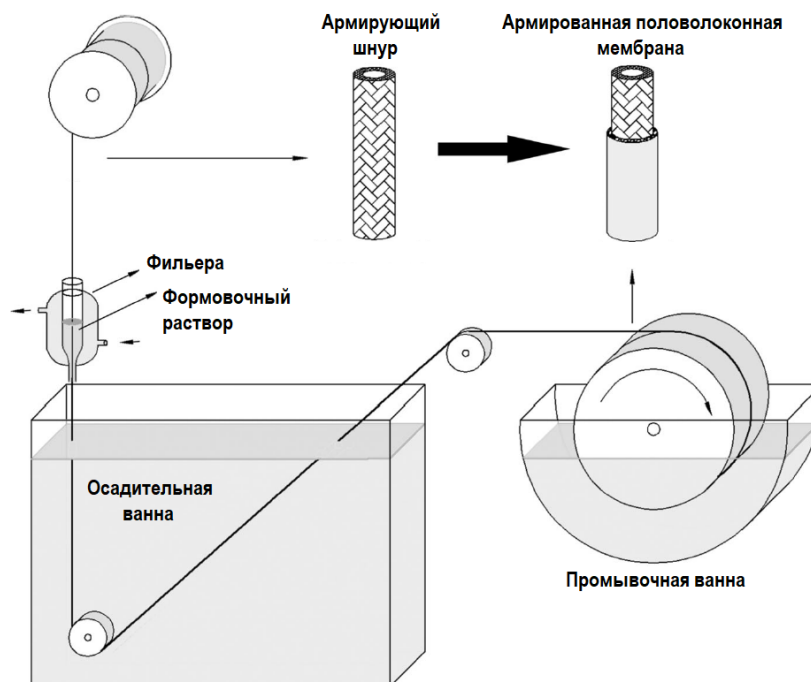


Рисунок 2. Схема получения армированных полволоконных мембран

В данной работе проведен комплекс исследований по получению армированных мембран на основе различных полимеров. Разработаны конструкция и изготовлены три образца экспериментальных фильер для получения армированных полволоконных мембран, отличающиеся конфигурацией и геометрическими параметрами, что позволяет варьировать время контакта армирующего материала с формовочной композицией. Разработан и изготовлен лабораторный стенд для формования армированных полволоконных мембран, включающий систему подачи армирующего материала, фильерный узел, коагуляционную ванну, смоточный барабан с регулируемой скоростью вращения, и отмывочную ванну (рисунок 2). С

использованием лабораторного стенда проведена апробация различных типов фильтров с использованием армирующей оплетки на основе полиэфира с различной поверхностной плотностью 1,0 и 1.35 г/м.

Определены перспективные составы формовочных композиций на основе ацетата целлюлозы (АЦ), полиэфирсульфона (ПЭС) и полиакрилонитрила (ПАН) для получения армированных полволоконных мембран. Установлено влияние концентрации мембранобразующего полимера, молекулярной массы порообразователей (полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилпирролидон (ПВП)), поверхностно-активных веществ (лаурилсульфат натрия, Tween 80) в формовочном растворе, а также состава и температуры осадительной ванны и на структуру и свойства армированных мембран на основе ПЭС, АЦ и ПАН. Определены порядок загрузки и дозирования компонентов формовочного раствора, условия гомогенизации раствора, типа армирующей подложки (плотности и размера волокон), величины зазора фильтры на структуру и свойства армированных мембран. Показано, что толщину полимерного слоя на поверхности армирующей подложки можно регулировать посредством корректировки скорости ее подачи через фильеру.

Показана перспективность использования составов на основе ПЭС с добавками ПЭГ и ПВП, обладающие нижней критической температурой смешения для получения высокопроницаемых армированных мембран. Установлено, что увеличение концентрации полиэтиленгликоля в формовочном растворе и температуры осадительной ванны приводит к увеличению удельной производительности и снижению коэффициента задерживания мембран по поливинилпирролидону (ПВП К-30, $M_n=40\,000\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$). Показано, что уменьшение разницы между температурой формовочной композиции и осадительной ванны, а также введение до 50 масс.% растворителя в осадительную ванну резко снижают удельную производительность мембран и увеличивают коэффициент задерживания. Определены условия формирования губчатой структуры матрицы мембраны, которая отличается повышенной механической прочностью.

В результате проведенных исследований получены экспериментальные образцы армированных полволоконных мембраны на основе ПЭС, АЦ и ПАН с типом фильтрации «снаружи-внутри» с номинальным молекулярно-массовым пределом отсека 100 – 300 кДа (рисунок 3) и на их основе изготовлены лабораторные погружные мембранные ультрафильтрационные модули с рабочей площадью мембран 0,65 – 0,9 м².

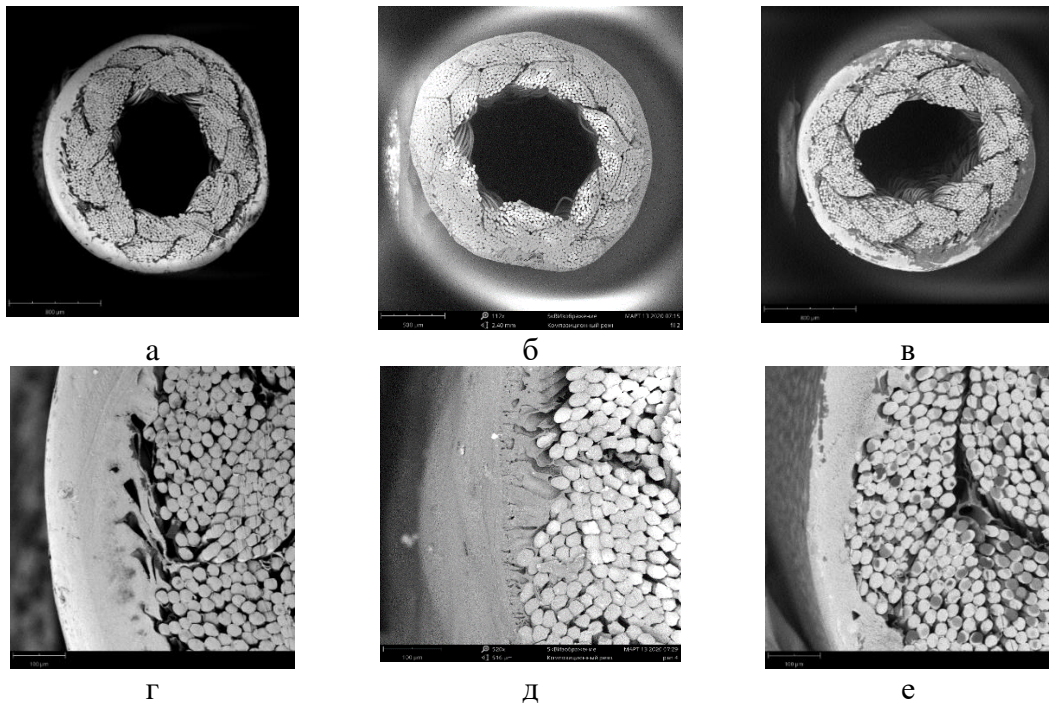


Рисунок 3. Результаты сканирующей электронной микроскопии армированных полуволоконных мембран с типом фильтрации «снаружи-внутри» на основе а,г – ПЭС, б,д – ПАН, в,е – АЦ

Разработана конструкция лабораторной установки для исследования мембранных модулей погружного типа в процессе водоочистки, включающая сменный мембранный модуль, расходную емкость, самовсасывающий насос, вакуумметр и безмасляный компрессор для барботажа воздуха с целью улучшения массообмена (рисунок 4).



Рисунок 4. Лабораторная установка для тонкой очистки воды при помощи погружных ультрафильтрационных мембран

Проведены исследования разработанных мембранных модулей в процессе ультрафильтрации циркуляционного активного ила с влажностью

99% и зольностью 23% (источник очистные сооружения УП «Минскводоканал») при различных режимах (время фильтрации, трансмембранное давление, интенсивность аэрации, степень концентрирования). Объем и концентрация ила в системе поддерживались на постоянном уровне. Как видно из рисунка 5, при увеличении времени ультрафильтрации активной ила удельная производительность погружных мембран уменьшается, а затем выходит на стационарный режим. Установлено, что при постоянной концентрации циркуляционного активной ила приведенная производительность мембран в стационарном режиме составляет 40 ± 2 л/м²ч·атм для мембран из ПЭС и 20 ± 2 л/м²ч·атм для мембран из ПАН и АЦ. При выходе на стационарный режим степень очистки сточных вод возрастает.

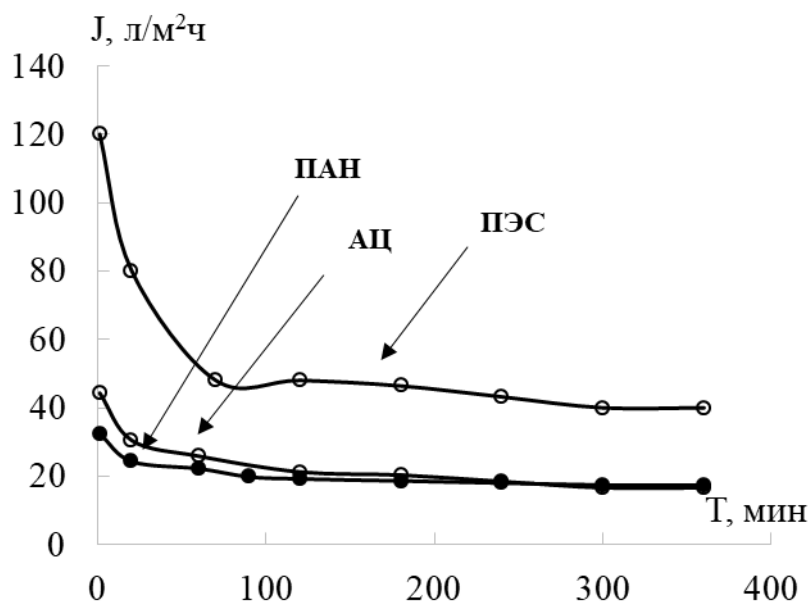


Рисунок 5. Изменение производительности армированных погружных мембран во времени при ультрафильтрации активной ила. Уровень вакуума при фильтрации -86 кПа

Показано, что ультрафильтрация с использованием разработанных погружных мембранных модулей позволяет существенно снизить мутность (до 1,1-9,6 NTU), содержание железа (до 0,02-0,11 мг/л) и общего органического углерода (до 2,5-21,6 мг/л) в очищенной воде до уровня, приемлемого для возвращения воды в природные водоемы, табл.1.

Таблица 1. Результаты очистки циркуляционного активной ила при помощи погружных ПЭС-мембран

Фильтрат	Мутность, NTU	C(Fe), мг/л	C(Ca), мг/л	C(Mg), мг/л	C(Cu), мг/л	C(Zn), мг/л	C(Al), мг/л	ТОС, мг/л	IC, мг/л
ПЭС	9,6	0,04	59,4	41,4	0,01	0,07	0,014	2,4	49,8
ПАН	6,6	0,11	44	16,9	0,01	0,06	0,02	16,0	29,6
АЦ	1,1	0,02	34,4	28,3	0,05	0,14	0,02	21,6	59,0

Степень восстановления производительности разработанных погружных мембранных модулей после ультрафильтрации активной ила

достаточно высока и составляет 71-96% в зависимости от номинального молекулярно-массового предела задерживания и материала мембраны, что свидетельствует об устойчивости мембран к засорению. Установлено, что разработанные погружные армированные ультрафильтрационные мембранные перспективны для использования в аэротенках на водоочистных сооружениях для извлечения чистой воды из смеси сточных вод и активного ила. Использование армированных ультрафильтрационных погружных мембранных модулей в МБР позволит усовершенствовать существующие технологические решения, применяемые для очистки природных и сточных вод для наиболее полного соответствия действующим природоохранным и санитарным нормам Республики Беларусь за счет повышения надежности и существенного увеличения срока эксплуатации мембранных модулей.

Список литературы.

1. Al-Asheh, S. Membrane bioreactor for wastewater treatment: A review / S. Al-Asheh, M. Bagheri, A. Aidan // *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. – 2021. – Т. 4. – P. 100109.

2. Aslam, M. Membrane bioreactors for wastewater treatment: A review of mechanical cleaning by scouring agents to control membrane fouling / M. Aslam [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Т. 307. – P. 897-913.

3. Bouhabila, E.H. Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to waste water treatment) / E.H. Bouhabila, R. Ben Aim, H. Buisson //, *Desalination*. – 1998. –V. 118. – P. 315–332.

4. Meng, F. Characterization of cake layer in submerged membrane bioreactor / F. Meng [et al.] // *Environmental Science and Tehchnology*. – 2007. – V. 41. – P. 4065-4070.

5. Turkena, T., R. Progress on reinforced braided hollow fiber membranes in separation technologies: A review / T. Turkena [et al.] // *Journal of Water Process Engineering*. – 2019. – V. 32. P. 100938.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К МОДЕРНИЗАЦИИ ОТДЕЛЕНИЙ ВОДОПОДГОТОВКИ КОТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Чередниченко Д.В., Воробьев П.Д., Лаевская Е.В.

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

В процессе производственной деятельности предприятия сталкиваются с необходимостью модернизации и (или) увеличения производительности оборудования. Одним из достаточно часто встречающихся в производственной практике случаев является необходимость увеличения производительности систем генерации пара и, как следствие, отделений водоподготовки.

Принципиальным вопросом при модернизации отделения водоподготовки является решение о полном обновлении оборудования и схемы водоподготовки, увеличении производительности за счет частичной модернизации или выборе гибридной схемы, включающей одновременно несколько подходов. Для принятия взвешенного решения необходимо проведение комплексного аудита существующей схемы и технико-экономическая оценка возможных вариантов модернизации.

Ниже представлены некоторые результаты работы, выполненной ИОНХ НАН Беларуси в рамках данного подхода.

Описание существующей схемы водоподготовки и характеристика подпиточной воды

Линия водоподготовки используется для получения подпиточной воды котлов утилизаторов, работающих с давлением около 40 бар. Действующая технологическая схема водоподготовки включает следующие основные стадии: осветление воды в отстойнике-акциляторе, очистка от тонкодисперсных взвешенных частиц на песчаных фильтрах, 2 две ступени катионирования, 1-я ступень анионирования, декарбонизатор, 2-я ступень анионирования. Производительность линии водоподготовки составляет около 100 м³/ч. В ходе реконструкции планировалось увеличение производительности до 250 м³/ч обессоленной воды.

Для оценки эффективности работы линии был выполнен анализ качества исходной воды и качества воды по стадиям водоподготовки и проведена оценка затрат на эксплуатацию отделения.

В результате сбора и анализа данных о составе и свойствах исходной воды за годовой период показано (таблица 1), что исходная вода, поступающая в отделение химводоочистки, характеризуется значительным разбросом показателей качества в разрезе сезонных изменений погодных условий. Наибольшие колебания характерны для показателей содержания взвешенных веществ, окисляемости и содержания железа.

Таблица 1. Данные о составе и свойствах исходной воды за годовой период

№ образца	Наименование определяемого вещества, показателя	Единица измерения	Свойства воды								
			исх. вода до акцелятора (поз. 130)	после акцелятора (поз. 130)	после механических фильтров (поз 131)	После катионитового ионообменного фильтра I ступени (поз. 133)	После катионитового ионообменного фильтра II ступени (поз. 134)	После анионитового ионообменного фильтра I ступени (поз. 135)	После десорбера (поз. 136)	После анионитового ионообменного фильтра II ступени (поз. 146)	После сборника питательной воды энергоустановки (поз.104)
1	Железо общее	мг/дм ³	0,09	0,08	0,06	0,17	0,06	0,03	0,02	след.	след.
2			0,07	0,09	0,06	0,26	0,06	0,02	след.	след.	след.
3			0,10	0,09	0,05	0,06	0,02	след.	след.	след.	след.
1	Окисляемость	мг/дм ³	92	74	52	60	84	46	32	след.	след.
2			32	36	40	64	28	12	10	след.	след.
3			108	84	68	82	68	30	16	след.	след.
1	Жесткость общая	ммоль/дм ³	4,40	4,00	4,04	0,03	след.	след.	след.	след.	след.
2			4,19	4,00	4,03	0,05	след.	след.	след.	след.	след.
3			3,03	2,88	2,93	0,03	след.	след.	след.	след.	след.
1	Соледержание	мг/дм ³	221,7	201,8	192,7	195,3	125,5	7,91	1,55	0,44	0,63
2			260,0	216,1	221,1	236,1	203,6	8,11	1,85	1,24	0,66
3			182,3	179,3	182,9	195,0	196,9	6,22	1,52	0,70	0,71

В результате исследования водно-химических особенностей существующего процесса водоподготовки установлено, что стадия предочистки работает недостаточно эффективно, степень удаления взвешенных и органических веществ весьма низкая – так, их содержание снижается лишь на 20–25 %. Также для стадии предочистки характерна низкая эффективность очистки воды от примесей железа. Так, в текущей схеме очистка от соединений железа осуществляется, преимущественно, на ионообменных смолах, тогда как в нормальных условиях значительная часть ионов железа должна удаляться из воды в виде нерастворимых соединений на стадии механической фильтрации. Низкая эффективность предочистки потенциально снижает эффективность и увеличивает затраты на эксплуатацию последующих стадий подготовки воды.

Анализ качества воды с последней стадии водоподготовки показывает, что существующая технологическая схема химводоочистки позволяет получить воду, удовлетворяющую текущим нормам качества по всем контролируемым показателям. Стоимость обессоленной воды для текущей схемы составила около 1,29 руб/м³.

С целью оценки возможности эксплуатации существующего оборудования с повышенной производительностью были проведены расчеты максимально допустимых нагрузок, которые показали, что наиболее узким местом технологической цепочки является участок очистки от механических примесей, который требует корректировки реагентного режима и установки дополнительных механических фильтров. Максимальная производительность блока ионного обмена может достигать 180 м³/ч, а декарбонизатора – более 250 м³/ч.

Для модернизации отделения исходя из полученных данных, были предложены два варианта. Первый предусматривал полную реконструкцию отделения с переходом на современную схему водоподготовки с использованием мембранных технологий. Технологическая цепочка отделения представлена на рисунке 1.

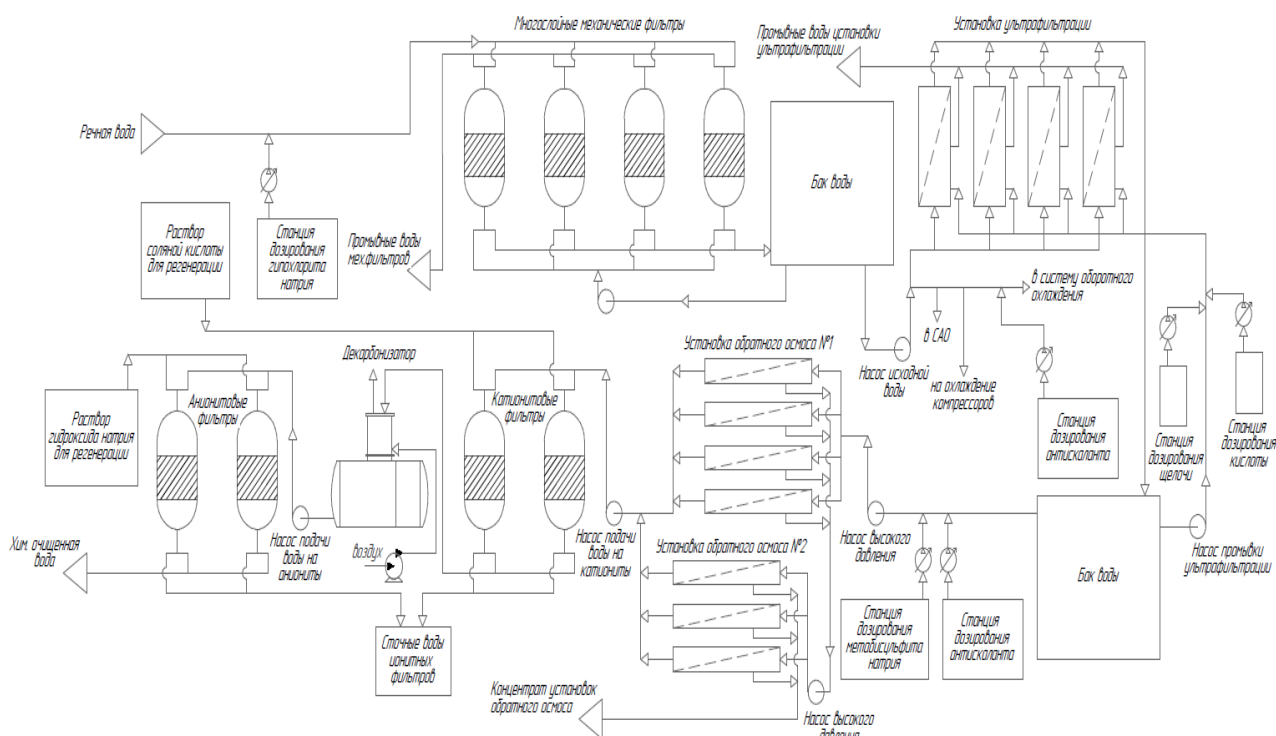


Рисунок 1. Принципиальная схема водоподготовки с использованием мембранных технологий

Капитальные затраты на модернизацию составляли около 1 млн у.е., в том числе, на оборудование около 750 тыс. у.е. Из существующего оборудования в новой технологической цепочке потенциально можно было

использовать декарбонизатор и некоторые корпуса ионообменных фильтров. Затраты на подготовку 1 м³ обессоленной воды составили около 79 коп/м³, что практически в 2 раза ниже текущей стоимости воды. Существенное снижение стоимости подготовки воды достигнуто за счет сочетания мембранных и ионообменных технологий. Срок окупаемости проекта 2–3 года.

В качестве альтернативы был предложен вариант, предусматривающий частичную модернизацию текущей схемы – установку дополнительных механических фильтров и замену распределительных устройств ионообменных фильтров с установкой дополнительной модульной установки водоподготовки производительностью около 80 м³/ч. Принципиальная схема модульной установки представлена на рисунке 2.

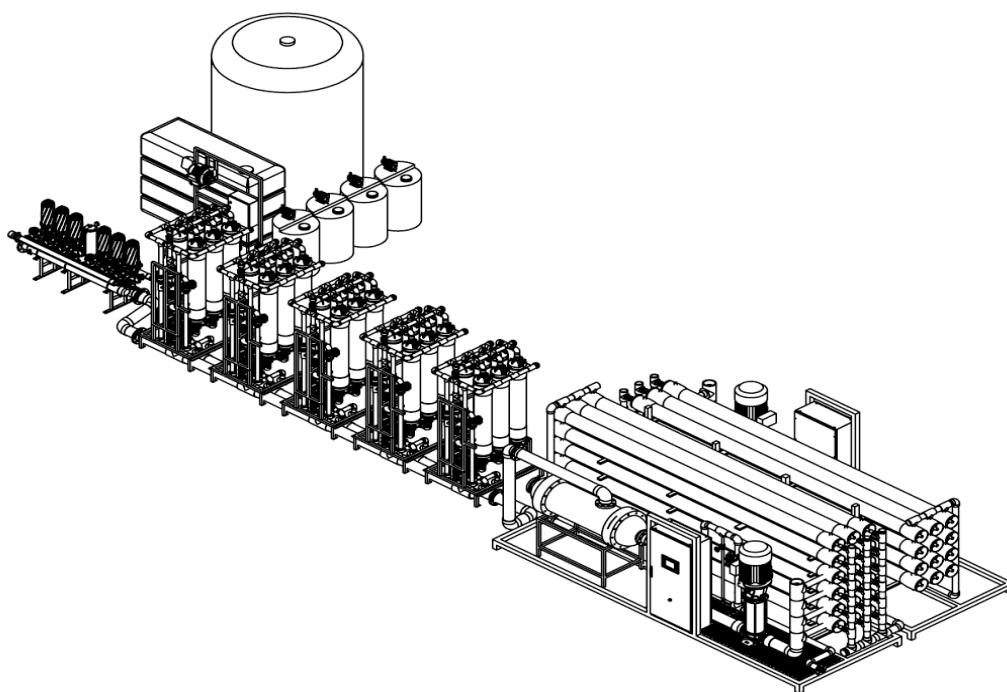


Рисунок 2. Принципиальная схема модульной установки водоподготовки

Преимуществом использования блочно-модульной установки является отсутствие необходимости проведения сложных проектно-строительных работ и минимальные сроки достижения водоподготовкой заданного уровня производительности. Дополнительное преимущество заключается в увеличении общей технологической надежности системы за счет частичного дублирования линий и возможности модернизации отделения без полного прекращения его работы.

Капитальные затраты на модернизацию в данном случае составляли, по оценке предприятия, около 150 тыс у.е., затраты на модульную установку водоподготовки – 350 тыс у.е. Затраты на подготовку 1 м³ обессоленной воды составили около 1,2 руб/м³. Срок окупаемости проекта около 4 лет.

Таким образом, на основании проведенного аудита и технико-экономических расчетов были предложены два варианта модернизации системы водоподготовки, каждый из которых имеет преимущества и недостатки. Основным преимуществом полной модернизации отделения является максимальное снижение стоимости обессоленной воды. К недостаткам относится необходимость остановки основного производства для проведения модернизации или, как альтернатива, строительство нового цеха водоподготовки, что привело бы к существенному росту капитальных затрат за счет необходимости проведения строительных работ.

Вариант частичной модернизации существующего оборудования с дополнительной блочной установкой позволил бы сократить общие капитальные затраты и увеличить производительность в более «комфортном режиме». Недостатком способа является меньшее снижение стоимости подготовки воды, и, как следствие, бóльшие сроки окупаемости, несмотря на более низкие капитальные затраты.

НЕЙРОСЕТЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОХЛАЖДАЮЩИХ ОБОРОТНЫХ СИСТЕМАХ

Воробьев А.Д.¹, Бильдюкевич А.В.², Воробьева Е.В.¹, Черникова А.Р.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси*

² *Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси*

Одной из основных проблем, связанных с применением воды в промышленных системах охлаждения, является возникновение минеральных отложений, особенно, карбоната кальция. Образование таких отложений на поверхностях оборудования и трубопроводов снижает эффективность их работы, увеличивает расходы на обслуживание и повышает вероятность аварийных ситуаций. Для поддержания нормальной работы системы необходимо проводить химическую обработку охлаждающей воды специальными реагентами, которые предотвращают образование кристаллов солей [1].

Перспективно использование полимерных ингибиторов осадкообразования, таких как поликарбоновые кислоты (акриловая, метакриловая, малеиновая и другие), а также биоразлагаемые полимеры синтетического (полиаспартат, полиэпоксисукцинат) и природного происхождения (модифицированный пектин, полисахариды). В последнее время для разработки новых полимерных ингибиторов применяют подход, основанный на сополимеризации мономеров с различными функциональными группами [2, 3].

Ограничением применения новых видов ингибиторов в охлаждающих системах предприятий является необходимость проведения испытаний, которые моделируют реальные условия эксплуатации систем. Процесс испытаний и внедрения новых ингибиторов сопровождается серьезными технологическими проблемами, так как отсутствуют методы прогнозирования состояния систем в реальных условиях в зависимости от ряда параметров.

В связи с этим настоящее исследование направлено на разработку и создание метода моделирования водно-химических процессов в системах охлаждения с использованием алгоритмов искусственных нейронных сетей. Показана возможность применения данного метода для прогнозирования эффективности ингибиторов осадкообразования, таких как полимеры и фосфонаты.

Для разработки модели водно-химических процессов и осадкообразования в оборотных системах охлаждения была применена искусственная нейронная сеть, в частности, многослойный персептрон с механизмом обратного распространения ошибки. Нейроны сети расположены на слоях входа, выхода и скрытом слое. Количество входных нейронов соответствует количеству входных переменных, количество выходных нейронов – числу выходных переменных, а скрытый слой содержит любое количество нейронов [4].

Для обучения нейросети использовались данные о параметрах работы водооборотных систем нефтеперерабатывающего предприятия (за два года) и теплоэнергетического предприятия (за один год), в водооборотных системах которых использовались полимерные и фосфонатные ингибиторы осадкообразования. Всего в процессе обучения, тестирования и валидации использовались результаты 560 экспериментов и наблюдений. Схематическое изображение структуры нейросети представлено на рисунке 1.

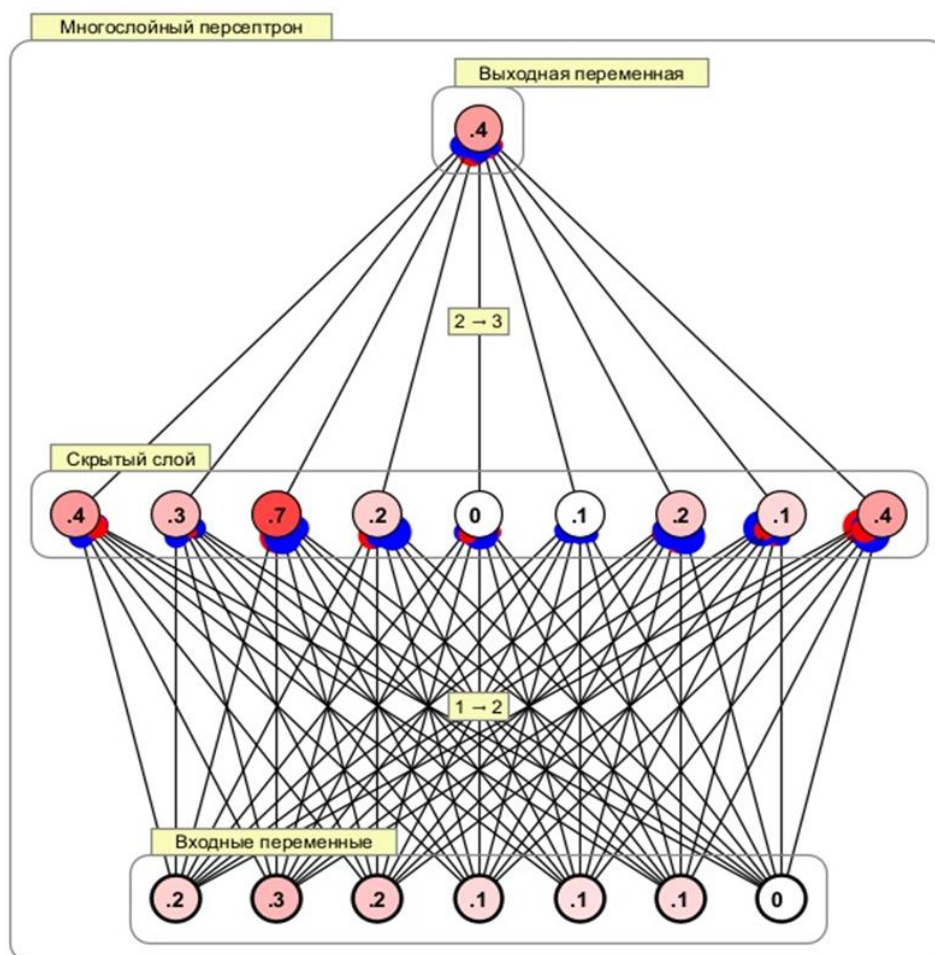


Рисунок 1. Схематическое изображение модели нейросети

Внешний входной слой нейросети состоит из семи нейронов, каждый из которых соответствует определенному параметру системы:

- рН;
- жесткость воды;
- щелочность;
- индекс насыщенности Ланжелье (разница между рН и рНs);
- концентрация фосфонатного и полимерного ингибиторов;
- коэффициент концентрирования (отношение концентрации солей в оборотной воде к их концентрации в добавочной воде).

Выходной слой представлен одной переменной (транспорт кальция), отражающей количественное содержание ионов кальция в жидкой фазе по отношению к общему содержанию кальция в системе.

Для проектирования нейронных сетей и моделирования процессов кристаллизации в охлаждающих водооборотных системах использовали программное обеспечение Simbrain.

Для проверки математической модели проводили стендовые испытания на лабораторной установке, моделирующей гидродинамический режим систем охлаждения (физическое моделирование). Параметры воды, использованной в ходе стендовых испытаний (рН, жесткость, щелочность, LSI, концентрация ингибиторов, коэффициент концентрирования), соответствовали параметрам исходных данных для обучения нейросети. Растворы хлорида кальция, магния и гидрокарбоната натрия подавали в систему капилляров с постоянной скоростью. После смешивания и нагревания растворов до определенной температуры на внутренних стенках капилляра осаждался карбонат кальция. По концентрации кальция в жидкой фазе рассчитывали транспорт кальция.

Сравнение результатов, полученных с помощью искусственной нейронной сети, с экспериментальными данными по транспорту кальция, предоставленными предприятиями и не использованными для обучения или проверки нейросети, показывает высокую линейную корреляцию ($R^2=0,9662$) между прогнозируемыми и фактическими значениями транспорта кальция. Нейросетевая модель с девятью скрытыми нейронами характеризуется минимальным среднеквадратическим отклонением для прогнозируемого значения транспорта кальция.

В ходе стендовых испытаний на модельной установке были измерены значения транспорта кальция в системах с различными характеристиками воды в зависимости от концентрации полимерного и фосфонатного ингибиторов. Аналогичные параметры были также введены в нейросетевую модель.

В таблице представлены результаты по транспорту кальция, полученные расчетным методом с использованием обученной нейросети и экспериментально в стендовых испытаниях на модельной установке.

Как видно из таблицы, при значительных колебаниях параметров системы транспорт кальция сохраняется на высоком уровне благодаря использованию ингибиторов. Результаты сравнения расчетных (математическая модель) и экспериментальных данных (физическое моделирование), полученных в аналогичных условиях, свидетельствуют о высокой корреляции (коэффициент детерминации $R^2=0,9789$) экспериментальных показателей транспорта кальция с прогнозируемыми моделью нейросети.

Таблица. Расчетные и экспериментальные значения транспорта кальция при различных параметрах системы

№	pH	Щелочность, мг-экв/л	Жесткость общ., мг-экв/л	Концентрация фосфонатного ингибитора, мг/л	Концентрация полимерного ингибитора, мг/л	Коэффициент концентрирования	Индекс Ланжелье (LSI)	Транспорт кальция расчетный, %	Транспорт кальция экспериментальный, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	8,5	3,6	7,1	5,3	5,3	2,2	1,9	90,1	81,0
2	8,8	6,0	7,9	3,6	3,6	2,4	2,5	81,0	74,5
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	8,3	3,5	7,7	3,6	3,6	2,3	1,8	82,0	77,0
4	8,7	6,0	7,4	5,4	5,4	2,1	2,4	95,2	86,9
5	8,5	7,0	7,5	12,6	12,6	2,3	1,5	83,1	76,0
6	8,6	3,5	4,4	5,4	5,4	1,4	1,9	97,2	88,2
7	8,6	6,1	7,6	5,1	5,1	2,2	2,3	85,1	79,0
8	8,8	6,6	8,0	6,5	6,5	2,1	2,5	99,8	91,3
9	8,9	6,2	7,5	8,4	16,8	2,3	1,9	86,1	78,3
10	8,7	7,8	8,4	12,6	12,6	2,2	1,9	87,8	80,7

Таким образом, предложен универсальный подход к прогнозированию эффективности ингибиторов кристаллизации карбоната кальция в пересыщенных системах, состоящий в комбинированном использовании математической модели искусственных нейронных сетей и прикладной модели водооборотных систем. Моделирование водно-химических процессов в оборотных системах охлаждения с использованием ИНС позволяет с высокой достоверностью прогнозировать эффективность новых ингибиторов осадкообразования для условий промышленных оборотных систем охлаждения конкретных предприятий.

Список литературы

1. Liu Q., Xu G-R., Das R. Inorganic scaling in reverse osmosis (RO) desalination: Mechanisms, monitoring, and inhibition strategies // Desalination. 2019. Vol. 468. P. 114069. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.07.005>
2. Jensen M. K., Kelland M. A. A new class of hyper-branched polymeric scale inhibitor // Journal of Petroleum Science Engineering. 2012. V. 94-95. P. 66-72. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.06.025>
3. Cao K., Huang J., Zhou Y., Liu G., Wang H., Yao Q., Liu Y., Sun W., Wu W. A multicarboxyl antiscalant for calcium phosphate and calcium carbonate

deposits in cooling water systems // *Desalination and Water Treatment*. 2014. Vol. 52. N 3739. P. 7258–7264. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.825882>

4. Adya M., Collopy F. How effective are neural networks at forecasting and prediction? A review and evaluation // *Journal of forecasting*. 1998. T. 17. N 5-6. P. 481–495 [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-131X\(1998090\)17:5/6<481::AID-FOR709>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-131X(1998090)17:5/6<481::AID-FOR709>3.0.CO;2-Q)

МОБИЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ МАСЕЛ

Петрухин В.А.

ОАО «ВТИ»

ОАО «ВТИ» начиная с 2018 года по настоящее время ведет работу по разработке и внедрению технологии восстановления эксплуатационных свойств огнестойких жидкостей. Создана серия маслоочистительных установок, использованных как для освоения технологии (на ранних этапах), так и для промышленного применения.

№ п/п	Наим.:	Год изг.:	Стадия / Основное назначение	Состояние в настоящее время
1	Стенд	2019	Проведение испытаний технологии восстановления ОЖ.	Демонтирован.
2	АСКОМ	2020	Головной образец. Восстановление ОЖ маслосистемы турбоагрегата.	Эксплуатируется на предприятии.
3	МОУ-1	2022	Опытный образец. Восстановление ОЖ маслосистемы САР и складских объемов.	Эксплуатируется на предприятии.
4	МОУ-2	2023	Предсерийный образец. Восстановление ОЖ маслосистемы САР и складских объемов.	Эксплуатируется на предприятии.
5	МОУ-3	2024	Серийный образец. Восстановление ОЖ маслосистемы турбоагрегата (ГМБ), САР и складских объемов.	Разработана РКД.

На начальных этапах усилия специалистов были сосредоточены на отработке технологии. Испытания проводились с использованием специально изготовленного стенда. Проводился поиск оптимальных режимных параметров и осуществлялось совершенствование технических решений. Полученные результаты позволили подтвердить эффективность технологии и принять технические решения, обеспечивающие должную надежность и эксплуатационные характеристики. Совершенствование стенда проводилось одновременно с испытаниями и заключалось в непрерывной модернизации, опробовании оборудования и его замене. Как следствие многочисленных доработок конструкция стенда приобрела видимые изменения (см. рисунок 1).

Основополагающие принципы устройства стенда остаются неизменными по настоящее время. Огнестойкая жидкость подвергается трем видам обработки: тонкой механической фильтрации, сорбционной очистке и вакуумной сушке. Вакуумная сушка производится в маслобаке, оснащенный барботажной трубкой, вакуумным насосом и нагревательным контуром.

Сорбционная очистка производится при пропускании огнестойкой жидкости через адсорбер, заполненный парными сорбентами. Очистка огнестойкой жидкости от различных примесей, включающих твердые частицы и шлам производится при пропускании масла через механические фильтры. Подача огнестойкой жидкости по маслопроводам производится шестеренчатым насосом. В связи с химической активностью среды потребовалось использовать материалы стойкие к коррозии и выщелачиванию.

Важной особенностью процесса является обводнение ОЖ в процессе сорбции, в связи с чем для снижения влагосодержания используется вакуумная сушка.

Технические требования для нового промышленного образца маслоочистительной установки, отличающейся прежде всего полной автоматизацией технологического процесса, сформированы с опорой на опыт, полученный при испытаниях с использованием стендовой установки. Установка, разработанная и созданная в 2020 году, получила название «АСКОМ» (Автоматизированная станция комплексной очистки огнестойких масел). Первоначально установка характеризовалась качественно более высокой сложностью и плотностью оборудования. Особые усилия были вложены при проектировании и монтаже технологической части. На площади одного квадратного метра было размещено все необходимое оборудование включающее: семь сосудов под давлением, четыре насоса, шестнадцать электроприводных кранов и соединенное в единую систему семьюдесятью метрами трубопроводов. Автоматизированное управление установкой включало электронные датчики уровня, давления, вакуума и влажности. Шкаф управления соединялся с технологическим оборудованием и датчиками посредством семидесяти двух кабельных соединений. Задача автоматизированного управления усложнялась возможностью конфликта между разными процессами, проводимыми отдельно в каждой баке установки. Проблема решена созданием уникальной управляющей программы с тринадцатью отдельными программными модулями и общей управляющей программой, координирующей последовательность начала и завершения каждой подпрограммы. Таким образом в различных баках установки осуществлялись параллельно (одновременно) все три основных процесса: сорбция, фильтрация, сушка, а также ряд вспомогательных процессов: нагрев, загрузка, выгрузка и пр. Информация о технологическом процессе выводилась на экран оператора с мнемосхемой (см. рисунок 2). Компоновка оборудования также обеспечивала свободный доступ к адсорберам и фильтроэлементам необходимый для их регулярной перезарядки.

На данном промежуточном этапе продолжалась проработка вопросов улучшения конструкции адсорберов и упрощения технологической схемы. Первоначально в адсорберы загружались картриджами, представлявшими собой тканевые оболочки из бейтинга, заполненными сорбентом. В 2021 году была изготовлена и установлена оснастка, позволяющая применять картриджи, представлявшие собой компактные цилиндрические емкости с сетчатыми вставками на торцевых поверхностях. Данное решение было

испытано в двух исполнениях (исходном и улучшенном), однако было в последствии заменено на более совершенное решение, применяемое в настоящее время на всех действующих установках серии. В 2022 году в экспериментальных целях была собрана временная упрощенная схема, значительно сокращавшая объем задействованного оборудования и сложность процесса. По результатам испытаний было принято решение о целесообразности модернизации установки АСКОМ.



Рисунок 1. Вид стенда до и после проведенной доработки



Рисунок 2. Фотография АСКОМ в процессе обслуживания оператором

Результатом модернизации стало качественное повышение надежности за счет троекратного сокращения состава установки, включая электронику шкафа управления. Осуществлен переход к линейному алгоритму управления.

Модернизированная АСКОМ впервые оснащена новым блоком адсорбции со съемными картриджами. Блок картриджей данной конструкции обладает рядом преимуществ, обусловившее его применение на всех маслоочистительных установках ОАО «ВТИ»:

- положение картриджей доступное и на уровне рук оператора. Перезарядка не требует дополнительных приспособлений: лестниц, стремянок;

- установка картриджей не требует использования инструмента. Фиксация картриджа в ячейке блока адсорбции осуществляется одним прижимным винтом с поворотной ручкой;

- масса, габариты и форма корпуса картриджа ($L \sim 700$ мм, ~ 12 кг) приемлемы для перемещения персоналом и манипуляций при выполнении технологических операций при их подключении;

- материалоемкость и технологичность корпуса картриджа позволили сохранить лояльную ценовую политику;

- выбор в качестве материала корпуса нержавеющей стали, а также применение разборных фланцевых соединений позволило обеспечить его многократное использование, а также прочностную надежность при транспортировке и использовании по назначению;

- сравнительно высокий объем загрузки сорбентом. Весь внутренний объем картриджа заполнен сорбционным материалом;

- внутреннее устройство картриджа исключает повреждение и вынос сорбента в поток, а также обеспечивает максимальный контакт двух сред, в том числе исключен пристеночный эффект;

- арматура блока адсорбции подобрана оптимально для упрощения работы оператора;

- в случае ошибки оператора при переключении арматуры поток ОЖ из блока адсорбции попадает в сборные лотки откуда направляется в аварийный поддон, где установлен аварийный датчик уровня, по сигналу которого производится отключение установки

- одновременно на блок может быть установлено до 6-ти картриджей в максимально компактном размещении, что обеспечивает рациональное использование пространства внутри габаритов установки и упрощает размещение оборудования в производственном помещении.

При этом наиболее важной эксплуатационной характеристикой модернизированного блока адсорбции является исключение контакта оператора со средой огнестойкой жидкости. Внешняя поверхность корпуса находится на открытом воздухе, не покрывается маслом и не имеет следов огнестойкой жидкости, что качественно улучшает условия работы [1].

ОАО «ВТИ» налажена работа специализированного участка для перезарядки картриджей и утилизации отработанного сорбента.

Маслоочистительная установка «МОУ-1» (см. рисунок 3, а) создана в 2022 году с опорой на основной принцип устройства реализованный при модернизации АСКОМ, а именно применение одного общего маслобака и маслонасоса для подачи масла на различные технологические процессы. Данный принцип качественно упрощает технологическую схему и повышает его надежность. Для данной установки осуществлен переход на ручной принцип работы. С целью максимизировать надежность и по финансовым соображениям автоматизация МОУ-1 сведена к минимальной. Работа МОУ-1

производится под контролем бригады сотрудников ОАО «ВТИ» в соответствии с согласованной технологической картой. Переключения, включающие работу насосов и положение шаровых кранов, производятся оператором вручную. Контроль уровня масла в баке установки производится по показаниям уровнемера, в свою очередь температурные параметры (работа ТЭН нагревательного контура) регулируются автоматически.

В конструкции МОУ-1 также успешно применён новый блок адсорбции в составе 6-ти быстросъемных картриджей. Конструкция картриджей позволяет осуществлять их наполнение различными марками сорбента в любых пропорциях и последовательности. Наполнение (загрузка) картриджей осуществляется на территории ОАО «ВТИ» заранее выбранным и согласованным материалом.



а



б

Рисунок 3. Внешний вид маслоочистительной установки МОУ-1 (а) и МОУ-2 (б)

Маслоочистительная установка «МОУ-2» разработана и изготовлена в 2023 году (см. рисунок 3, б) с опорой на опыт эксплуатации МОУ-1. Основным улучшением явилось увеличение объема вместимости маслобака. Также увеличена поверхность змеевикового теплообменника, размещенного в маслобаке, что позволило ускорить процесс нагрева масла до необходимых температур. Увеличено количество барботажных трубок, что повысило эффективность вакуумной сушки. За счет изменения компоновки удалось переместить центр тяжести, что в совокупности с размещением оборудования на более компактной раме упростило процесс погрузки, транспортировки и размещения оборудования. Повышено проходное сечение химически стойких шлангов и выбран насос с повышенной производительностью, что сократило потери времени на операции загрузки и выгрузки. Подобраны фильтры тонкой очистки, отвечающие возросшему расходу масла. Компоновка установки предусматривает размещение

шаровых кранов обеспечивающее удобство их переключения оператором. Свободное размещение насосного оборудования упрощает их техническое обслуживание.

Устройство маслоочистительной установки предусматривает загрузку ограниченной в объеме порции огнестойкой жидкости в резервуар (маслобак) установки. Подача масла осуществляется шестеренчатым маслонасосом. Движение огнестойкой жидкости при сорбции и механической фильтрации производится по замкнутому контуру (циркуляция). По завершении сорбции и фильтрации производится осушка загруженной порции после чего производится его выгрузка. Нагрев масла осуществляется парой змеевиковых теплообменников, установленных в маслобак. В качестве теплоносителя в контуре нагрева используется дистиллят. Поддержание заданной температуры масла и теплоносителя осуществляется встроенным в шкаф управления измерителем-регулятором по показаниям термометров сопротивления. Контроль уровня масла и степени его обводнения осуществляется по показаниям датчика уровня и влажности, соответственно. Численные значения также отображены на экранах приборов и выведены на шкаф управления вместе со световыми индикаторами работы насосов, трубчатых электронагревателей, индикацией аварии и органами управления.

Коллективом специалистов ОАО «ВТИ» завершена работа над проектной документацией маслоочистительной установки «МОУ-3». Устройство МОУ-3 во многом совпадает с МОУ-2, однако отличается существенно в части наличия автоматики управления. Предусмотрено частичное внедрение технических решений с АСКОМ в части автоматизации электроприводной арматуры, что позволит отказаться от непрерывного контроля со стороны оператора.

По состоянию на настоящее время результат многолетней работы выражается созданной серии маслоочистительных установок, последняя модель которой внедрена в производство в 2023 году и успешно используется в настоящее время на одном из предприятий отечественной энергетики [2]. Направление маслоочистки продолжает оставаться востребованным в том числе в связи с ограничениями зарубежных поставок огнестойкой жидкости. В ответ на актуальную потребность отрасли, выраженную в активном интересе (запросах) предприятий энергетики выполнена подготовка к выпуску серийного образца (МОУ-3) маслоочистительной установки, предназначенной для работы с системой смазки, регулирования и восстановления накопленных запасов отработанной огнестойкой жидкости.

Список литературы:

1. В.А. Петрухин. Технология восстановления эксплуатационных свойств огнестойких жидкостей маслоочистительной установкой АСКОМ - Современные тенденции развития рынка огнестойких турбинных масел и опыт эксплуатации их на ТЭС и АЭС [Текст]: сб. докл. // Всероссийская научно-техническая конференция. — М.: ОАО «ВТИ», 2023. — 44 с.: ил.

2. А.П. Чуприна, Р.В. Акулич, Н.В. Аржиновская Опыт применения маслоочистительных установок для восстановления эксплуатационных характеристик огнестойких жидкостей - Современные тенденции развития рынка огнестойких турбинных масел и опыт эксплуатации их на ТЭС и АЭС [Текст]: сб. докл. // Всероссийская научно-техническая конференция. — М.: ОАО «ВТИ», 2023. — 44 с.: ил.

РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ОГНЕСТОЙКИХ МАСЕЛ

Акулич Р.В.

*Открытое акционерное общество «Всероссийский дважды ордена
Трудового Красного Знамени Теплотехнический научно-исследовательский
институт»*

Увеличение параметров пара, вырабатываемого на электростанциях, потребовало применения специальных огнестойких жидкостей в наиболее теплонапряженных узлах оборудования с целью снижения пожарной опасности энергетического производства.

С середины прошлого века на отечественных, а также ряде зарубежных электрических станциях широкое распространение получило огнестойкое масло теплотехнического института (ОМТИ). Масло является разработкой специалистов ОАО «ВТИ». От аналогов его отличают высокие огнестойкие качества, хорошие смазочные свойства, высокие термоокислительная и гидролитическая стабильности, длительный срок службы.

Недостатком ОМТИ, как и любых фосфорных эфиров, является чувствительность к присутствию воды и повышенным температурам, что приводит к разрушению жидкости с образованием продуктов кислого характера. Этот процесс сопровождается ростом кислотного числа, появлением шлама, интенсификации коррозионных процессов в системах регулирования и смазки. Неприемлемый уровень кислотности может потребовать замены масла [3].

В настоящее время на российских ТЭС и АЭС эксплуатируются огнестойкие масла только зарубежного производства (марки Reolube-ОМТИ, Reolube 46RS и Fyrquel-L), которые, как и масло ОМТИ, являются жидкостями на основе триксиленилфосфатов [1,2].

Причиной является утрата в 90-х годах сырьевой и производственной баз, в настоящее время масло ОМТИ на территории РФ не производится.

Российские энергетические компании вынуждены закупать огнестойкие турбинные масла у зарубежных производителей, в результате чего вся отечественная энергетика поставлена в зависимость от иностранных поставщиков.

Ориентировочная потребность РФ в огнестойком масле типа ОМТИ составляет примерно 500-700 т/год. Стоимость одной тонны свежего огнестойкого турбинного масла типа ОМТИ колеблется от 2,7 –до 3,0 млн. рублей.

В этой связи снижение зависимости энергетической отрасли от импортного производства и увеличение ресурса эксплуатируемых огнестойких масел являются важнейшими стратегическими задачами [3].

Решение этих задач возможно при наличии технологии и оборудования, позволяющих производить очистку эксплуатируемых масел от основного спектра загрязнений.

Для снижения кислотного числа специалистами ОАО «ВТИ» была разработана технология очистки огнестойких масел парными сорбентами. Технология применима для любых марок огнестойких жидкостей - Reolube-OMTI, Reolube 46RS и Fyrquel-L.

Под технологию спроектировано и изготовлено несколько передвижных маслоочистительных установок, оснащенных модулями сорбционной очистки, термовакуумной сушки и механической очистки. Установки успешно работают на ряде электростанции РФ. Внешний вид МОУ представлен на рисунке 1.



а



б

Рисунок 1. Маслоочистительные установки: а – модификация 1; б – модификация 2

В установках реализован процесс комплексной очистки масла, заключающийся в снижении кислотного числа, удалении влаги, очистке от шлама и механических примесей [4,5]. При этом возможна очистка масла как со сливом из маслосистемы, так и «на ходу». В последнем случае очистке от накопленного шлама и механических примесей подвергается вся маслосистема. В 2023 и 2024 годах установки были удостоены высших наград на Московском международном Салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед».

В качестве примера эффективности маслоочистительной установки и реализованных в ней технологий в таблице 1 приведены результаты регенерации огнестойкого масла, осуществленных на нескольких блоках одной из крупных электростанций РФ.

Электростанция расположена на Среднем Урале. Масло регенерировалось со сливом из маслосистем. Всего почищено 10,5 тонн.

Анализ представленных данных свидетельствует об эффективности разработанной ОАО «ВТИ» технологии регенерации огнестойких жидкостей.

При использовании данной технологии можно снизить кислотное число отработанного масла до значений, предъявляемых к свежим товарным

маслам, независимо от исходной величины КЧ; значительно понизить коррозионную агрессивность масла; поддержать на требуемом уровне такие показатели, как время деаэрации и деэмульсации; выполнить эффективную осушку масла; добиться значительного улучшения класса чистоты огнестойкой жидкости [4,5].

На рассматриваемом объекте регенерированное масло на протяжении года находится в эксплуатации с сохранением основных нормируемых качественных характеристик. Рост отдельных показателей после заливки регенерированного масла является следствием растворения в этом масле продуктов деструкции, накопленных в маслосистеме за годы эксплуатации.

Сравнительный анализ показателей качества регенерированного масла разных объектов, находящегося в эксплуатации, свидетельствует о том, что скорость ухудшения качественных характеристик масла, регенерация которого была проведена без слива из маслосистемы, значительно ниже той, регенерация которого была проведена со сливом из маслосистемы, и соразмерна со скоростью деструкции свежего масла.

Для обеспечения критерия длительной эксплуатационной готовности огнестойких жидкостей целесообразно проводить регенерацию ОЖ «на ходу», сопровождающуюся очисткой маслосистемы.

Таблица 1.

	Наименование показателя	Нормативные требования к маслам эксплуатационным/заливаемым в оборудовании, СТО 70238424.27.100.053-2013	ТГ-11(объект II) 16.02.2023-31.03.2023			ТГ-10 (объект II) 16.05.2023-26.06.2023		ТГ-9 (объект II) 27.06.2-23-21.07.2023			Методы испытаний
			Результат испытаний до очистки	Результат испытаний после очистки	Значение 31.03.23-10.04.24	Результат испытаний до очистки	Результат испытаний после очистки	Результат испытаний до очистки	Результат испытаний после очистки	Значение с 25.07.23-10.04.24	
1	Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,8/0,3	1,297	0,028	0,183	1,634	0,032	3,132	0,055	0,438	ФР.1.31.20 10.08898 МВИ № 63-09
2	Содержание водорастворимых кислот, мг КОН/г, не более	0,4/0,15	0,157	0,001	0,007	0,284	0,041	0,128	0,011	0,039	ФР.1.31.20 10.08895 МВИ № 64-09
3	Коррозия на стальных пластинах, г/м ² , не более	15/5	2	1,2	-	2	1,5	3,0	0,2	-	ФР.1.31.20 10.08899 МВИ 60-09
4	Содержание воды,% масс.	Отсутствие (менее 0,03)	0,276	0,019	0,065	0,051	0,023	0,11	0,03	0,098	ГОСТ 2477-2014
5	Класс промышленной чистоты, не хуже	9*	10	9	11	12	9	12	9	11	ГОСТ 17216-2001
6	Время деаэрации, с, не более	540/240	440	327	-	457	369	760	620	-	ФР.1.31.20 10.08897 МВИ 61-09
7	Время деэмульсации, с, не более	600/300**	434	310	622	348	290	362	410	588	ГОСТ 12068-66
8	Температура вспышки в открытом тигле, °С, не менее	240	269	270	263	259	256	259	251	263	ГОСТ 4333-2021
9	Вязкость кинематическая при 50 °С, мм ² /с, не менее	23,0	29,15	28,23	28,06	28,47	28,23	27,92	28,57	28,59	ГОСТ 33- 2016

*- для систем регулировани

** - нормируется для систем смазки

Выводы.

1. Технология сорбционной очистки позволяет значительно улучшить качественные характеристики масел, находящихся в эксплуатации.

2. Технология сорбционной очистки позволяет восстанавливать качество масла как со сливом из маслосистемы, так и «на ходу», на работающем энергоблоке.

3. Очистка масла «на ходу» позволяет выполнить качественную безреагентную очистку всей маслосистемы.

4. Стоимость регенерации масла сорбционным способом значительно ниже стоимости приобретения свежей ОЖ.

5. Затраты на очистку маслосистемы, в случае регенерации «на ходу», значительно ниже любого известного способа промывки маслосистем.

6. Продление ресурса ОМТИ снизит зависимость отечественной энергетической отрасли от иностранных производителей и даст стратегическое время, необходимое для восстановления производства огнестойкой жидкости на территории РФ.

Список литературы.

1. СТО 70238424.27.100.053-2013. Энергетические масла и маслохозяйства электрических станций и сетей. Организация эксплуатации и технического обслуживания. Нормы и требования. 2-е изд. М.: НП ИНВЭЛ, 2013.

2. РД ЭО1.1.2.05.0444-2016. Требования к эксплуатации, организации и проведению испытаний трансформаторных и турбинных масел на атомных станциях (с изм. 1-3). М.: АО «Концерн Росэнергоатом», 2016.

3. Р.В. Акулич, Н.В. Аржиновская. Проблемы эксплуатации огнестойких масел и пути их решения // Теплоэнергетика. 2023. № 11. С. 101–106.

4. А.П. Чуприна, Р.В. Акулич, Н.В. Аржиновская. Опыт применения маслоочистительных установок для восстановления эксплуатационных характеристик огнестойких жидкостей// «Современные тенденции развития рынка огнестойких турбинных масел и опыт эксплуатации их на ТЭС и АЭС», Москва, ОАО «ВТИ», 2023. С. 40–43.

5. В.В.Мартынов, Н.В. Аржиновская, Н.М. Первушина, В.А. Петрухин, А.Б. Пономарёв, С.К. Моисеев. Технология комплексной очистки огнестойких масел // Теплоэнергетика. 2021. № 10. С. 45-52.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ОПТИМИЗАЦИИ ВОДНО-ХИМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ИНЭДИТ®

Иванов Д.А.

ООО «ИНЭКО»

Современные производственные предприятия различных отраслей промышленности являются крупнейшими потребителями водных ресурсов.

Расход оборотной, подготовленной и свежей речной воды на производственное водопотребление зависит от типа производства, структуры предприятия, его возраста и технического уровня эксплуатации.

Актуальность задачи по оптимизации водно-химического режима работы установок водоподготовки, систем парообразования, водоохлаждающих циклов, не вызывает сомнений.

На рисунок 1 представлена принципиальная блок-схема водоснабжения и водоотведения промышленного предприятия.

Согласно данной схемы исходная вода из внешнего источника, например, из реки, поступает на блок химводоподготовки, где происходит доведение качества свежей воды по ряду физико-химических показателей до требований к качеству воды, используемой в производственных процессах, при генерации пара, для подпитки теплосети. В паровых котельных или системах парообразования из подготовленной воды производится пар требуемого давления. Часть свежей воды из внешнего источника направляется для восполнения потерь на подпитку водоохлаждающих циклов, которые обеспечивают охлаждение технологических потоков и оборудования.

Сточные воды с блока химводоподготовки и технологического оборудования, продувки паровых котлов и систем оборотного охлаждения собираются на установке очистки стоков. Очищенные стоки, по возможности, максимально возвращаются в производственный цикл либо частично сбрасываются за пределы предприятия.

Рассмотрим возможные способы оптимизации водно-химических режимов с применением химических реагентов ИНЭДИТ на основных стадиях использования воды на производстве.

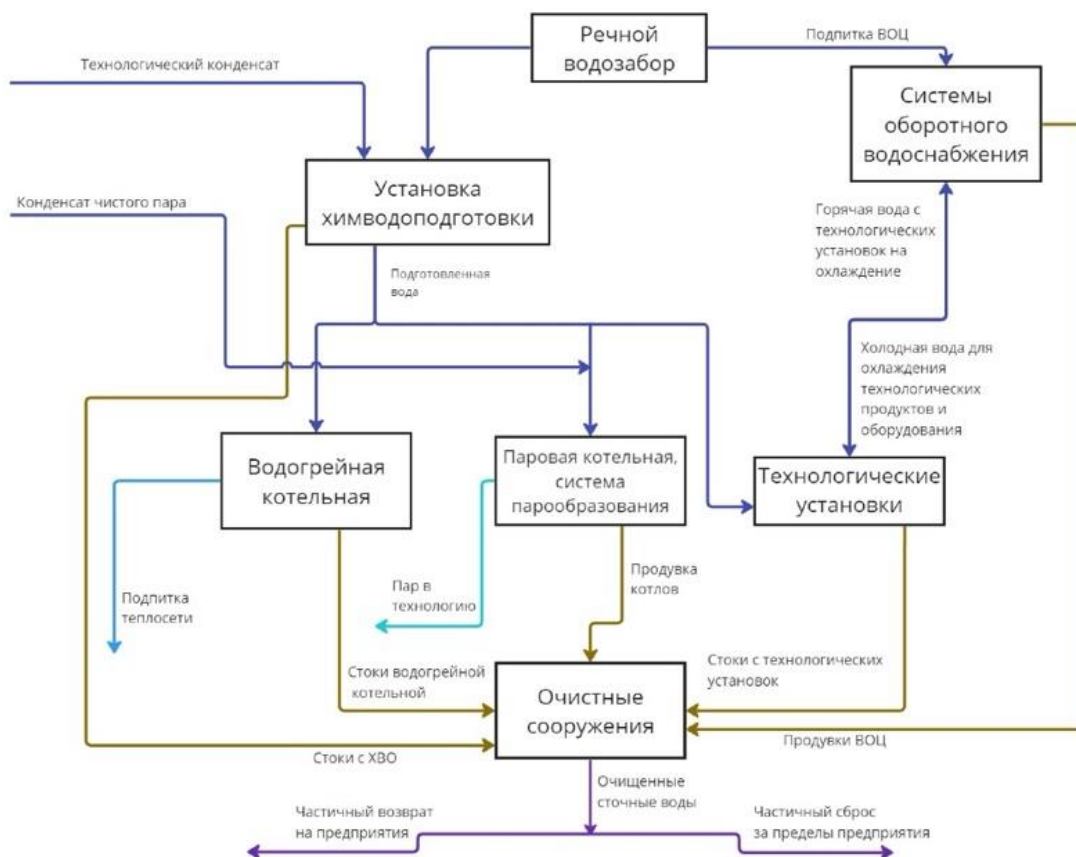


Рисунок 1. Блок-схема водоснабжения и водоотведения промышленного предприятия

Установки химводоподготовки

В настоящее время обессоливание воды на многих промышленных предприятиях осуществляется с применением мембранных установок обратного осмоса. Эффективность эксплуатации обратноосмотических установок определяется интенсивностью загрязнения мембранных элементов. Основными причинами загрязнения мембран является образование на их поверхности минеральных и микробиологических отложений. Одним из способов предотвращения загрязнения мембран является дозирование в исходную воду антискалантов и биоцидных продуктов.

Современные антискаланты, к которым относятся реагенты ИНЭДИТ, не обладают недостатками антискалантов прошлых поколений и действуют, в основном, следующими способами:

- пороговый эффект – предотвращение осадкообразования в пересыщенных растворах неорганических солей субстехиометрическими количествами ингибитора;
- торможение роста и модификация кристаллов за счет блокировки центров кристаллизации.

Помимо образования отложений минеральных солей, поверхность мембранных элементов подвержена микробиологическому загрязнению.

Применение современных биоцидных программ обработки позволяет предотвратить микробиологическое обрастание мембран и повысить период их эксплуатации.

Установки обратного осмоса выводятся на химическую промывку при достижении одного из следующих показателей:

- возрастание перепада давления между исходной водой и концентратом на 15% от начального перепада;
- снижение расхода пермеата на 15%;
- увеличение УЭП пермеата на 15%.

Применение антискалантов и биоцидов ИНЭДИТ позволяет значительно сократить число химических моек и тем самым увеличить выпуск подготовленной воды.

Так на одной из установок обратного осмоса фильтроцикл при применении реагентов ИНЭДИТ увеличился на 52%.

При этом применение промывочных композиций ИНЭДИТ позволило сократить время химической промывки на 39%.

Комплексное применение антискаланта, биоцидов и промывочных реагентов ИНЭДИТ на установке обратного осмоса производительностью 100 м³/ч по пермеату позволило дополнить в течение года **57 153 м³** обессоленной воды, что на 7,3% больше, чем без применения реагентов ИНЭДИТ.

Паровые котлы и системы парообразования

Обеспечение бесперебойной работы паровых котельных установок является важной задачей для любого промышленного предприятия.

Современные программы коррекционной обработки с применением реагентов ИНЭДИТ направлены на решение следующих задач:

- защита от коррозии паро-конденсатного тракта;
- связывание кислорода питательной воды;
- защита внутрикотловой поверхности от процессов накипеобразования и коррозии;
- корректировка рН питательной и котловой воды.

В качестве примера, рассмотрим использование реагентов ИНЭДИТ для обеспечения заданного ВХР на котле-утилизаторе (КУ) ГТУ-ТЭС.

Котел-утилизатор Е-65-4,0-440 предназначен для выработки пара за счет утилизации тепла выхлопных газов от газовой турбины при работе в составе парогазовой установки (ПГУ). Паропроизводительность КУ – 65 т/ч, давление пара на выходе из котла 4,0 МПа. В качестве питательной воды используется обессоленная вода после 2-х ступеней обратного осмоса.

Средние значения основных параметров водно-химического режима при применении реагентов ИНЭДИТ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные параметры ВХР

Точка отбора		pH	Щ _{фф} мг- экв/дм ³	Щ _{об} мг-экв/дм ³	Ж _{общ} мкг- экв/дм ³	УЭП МкСм/см	УЭП Н- КП мкСм/см	Общие амины мг/дм ³	Na мкг/д м ³	Fe мкг/дм ³	PO ₄ мг/дм ³
КУ-1	ПВ	9,09			0,5	3,05		2		3,16	
	КВ	10,61	0,56	0,42		129,2		2		158,6	4,98
	НП	9,04					3,4		0	4,21	
	ПП	8,7					1,12		7,9	3,16	

Анализируя средние значения качественных характеристик теплоносителя, представленные в табл. 1, можно сделать вывод, что ВХР с использованием реагентов ИНЭДИТ соответствует нормам ПТЭЭС и С.

Прямым следствием эффективной коррекционной обработки является снижение непрерывной продувки (НП) парового котла. Как известно, непрерывная продувка служит для поддержания оптимальных норм качества котловой воды и заданного водно-химического режима путем вывода из котла поступивших в него примесей.

Величина непрерывной продувки согласно ПТЭЭС и С для установившегося режима работы котлов при восполнении потерь обессоленной водой должна составлять 0,50-1,00% производительности котла. На рассматриваемом нами котле-утилизаторе % НП до начала использования реагентов ИНЭДИТ составлял 1,00 %

После начала применения реагентов ИНЭДИТ непрерывная продувка была снижена на 0,37% и составила 0,63% производительности котла, что позволило сэкономить 2 106 м³ питательной воды в год.

Оборотные системы охлаждения

Основной системой, обеспечивающей производственное водопотребление, является система оборотного водоснабжения (СОВ). Расход воды для оборотного водоснабжения составляет в среднем по отраслям около 90% общего водопотребления из различных источников. От качества и эффективности работы систем оборотного водоснабжения зависят производительность основных технологических процессов, расход энергоресурсов и, как следствие, себестоимость конечного продукта. От стабильности работы водоблоков (БОВ) напрямую зависит стабильность функционирования всего предприятия.

Основными проблемами, возникающими при эксплуатации оборотных систем охлаждения, являются:

- ❖ Отложения минеральных солей на теплопередающих поверхностях.
- ❖ Коррозионное разрушение конструкционных материалов теплообменного оборудования и трубопроводов водоблоков.
- ❖ Микробиологическое обрастание теплообменных аппаратов, оросителей градирен, других элементов СОВ.
- ❖ Шламовые отложения в местах с низкой скоростью потока.
- ❖ Не экономичный режим работы с низким значением коэффициента упаривания (Ку).

Применение комплексных программ стабилизационной обработки воды с использованием реагентов ИНЭДИТ позволяет успешно решать проблемы, обозначенные выше.

Оптимальный ВХР водо-охладительного цикла (ВОЦ) определяется оптимальным значением коэффициента упаривания K_y^{opt} . При выборе данного коэффициента упаривания учитываются экономические, экологические и физико-химические факторы.

Коэффициент упаривания K_y (величина безразмерная) определяется как соотношение солесодержания в оборотной воде к солесодержанию в подпиточной воде. Вместо солесодержания возможно использовать значения электропроводности или, при отсутствии хлорирования, значения концентрации хлоридов в подпиточной и оборотной воде.

Величина коэффициента упаривания напрямую влияет на расход подпиточной и продувочной воды, а также определяет программу стабилизационной обработки оборотной воды.

Чем больше коэффициент упаривания, тем меньше расход подпиточной воды, при постоянном испарении. Следовательно, тем меньше затраты предприятия на использование в качестве подпиточной, воды из внешнего источника.

В виду того, что при увеличении коэффициента упаривания уменьшается расход подпиточной воды, также уменьшается расход воды на продувку. Чем меньше величина продувки системы охлаждения, тем меньше экологическая нагрузка данного объекта предприятия на окружающую среду, а также меньше затраты на оплату сточных вод при сбросе за пределы предприятия.

Однако уменьшение расхода подпиточной и продувочной воды происходит непропорционально увеличению коэффициента упаривания.

Минимальное значение коэффициента упаривания, при котором целесообразно проведение стабилизационной обработки равно 2,0. Часто неконтролируемые потери оборотной воды из системы делают невозможным достижение коэффициента упаривания выше 1,5 – 2,0, что создает ограничение при выборе экономически эффективных программ химической обработки воды и не способствует ее экономии. Максимальная величина коэффициента упаривания зависит от качества подпиточной воды. Для источников подпитки, традиционных для многих предприятий таких как, речная вода или очищенные стоки, максимальный K_y равен 4,0 (без применения подкисления).

Оптимальное значение коэффициента упаривания является индивидуальной величиной для каждого водоблока. С одной стороны, при оптимальном K_y максимально сокращаются расходы подпиточной и продувочной воды, с другой – минимизируются затраты на ведение реагентной обработки. При этом, при оптимальном коэффициенте упаривания отклонение стабильности оборотной воды, как правило, в сторону процессов солеотложения, не превышает критического значения.

Применение химических реагентов ИНЭДИТ для обработки оборотной воды позволяет увеличить коэффициент упаривания с 2,0 до 4,0, тем самым обеспечивается экономия подпиточной воды на 33% и сокращение продувки на 38%. Например, для оборотной системы охлаждения с расходом 4400 м³/ч и температурном перепаде на градирне 11 °С, экономия в год составит **339 187 м³** подпиточной воды.

Общие выводы.

Применение современных программы реагентной обработки воды на всех основных этапах водопользования на промышленных предприятиях позволяет достичь существенной экономии в использовании водных ресурсов, сократить экологическую нагрузку на окружающую среду, а также обеспечивает надежную защиту технологического, энергетического и теплообменного оборудования от процессов коррозионного разрушения, забивания минеральными солями и микробиологическим соединениями, тем самым продлевается срок службы оборудования и снижаются эксплуатационные затраты.

ОБРАТНЫЙ ОСМОС СВЕРХВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ — ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Стасенко А.И., Бланко–Педрехон А.М., Каграманов Г.Г.

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»*

Технология обратного осмоса широко известна и признана во всем мире как экономически выгодный и энергоэффективный способ опреснения солоноватых вод. Известно, что обратный осмос используется не только для опреснения, но и может быть включен в комплексный процесс по извлечению ценных металлов, например лития из природных рассолов [1].

К недостаткам этого способа относится его чувствительность к органическим соединениям, окислителям, ионам, образующим отложения на поверхности мембран (кальций, магний), а также снижение производительности при повышении солесодержания. С увеличением концентрации солей в рассоле объем потока, проходящего через мембрану и качество пермеата снижаются. Поверхность мембраны обратного осмоса способна задерживать лишь определенный процент соли, около 99,8%, оставшаяся же часть проникает в пермеат (0,2%). Соответственно с увеличением концентрации солей в рассоле, в пермеат будет проникать большее их количество. Решением этой проблемы может стать повышение давления, увеличение площади мембраны, или совокупность этих методов. В этой связи интерес вызывают относительно недавно разработанные обратно осмотические модули со спиральной намоткой мембран, которые способны выдерживать рабочее давление до 120 бар [2-4], что позволяет концентрировать рассолы с общим содержанием растворенных твердых веществ примерно до 120-130 г/л. Однако, при этом объем потока снижается в три раза по сравнению с «классическими» мембранами, работающими при солесодержании 30-60 мг/л. Это означает, что для эффективной работы модулей обратного осмоса сверхвысокого давления требуется большее количество мембранных элементов, трубопроводы, выдерживающие такое давление и другие конструкционные особенности, приводящие к повышению капитальных затрат. Несмотря на вышеперечисленные факторы, стоимость систем обратного осмоса, работающих при высоком давлении значительно ниже, чем, например, у термических испарителей. Преимуществом установки обратного осмоса является также ее энергоэффективность. Так, при концентрировании рассола, энергозатраты при использовании технологии многоступенчатого обратного осмоса составляют 1,5 – 2,5 кВт·ч на тонну дистиллята (пресного пермеата), в то время как парокompректорные крупнотоннажные аппараты затрачивают от 30- до 70 кВт·ч энергии на 1 тонну [5]. Необходимо отметить, что в выпарных аппаратах концентрация рассола выше, а объем рассола ниже, чем в системах обратного осмоса высокого давления (предельные значения концентрации солей в рассоле и коэффициенты уменьшения объема приведены в таблице 1).

Таблица 1. Предельные значения солесодержания и коэффициенты уменьшения объема рассола при концентрировании разными методами

Технология	Солесодержание (г/л)	Коэффициент уменьшения объема рассола по сравнению с обратным осмосом
Обратный осмос (80 бар)	80	1х
Обратный осмос сверхвысокого давления (120 бар)	130	1,6х
Выпарной аппарат (MVR)	220	2,8х
Сушильный аппарат	450	5,6х

По этой причине обратный осмос сверхвысокого давления можно применять перед выпарными установками, чтобы снизить энергозатраты на более дорогостоящий процесс выпаривания и уменьшить объемы стоков маточных рассолов, отправляемые на утилизацию или на повторное концентрирование для извлечения ценных металлов.

Таким образом, следует выделить такие преимущества обратного осмоса сверхвысокого давления, как:

- 1) Концентрирование рассола в 1,6 раз по сравнению с мембранами обратного осмоса для морской воды, работающими при давлении 80 бар (при условии, что рассол проходит предобработку от солей жесткости, загрязнений и хлора);
- 2) Уменьшение энергозатрат на концентрирование рассола примерно в 3 раза по сравнению с выпарными аппаратами;
- 3) Возможность его сочетания с выпарными аппаратами для увеличения производительности при концентрировании рассолов.

Список литературы

1. Fukuda H. Lithium extraction from brine with ion exchange resin and ferric phosphate / B.Eng., Waseda University, Japan, 2019.
2. Subramani A., Kim S., Hoek, E. (2006). Pressure, flow, and concentration profiles in open and spacer-filled membrane channels. / Journal of Membrane Science, 2006. – V.27. – Pp. 7-17.
3. Ramon, G., Hoek E. (2013). Transport through composite membranes, part 2: Impacts of roughness on permeability and fouling. Journal of Membrane Science, 2013. – V. 425–426. – Pp. 141–148.
4. Davenport D., Ritt C., Verbeke Rh., Dickmann M., et al. Thin film composite membrane compaction in high-pressure reverse osmosis/ Journal of Membrane Science 610 , 2020. -11p.
5. Wenten I.G., Khoiruddin. Reverse osmosis applications: Prospect and challenges / Desalination, 2016. – V.391. – Pp. 112-125.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАМИНОВ ДЛЯ ВЕДЕНИЯ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА КАК АЛЬТЕРНАТИВА ГИДРАЗИНУ

Суслов С.Ю., Кирилина А.В.

ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Надежная и экономичная работа котла возможна при обеспечении отсутствия отложений на поверхностях нагрева, снижения до возможного минимума коррозии конструкционных материалов и получения пара высокой чистоты. Эти задачи решаются организацией рационального водно-химического режима, включающего в себя надлежащую обработку питательной и котловой воды с целью удаления растворенных в ней газообразных и твердых примесей. Одним из основных методов подготовки питательной воды является удаление из нее агрессивных газов O_2 и CO_2 , наличие которых приводит к интенсивной коррозии металлов.

Основным фактором, определяющим интенсивность коррозии, является растворенный в воде кислород. Для связывания кислорода на электростанциях уже много лет применяется гидразингидрат или катализированный гидразин.

Гидразин не повышает солесодержания котловой воды, также гидразин образует защитную пленку из магнетита на поверхности трубопроводов и в барабане котла, то есть способствует пассивации. Однако применение гидразина имеет ряд недостатков.

Во-первых, гидразин не является летучим с паром соединением, поэтому он не защищает весь паро-конденсатный контур от коррозии. При температурах выше $205^{\circ}C$ гидразин разлагается на аммиак, который улетает с паром, и в присутствии кислорода способствует развитию коррозии меди.

Во-вторых, гидразин обладает канцерогенными свойствами, имеет низкий ПДК: $0,1 \text{ мг/м}^3$.

Карбогидразид при температурах выше $180^{\circ}C$ может разлагаться до гидразина. Теоретически для связывания одной части кислорода необходимо примерно 1,4 частей карбогидразида. Следует отметить, что при взаимодействии карбогидразида с кислородом образуется углекислый газ, при растворении которого в конденсате получается угольная кислота, которая и вызывает коррозию в возвратных линиях трубопроводов. Карбогидразид не применяется на пищевых производствах, где пар непосредственно контактирует с пищей. Карбогидразид при попадании на кожу относят к 4-му классу опасности, однако при попадании внутрь – ко второму.

В современных условиях, предъявляющих высокие требования к защите окружающей среды и здоровью персонала, а также с учетом санкций, когда поставки реагентов из-за рубежа запрещены, встает вопрос о защите оборудования другими способами.

Предпосылки для создания защитных пленок на поверхностях нагрева и ведения водно-химического режима с помощью комплексных реагентов.

При создании гидрофобного мономолекулярного слоя с использованием пленкообразующих аминов (частокол Ленгмюра) по механизму физической адсорбции гидрофильные головки крепятся к поверхности металла, а гидрофобные СН-«хвостики» ориентируются перпендикулярно поверхности металла.

При создании гидрофобного мономолекулярного слоя на идеально гладкой поверхности получится в плане следующая картина (рисунок 1). Радиус гидрофильной «головки» ПОА $R = 2,8\text{Å}$, тогда при плотной упаковке, как показано на рисунке, радиус внутреннего круга (красный цвет) составит $r_{\text{дырки}} = 0,5\text{Å}$, а радиус желтой окружности – $1,5\text{Å}$, т.е. площадь около 7Å^2 . Если учесть, что площади молекул некоторых веществ составляют: $\text{H}_2\text{O} - 12,5\text{Å}^2$; $\text{O}_2 - 13,6\text{Å}^2$; $\text{CO}_2 - 21,8\text{Å}^2$ [74], что значительно больше размера зазоров, образованных пленкообразующими аминами, то при таких условиях их проникновение к поверхности металла невозможно. Пленка, образованная данным пленочным амином, надежно защищает поверхность металла от воды и растворенных газов. Существующие экспериментальные данные и практические результаты обработки поверхностей металла октадециламином подтверждают это.

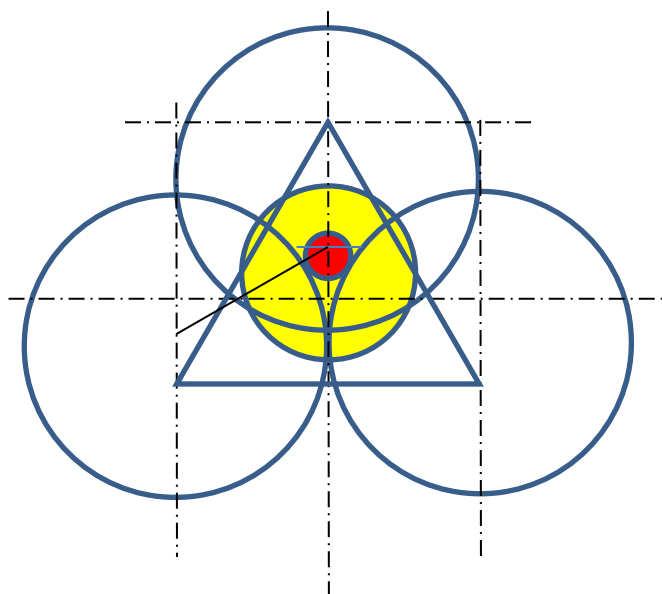


Рисунок 1. Вид поверхности при плотной упаковке пленкообразующим амином [3]

С учетом того факта, что содержащие гидразин реагенты нельзя применять в пищевой промышленности, приведем пример защиты оборудования на промышленной ТЭЦ.

На станции установлено следующее основное оборудование:

Паровой котел Е-120-7,0-500ГМ – водотрубный, с естественной циркуляцией. Котел имеет одноступенчатую схему испарения. Пар из котла подается на паровую турбину и на производство.

Номинальная паропроизводительность, 120 т/ч

Рабочее давление пара, 7,0 (70) МПа (кгс/см²)

Температура перегретого пара, 500°С

Температура питательной воды, 140°С

Корпус деаэратора и колонки изготовлен из углеродистой стали, перфорированные листы в деаэрационной колонке – из коррозионностойкой стали.

Конденсат с производства подается в деаэрационную колонку через штуцер. Также в деаэрационную колонку подводится вода из бака запаса хлоридной воды и конденсат собственных нужд.

Паровая турбина SIEMENS SST – 300 с противодавлением

Электрическая мощность паровой турбины: 12,55 МВт

Обороты паровой турбины –7456 об/мин.

Станция отличается периодичностью работы с длительным остановом: примерно полгода станция в сезон работает, вторую половину года стоит. На время простоя надо предусматривать консервацию, а с учетом местных условий сделать это трудно. Следует также отметить, что возвращаемый с производства конденсат пара по ряду причин не может подвергаться очистке, поэтому в тракт он возвращается без обработки. По этим, а также ряду других сопутствующих причин, была предложена коррекционная обработка тракта на основе реагентов ВТИАМИН КР.

Пуск станции перед сезоном работы начинается с пуска котла и подачи пара на отмывку оборудования завода. После отмывки конденсат подается в баки, откуда поступает в тракт. Баки выполнены из углеродистой стали, коррозионная защита баков не предусмотрена из-за высокой температуры возвращаемого конденсата.

Особенностью станции, как уже говорилось, является работа с длительным остановом как ТЭЦ, так и оборудования завода. Поэтому первоначальные операции на станции выполняются на пониженных параметрах для отмывки основного оборудования завода. После отмывки начинается прием конденсата в баки, которые все лето простояли без защиты. И если консервация котла проводится методом «сухого останова», то консервацию бака провести нельзя.

Именно этим можно объяснить повышенное содержание железа в первые дни после пуска: отмывка трубопроводов и баков сбора конденсата. После включения в работу с номинальными параметрами можно также увидеть повышение содержания железа в баках, поскольку на повышенных параметрах пара и высоких скоростях происходила доотмывка оборудования, однако, как можно увидеть, этот процесс закончился достаточно быстро. В дальнейшем, даже несмотря на высокое содержание кислорода после деаэратора, железо в тракте не увеличивалось (рисунок 2).

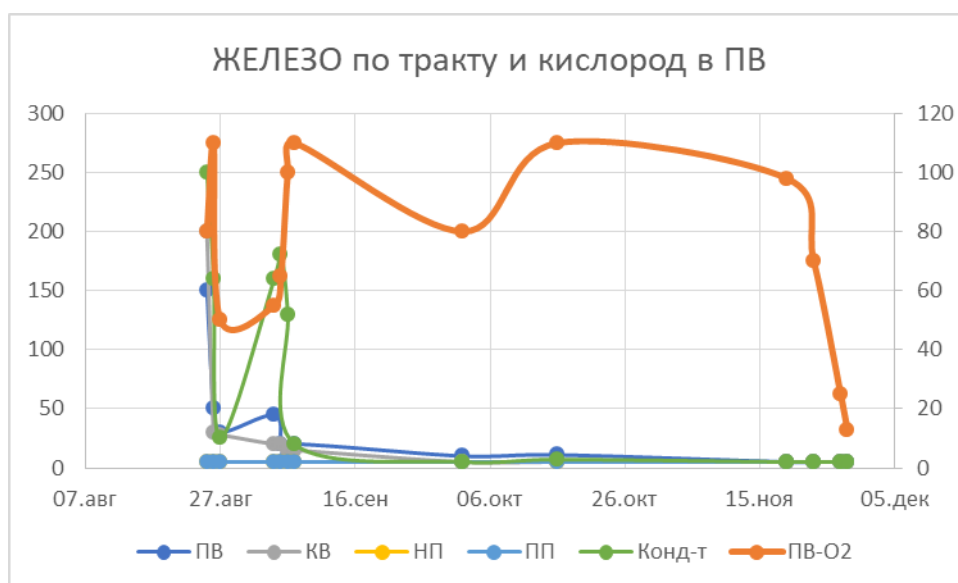


Рисунок 2. Содержание железа при повышенном содержании кислорода в тракте энергоблока

Как следует из графика, несмотря на длительное время простоя, незащищенность баков сбора конденсата с производства, содержание железа в тракте блока снизилось быстро и в дальнейшем только уменьшалось.

Приведенный пример является исключением из правил для «большой» энергетики. Но сейчас возникает вопрос о поставках гидразина (карбогидразида). В принципе, можно найти решение и в этом случае. Выше рассмотрен пример ведения ВХР с комплексным реагентом, который применяется для всего тракта. Однако можно найти и более простое решение. Можно оставить применяющиеся на станциях аммиак и фосфаты, но заменить гидразин реагентом с пленкообразующим амином без (или с минимумом) нейтрализующих. В этом случае все параметры будут поддерживаться привычными реагентами, а защита поверхностей нагрева при отсутствии гидразина будет создаваться аминами пленкообразующими. В этом случае мы и создадим защитную пленку на металле, и повысим экологичность процесса.

Рассмотрим пример использования комплексного реагента на одной из ТЭЦ. В состав основного тепломеханического оборудования входит 5 энергоблоков мощностью 100 МВт. Энергоблоки состоят из котлоагрегатов ТГМ-96/Б и турбин Т-100/120-130.

Работа начинается с опытно-промышленных испытаний и только после этого принимается решение о внедрении технологии. Технологии ведения комбинированного ВХР на данном этапе обработки подразумевала изменение существующего порядка ведения водно-химического режима с дополнительным вводом микроколичеств комплексного реагента для обеспечения дополнительной надежности и экономичности работы генерирующего оборудования, включающей дальнейший отказ от любых дополнительных мер по его консервации/расконсервации.

На этапе опытно-промышленных испытаний в питательную воду энергоблока №5 осуществлялось микродозирование реагента ВТИАМИН

КР-31 с контролем химико-аналитических показателей ВХР, в т. ч. содержание реагента в пароводяном тракте. Доза реагента выбиралась из расчета получения минимального избытка реагента по тракту с учетом высокой загрязненности внутренних поверхностей и предотвращения резкого отмывочного эффекта.

В течение всего опытного этапа такие показатели ВХР, как рН, электропроводимость, содержание ионов натрия, кремния, аммиака находились в стабильных нормируемых значениях.

Все показатели по пару также находились в нормируемых пределах. При постоянных значениях рН, содержание кремния, натрия в перегретом паре и его электропроводимость заметно снизились во второй половине проводимых ОПИ.

Во время дозирования реагента ВТИАМИН КР-31 в питательную воду э/б №5 проводился постоянный контроль за его избытком по всему конденсатно-питательному тракту по аттестованной методике (*Методика измерений массовой концентрации барьерных веществ аминной природы в производственных водах энергообъектов фотометрическим методом при применении реагентов торговой марки «ВТИАМИН» № 02-МИ, св-во №08-47/523.01.00143-2013.2023 от 02.06.2023*).

Несмотря на поддержание минимальной рабочей дозы реагента ВТИАМИН КР-31, избыток барьерных аминов определялся практически во всех точках пароводяного тракта энергоблока. Полиамины практически постоянно присутствовали в котловой воде, и период максимальной концентрации в перегретом паре (выше 50 мкг/дм³) соответствует периоду наибольшего их содержания в котловой воде (150-160 мкг/дм³). Также их избыток определялся и в основном конденсате (до 70 мкг/дм³).

Поскольку согласно утвержденной Программе испытания планировалось проводить на одном энергоблоке при микродозировании реагента с целью исключения резкого отмывочного эффекта, концентрации реагента были подобраны таким образом, чтобы избыток полиаминов в конденсатно-питательном тракте находился в следовых количествах.

С учетом достаточной паролетучести полиаминов и дальнейшего поддержания их избытка в котловой и питательной воде на уровне не более 100 мкг/дм³, можно утверждать, что, как и планировалось, полиамины в паре присутствовали в концентрациях ниже предела определения методики.

Судить об успешно проходящем процессе формирования защитной пленки на теплообменных поверхностях можно также по динамике изменения концентрации железа в периоды пусковых операций.

За время проведения первого этапа ОПИ (при обследовании ВХР) был проведен 1 пуск энергоблока №5 после останова продолжительностью 33 суток. За период второго этапа ОПИ с дозированием ВТИАМИН КР-31 был проведен 1 пуск ЭБ №5 после останова продолжительностью 30 суток. В таблице 5.1 приведены сравнительные данные по содержанию железа при аналогичных условиях растопки (отбора проб для анализа) на предварительном и опытном этапе.

Существенное уменьшение содержания железа в периоды пусковых операций на энергоблоке с применением комплексной технологии совмещенного ВХР является косвенным подтверждением обеспечения защиты пароводяного тракта от коррозионных процессов в результате наработки барьерной пленки на поверхностях нагрева под действием реагента ВТИАМИН КР-31.

Среди несоответствий требованиям ПТЭ в период проведения ОПИ можно отметить превышающее норму 20 мкг/дм³ содержание кислорода в основном конденсате. Однако, несмотря на превышения по содержанию кислорода в конденсатном тракте, концентрация меди в питательной воде имеет тенденцию к снижению. При этом в основном конденсате содержание меди практически постоянно находится в пределах нормы.

Таким образом, по результатам анализа ВХР во время этапа ОПИ с дозированием ВТИАМИН КР-31 можно заключить, что реагент не оказывает негативного влияния на существующий водно-химический режим, а процесс формирования защитного барьерного слоя на поверхностях нагрева протекал в штатном режиме.

В период останова энергоблока спустя 2 месяца проведения ОПИ с дозированием ВТИАМИН КР-31 был выполнен осмотр состояния внутренних поверхностей барабана. По результатам осмотра было отмечено отсутствие следов коррозионных процессов, шлама на дне барабана. Поверхность барабана была покрыта ровным слоем защитной пленки серого цвета с бордово-серым тонким слоем отложений пудровой структуры.

В результате осмотра отмечено наличие защитной пленки с высшей степенью коррозионной стойкости (более 5 минут согласно [РД 153-34.0-37.411-2001], а также отсутствие на рассматриваемых поверхностях следов коррозионных процессов.

Результат анализа образца экранной поверхности на наличие защитной пленки доказывает необходимость поддержания реагента ВТИАМИН КР-31 в небольшом, но постоянном избытке в теплоносителе. Это позволит поддерживать степень защиты металлических поверхностей на уровне, достаточном для вывода оборудования в резерв/ремонт без принятия дополнительных мер по консервации (расконсервации).

Косвенным подтверждением обеспечения защиты внутренних поверхностей котла от коррозионных процессов является тенденция снижения железа в питательной и котловой воде в период пусковых операций.

Выводы.

1. Защита от кислородной коррозии возможна с применением альтернативного комплексного реагента.
2. Применение комплексных реагентов позволяет не только защитить оборудование во время работы, но и способствует консервации на длительный период.

3. Возможна защита поверхностей нагрева и создание защитных пленок при ведении комбинированного амино-аммиачно-фосфатного режима без применения гидразина.

Список литературы.

1. Куприн В.П., Щербаков А.Б. Адсорбция органических соединений на твердой поверхности, Киев, «Наукова думка», 1996 год.

2. М.А. Плетнёв, А.И. Захаров, С.М. Решетников. Влияние алифатических аминов на коррозию стали в нейтральных средах. Вестник Удмуртского Университета, 2008, Вып. 2.

3. Niels Voges and Wolfgang Hater. Distribution Ratio and Average Surface Coverage of Film-Forming Amines. Power Plant Chemistry 2010, 12(3).

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОЙ СХЕМЫ КОТЛОВ-УТИЛИЗАТОРОВ БЛОКОВ ПГУ НА ВЕДЕНИЕ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА

Суслов С.Ю., Кирилина А.В.

ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Аннотация. В статье рассматриваются влияние конструкции котлов-утилизаторов энергоблоков ПГУ на ведение водно-химического режима и на работу деаэратора, встроенного в барабан низкого давления.

Ключевые слова: блоки ПГУ, котлы-утилизаторы, зависимая схема, независимая схема, водно-химический режим, деаэратор, питательная вода, комплексные реагенты, экономический эффект.

Энергоблоки ПГУ эксплуатируются уже много лет, но до настоящего времени ни в одном руководящем документе нет классификации этих блоков, учитывающих особенности конструкции котлов-утилизаторов, влияющих на водно-химический режим. Еще один фактор, на который никто не обращает внимания – работа деаэраторов в нерасчетных режимах. Также никто не обращает внимания на металлургию блоков, работая по традиционной схеме: конденсатор и ПНД из медьсодержащих сплавов, а остальной тракт из стальных. Исходя из этого устанавливались и нормы ПТЭ для барабанных котлов. Тракт блоков ПГУ цельнометаллический, однако конденсаторы по привычке устанавливаются с трубной системой из медьсодержащих сплавов. В то же время, т.к. котлы-утилизаторы выпускаются по зарубежным лицензиям, к ним прилагаются нормы повышенного аминирования, принятые там, поэтому работа оборудования в режиме повышенного аминирования (AVT) требует создания для них новых норм.

С точки зрения ведения водно-химического режима наиболее правильным будет классифицировать тепловую схему блока ПГУ по тепловой схеме на примере КУ с тремя контурами (рисунок 1):

- параллельная (независимая);
- последовательная (зависимая).

Параллельная (независимая) схема предусматривает наличие общего источника питательной воды для всех контуров, как правило, это общециркуляционный деаэратор.

Последовательная (зависимая) схема предусматривает наличие деаэратора, совмещенного с барабаном низкого давления. При этом котловая вода контура низкого давления используется в качестве питательной воды для последующих контуров.

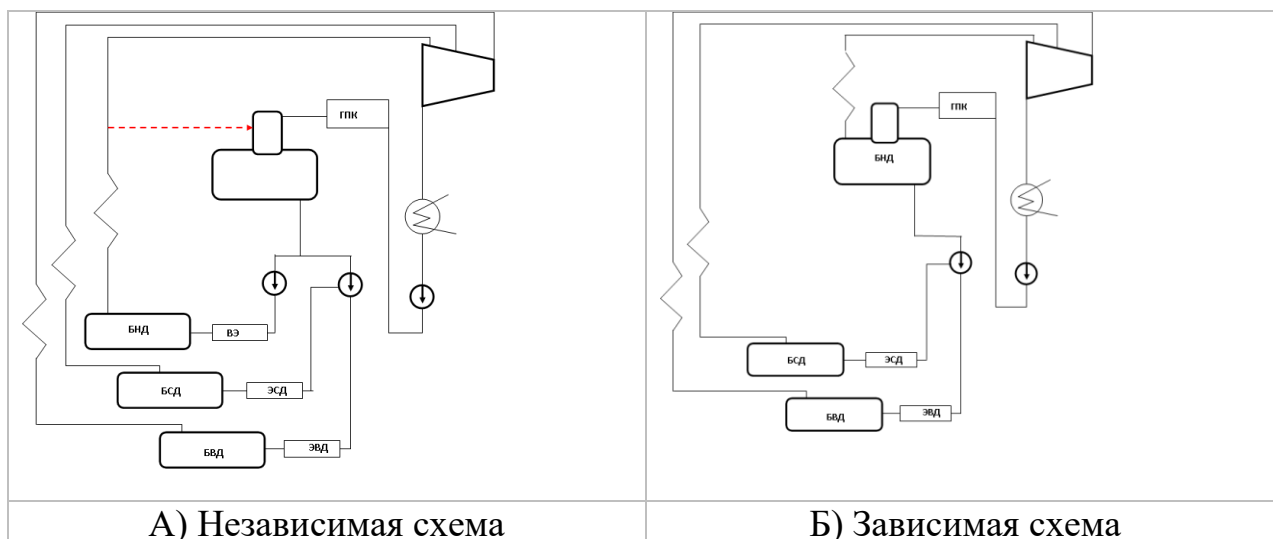


Рисунок 1. Принципиальная схема блоков ПГУ параллельной и последовательной тепловых схем

При внешней схожести схем, представленных на рисунке 1, существует одно важное отличие: при независимой схеме все контуры подпитываются водой одного качества, прошедшей обработку в общекотельном деаэраторе (это касается и дубли-блоков ПГУ). При этом следует обратить внимание на тот факт, что при наличии общекотельного деаэратора из КСН для деаэрации подается перегретый пар, а при последовательной схеме деаэрация производится насыщенным паром, вырабатываемом в собственном испарительном контуре БНД. При работе нескольких блоков, когда только один из них работает на КСН, показатели ВХР на нем будут отличаться, потому что при одинаковой для всех блоков электрической нагрузке количество пара, вырабатываемое в БНД, увеличивается. Также надо учитывать, что при последовательной схеме с учетом паропроизводительности контура низкого давления (~10% от общей), контур высокого давления работает на продувочной воде БНД.

Исходя из этого следует оценивать качество ведения ВХР. В качестве примера сравнения рассмотрим два дубли-блока ПГУ с зависимой и независимой тепловыми схемами.

КОТЕЛ	схема	ВД		НД	
		Р	Т	Р	Т
ПК-69 (2 шт.)	зависимая	7,71	545	0,55	212
ЭМА-010КУ ЭМА-011КУ	независимая	7,85	507	0,59	227

Котлы-утилизаторы паровые, двух давлений, с естественной циркуляцией в испарительных контурах высокого и низкого давления, горизонтального профиля, с вертикальным расположением труб поверхностей нагрева. Как следует из таблицы, давления в барабанах практически одинаковы. Заметим, что качество обессоленной воды на обеих станциях находится на уровне $\leq 0,2$ мкСм/см. Добавочная вода вводится в конденсатор турбины. Таким образом, начальные условия практически идентичны: можно, конечно, отметить разные температуры пара, но это пока не столь существенно.

Правильно подобранный реагент и качественно выполненная наладка водно-химического режима позволяют вести контроль по трем показателям: величина рН, электропроводность (прямой и Н-катионированной пробы) и наличие полиаминов в тракте. В данной статье не ставится задача сравнения схем по количеству полиаминов в тракте, однако можно заметить, что они присутствовали во всех точках тракта на обеих тепловых схемах.

Рассмотрим влияние тепловой схемы на показатели водно-химического режима (величина рН и электропроводность прямой и Н-катионированной пробы) при дозировании комплексного реагента, учитывая, что удельные расходы одинаковы. С этой точки зрения более сложной и неудобной представляется «последовательная» схема, когда барабан низкого давления одновременно выполняет функции деаэрата. Это касается как традиционных ВХР (аммиачно-гидразинно-фосфатный), так и аминных режимов. При ведении аминных режимов могут использоваться любые из имеющихся в продаже реагентов, однако в каждом случае необходимо понимать последствия от их применения.

Основной проблемой при ведении водно-химических режимов на котлах-утилизаторах является тепловая схема котла и применяемый реагент.

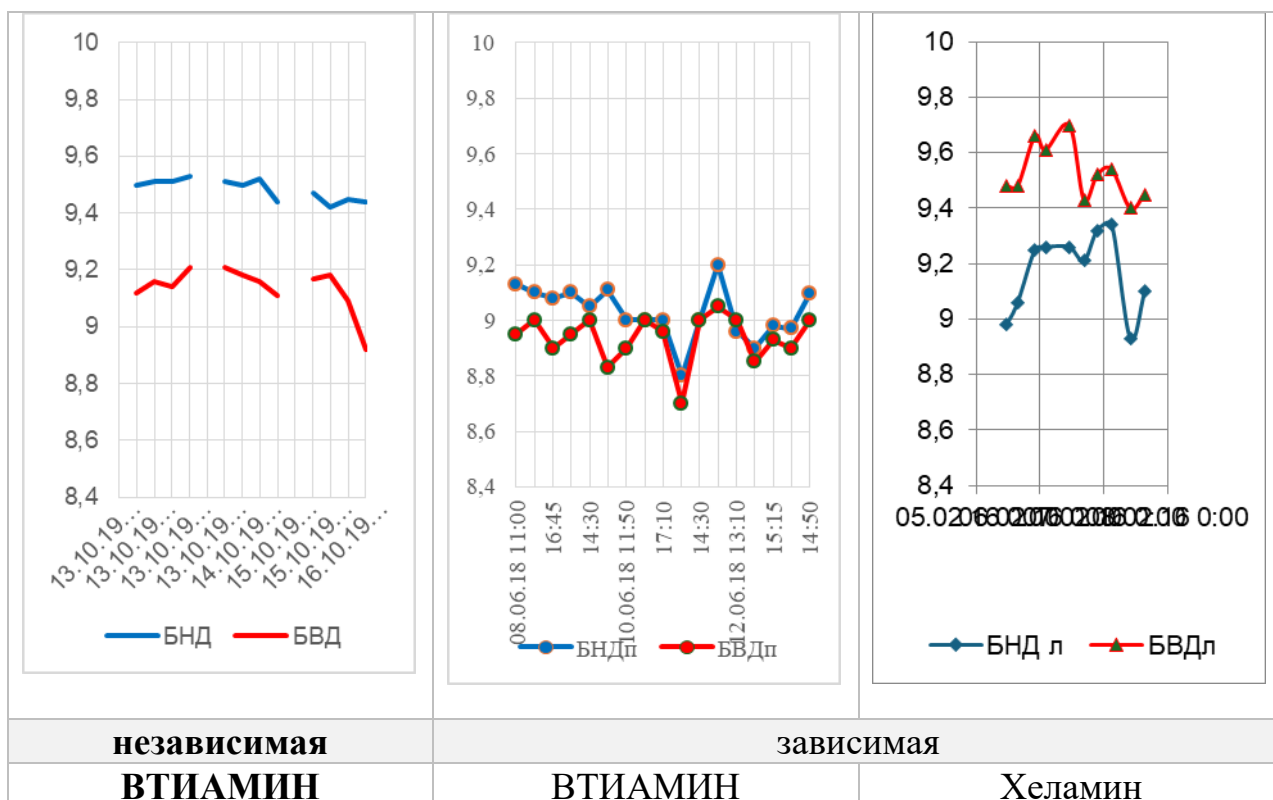


Рисунок 2. Величина рН котловых вод

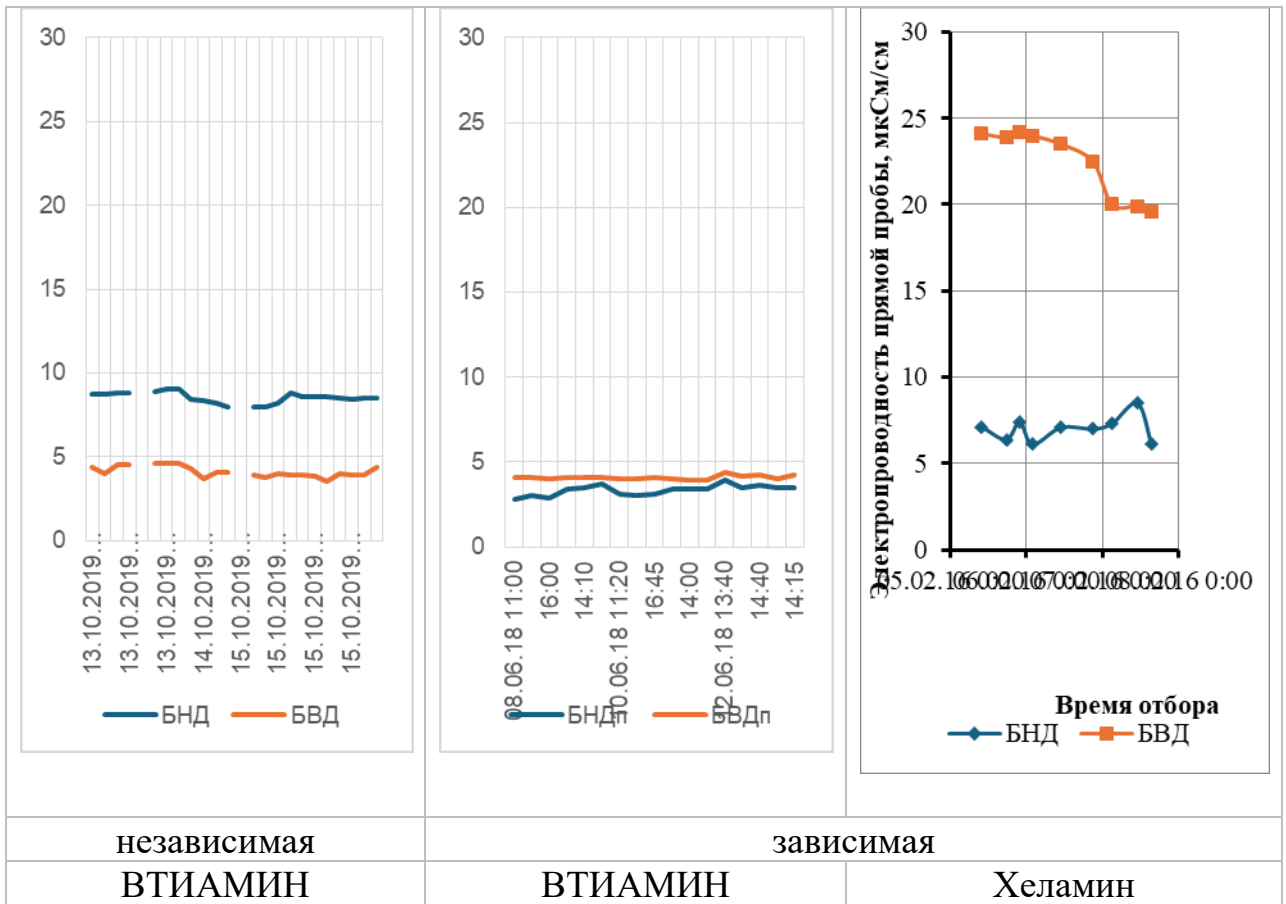


Рисунок 3. Электропроводность котловых вод

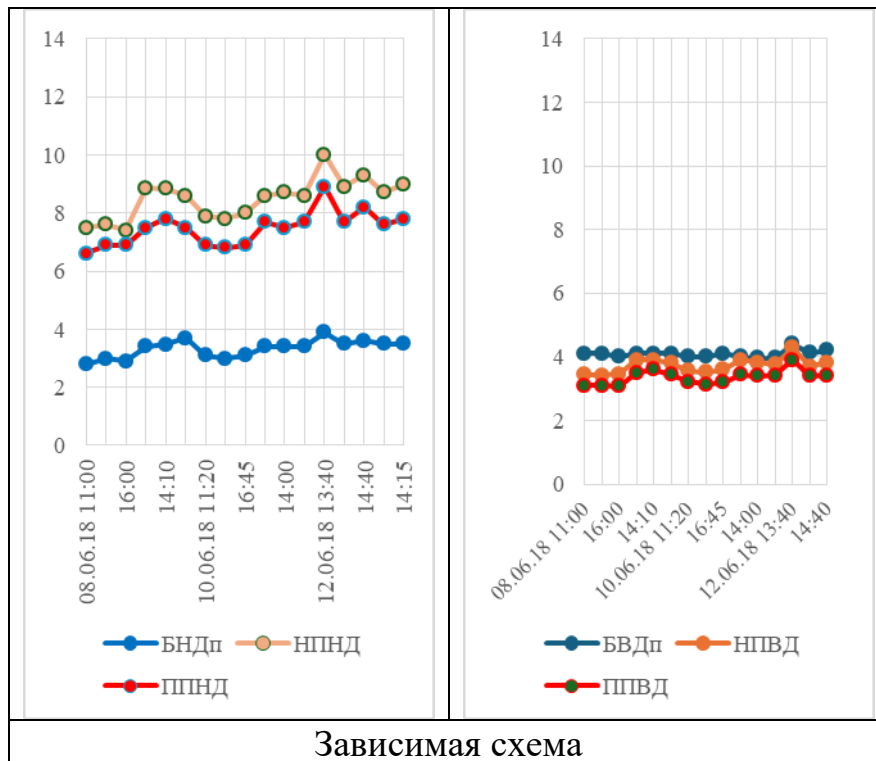


Рисунок 4. Электропроводность по тракту НД и ВД

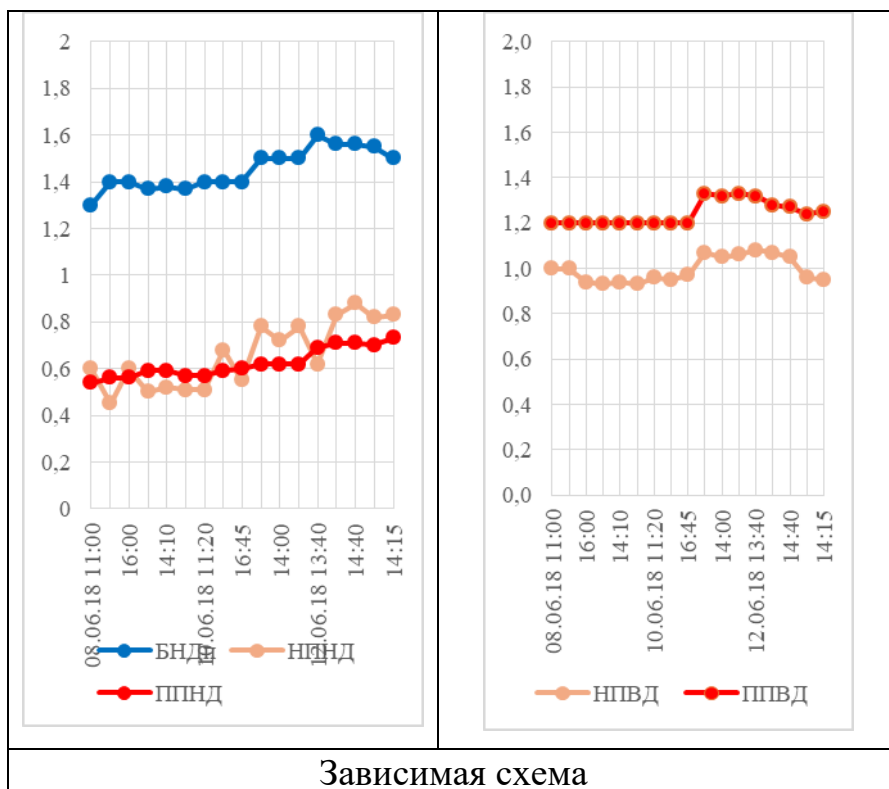


Рисунок 5. Н-катионированная электропроводность по тракту НД и ВД

Если рисунки 2 и 3 позволяют увидеть как разницу между тепловыми схемами, так и между показателями ВХР при использовании разных реагентов на одной схеме, то рисунки 4 и 5 показывают разницу между контурами НД и ВД при использовании одного и того же реагента. Мы обращали внимание, что ведение аминного ВХР можно вести, основываясь на величине рН и электропроводности, что и демонстрируют графики. При этом следует оговориться, что никаких корректирующих добавок быть не должно, так же следует контролировать наличие пленкообразующих аминов, но последний анализ может и не быть ежедневным.

Так же большую роль играет правильно выбранный реагент, что продемонстрировано ниже (рисунки 6 – 9).

На основании данных, представленных на рисунках, объяснений здесь не требуется.

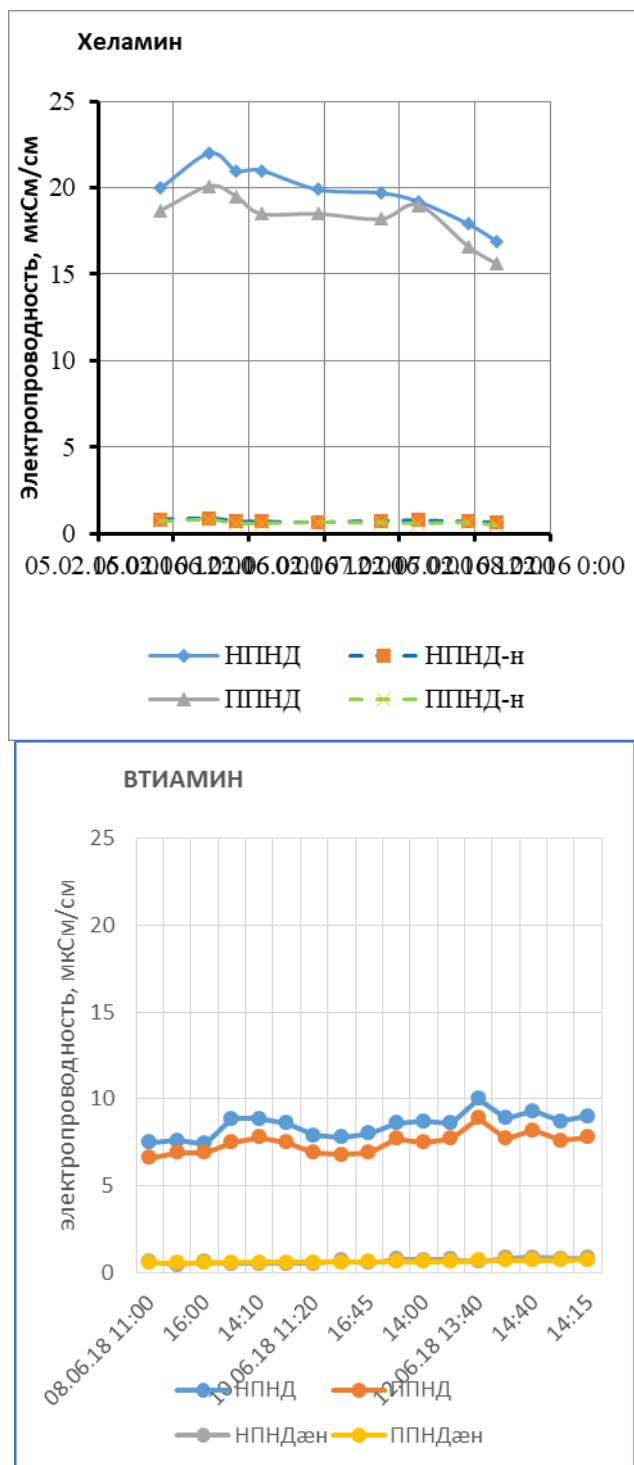


Рисунок 6. Электропроводность паров НД при работе на различных реагентах

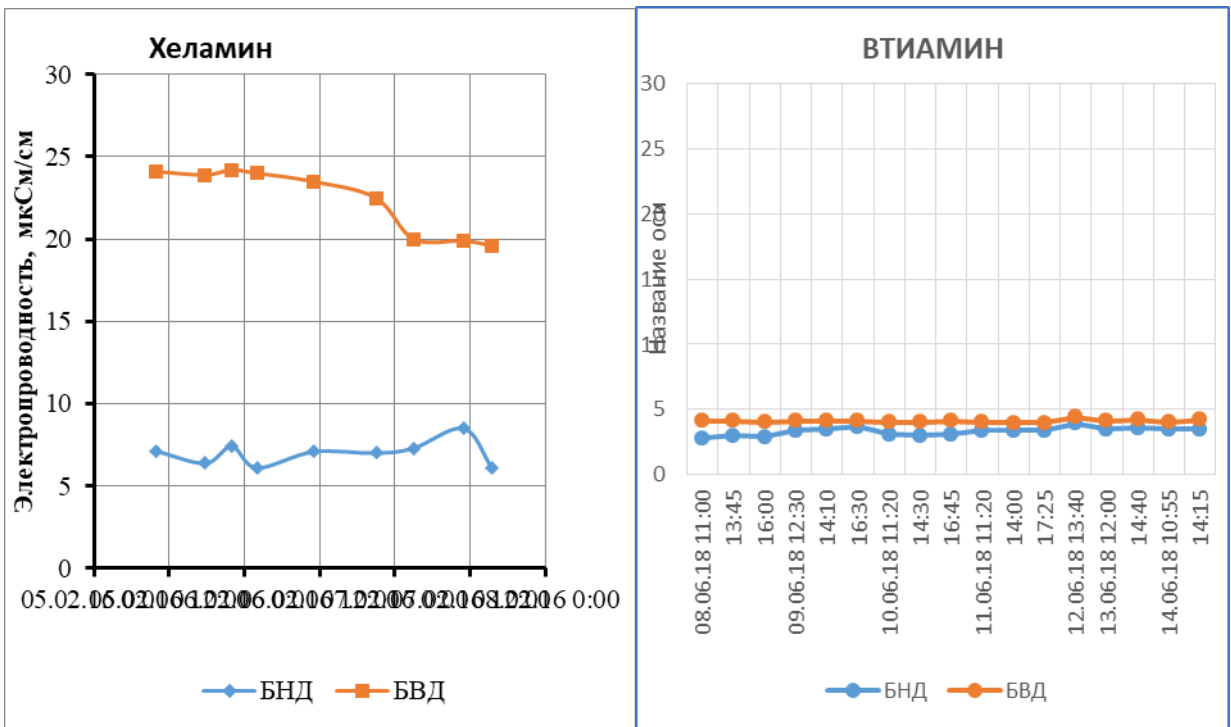


Рисунок 7. Электропроводность котловых вод при работе на различных реагентах

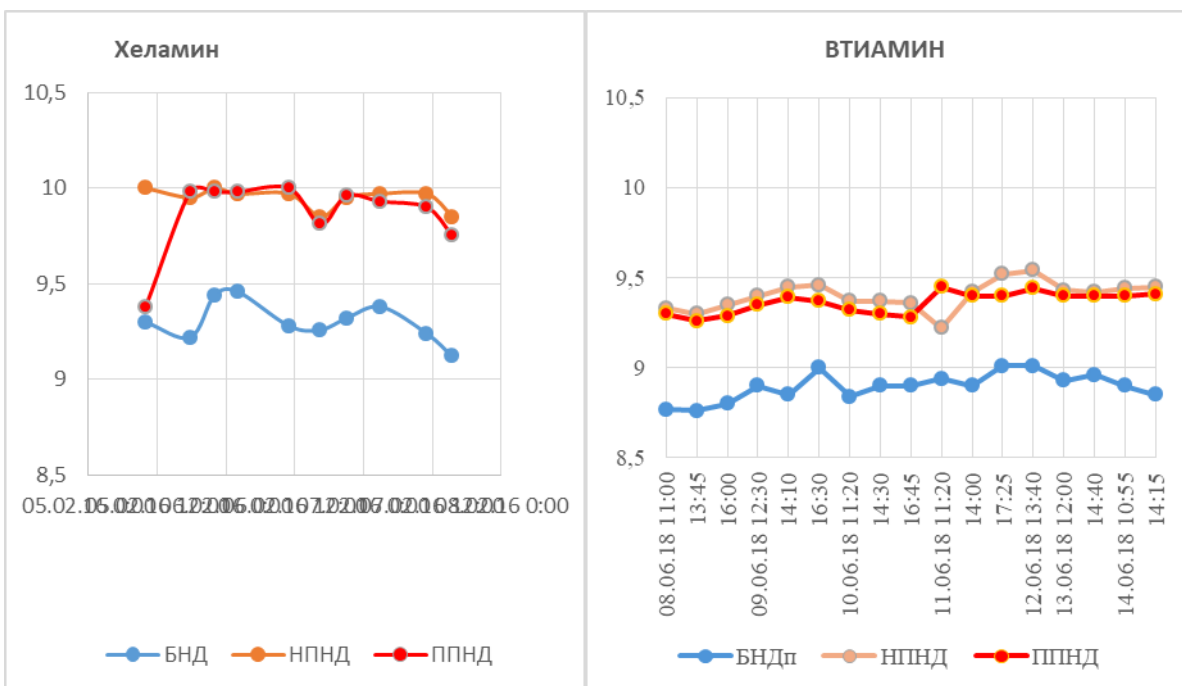


Рисунок 8. Величина рН в контуре НД при работе на различных реагентах

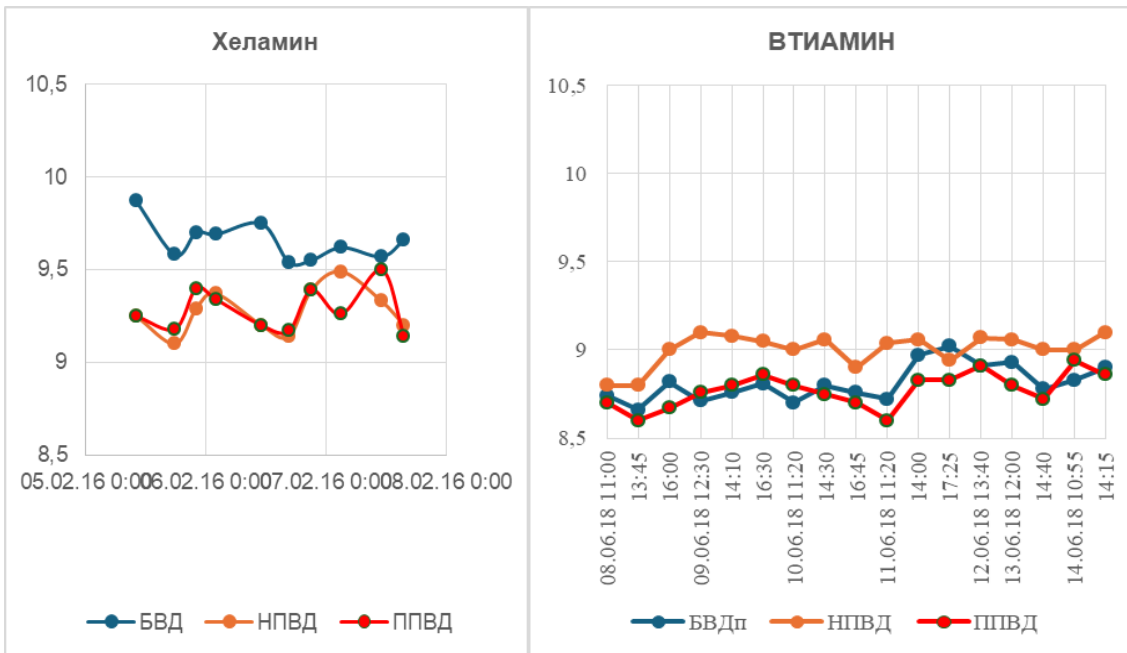


Рисунок 9. Величина рН в контуре ВД при работе на различных реагентах

В процессе работы на ВТИАМИНе была решена также проблема РПК (регулятора питания котла). При работе на хеламине наблюдалось постоянное зарастание регулятора окислами железа, что свидетельствовало о неудовлетворительной защите конденсатного тракта от коррозии. ВТИАМИН позволил отмыть РПК и защитить тракт от коррозии, что видно на рисунке 10.

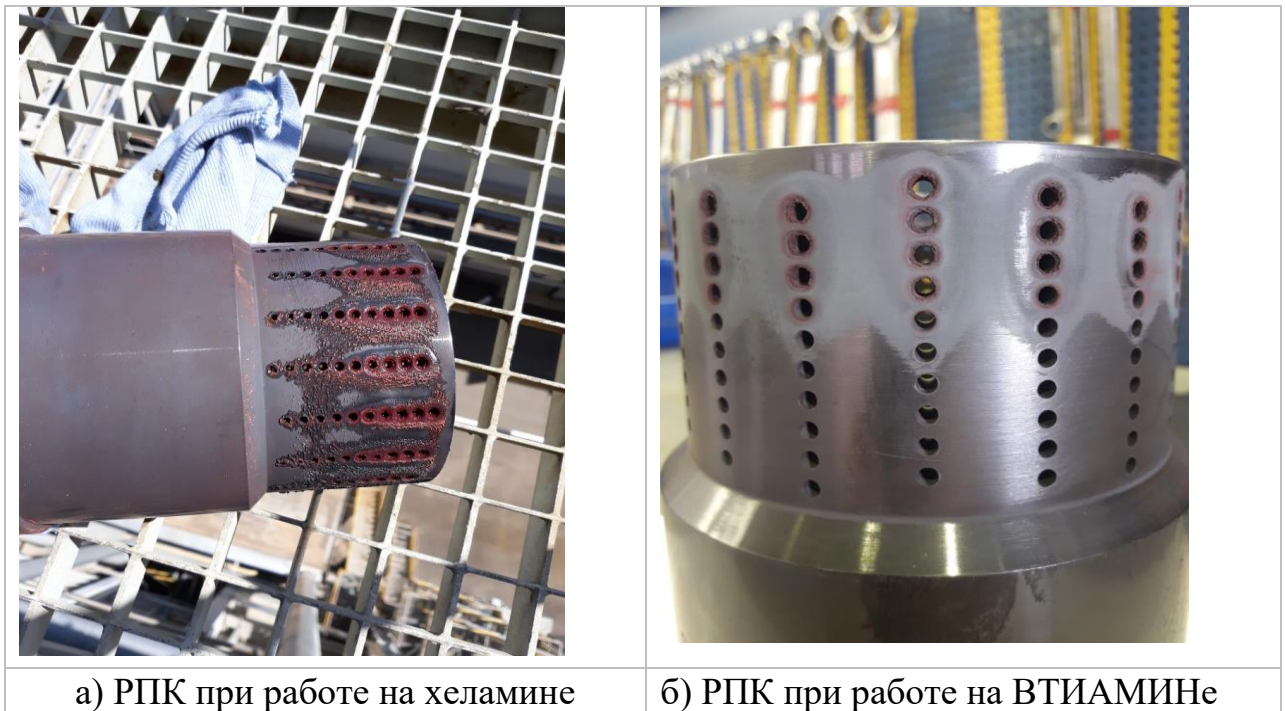


Рисунок 10. Состояние РПК при работе на различных реагентах

Таким образом, последовательная тепловая схема котла-утилизатора является более сложной для ведения ВХР. Правильно выбранный реагент позволяет решить ряд проблем и улучшить показатели ведения ВХР.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА СУСПЕНЗИОННОГО ПОЛИСТИРОЛА

Фарносова Е.Н., Меркотаненко Е.А., Воробьева А.А.

ООО «Тион Инжиниринг»

Аннотация. Предложена ультрафильтрационная технология разделения сточных вод производства суспензионного полистирола с получением чистой воды и концентрата поливинилового спирта. Оценены с точки зрения технико-экономической эффективности трубчатый и полволоконный ультрафильтрационные модули с селективным слоем из полисульфона. Определены коэффициенты фильтрации и концентрирования исходного раствора.

Ключевые слова: ультрафильтрация, поливиниловый спирт, полистирол, коэффициент фильтрации, коэффициент концентрирования

Введение.

Ухудшение качества воды в поверхностных источниках вследствие влияния антропогенных факторов – несомненная истина. Множество государственных программ, таких как федеральный проект «Чистая вода» в рамках национального проекта «Экология» - несомненное тому подтверждение [1]. Объектами, оказывающими значительное негативное воздействие на окружающую среду, являются химические предприятия I категории, например, производители высокомолекулярных соединений.

Составы сточных вод подобных предприятий многокомпонентны и непостоянны. Существующие биологические сооружения не рассчитаны на такие нагрузки по ХПК и БПК, поэтому возникает необходимость строительства локальных очистных сооружений (или реконструкция существующих) для каждого типа стоков в отдельности.

Материалы и методы.

В качестве объекта исследования выступали сточные воды цеха производства суспензионного полистирола.

Стоки представляют собой молочно-белую смесь маточного раствора синтеза суспензионного полистирола, сточных вод после промывки товарного продукта и смывов с поверхностей цеха, которые поступают в накопительную емкость. Основные компоненты раствора, подлежащего очистке – мелкодисперсная (50 – 400 мкм) суспензия полистирола, поливиниловый спирт (ПВС) молекулярной массой ~ 20 кДа – стабилизатор суспензии в концентрации 1300-3500 мг/л, остаточный стирол – до 30 мг/л, крупнодисперсные примеси. С проливами и смывами с полов в емкость могут попадать олеиновая кислота, гидроокись натрия, алюмокалиевые квасцы, эмульсия полистирола, органическое масло АИ40 – смазка редуктора мешалки.

Разрабатываемая комплексная система очистки должна решать одновременно две задачи:

1. Очистка сточных вод до требований биологических очистных сооружений – концентрация ПВС ≤ 20 мг/л.

2. Максимально возможное концентрирование ПВС с целью продажи как вторичного продукта в строительные организации.

В комплексе решить эти две задачи возможно с применением мембранной технологии, в частности, ультрафильтрации [2-4]. В свете применяемых к России санкций и уходом многих производителей, предпочтение было отдано российским полуволоконным мембранным модулям (ММ) производства ООО «Фазеркрафт» из полисульфона (ПС) с отсечкой по молекулярной массе 10-20 кДа, белорусским полуволоконным ММ производства ИФОХ НАНБ из ПС, полиэфирсульфона и полиакрилонитрила с отсечкой по молекулярной массе 20 кДа и китайским трубчатым ММ с селективным слоем из ПС с отсечкой 10 кДа.

На предприятии была смонтирована пилотная ультрафильтрационная установка, позволяющая работать в режиме максимального концентрирования, а также производить периодические химически усиленные мойки и обратные промывки. Установка полностью автоматизирована и оснащена датчиками давления, температуры и расхода. Мнемосхема системы приведена на рисунке 1.

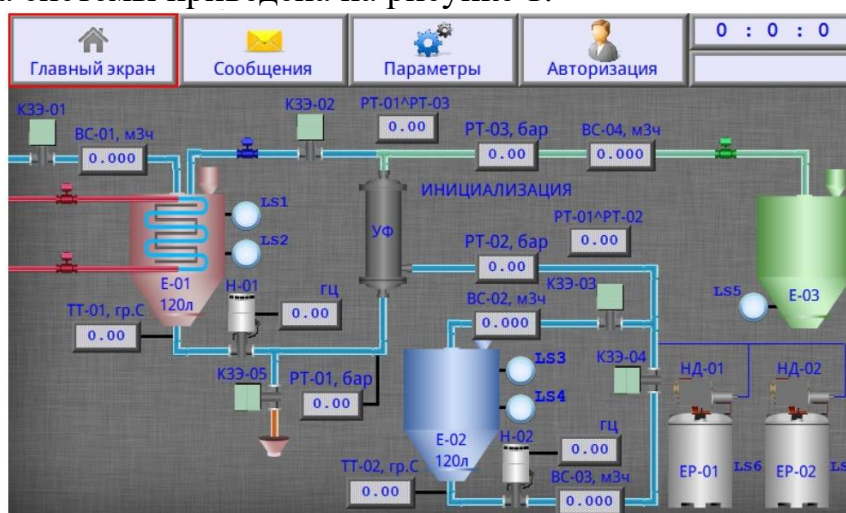


Рисунок 1. Мнемосхема пилотной ультрафильтрационной установки

Анализ растворов на содержание ПВС производился фотоколориметрическим методом, стирола – методом газовой хроматографии.

Результаты и обсуждение.

Постоянно и непредсказуемо изменяющийся состав стоков приводил к образованию стабильной пластичной пены и быстрому истощению ресурса фильтров механической очистки с рейтингом 20 мкм (рисунок 2).



Рисунок 2. Фотографии пены и отработанных механических фильтров

Для стабилизации состава раствора, подлежащего разделению на мембранной установке, было принято решение исключить попадание смывов с полов и проливов в общую накопительную емкость.

Для оптимизации стадии предварительной механической фильтрации: использование центрифуг или фильтр-прессов, а также выбора оптимального фильтровального материала, был заключен договор с кафедрой коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева. Целью соглашения является выбор оптимальной по качественному и количественному составу комбинации коагулянта и флокулянта для укрупнения частиц суспензии, ее дальнейшей дестабилизации и минимизации коэффициента сопротивления осадка при механической фильтрации твердой фазы.

Первый этап экспериментов производился на китайском ММ. Селективность мембраны составила 99 – 100%, коэффициент фильтрования уменьшился от 10 до 4,5 л/(м²·час·бар). Температура разделяемого раствора поддерживалась постоянной 17±2⁰С. Объемный коэффициент концентрирования (отношение объема исходного раствора к объему концентрата) составил величину 1,7.

Концентрация стирола в пермеате снижалась до 0,1-0,3 мг/л при исходной концентрации 15 мг/л. Поскольку установка работала в режиме максимального концентрирования (концентрат возвращался в бак исходного раствора), стирол находился достаточное время в контакте с кислородом воздуха, под действием которого полимеризовался до полистирола и задерживался мембраной.

Ввиду небольшой величины коэффициента концентрирования и малой поверхности мембран в модуле (0,5 м²) применение этих ММ в промышленной установке экономически нецелесообразно.

Второй этап экспериментов проводился на российском ММ с отсечкой по молекулярной массе 20 кДа.

Максимально возможный объемный коэффициент концентрирования за один цикл эксперимента равен 6, что обусловлено конструктивными особенностями системы. Поэтому, к получившемуся объему концентрата в исходной емкости добавляли сточные воды и продолжали эксперимент. Результаты одной из серий, состоящей из четырех циклов представлены на рисунке 3. Объемный коэффициент концентрирования составил 21, при этом содержание ПВС в целевом потоке увеличилось в 16,5 раз. Температура

раствора поддерживалась $17 \pm 2^\circ\text{C}$. Концентрация ПВС в пермеате была ниже предела обнаружения прибора (<10 мг/л), что соответствует нормам для приема на биологические очистные сооружения. Коэффициент фильтрования составлял 17-16 л/(м²·час·бар).

После каждой серии экспериментов проводилась химически усиленная мойка пилотной установки раствором щелочи. Удельная производительность мембран восстанавливалась до исходных значений.

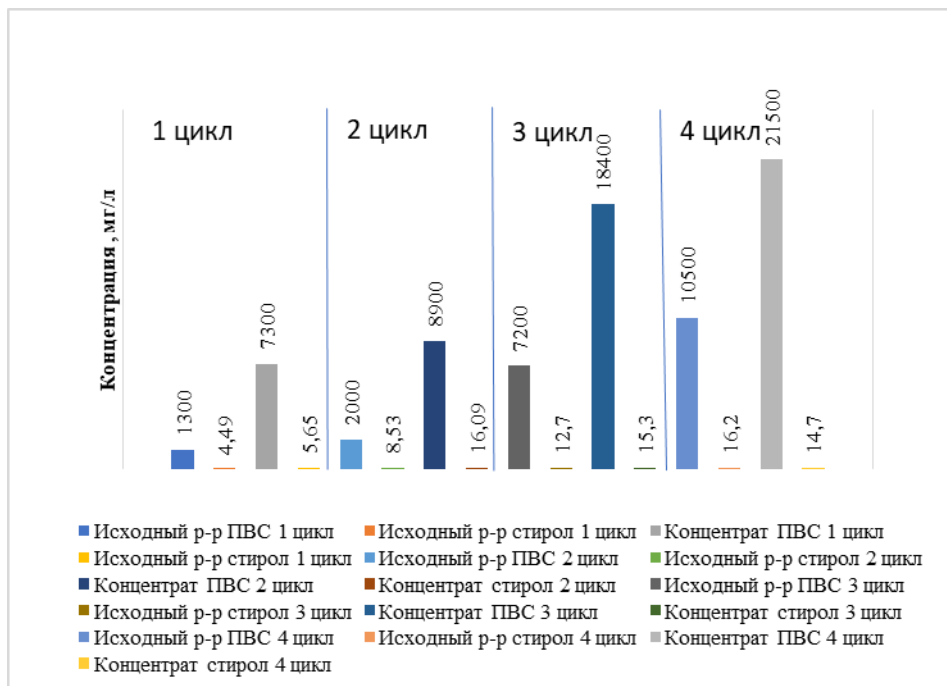


Рисунок 3. Составы потоков во время серии экспериментов

Следующим этапом экспериментов планируем испытать модули белорусского производства с целью оптимизации выбора материала мембран.

Стоит отметить, что половолоконные ММ российского и белорусского производства имеют равную площадь поверхности мембран – 3 м².

После окончательного выбора материала мембран будут оптимизированы технологические параметры, которые будут положены в основу расчета полномасштабной системы очистки сточных вод цеха производства суспензионного полистирола, блок-схема которой представлена на рисунке 4. В качестве дополнительной опции в установке предусмотрена стадия обратного осмоса для доочистки образующегося после ультрафильтрации пермеата. Это ступень позволит снизить нагрузку на существующую систему водоподготовки, а также уменьшить затраты на утилизацию стоков на биологических очистных сооружениях.

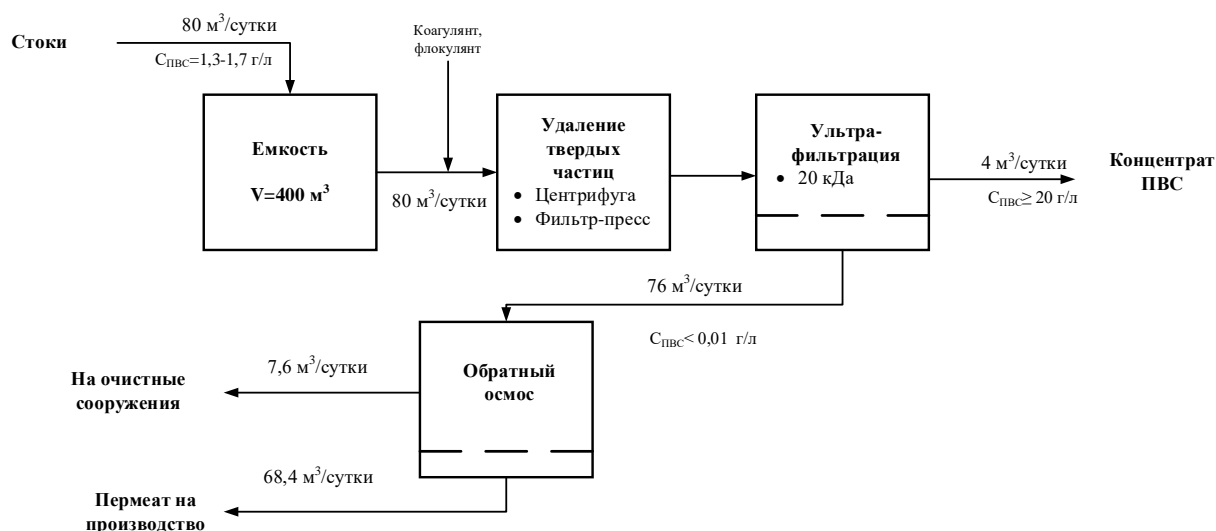


Рисунок 4. Принципиальная блок-схема полномасштабной установки

На сегодняшний день наша компания находится в стадии подписания договора на проектирование и поставку полномасштабной системы очистки сточных вод производства суспензионного полистирола производительностью 2000 м³/месяц.

Заклучение.

Применение мембранной технологии позволяет решать не только задачу очистки стоков до норм биологических очистных сооружений, но и, одновременно, получать вторичный продукт, снижающий сроки окупаемости установки.

Полученный коэффициент концентрирования системы в 16,5 раз позволяет пропорционально снизить расходы на логистику (доставка концентрата до места его потребления).

Список литературы.

1. Федеральный проект «Чистая вода» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pdminstroy.ru/federalniy-proekt-chistaya-voda>

2. S. Vishali, E. Poonguzhali, Indhurekha Banerjee, Sharan Sakshi George, P. Srinivasan Purification of domestic laundry wastewater in an integrated treatment system consists of coagulation and ultrafiltration membrane process // *Chemosphere*. – 2023. – V.314.

3. F. Javier Benítez, Juan L. Acero, Ana I. Leal, Manuel González The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes for the purification of cork processing wastewater // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V.162. – I. 2-3. – P. 1438-1445

4. Magdalena Cifuentes-Cabezas, María Cinta Vincent-Vela, José Antonio Mendoza-Roca, Silvia Álvarez-Blanco Use of ultrafiltration ceramic membranes as a first step treatment for olive oil washing wastewater // *Food and Bioproducts processing*. – 2022. – V.135. – P. 60-73

ПРОГРАММА ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ АМИННЫХ РЕАГЕНТОВ

Сулов С.Ю., Кирилина А.В.

ООО «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

В условиях объявленной президентом программы импортозамещения компанией «ВТ» был проведен ряд работ по замене хеламина на реагент собственной разработки.

Опыт работы с различными марками аминоксодержащих реагентов, а также исследование поведения аминоксодержащих комплексных реагентов торговых марок Cetamine, Helamin, PuroTech и др. в пароводяных трактах энергетических котлов показали как положительные стороны применения этих реагентов, так и определенные недоработки рецептурных составов. Поэтому возникла идея разработки нового реагента. В рамках программы импортозамещения компанией «ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» был разработан комплексный реагент на основе аминов ВТИАМИН КР-33. При разработке новой рецептуры реагента была поставлена цель его более универсального использования под различные модификации тепломеханического оборудования.

Теоретический расчет значений рН при ведении водно-химического режима с использованием реагента марки Хеламин 9012Н выглядит следующим образом:

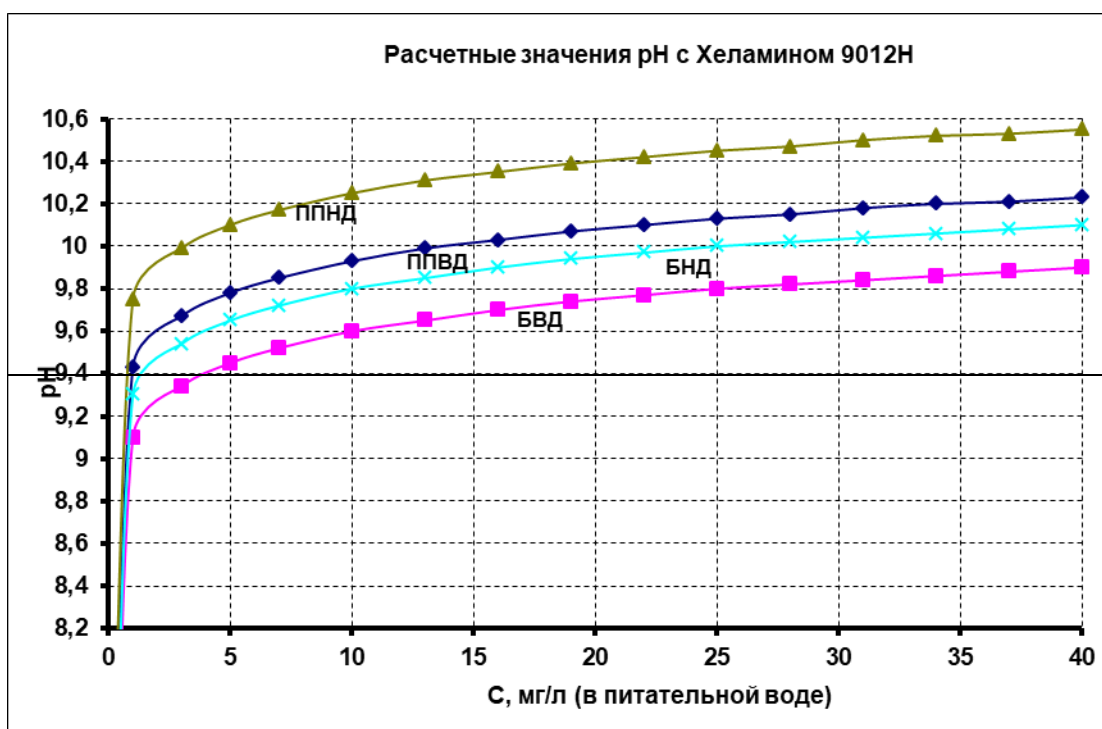


Рисунок 1. Расчетные значения pH с использованием реагента Хеламин 9012Н в двухконтурном блоке ПГУ

Как видно из рисунка 1, при использовании в применяемом на практике концентрационном диапазоне 3-10 мг/л, он не полностью удовлетворяет нормируемым показателям. Особенно заметны нарушения

ВХР при использовании хеламина (нарушения в БНД), значения рН в ППНД и ППВД как правило превышают значение 9,8.

Анализируя теоретические расчеты, результаты лабораторных исследований и данные химических анализов на различных объектах, использующих импортные комплексные реагенты, можно сделать вывод: для того, чтобы получить более подходящий реагент, удовлетворяющий всем нормам как на различных блоках ПГУ, так и для классических барабанных котлов, он должен содержать комбинацию аминов, которые, обладая высокой термостабильностью, позволяли бы выдерживать требования норм ведения ВХР и защитить поверхности котла и блока.

Исходя из накопленного опыта использования различных марок реагентов на наиболее распространенном тепломеханическом оборудовании, был разработан новый комплексный аминосодержащий реагент, включающий амины с другими коэффициентами распределения. Таким образом, используя новый комплексный реагент, достигается равномерное распределение аминов по пароводяным трактам как обычных барабанных котлов, так и котлов-утилизаторов, выполненных как по параллельной, так и по последовательной схемам.

На рисунке 2 показаны расчетные значения для первого опытного образца реагента. Эти расчеты позволили создать, а затем испытать ряд реагентов на стендовой установке, имитирующей работу оборудования энергоблоков ТЭС, и на реальных объектах. Полученные результаты позволили провести опытно-промышленные испытания, а затем и заменить хеламин на ряде электростанций.

Внедрение реагента ВТИАМИН КР-33 взамен применяемого ранее Helamin 906Н выполнялось в следующей последовательности:

На первом этапе были проведены теплехимические испытания при ведении водно-химического режима с использованием реагента Helamin 906Н с учетом графика работы энергоблоков.

Концентрация рабочего раствора хеламина, подаваемого в тракт, составляла 3%. Для обеспечения требуемых по инструкции показателей водно-химического режима дозирование велось:

- в напорный коллектор КЭН двумя насосами дозаторами со 100% производительностью каждый ($4.5 \text{ л/час} \times 2 = 9 \text{ л/час}$);
- в БВД с 20% производительностью на каждом котле.

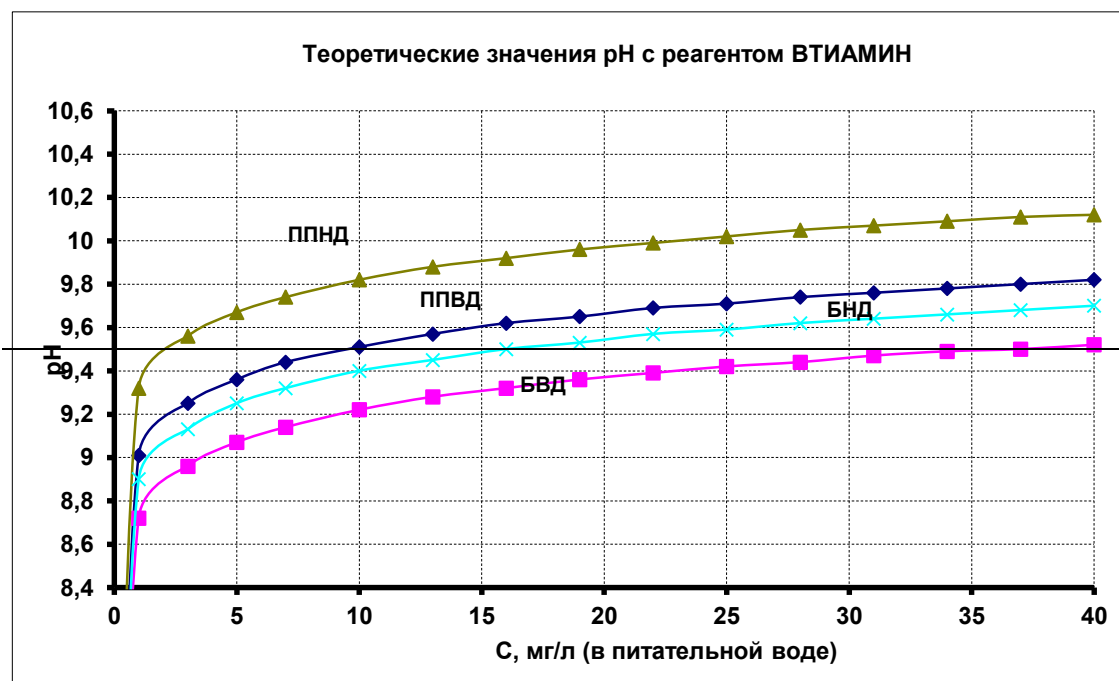


Рисунок 2. Расчетные значения рН с использованием ВТИАМИН в двухконтурном блоке ПГУ

На втором этапе были проведены опытно-промышленные испытания нового реагента в течение 2-х месяцев, целью которых являлись:

- доказательство надежности и стабильности ВХР;
- снижение удельного расхода реагентов.

Всегда большую роль играет сравнение. И для примера возьмем показания ВХР при работе на хеламине и ВТИАМИНе, которые были сделаны во время теплехимических испытаний (рисунки 3÷6).

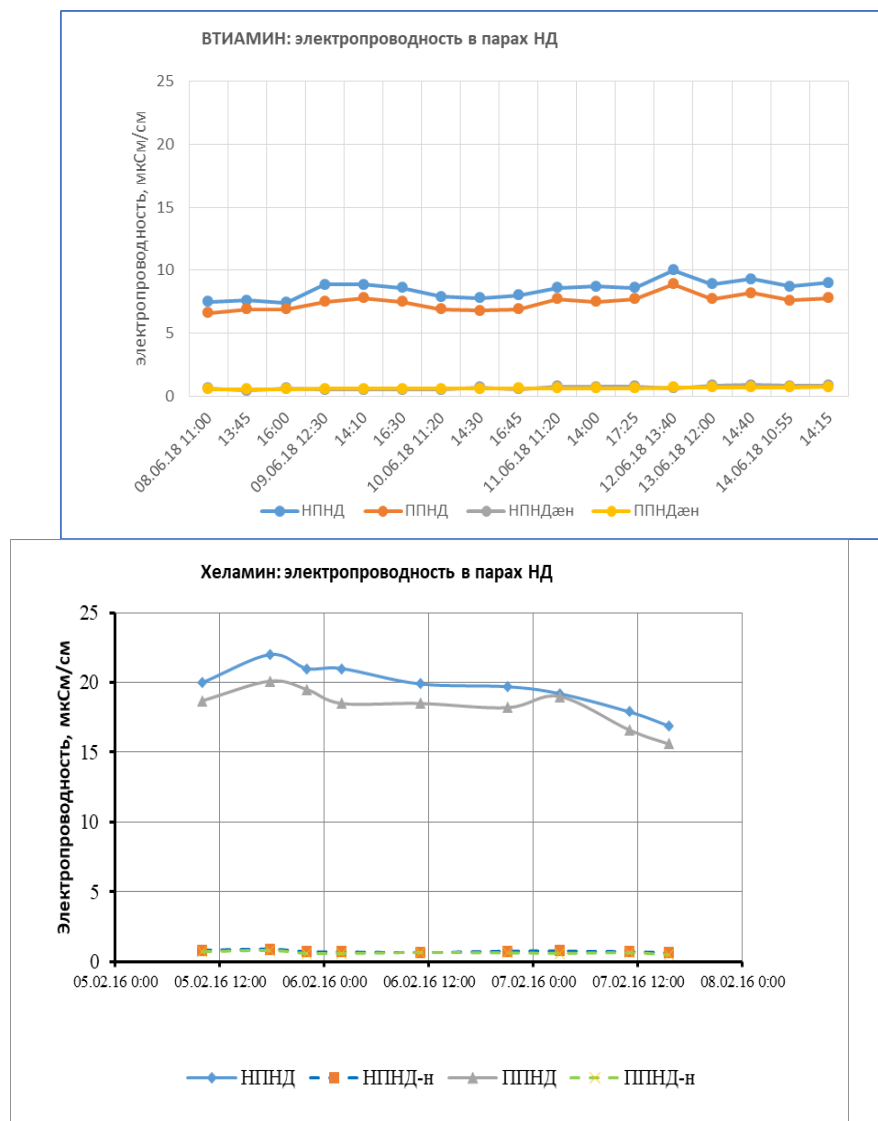


Рисунок 3. Электропроводность паров НД при работе на различных реагентах

И если электропроводность Н-катионированной пробы при работе на хеламине достигала величины 0,85 мкСм/см, то при дозировании ВТИАМИНа она не превышала 0,7 мкСм/см. Но при этом, как видно из графиков, электропроводность прямой пробы снизилась значительно: с 20 до 7÷10 мкСм/см, что говорит о нежелательных компонентах в хеламине.

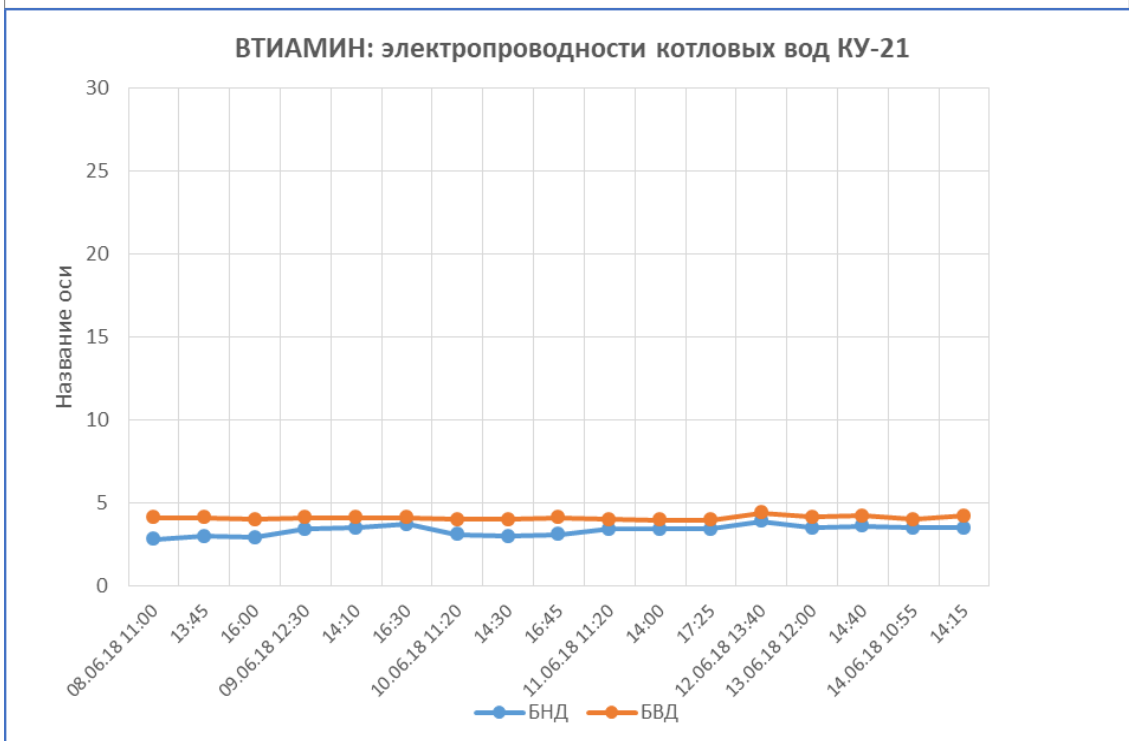
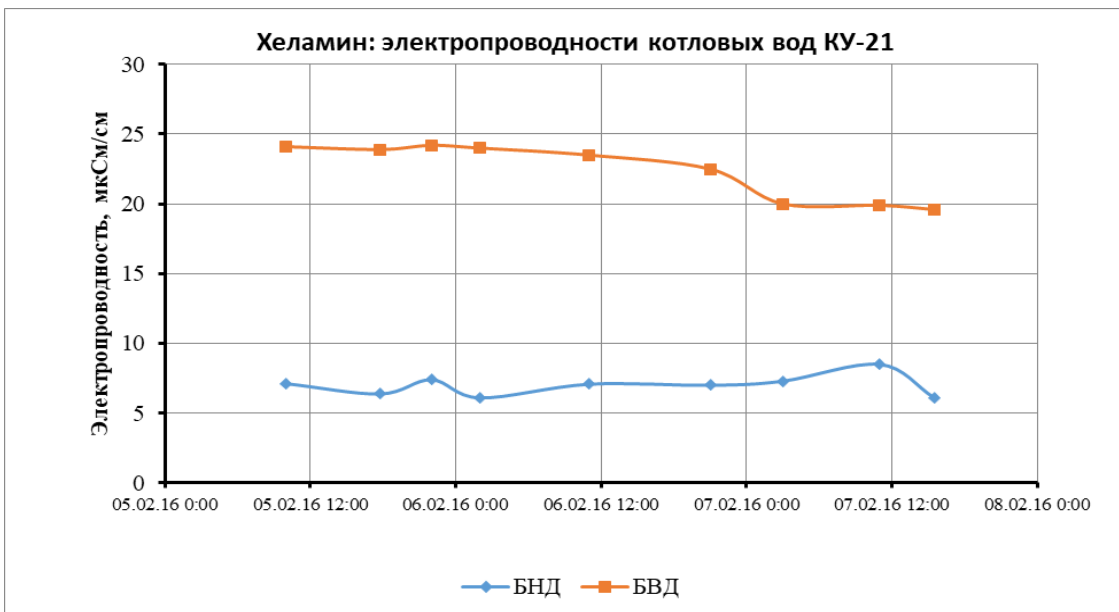


Рисунок 4. Электропроводность котловых вод при работе на различных реагентах

При работе на хеламине, как следует из графиков, разница значений электропроводности в барабанах НД и ВД доходила до 20 мкСм/см, а применение ВТИАМИНа позволило этот показатель практически уравнять. Т.е. это еще одно доказательство того, что применявшийся хеламин марки 906Н содержит «лишние» компоненты.

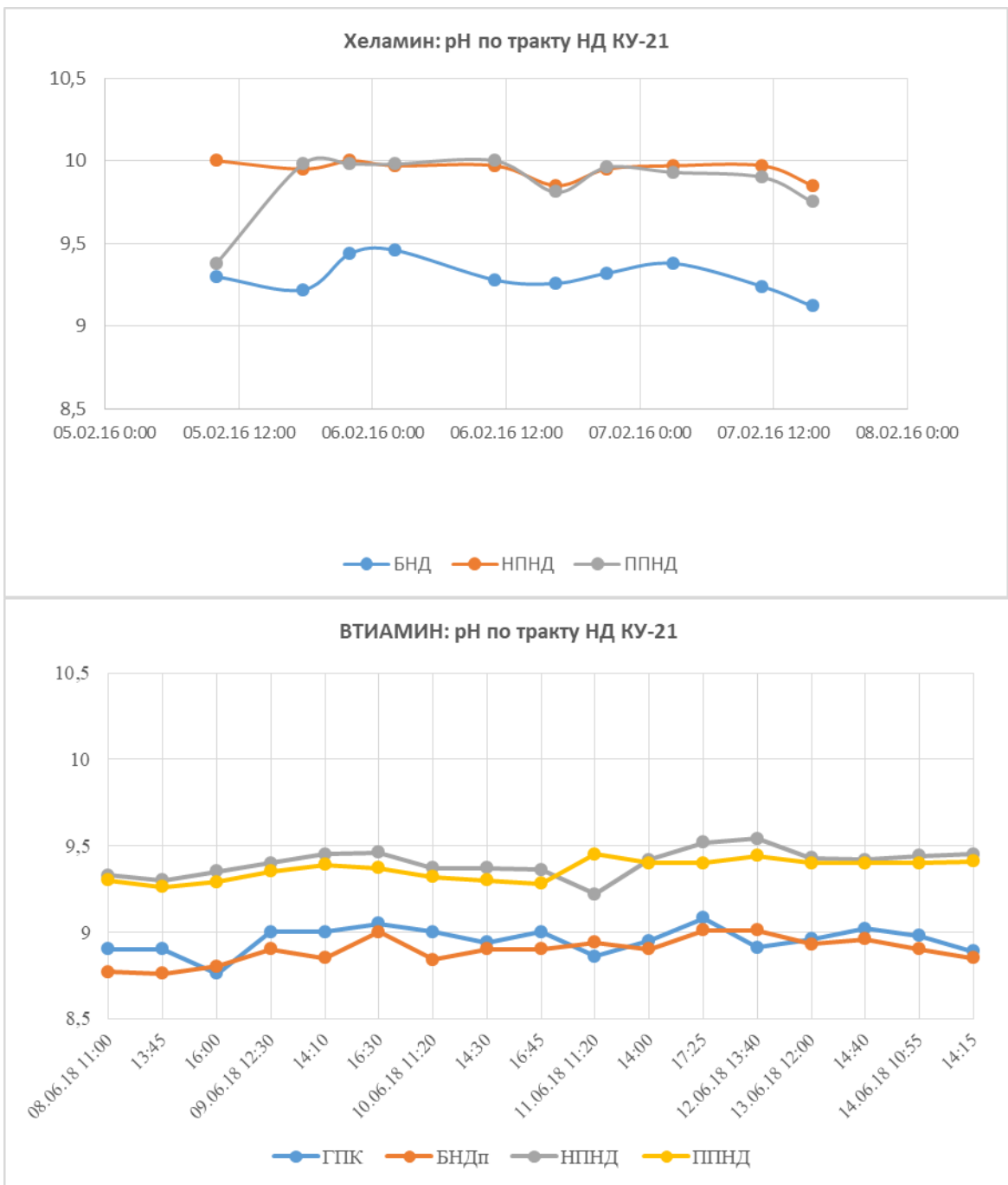


Рисунок 5. Величина рН в контуре НД при работе на различных реагентах

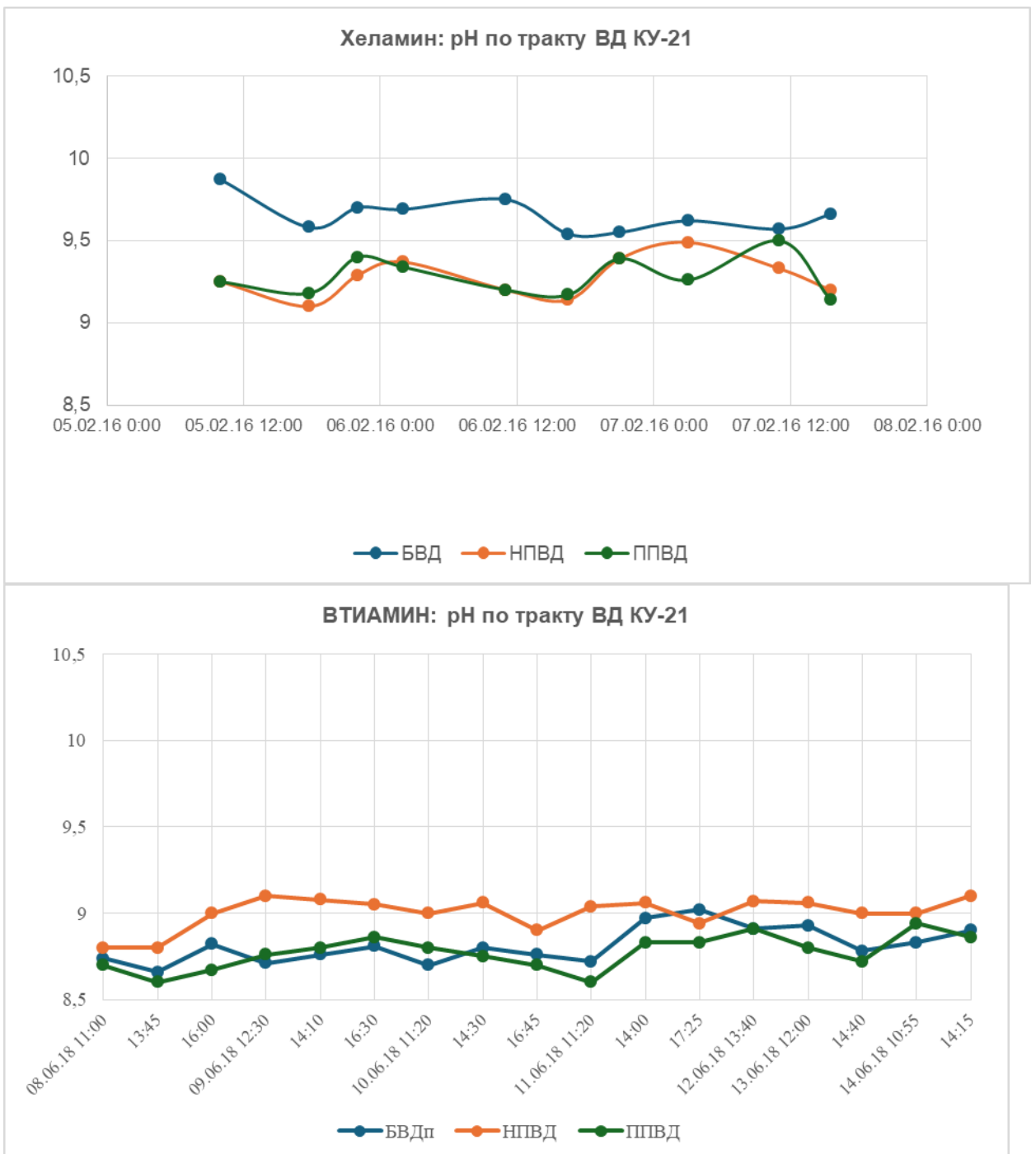


Рисунок 6. Величина рН в контуре ВД при работе на различных реагентах

При осмотре барабанов было зафиксировано (капельный метод) наличие защитных пленок на поверхностях с отметкой стойкости «высшая».

Помимо положительного влияния реагента ВТИАМИН КР-33 на показатели водно-химического режима и защиту поверхностей нагрева было получено сокращение расхода реагента на 40%, по сравнению с ранее применяемым хеламином, без потери надежности работы оборудования.

ТЕХНОЛОГИЯ КИСЛОРОДНОЙ ОЧИСТКИ И КОНСЕРВАЦИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Овечкина О.В.

ОАО «ВТИ»

Надежность и эффективность энергетического оборудования зависят от состояния внутренних поверхностей нагрева и воднохимического режима работы котлов, турбин и мн. др. Для очистки, пассивации и консервации этих поверхностей во Всероссийском теплотехническом институте была разработана технология парокислородной и пароводокислородной обработки. Данная технология основана на применении перегретого пара, воды или пароводяной смеси вместе с кислородом в качестве окислителя.

Ключевые слова: кислород; пароводокислородная очистка, пассивация и консервация; паровой котел; паровая турбина.

Сущность метода.

Технология парокислородной и пароводокислородной очистки, пассивации и консервации основана на воздействии на загрязненную продуктами коррозии поверхность перегретого пара с кислородом, пароводяной смеси с кислородом или воды с кислородом [1].

В питательную воду или пар производится дозировка газообразного кислорода. Далее осуществляется продувка внутренних поверхностей оборудования или трубопроводов.

При этом происходит окисление продуктов коррозии, уменьшения их сцепления с поверхностью металла и вынос из очищаемого тракта водой, пароводяной смесью или перегретым паром. На поверхности металла образовывается защитная пленка, которая защищает от коррозии на длительный период работы и при простое оборудования или трубопроводов.

Исследование коррозионной стойкости образованного защитного покрытия на образцах подтвердили устойчивость защитных пленок в течение длительного времени и обеспечение надежной консервации – 5 лет [2].

Следует отметить, что процессы удаления отложений с поверхностей нагрева, а также сопровождающие их химические реакции, зависят от вида отложений.

При проведении работ используются специальная машина, оборудованная емкостью с жидким кислородом, насосом для его подачи в систему и нагревателем для преобразования жидкого кислорода в газообразный.

История, разработка, внедрение.

Технологии ПКО и ПВКО разрабатывались специалистами ОАО «ВТИ» для защиты от коррозии энергетического оборудования: котла, турбины, ПВД с водяной и паровой сторон, трубопроводов высокого давления электростанций.

Ранее предпусковые и эксплуатационные промывки пароводяных трактов котельных агрегатов проводились дорогостоящими и дефицитными реагентами, (пищевая лимонная кислота, трилон Б и другие).

Схемы таких промывок имеют значительный расход труб, связаны с большими трудозатратами на монтаж и демонтаж систем очистки.

При проведении химической очистки образуется большое количество стоков, загрязненных химическими реагентами и взвешенными веществами. Химические очистки и применяемые при этом методы пассивации не обеспечивают надежную защиту металла от коррозии.

Одним из основных путей снижения повреждаемости теплоэнергетического оборудования ТЭС, включая поверхности нагрева котлоагрегатов, является поддержание качественного водно-химического режима (ВХР) и внедрение технологии эксплуатационной и предпусковой пароводокислородной очистки, пассивации и консервации энергетического оборудования [3].

Метод парокислородной очистки, пассивации и консервации внутренних поверхностей нагрева энергооборудования был разработан специалистами водного отделения ОАО «ВТИ» и внедрен в 1980 г. на ТЭЦ-25 Мосэнерго совместно со специалистами станции и «Мосэнергомонтажа». За период с 1980 г. по 1992 г. метод был применен на 75 энергоблоках (Ставропольская ГРЭС, Березовская ГРЭС, Экибастузская ГРЭС, Нижневартовская ГРЭС, Харьковская ТЭЦ-5, Абаканская ТЭЦ, Петрозаводская ТЭЦ и др.).

Продолжительные исследования и накопленный опыт позволили усовершенствовать технологию и устранить возникшие трудности при проведении предпусковой и эксплуатационной пароводокислородной очистки, пассивации и консервации поверхностей нагрева энергооборудования и трубопроводов (Троицкая ГРЭС, Красноярская ГРЭС-2, Новочеркасская ГРЭС, Череповецкая ГРЭС, Благовещенская ТЭЦ, Ивановские ПГУ, ПГУ-800 Пермской ГРЭС, Усть-Илимская ТЭЦ и многие другие).

Продолжительность обработки зависит от исходной загрязненности обрабатываемой поверхности.

Метод может использоваться для защиты от коррозии поверхностей различного вида оборудования: барабанных и прямоточных котлов, котлов-утилизаторов парогазовых установок, промпароперегревателя, проточной части турбины, лопаточного аппарата, подогревателей высокого давления и трубопроводов [4,5]. Помимо энергетики возможно применение парокислородной и пароводокислородной технологии в других отраслях промышленности, например заводах-изготовителях энергетического оборудования, в химической промышленности, автомобильной, оружейной технике и т.д.

Преимущества технологии.

Эффективность

Применение технологии эффективно, т.к. очищает внутренние поверхности нагрева после монтажа и какого-то времени эксплуатации; обеспечивает глубокую пассивацию металла и позволяет отказаться от консервации оборудования во время останова; предотвращает перенос продуктов коррозии по пароводяному тракту энергоблока в пусковых, переменных и стабильных режимах эксплуатации.

Экологичность

Технология пароводокислородной очистки, пассивации и консервации обеспечивает экологическую чистоту, т.к. не имеет сточных вод и не загрязняет водоемы.

Экономичность

Пароводокислородная очистка, пассивация и консервация обеспечивает высокую экономичность:

- отсутствуют сложные металлоемкие схемы обработки;
- не применяются органические и неорганические кислоты, ранее использовавшиеся для очистки котлоагрегатов;
- исключает трудоемкие работы по монтажу и демонтажу схем и осуществляется в период пуска или останова котлов (энергоблоков);
- не требуются специальные сооружения для приема, переработки и захоронения сточных вод.

Широкое распространение получила технология при частичной или полной замене поверхностей нагрева во время проведения капитальных ремонтов.

Весьма высока эффективность и экономичность пароводокислородных обработок при их выполнении после проведения химических очисток, когда количество отложений более 500г/м². Это позволило на ряде ТЭС перейти на применение упрощенных технологий химических промывок с использованием пароводокислородной доочистки, пассивации и консервации.

Надежность

Технология пароводокислородной очистки, пассивации и консервации обеспечивает надежную пассивацию микротрещин и язв, ранее имевшихся в металле.

Повышается надежность эксплуатации энергооборудования, вследствие значительного снижения повреждаемости поверхностей нагрева.

Внедрение и успешное проведение пароводокислородной очистки требует глубоких научных знаний технологии процессов очистки, соблюдения техники безопасности при проведении работ, а также большого опыта использования данной технологии.

В настоящее время специалистами ОАО «ВТИ» технология ПВКО, П и К успешно применена более чем на 300 энергоблоках и отдельных котлах, а также широко внедрена на мощных энергоблоках страны (300, 500, 800 МВт) с котлами СКД или барабанными котлами.

На основе опыта проведения парокислородной и пароводокислородной очистки, пассивации и консервации выпущены ГОСТ Р 59961-2021 и ГОСТ Р 70285-2022.

Список литературы.

[1] Манькина Н.Н. Физико-химические процессы в пароводяном цикле электростанции. – М.: Энергоатомиздат, 2008.

[2] СТО ВТИ 37.005-2013 Методические указания по эксплуатационной очистке, пассивации и консервации внутренних поверхностей энергооборудования. Н.Н. Манькина, Л.С. Журавлев, А.В. Кирилина, О.В. Овечкина. – ОАО «ВТИ», 2013.

[3] Результаты проведения предпусковой пароводокислородной очистки, пассивации и консервации на теплоэнергетических станциях страны // О.В. Овечкина, Л.С. Журавлев.

[4] Некоторые особенности проведения предпусковой и эксплуатационной парокислородной и пароводокислородной технологии // О.В. Овечкина, Л.С. Журавлев.

[5] Манькина Н.Н. Консервация, пассивация и очистка проточной части турбин парокислородной технологией / Н.Н. Манькина, Л.С. Журавлев, А.В. Кирилина, О.В. Семенова, В.Н. Шамко // Теплоэнергетика. – 2002. - №7. – С. 36-38.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ПЕРЕООРУЖЕНИЕ ВПУ НОВОКУЙБЫШЕВСКОЙ ТЭЦ-1 - ЭФФЕКТИВНОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ЗАТРАТ И УМЕНЬШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ

Федотова Т.Б.

ООО «ТЭХ-Групп»

Водоподготовительные установки (ВПУ) на ТЭС предназначены для восполнения потерь пара и воды в основном контуре станции. На сегодняшний день для получения обессоленной воды существует большое количество всевозможных вариантов схем водоподготовки.

Поскольку большинство ВПУ в энергетике были построены более 50–70 лет назад, в настоящее время становится наиболее актуальной проблема модернизации существующего оборудования химических цехов с целью снижения эксплуатационных затрат и, соответственно, себестоимости производимой продукции, а также повышения надежности работы водоподготовительного оборудования. Кроме того, постоянное ужесточение экологических требований к составу сбрасываемых сточных вод и к их количеству, с одной стороны, постепенное ухудшение качества исходной воды, ежегодное удорожание реагентов, смолы, с другой, также приводят к необходимости совершенствования традиционных технологий и созданию новых современных, экологичных и экономичных схем обессоливания воды.

Основное оборудование установок химического цеха Новокуйбышевской ТЭЦ-1 Самарского филиала ПАО «Т Плюс» отработало более 70 лет, с 1951 г., физически и морально устарело и требовало реконструкции:

- не обеспечивались нормативные удельные эксплуатационные расходы реагентов;
- не обеспечивалось стабильно нормативное качество вырабатываемой воды согласно требованиям изготовителя котлов-утилизаторов ГТУ-200 и энергетических котлов высокого давления;
- требовались увеличенные ремонтные затраты;
- требовалась оптимизация состава технологического оборудования и оперативного персонала;
- не обеспечивалась надежность ВПУ, так как в существующей схеме отсутствовали баки запаса обессоленной воды;
- требовалось приведение к целевому составу оборудования установок подготовки воды тепловой сети № 1, № 2 химического цеха, которые были связаны в технологической схеме с оборудованием обессоливающей установки.

На сегодняшний день наиболее перспективной технологией очистки воды невысокой минерализации с повышенным содержанием органических примесей, что характерно для используемой на ТЭЦ воды р. Волги,

прошедшей оборотную систему охлаждения, является противоточное ионирование.

В 2021 г. Самарским филиалом ПАО «Т Плюс» был заключен договор с компанией ООО «ТЭХ-Групп» на реконструкцию существующей ВПУ «под ключ». ООО «ТЭХ-Групп» была поставлена задача провести модернизацию химического цеха в условиях действующего производства с непрерывающейся выработкой обессоленной воды в максимально сжатые сроки. Поэтому разработка проектно-сметной документации, прохождение экспертизы промышленной безопасности, получение необходимых согласований проводились параллельно с демонтажными работами на выбранной площадке строительства.

В объем реконструкции входили автоматизация дозирования коагулянта в осветлитель, работающего по схеме известкование с коагуляцией, автоматизация работы осветлительных механических фильтров 1 степени, организация и автоматизация 2 степени механической фильтрации, полностью новая автоматизированная обессоливающая установка с узлом регенерации, автоматизированный узел сбора и выдачи очищенной воды потребителям. Заменены все насосные агрегаты.

В результате проведенного обследования была определена необходимая площадка для монтажа новой установки. Демонтаж устаревшего оборудования проводили в условиях действующего производства в зоне работающего оборудования.

Были выполнены все необходимые переемы для обеспечения постоянства выработки очищенной воды для питания котлов на период строительства, поскольку, как и многие станции, Новокуйбышевская ТЭЦ-1 — это предприятие с непрерывным циклом работы.

При проектировании и строительстве учитывали мировой опыт работы систем очистки. Но при этом максимально использовали продукцию и комплектующие российских предприятий-производителей, не потеряв ни в цене, ни в качестве.

Большая часть основного технологического оборудования была изготовлена на производственных площадках компании ООО «ТЭХ-Групп».

Разработаны основные технические решения проекта, выбрана и согласована одна из самых эффективных на сегодняшний день противоточная технология ионного обмена Пьюропак с использованием зажатых слоев фильтрующего материала.

В 2022 г. начато строительство новой установки.

На установке в качестве 1 степени фильтрации задействованы двухкамерные осветлительные механические фильтры МФОВ-1-2К-3,0-0,6 в количестве 3 шт. Проведено их оснащение автоматической арматурой.

С целью достижения высокого по содержанию взвешенных веществ качества осветленной воды, необходимого для противоточной технологии ионного обмена с «закатым слоем», на базе существующих Н-катионитовых фильтров II-й степени организована вторая ступень механической фильтрации с мультимедийной трехслойной загрузкой.

Нагрузка на механических фильтрах 1 и 2 ступени поддерживается автоматически в зависимости от уровня в баках осветленной воды.

В состав новой обессоливающей установки входят три блока фильтров (БФ), три цепочки. В каждом блоке фильтров осветленная вода подается по трубопроводу на Н предвключенный катионитовый фильтр, работающий по прямоточной технологии фильтрования, далее вода поступает на двухкамерный Н-катионитовый противоточный фильтр, работающий по технологии противоточного ионирования с применением зажатых слоев Пьюропак. Противоточный фильтр представляет собой двухкамерный аппарат. Обе камеры фильтра загружены сильнокислотным катионитом в Н-форме Purolite. Далее Н-катионированная вода из фильтра поступает в декарбонизатор, совмещенный с баком декарбонизованной воды.

Декарбонизатор и его бак изготовлены из полимерного материала.

Из бака вода подается на двухкамерный ОН-анионитовый противоточный фильтр. ОН-анионитовый фильтр также работает по технологии противоточного ионирования с применением зажатых слоев «Пьюропак», загружен анионитом Purolite. Размеры фильтров, объемы каждой камеры рассчитаны индивидуально с учетом качества поступающей на очистку воды и производительности блока.

Работа БФ обессоливания организована так, что нагрузка на блок изменяется автоматически в зависимости от количества обессоленной воды, выдаваемой в котельный цех суммарно по трем магистральным трубопроводам.

Производительность каждого блока составляет 70 м³/ч, суммарно 210 м³/час.

Тип и объем смол, а также конструкция фильтров, рассчитаны с помощью лицензионного программного комплекса расчета противоточного ионного обмена технологии Пьюропак, таким образом, что «срабатывание» всех смол в одной цепочке происходит одновременно. Это позволяет экономно расходовать реагенты и энергоресурсы для регенерации, упрощать автоматизацию и в целом максимально повысить КПД ВПУ.

Новокуйбышевская ТЭЦ-1 отличается тем, что количество вырабатываемой обессоленной воды меняется от 20 м³/ч вплоть до 260 м³/ч, причем иногда весьма неожиданно.

В случае низких нагрузок по обессоленной воде для сохранения линейных скоростей фильтрации, а также при быстрой отмывке блока фильтров перед включением в работу из резерва после регенераций, организована линия рециркуляции.

Приготовление регенерационных растворов для фильтров производится на обессоленной воде. Работа узла регенерации организована в автоматическом режиме.

Для заполнения фильтров смолой на начальной стадии при запуске установки и для дальнейших периодических (ежегодных) отмывок смолы на установке смонтирована емкость взрыхления ионитов, оснащенная

встроенным струйным насосом (эжектором). Емкость взрыхления оснащена всей необходимой арматурой и обвязкой.

Для сокращения водопотребления химического цеха и снижения объема безвозвратных потерь предусмотрены узлы деления сточных вод по УЭП. Перенаправление потоков (переключение арматур) на повторное использование или утилизацию происходит автоматически.

На трубопроводе выхода подготовленной воды из каждого фильтра установлены фильтры-ловушки (ФЛИ) для предотвращения выноса смолы.

Управление работой вновь смонтированной установкой осуществляется с рабочего места оператора на базе микропроцессорного комплекса управления с применением программного обеспечения российской компании «Тесон». На щите управления расположены два АРМ: основной и дублирующий. В распоряжении оператора мнемосхемы блока механической фильтрации, блоков фильтров №№ 1–3, узла регенераций и узла разделения стоков, принципиальной схемы распределительных трубопроводов, бакового хозяйства, блокировки и защиты, текущие параметры, отчеты.

На мониторах отражается текущее состояние технологического процесса. Все данные архивируются. Управление осуществляется в автоматическом режиме по заданному алгоритму, также можно управлять установкой дистанционно или с местных пультов управления.

Водоподготовительная установка оснащена приборами автоматического контроля производства российских предприятий: ООО «ВЗОР», ООО НПП «ЭЛЕМЕР», ГК «ВЗЛЕТ», АО ПГ «МЕТРАН».

В процессе пуско-наладочных работ была осуществлена наладка запорной и регулирующей арматуры, наладка современного программно-технологического комплекса АСУ согласно разработанным ООО «ТЭХ-Групп» алгоритмам управления.

Высокое качество обессоленной воды при большой единичной производительности ионообменных фильтров обеспечивается автоматизацией управления как отдельными фильтрами и узлами, так и всей установки в целом. Оперативный персонал контролирует состояние технологического процесса по мониторам с применением визуализации, разрешает системе проводить те или иные операции и в любой момент может переключить управление установкой на дистанционный или ручной режим.

Опыт эксплуатации новой современной ВПУ доказывает ее преимущество по сравнению с традиционной, а именно снижение количества необходимых эксплуатируемых фильтров, единиц арматуры, демонстрирует высокие обменные емкости ионитов, высокое качество фильтрата, которое обеспечивается при небольших расходах реагентов на регенерацию - не более 60 - 80 г/г-экв; уменьшение количества высокоминерализованных сточных вод, отмывочных вод и, как следствие, снижение водопотребления в целом.

В таблице 1 приведено качество обессоленной воды до и после реконструкции по данным лаборатории Новокуйбышевской ТЭЦ-1.

Таблица 1. Качество обессоленной воды до и после реконструкции

Показатель	Нормативные данные	Средние значения за полный фильтроцикл блока фильтров (от пуска БФ до его останова)		
		«ДО» сентябрь 2022 – ноябрь 2022	«ПОСЛЕ» декабрь 2022 - сентябрь 2023	разница в %-ом отношении
УЭП, мкСм/см	менее 2	0,76	0,33	57 %
Жесткость общая, мкг-экв/дм ³ (⁰ Ж*10 ⁻³)	менее 1	0,20	0,20	0 %
Натрий, мкг/дм ³	менее 80	42,2	7,8	82 %
Железо, мкг/дм ³	не норм.	6,7	4,8	28 %
Кремниевая кислота, мкг/дм ³	менее 100	32,45	12,0	63 %

Улучшение показателей качества обессоленной и, как следствие, питательной воды котлов, позволило снизить размер непрерывной продувки котлов-утилизаторов:

- по низкому давлению на 33÷55 %,
- по высокому давлению на 45÷51 %.

В таблице 2 приведен сравнительный анализ удельных расходов химических реагентов и потребления воды на собственные нужды (СН) параллельно точной обессоливающей установки за 2022 г. до реконструкции и установки противоточного обессоливания за период ноябрь 2022 — сентябрь 2023 гг. после реконструкции.

Таблица 2 - Удельные расходы, величина водопотребления на собственные нужды

Наименование реагента	Фактический расход ДО реконструкции	Фактический расход ПОСЛЕ реконструкции	% снижения
Расход серной кислоты (100 %), г/т	623,06	364,71	41,5
Расход едкого натра (100 %), г/т	266,29	178,32	33,0
Расход едкого натра (100 %), г/т (нейтрализация сточных вод)	324,42	197,44	39,1
СН (МФ + ОУ), в т.ч. СН обессоливающей установки, %	26,7	12 5,45	55,1

В рамках реализации проекта достигнуто:

- сокращение водопотребления и водоотведения;
- снижение размера сбросных высокоминерализованных сточных вод ВПУ;
- снижение удельных расходов химических реагентов;
- уменьшение количества фильтровального оборудования;
- снижение затрат на поставку химических реагентов;

- повышение качества питательной воды котлов;
- повышение надежности работы за счет применения баков запаса обессоленной воды;
- снижение потребления топлива за счет сокращения величины непрерывной продувки;
- оптимизация численности оперативного персонала.
- улучшение условий труда персонала, повышение квалификации работников.

Ввод в эксплуатацию новой установки позволил снизить расходы воды на водопотребление и водоотведение станции, расход серной кислоты и щелочи и, как следствие, снизить экологическую нагрузку от предприятия на окружающую среду.



МЕТОД АПРИОРНОГО РАНЖИРОВАНИЯ ФАКТОРОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Тимошкевич И.В.

Белорусский Национальный Технический Университет.

Государственное научное учреждение

«Институт жилищно-коммунального хозяйства

Национальной академии наук Беларуси»

Аннотация: в статье представлен анализ априорной информации и выбор факторов, влияющих на эффективность выполнения технологического процесса системы водоснабжения условного населенного пункта из артезианских скважин посредством электронасосных агрегатов, методом априорного ранжирования определены наиболее значимые факторы, оказывающие существенное влияние на эффективность выполнения технологического процесса водоснабжения.

Введение.

Метод априорного ранжирования факторов является экономически обоснованным, эффективным способом выбора наиболее значимых факторов на начальном этапе проведения исследований и широко применяется для отсеивания незначимых факторов при подготовке плана эксперимента, дает возможность оценки процедуры принятия решения о согласованности мнений экспертов и значимости рассматриваемых факторов.

Априорной называется информация, которой располагает исследователь до того, как он приступит к проведению исследований. Объем этой информации, как правило, достаточно велик, но имеет довольно низкую достоверность. Для принятия квалифицированного изыскательского решения в этих условиях часто применяется метод априорного ранжирования факторов, оказывающих значительное влияние на состояние объекта. При использовании данного метода следует проводить ранжирование факторов в соответствии с их влиянием на достижение поставленной перед системой цели [1,2]. В настоящей работе принят ряд допущений рассматривается технологический процесс водоснабжения условного населенного пункта, который зависит от подъема, передачи, очистки, транспортировки, контроля транспортировочных труб, и потребления. Стоит отметить, что не маловажным фактором является контроль состояние трубопроводной системы, системы подачи воды в дома, а это можно выполнить с помощью IoT-датчиков, контроля протечек, так же не обходим и контроль потраченной воды жильцами дома, этот контроль можно так же осуществлять с помощью счетчиков с технологией Интернета вещей.

Основная часть.

Обычно априорное ранжирование факторов проводят в следующей последовательности. На основании литературных данных составляют список факторов, влияющих на исследуемый параметр, и устанавливают область определения каждого из факторов. Затем предлагают специалистам, работающим в данной области, расположить факторы в ряд по степени их влияния. При этом каждый специалист может дополнить список, если он, по его мнению, не является полным или высказать мнение об изменении интервалов варьирования. При подборе специалистов необходимо стремиться к наличию среди них представителей возможно большего числа научных школ. При сборе мнений каждому из специалистов предлагается заполнить анкету, в которой перечислены факторы, их размерность и предполагаемые интервалы варьирования. Заполняя анкету, специалист определяет место факторов в ранжированном ряду [3].

При ранжировании факторов, оказывающих влияние на эффективность выполнения технологического процесса системы водоснабжения, вклад каждого фактора оценивается по величине ранга-места, которое отводится специалистом данному фактору с учётом их предполагаемого влияния. Фактору, которому приписывается ведущая роль, отводится первое место, остальные располагаются в порядке убывания степени их влияния на выбранный параметр. Если трудно определить превалирующее влияние какого-то фактора над другим, то им присваиваются одинаковые ранги, являющиеся средним арифметическим из предполагаемой их суммы рангов. Результаты опроса специалистов в выявлении основных составляющих объектов водоснабжения представляют в виде матрицы рангов подробнее в статье [2]. Так же исходя из полученных данных сделан вывод, что необходимо провести ранжирование факторов системы водоснабжения.

В нашем случае восьмерым специалистам было предложено проранжировать таблицу 1 с различным количеством факторов (x_1, x_2, \dots, x_n), 4 специалиста являются сотрудниками научно-исследовательского института, а 4 являются работниками практиками завода по водоснабжению. Для каждого фактора находят сумму рангов $\sum_{j=1}^m a_{ij}$, где m - число опрошенных специалистов; a_{ij} - ранг i -го фактора, присвоенный j -м исследователем. Затем вычисляют отклонение Δ суммы рангов от средней суммы рангов для каждого из факторов по формуле 1:

$$\Delta_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} - \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m a_{ij} \quad (1)$$

где Δ_i - отклонение суммы рангов i -го фактора от средней суммы рангов;

k - число факторов;

$\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m a_{ij}$ - средняя сумма рангов.

Находим для каждого из факторов отклонение Δ суммы рангов от средней суммы рангов. Отклонение Δ_1 суммы рангов первого фактора от средней суммы рангов по формуле 1.

Определив значения Δ_i , для каждого из факторов, оценивают степень согласованности мнений опрошенных специалистов. Для этого используют коэффициент конкордации W , который вычисляют по формуле 2:

$$W = \frac{12S}{m^2(k^2 - k)} \quad (2)$$

где $S = \sum_{i=1}^k \Delta_i * \Delta_i$, расчет формулы 2: $W = \frac{12 * 1171,88}{8^2(8^2 - 8)} = 0,436$.

Установлено, что при $k > 2$ величина $m(k - 1)W$ подчиняется χ^2 -распределению с числом степеней свободы $f = k - 1$. Значимость коэффициента конкордации W устанавливают с помощью критерия Пирсона. Для этого находят расчетное значение χ_p^2 по формуле 3:

$$\chi_p^2 = m(k - 1)W = \frac{12S}{mk(k+1)} \quad (3)$$

Расчетное значение χ_p^2 сравнивают с табличным значением из распределения Пирсона которые представлены в источнике [4], найденным для принятого уровня значимости и числа степеней свободы $f = k - 1$. Гипотеза о наличии согласия мнений опрошенных специалистов принимается, если $\chi_p^2 \geq \chi_t^2$.

Расчёт для данных факторов из таблицы 1 $\chi_p^2 = m * (k - 1) * W = 8 * (8 - 1) * 0,436 = 24,416$.

При 95%-ном уровне значимости ($\alpha = 0,05$) и числе степеней свободы $f = k - 1 = 7$. Табличное значение χ_t^2 составляет 14,06714. Так как $\chi_p^2 = 24,416 > \chi_t^2 = 14,067$, то можно считать, что мнения специалистов согласуются.

Убедившись в согласованности мнений специалистов, можно построить диаграмму рангов. При построении этой диаграммы по оси абсцисс откладывают факторы в порядке возрастания суммы рангов, а по оси ординат - суммы рангов. Для рассматриваемого примера диаграмма рангов приведена на рисунке 1. На этом рисунке заштрихованная часть диаграммы характеризует степени влияния факторов на исследуемую величину. Степень влияния фактора на исследуемую величину оценивается по величине суммы рангов: чем меньше сумма рангов фактора, тем большее влияние он оказывает на исследуемую величину.

Таблица 1. Основные факторы системы водоснабжения

Номер специалиста	Факторы							
	Напор воды в системе водоснабжения, бар	Годовая потребность региона в воде, м ³	Производительность водозаборных сооружений, м ³ /сут	Производительность систем водоподготовки, м ³ /сут	Пропускная способность трубопроводов, м/сек	Объём водонапорных башен или резервуаров, м ³	Учет и контроль необоснованных потерь воды, %	Учет и контроль водопотребления, м ³
1	1	6	5	3	4	7	2	8
2	1	2	3	4	7	8	5	6
3	2	1	4	5	7	8	3	6
4	1	2	3	4	7	8	6	5
5	5	1	4	7	6	8	3	2
6	6	1	5	6	7	7	5	5
7	6	1	8	7	3	5	2	4
8	4	1	4	5	3	7	5	6
Сумма рангов $\sum a_{ij}$	26	15	36	41	44	58	31	42
Отклонение Δ_i суммы рангов от средней суммы рангов	-10,63	-21,63	-0,63	4,38	7,38	21,38	-5,63	5,38
Квадраты отклонений Δ_i^2	112,89	467,64	0,39	19,14	54,39	456,89	31,64	28,89



Рисунок 1. Диаграмма рангов системы водоснабжения

В таблице 2 представлена проверка ранжирования факторов.

Таблица 2. Проверка рангов факторов системы водоснабжения

Номер специа листа	Факторы							
	Напор воды в системе водоснабжения, бар.	Годовая потребность региона в воде, м ³ .	Производительность водозаборных сооружений, м ³ /сут	Производительность систем водоподготовки, м ³ /сут	Пропускная способность трубопроводов, м/сек	Объём водонапорных башен или резервуаров, м ³	Учет и контроль необоснованных потерь воды, %	Учет и контроль водопотребления, м ³
1	2	8	6,5	1	3	3	1,5	8
2	2	6,5	1,5	2,5	6,5	6,5	6	6
3	4	3	4	4,5	6,5	6,5	3,5	6
4	2	6,5	1,5	2,5	6,5	6,5	8	3,5
5	6	3	4	7,5	4	6,5	3	1
6	7,5	3	6,5	6	6,5	3	6,5	3,5
7	7,5	3	8	7,5	1,5	1	1,5	2
8	5	3	4	4,5	1,5	3	6	6
Сумма рангов	36	36	36	36	36	36	36	36

Выполнив анализ и подведя итоги, можно сделать следующие предположения, по результатам проведения анкетирования и полученным данным от специалистов основные составляющие объекта водоснабжения получают следующую значимость по возрастанию, разделив на 3 цвета по степени значимости как видно на диаграмме факторов представленном на рисунке 1 зеленый наиболее значимые, желтый средней значимости, красный наименее значимые:

- 1 место: Годовая потребность региона в воде, м³.
- 2 место: Напор воды в системе водоснабжения, бар.
- 3 место: Учет и контроль необоснованных потерь воды, %.

4 место: Производительность водозаборных сооружений, м³/сут.

5 место: Производительность систем водоподготовки, м³/сут.

6 место: Учет и контроль водопотребления, м³.

7 место: Пропускная способность трубопроводов, м/сек.

8 место: Водонапорные башни или резервуары, м³.

Заключение.

По результатам априорного ранжирования определено влияние основных факторов технологического процесса водоснабжения. Наиболее значимые факторы, оказывающие влияние на эффективность работы технологического процесса водоснабжения: напор воды в системе водоснабжения, годовая потребность региона в воде, учет и контроль необоснованных потерь воды. Средней значимости производительность водозаборных сооружений, производительность систем водоподготовки. И наименее значимые факторы учет и контроль водопотребления, пропускная способность трубопроводов, водонапорные башни или резервуары.

Выполненное априорное ранжирование показало, что даже небольшое снижение числа факторов дает возможность сокращения до 10% объема работ при проведении обследования объектов водоснабжения, для обеспечения высокоэффективного выполнения технологического процесса подъема воды, транспортировки и эксплуатации воды. Так же необходимо отметить, что не маловажным фактором является контроль состояние трубопроводной системы, системы подачи воды в дома, этот контроль можно так же осуществлять с помощью счетчиков с технологией Интернета вещей, которую необходимо внедрять в объекты ЖКХ, для уменьшения потерь воды, уменьшение затрат на поиск протечек путем дистанционного контроля и приема информации с датчиков и также уменьшение времени ремонта протечки, тем самым увеличивая качество работы всей системы водоснабжения.

Список литературы.

1. Башко Ю.А. Методика априорного ранжирования факторов, при исследовании технологического процесса жилищно-коммунального хозяйства – Ч. 1 / Ю.А. Башко // Научно-технический прогресс в жилищном хозяйстве. – Минск, 2023 – С. 58-68.

2. Башко Ю.А. Метод априорного ранжирования факторов при исследовании технологического процесса подъема воды из артезианских скважин /Новые методы и технологии в водоснабжении и водоотведении: сб. тр. // Институт жилищно-коммунального хозяйства НАН Беларуси; под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. В.О. Китикова. – Минск: БГТУ, 2024. – 228 с

3. Априорное ранжирование факторов при наличии связанных рангов. – URL: https://swsu.ru/sveden/files/MU_2.pdf (дата обращения 2024-03-29).

4. Таблица критических точек распределения Пирсона «хи-квадрат») – URL: www.matem96.ru/sprav/spravka4.shtml (дата обращения 2024-03-25).

АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Кузнецова Т.Ф., Прозорович В.Г., Копыш Е.А., Иванец А.И.

Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

Быстрое увеличение количества сточных вод, содержащих токсичные органические красители ставит серьезные задачи перед традиционными системами очистки воды, и по-прежнему остается проблемой для здравоохранения и защиты окружающей среды. Всего в настоящее время существует более 100 000 промышленных красителей с объемом производства около 1 млн т/год, из которых 10–15% попадают в окружающую среду с отходами различных отраслей промышленности [1]. В рамках лабораторных ограничений и с разной степенью успеха изучены многие физико-химические методы обработки воды, демонстрирующие достаточную эффективность удаления красителей с помощью осаждения, коагуляции-флокуляции, седиментации, флотации, фильтрации, а также мембранных, химических, биологических, ионообменных, электрохимических и адсорбционных методов [2-6].

Благодаря простоте эксплуатации, экономической целесообразности, высокой степени удаления загрязнителей, возможности регенерации адсорбентов, а также технической осуществимости и социальной приемлемости наиболее эффективным, перспективным и широко используемым фундаментальным методом к очистке сточных вод является адсорбция [7,8]. Ее прямая и традиционная задача – селективное поглощение компонентов газовых и жидких сред. Адсорбция представляет интерес как самопроизвольный процесс концентрирования компонентов на поверхности раздела гомогенных сопредельных фаз из их объема. Хотя критика использования адсорбции для задач водоочистки хорошо известна, тем не менее, *vice versa* ожидается, что удаление красителей путем адсорбции может стать реальным решением проблемы очистки загрязненной воды от красителей. Среди различных адсорбентов в этом качестве известны пористые углеродные материалы, оксиды металлов, биосорбенты, металлоорганические каркасы и адсорбенты на основе полимеров. Для них достаточно подробно изучено влияние ряда критических параметров, таких как начальная концентрация красителя, рН раствора, температура, доза адсорбента, и предложены механизмы адсорбции, включающие электростатическое притяжение, ионный обмен, поверхностное комплексообразование и π - π – взаимодействие.

На сегодняшний день сохраняется тенденция в разработке активированных углей как пористых адсорбентов с большой удельной поверхностью, адаптируемой текстурой, термостабильностью и малой кислотно-основной реакционной способностью. Однако, несмотря на универсальность в устранении широкого круга загрязнителей [9,10] и

доминирование в жидкофазной адсорбции, особенно при очистке сточных вод, активированные угли обладают медленной кинетикой адсорбции и низкой адсорбционной способностью относительно объемных молекул. Закупорка микропор затрудняет диффузию и снижает эффективность адсорбции [9]. В последние годы внимание исследователей все больше фокусируется на мезопористых адсорбентах, в частности мезопористых молекулярных ситах из оксида кремния (IV), обладающих развитой удельной поверхностью, большим объемом пор и эффективной адсорбцией красителей. Представители данного класса материалов – упорядоченные кремнеземные материалы типа SBA-15 с гексагональной топологией мезопор обладают такими преимуществами, как простота синтеза и регулируемый размер пор с прочными утолщенными стенками [10]. Особенности пористой структуры и текстурные свойства данных материалов облегчают диффузию объемных молекул красителя к активным центрам.

Несмотря на широкое использование активированных углей в процессах адсорбции, самым большим барьером в их промышленном применении остаются высокая стоимость и трудности, связанные с регенерацией [11]. За последние 10 лет возрос интерес к созданию недорогих адсорбентов в качестве альтернативы активированному углю в процессах очистки воды и сточных вод. С учетом сложности проблемы растет использование природных, возобновляемых и недорогих материалов (торф, хитозан, лигнит, мох, хитин, кукурузные початки, сосновые опилки, рисовая шелуха, грибы, отходы переработки овощей, плодов, семян, сахарного тростника, бамбуковая пыль, чайные листья, древесные отходы и др.) как альтернативных адсорбентов в процессах водоочистки [12, 13].

В наши дни ограниченный успех адсорбентов в области применения вызывает опасения по поводу использования адсорбционной способности, генерируемой из данных равновесия как меры оценки их эффективности при очистке воды. За последние несколько десятилетий линейная регрессия была разработана как основной вариант при проектировании адсорбционной системы. Однако недавние исследования показывают растущее расхождение между предсказанными и экспериментальными данными. Тем не менее, несмотря на очевидную предвзятость модели, линеаризация остается устойчивым вариантом в литературе, применяемым более чем для 95% жидкофазных адсорбционных систем, и следующей реальной задачей в области адсорбции является идентификация и уточнение моделей изотерм в различных адсорбционных системах.

В работе анализировали литературные и собственные данные по темплатному синтезу железосодержащих мезопористых кремнеземных систем с иерархической структурой для применения в качестве адсорбентов и гетерогенных катализаторов Фентона при удалении органического красителя из водных растворов. Синтез мезопористого кремнезема с иерархической структурой, настраиваемой предшественником кремнезема, несущим порообразующий темплат-структурообразователь, реализовывали, согласно процедуре, описанной в работе [12]. Железо(II) окклюдируют в

матрицу SiO₂ в процессе ее золь-гель синтеза, получая на неионогенном сурфактанте Synperonic F108 железосодержащий мезопористый кремнезем из смеси тетраэтилортосиликата (ТЭОС, 99 %) и сульфата железа(II) различного молярного состава.

С помощью таких аналитических методов, как низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, рентгеновская дифракция, Фурье-ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия и термический анализ, изучали физико-химические свойства полученных образцов. Их структуру характеризовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием Cu-K_α-излучения (K_α = 0,15418 нм). Данные регистрировали с шагом сканирования 0,02 град и со скоростью 1,0 град/мин. Данные БЭТ и текстурные свойства оценивали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с помощью анализатора поверхности и пористости ASAP 2020MP (Micromeritics, USA). Перед измерением изотерм сорбции азота образцы подвергали дегазации в течение 2 ч при температуре 523 К и остаточном давлении 1,3 × 10⁻¹ Па.

Полученные кремнеземы типа SBA-15 имеют не только монодисперсные цилиндрические мезопоры диаметром в диапазоне 5–30 нм [14], но также супермикропоры или ультрамезопоры внутри стенок гексагонально упакованных каналов SiO₂ с наномасштабной толщиной стенок, ≈ 2 нм. Вещество Synperonic F108, выступающее при синтезе SBA-15 в роли неионогенного темплата, является триблок-сополимером сложного состава, представляющим поли(этиленгликоль)-блок-поли(пропиленгликоль)-блок-поли(этиленгликоль) (рисунок 1).

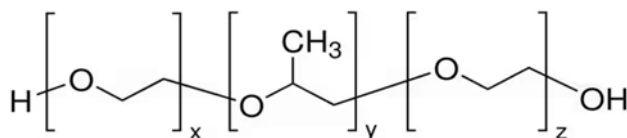


Рисунок 1. Структурная формула Synperonic F108

При комнатной температуре полиэтиленоксидные цепи гидрофильны, тогда как цепи полипропиленоксида имеют тенденцию быть гидрофобными, что приводит к образованию прямых цилиндрических мицелл с полиэтиленоксидными цепочками наружу [14, 15]. Когда мицеллы темплата покрываются слоем гидратированного аморфного кремнезема, полиэтиленоксидные цепи располагаются внутри слоя кремнезема, затем темплат удаляется отжигом, и ультрамезопоры размером в диапазоне 2 ≤ D ≤ 5-6 нм формируются внутри стенок каналов с наноразмерной толщиной [16, 17].

Частицы SBA-15 обычно находятся в форме изогнутых капилляров примерно одинакового размера. На рисунке 2 образец демонстрирует упорядоченный гексагональный массив мезопор, наблюдаемый для всех прокаленных образцов SBA-15, когда электронный луч параллелен главной оси капилляров. Когда он перпендикулярен главной оси, гексагональные массивы цилиндрических пор видны сбоку, и в результате получается

полосатое изображение, подтверждающее двумерную гексагональную структуру 6 nm [14].

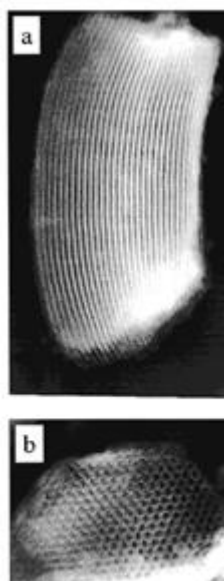


Рисунок 2. Изображение SBA-15, полученное трансмиссионной электронной микроскопией для двух электронных пучков, перпендикулярного (а) и параллельного (б) главной оси пор

На рисунке 3 показаны характерные формы изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для полученных бимодальных железосиликатных мезофаз с признаками сотовой структуры. Данные физической адсорбции-десорбции азота системами типа Fe@M41S и Fe@SBA-15, рассчитанные по измеренным изотермам, приведены в таблицах 1 и 2.

Железо прекурсора заметно изменяет величину удельной поверхности материалов, начиная от значения АВЕТ = 1240 м²/г в образце чистого кремнезема и заканчивая значением АВЕТ = 451 м²/г для образца Fe@SBA-15 с соотношением Fe(II)/Si = 50/50. При этом на кривой NLDFT-распределения пор по размерам, наряду с пиком $D \approx 5$ нм, появляется второй пик, соответствующий преобладающему диаметру мезопор $D \approx 10$ нм (рисунок 3).

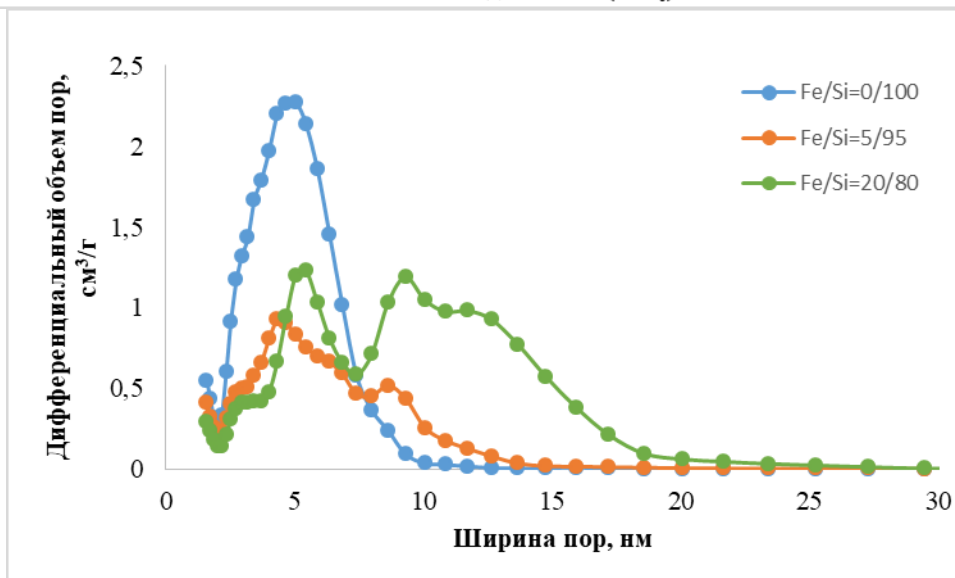
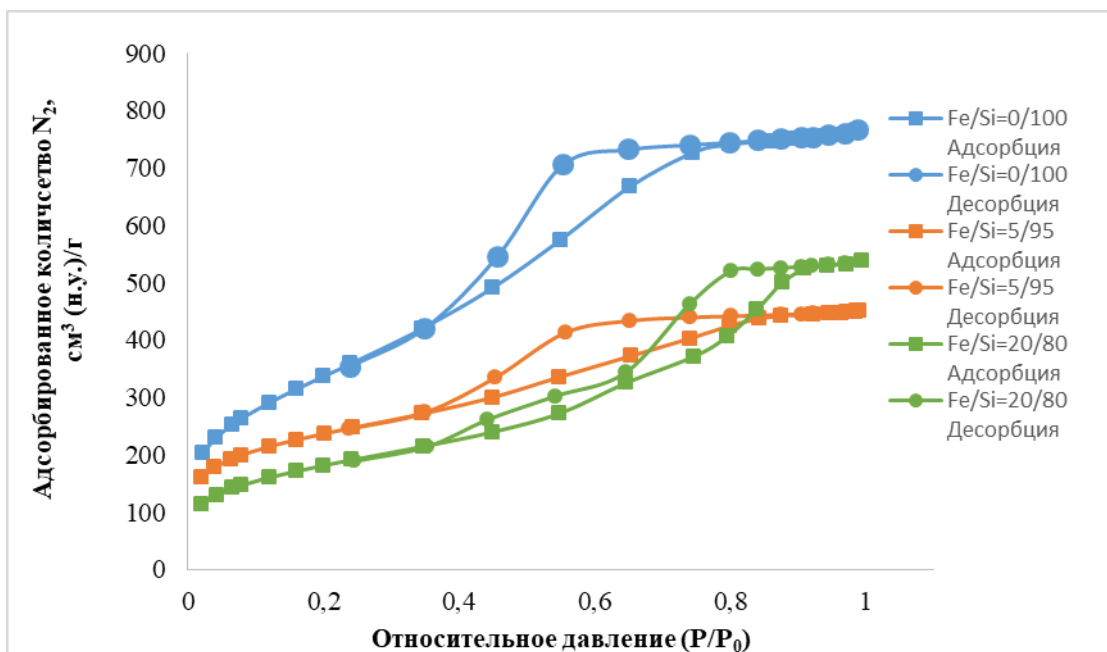


Рисунок 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота комбинированными бимодальными железосиликатными мезофазами типа Fe@SBA-15, полученными на SAA-темплате при различных значениях молярного соотношения Fe(II)/Si, и кривые PSD, рассчитанные NLDFT-методом : а – Fe/Si = 0/100; б – Fe/Si = 5/95; в – Fe/Si = 20/80 мол. %

Данные рентгенофазового анализа в малых углах доказывают, что предшественник железа разрушающе влияет на гексагональную структуру мезопор в железосиликатных мезофазах Fe@SiO₂, полученных *in situ* добавлением ионов Fe(II) как предшественника железа в ходе золь-гель синтеза кремнезема в мягких условиях. Согласно данным РФА в углах $2\theta > 10^\circ$, виды железа, нанесенного на кремнеземную матрицу, индицируются как магнетит, фаялит и маггемит.

Таблица 1. Энергетическая константа $C_{\text{ВЕТ}}$ и удельная поверхность комбинированных полимодальных железосиликатных мезофаз Fe@SBA-15, рассчитанные из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, по ВЕТ, Ленгмюру, ВЈН, NLDFT и сравнительным t -графиком

Fe/Si	A_{sp} , м ² /г	$A_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	A_{L} , м ² /г	A_{micro} , м ² /г	A_{ext} , м ² /г	$A_{\text{ВЈН}}$ Ads, м ² /г	$A_{\text{ВЈН}}$ Des, м ² /г	A_{DFT} , м ² /г	$C_{\text{ВЕТ}}$
0/100	1172	1240	1742	42	1319	1095	1400	2970	67
5/95	824	841	1152	194	647	463	652	1033	234
10/90	729	750	1034	119	630	464	638	816	153
15/85	821	848	1173	116	732	571	772	991	131
20/80	631	657	914	53	604	504	674	867	102
25/75	627	649	900	75	574	489	660	718	119
30/70	667	689	952	90	598	493	690	773	127
50/50	442	451	620	105	346	287	402	569	250
100/0	12	16	27	-	26	15	18	12	40

Таблица 2. Удельный объем и средний диаметр пор комбинированных полимодальных железосиликатных мезофаз Fe@SBA-15, рассчитанные методами Гурвича, БЭТ, ВЈН и сравнительным t -графиком

Fe/Si	$V_{\text{sp Ads}}$, см ³ /г	$V_{\text{sp Des}}$, см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г	$V_{\text{ВЈН}}$ Ads, см ³ /г	$V_{\text{ВЈН}}$ Des, см ³ /г	$D_{\text{sp Ads}}$ 4V/A, по ВЕТ, нм	$D_{\text{sp Des}}$ 4V/A, по ВЕТ, нм	$D_{\text{ВЈН}}$ Ads 4V/A, нм	$D_{\text{ВЈН}}$ Des 4V/A, нм
0/100	1,18	1,18	0,006	1,13	1,32	3,8	3,8	4,1	3,8
1/99	0,63	0,63	0,075	0,47	0,55	3,2	3,2	4,5	3,7
5/95	0,70	0,69	0,083	0,53	0,62	3,3	3,3	4,6	3,8
10/90	0,64	0,64	0,048	0,52	0,60	3,4	3,4	4,5	3,7
15/85	0,86	0,84	0,044	0,74	0,84	4,1	3,9	5,2	4,4
20/80	0,83	0,82	0,016	0,78	0,88	5,1	5,0	6,1	5,2
25/75	0,88	0,86	0,027	0,82	0,93	5,4	5,3	6,7	5,6
30/70	0,84	0,84	0,034	0,77	0,90	4,9	4,9	6,2	5,2
50/50	0,54	0,53	0,045	0,48	0,53	4,8	4,7	6,6	5,3
100/0	0,03	0,03	0,006	0,04	0,04	7,5	7,4	9,6	7,6

Для исключения влияния конкурирующего процесса адсорбции катализаторы на основе комбинированных железосиликатных мезофаз типа Fe@SBA-15 с различным молярным соотношением Fe(II)/Si насыщали раствором метиленового синего (160 мг/л; рН 9,0; 25 °С) в темноте в течение 90 мин. Затем к аликвоте красителя объемом 10,0 мл (32,0 мг/л; рН 9,0; 25 °С) добавляли 20,0 мг катализатора и 24 мкл 50 масс.% раствора H₂O₂ (20 ммоль/л). Для оценки кинетических зависимостей пробы отбирали через

5, 10, 20, 40, 60, 90, 120 и 180 мин. Результаты исследования представлены на рисунке 4 и в таблице 3.

Во всех экспериментах исследование кинетических параметров жидкофазной адсорбции проводили с помощью термостатируемого шейкера ES 20/60 (BioSan, Литва), а также сканирующего спектрофотометра SP-8001 (Metertech, Тайвань) при самой интенсивной длине волны поглощения 669 нм.

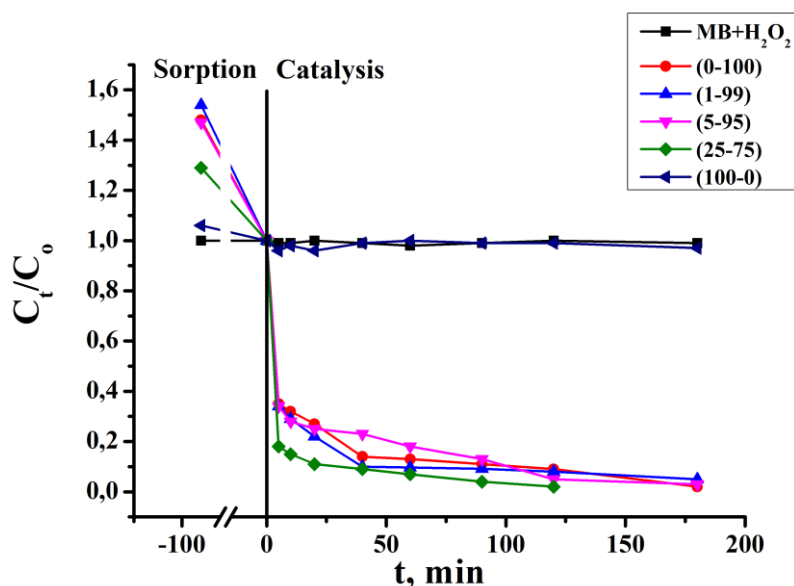


Рисунок 4. Деструкция метиленового синего на комбинированных железосиликатных мезофазах типа Fe@SBA-15 с различным молярным соотношением Fe(II)/Si

Степень каталитической дегградации (α , %) метиленового синего рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = (1 - C_t/C_0) \times 100\%,$$

где C_0 и C_t – исходная и равновесная концентрации метиленового синего, мг/л; t – время, мин.

Наночастицы кремнезема, содержащие Fe, обнаруживают хорошую каталитическую активность в отношении разложения метиленового синего в водной среде (рисунок 4, таблица 3). Железосиликатная мезофаза Fe@SBA-15 более активна, чем SBA-15, поскольку железо в бимодальной структуре более открыто и способствует доступу к активным фентоновским центрам окисления. По-видимому, в процессе синтеза Fe@SiO₂ сильное взаимодействие железа и кремнеземной матрицы достигается добавлением железа *in situ*.

Таблица 3. Степень (α , %) и кажущаяся константа скорости (k' , мин⁻¹) каталитической дегградации метиленового синего на комбинированных железосиликатных мезофазах типа Fe@SBA-15 с различным молярным соотношением Fe(II)/Si

Образец	α , %	(k' , мин ⁻¹)
(0-100)	98,0	0,0147
(1-99)	95,0	0,0100
(5-95)	97,0	0,0140
(25-75)*	98,0	0,0177
(100-0)	Каталитически неактивен	

* – 120 мин

Заключение.

В работе начато изучение мезопористого кремнезема SBA-15 и нанесенных катализаторов в виде бимодальных железосиликатных мезофаз Fe@SBA-15 в адсорбции катионоактивного красителя метиленового синего из водного раствора, а также в его гетерогенном окислении пероксидом водорода. Показано, что окклюдированное железо не изменяет мезоструктуру матрицы SBA-15. Полученные образцы Fe@SBA-15 демонстрируют умеренную адсорбцию метиленового красителя и активны при его окислении пероксидом водорода. Каталитическая активность зависит от комплексного действия концентрации метиленового голубого, дозы катализатора Fe(II), концентрации H₂O₂ и значения pH раствора. Фентоновский катализатор Fe@SBA-15 обеспечивает почти полное удаление 32 мг/л красителя при условиях: 20 мг катализатора Fe@SBA-15; 20 ммоль/л H₂O₂; значение pH 9; Fe/Si = 1/99-20/80 мол.%. Катализатор демонстрирует стабильную производительность при низком выщелачивании железа.

Список литературы.

1. Gupta V.K., Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review // J. Environ. Manage. – 2009. – V. 90. – P. 2313–2342.
2. Marti N., Bouzas A., Seco A., Ferrer J. Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes // Chem. Eng. J. – 2008. V. – 141, No 1–3. – P. 67-74.
3. Liang Z., Wang Y.X., Zhou Y., Liu H. Coagulation removal of melanoidins from biologically treated molasses wastewater using ferric chloride // Chem. Eng. J. – 2009. – V.152, No 1. – P. 88–94.
4. Macfarlane A.L., Prestidge R., Farid M.M., Chen J.J.J. Dissolved air flotation: a novel approach to recovery of organosolv lignin // Chem. Eng. J. – 2009. – V. 148, No. 1. – P. 15–19.
5. Deuschle T., Janoske U., Piesche M., A CFD-model describing filtration, regeneration and deposit rearrangement effects in gas filter systems // Chem. Eng. J. – 2008. – V. 135, No. 1-2. – P. 49–55.
6. Foo K.Y., Hameed B.H. A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects// J. Hazard. Mater. – 2009. – V. 171. – P. 54–60.

7. Foo K.Y., Hameed B.H., An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process // *J. Hazard. Mater.* – 2009. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.038.
8. Nouri L., Ghodbane I., Hamdaoui O., Chiha M., Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V. 149. – P.115–125.
9. Yuan X., Zhuo S.P., Xing W., Cui H.Y., Dai X.D., Liu X.M., Yan Z.F. Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – V. 310. – P. 83–89.
10. Zhao D.Y., Feng J.L., Huo Q.S., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores // *Science.* – 1998. – V. 279. – P. 548–552.
11. Joo J.B., Park J., Yi J. Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporous silicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V.168. – P. 102–107.
12. Ahmaruzzaman Md., Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 143, No 1–2. – P. 48–67.
13. Kalderis D., Koutoulakis D., Paraskeva P., Diamadopoulou E., Otal E., del Valle J.O, Fernandez-Pereira C. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse // *Chem. Eng. J.* – 2008. – V.144, No 1. – P. 42–50.
14. Imperor-Clerc M., Davidson P., Davidson A. Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 11925-11933.
15. Kurdyukov D. A., Eurov D. A., Kirilenko D. A., Kukushkina J. A., Sokolov V. V., Yagovkina M. A., Golubev V. G. High-surface area spherical micro-mesoporous silica particles // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2016. – 223. – P. 225–229. doi:10.1016/j.micromeso.2015.11.018.
16. Pollock R.A., Walsh B.R., Fry J., Ghampson I. T., Melnichenko Y.B., Kaiser H., Pynn R., DeSisto W.J., Wheeler M.C., Frederick B.G. Size and Spatial Distribution of Micropores in SBA-15 using CM-SANS // *Chem. Mater.* – 2011. – V.23. – P. 3828-3840. doi.org/10.1021/cm200707y.
17. Kjellman T., Asahina S., Schmitt J., Impéror-Clerc M., Terasaki O., Alfredsson V., Direct Observation of Plugs and Intrawall Pores in SBA-15 Using Low Voltage High Resolution Scanning Electron Microscopy and the Influence of Solvent Properties on Plug-Formation // *Chem. Mater.* – 2013. – V.5. – P. 4105.

ОЧИСТКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

*Зыгмант А.В., Скугаревский Я.Д., Макаревич С.Е., Цыганкова Н.Г.,
Савицкая Т.А., Гриншпан Д.Д.*

*Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем»*

Разработан коагуляционно-адсорбционный способ очистки многокомпонентных природных и сточных вод, включающий стадии регулирования рН, коагуляции и флокуляции, отделения осадка, окисления, углевания и фильтрации под давлением. На примере образцов реальных сточных вод различных предприятий показано, что разработанный метод позволяет удалять пестициды с эффективностью 99,6–100 %, а также снижать содержание поверхностно-активных веществ, нефтепродуктов, фенолов и др. до предельно допустимых концентраций.

В настоящее время из-за обширной хозяйственной деятельности наблюдается резкое увеличение содержания в природных водах различных веществ органической и неорганической природы [1]. Основными источниками загрязнений водных объектов являются недостаточно очищенные сточные воды производственных предприятий и коммунальных объектов [2]. Для каждого типа промышленных производств характерен свой состав сточных вод, поэтому выбор наилучших технологий очистки воды является достаточно сложной задачей, обусловленной разнообразием загрязняющих веществ и высокими требованиями, предъявляемыми к качеству ее очистки [3].

Для очистки многокомпонентных сточных вод различных производств в НИИ ФХП БГУ был разработан коагуляционно-сорбционный метод очистки. Данный метод предусматривает проведение многоступенчатого процесса очистки, включающего стадии регулирования рН, обработки с помощью коагулянтов и флокулянтов или композиционных реагентов на их основе, отделения осадка, окисления, сорбции и фильтрации (рисунок 1). По результатам проведенных исследований получен патент ЕА 033558 «Способ очистки водных растворов, содержащих пестициды».



Рисунок. Схема последовательности стадий коагуляционно-адсорбционного способа очистки многокомпонентных сточных вод

Основной проблемой в процессах очистки сточных вод является высокое содержание нерастворимых взвешенных примесей, что препятствует удалению более токсичных загрязнителей (соединений хрома, пестицидов, формальдегида и пр.), а также приводит к увеличению расхода реагентов. В связи с этим на первой стадии очистки необходимо удалить взвешенные вещества путем осаждения их с помощью коагулянтов и флокулянтов с последующим отделением осадка.

Ввиду высокого содержания растворенных органических загрязнителей, что проявляется в высоких значениях ХПК и БПК исходных сточных вод, необходимой стадией очистки является окисление растворенных органических соединений. Проведение этой стадии позволяет снизить значения параметров ХПК и БПК, а также предотвратить развитие микроорганизмов, которое может сильно влиять на свойства сточных вод и значительно затруднять процесс очистки.

Результатом проведения стадии окисления является образование органических соединений с меньшей молекулярной массой, содержащих карбонильные и карбоксильные группы, вследствие протекания процесса окислительной деструкции. Общепринятой практикой в процессах очистки воды является удаление продуктов окисления путем сорбции на различных материалах. Одним из самых универсальных сорбционных материалов является активированный уголь, применение которого позволяет не только эффективно удалять продукты окислительной деструкции органических веществ, но и снижать содержание других загрязнителей, например, соединений железа и хрома, остаточных количеств коагулянтов и флокулянтов.

В данной работе приведены примеры применения разработанного в НИИ ФХП многоступенчатого коагуляционно-сорбционного метода для очистки сточных вод различных предприятий Республики Беларусь.

Для проведения очистки в предоставленные предприятиями образцы сточных вод вводили регуляторы pH (NaOH , NaHCO_3), коагулянты (сульфат алюминия или полигидрохлориды алюминия с относительной основностью 43–80 %) и флокулянт «Magnafloc LT 22» при перемешивании 150 об/мин в течение 1,5 мин и 50 об/мин в течение 30 мин. После этого образец оставляли для отстаивания на 1 ч, по прошествии этого времени осветленную часть жидкости сливали, в нее вводили окислители (KMnO_4 , NaClO , H_2O_2) в количестве 60–120 мг/дм³, отстаивали образцы в течение 2 ч. Затем проводили фильтрацию на угольной загрузке или вводили в них активированный уголь в количестве 0,2–5 г/дм³, перемешивали с помощью орбитального шейкера со скоростью 280 об/мин в течение 2 ч, затем фильтровали на фильтровальном картоне под давлением 1–1,5 атм. Анализ исходных и обработанных сточных вод проводили сторонние организации по методикам, описанным в соответствующих стандартах.

Известно, что сточные воды производства пестицидов имеют очень сложный состав [4]. Так, сточные воды ООО «Франдеса» помимо пестицидов содержали взвешенные вещества, красители, поверхностно-активные

вещества, нефтепродукты и другие органические и неорганические соединения. Эти загрязнители усложняют процесс очистки, поскольку препятствуют удалению пестицидов.

Удаление пестицидов протекает преимущественно на стадии сорбционной очистки. Основной функцией всех предшествующих стадий является удаление других загрязнителей, которые могли бы конкурировать с пестицидами за сорбционные центры активированного угля.

Как следует из данных таблицы 1 применение разработанного комбинированного многостадийного коагуляционно-сорбционного способа очистки позволило, в ряде случаев, снизить содержание пестицидов ниже предела чувствительности хроматографического метода их определения (метамитрон, метазахлор, дефлюфеникан, имидаклоприд). Для остальных пестицидов (пропиконазол, изопротурон) также были характерны очень высокие степени извлечения (выше 99,5 %).

Таблица 1. Содержание пестицидов в сточных водах ООО «Франдеса» до и после очистки

Пестицид	Исходная концентрация, мг/дм ³	Опыт 1		Опыт 2		ПДК, мг/дм ³
		Концентрация после очистки, мг/дм ³	Эффективность очистки, %	Концентрация после очистки, мг/дм ³	Эффективность очистки, %	
Метамитрон	7,50	Не обнаружен	100	Не обнаружен	100	0,300
Ципроконазол	Не обнаружен	Не обнаружен	–	Не обнаружен	–	0,001
Метазахлор	3,50	Не обнаружен	100	Не обнаружен	100	0,002
Тритиконазол	Не обнаружен	Не обнаружен	–	Не обнаружен	–	0,001
Прохлораз	Не обнаружен	Не обнаружен	–	Не обнаружен	–	0,050
Пропиконазол	3,70	0,012	99,7	0,014	99,6	0,150
Изопротурон	26,8	0,019	99,9	0,015	99,9	0,090
Дифлюфеникан	5,80	Не обнаружен	100	Не обнаружен	100	0,150
Имидаклоприд	0,660	Не обнаружен	100	Не обнаружен	100	0,002

Применение предложенной схемы очистки также привело к снижению химического потребления кислорода (ХПК) очищенных образцов в 30 раз, а биологического потребления кислорода (БПК₅) – в 40 раз. Содержание нефтепродуктов уменьшилось до значений ниже предела обнаружения. Также снизилась концентрация анионных ПАВ (в 20–100 раз), содержание сульфатов и фосфатов.

Одним из самых крупных потребителей воды в промышленности является кожевенное производство. Общий сброс сточных вод кожевенных заводов достигает 50-60 млн. м³ в год, что составляет 2 % от общего количества промышленных стоков [5]. Сточные воды кожевенных заводов относятся к высококонцентрированным, поэтому они подлежат обязательной предварительной очистке на локальных заводских очистных сооружениях.

В таблице 2 приведены результаты очистки сточных вод кожевенного производства. Как следует из данных таблицы 2 помимо снижения

содержания взвешенных веществ при проведении коагуляционно-флокуляционной обработки происходит дополнительное снижение содержания сульфидов и фосфатов за счет перевода их в менее растворимые формы. Для проведения стадии окисления применяли один доступных окислителей гипохлорит натрия. Согласно полученным результатам, использование гипохлорита натрия позволило значительно снизить показатели ХПК (в 30 раз) и БПК (в 16 раз).

Таблица 2. Параметры исходных и обработанных сточных вод кожевенного производства

Параметр	Исходный сток	Очищенный	ПДК
рН	8,5	7	6,0-9,0
Железо, мг/дм ³	40	0,003	2,0
Хлориды, мг/дм ³	4963	3509,6	350
Сульфиды, мг/дм ³	до 70	< 0,01	1,0
Сульфаты, мг/дм ³	360	193,8	400
ХПК, мг О ₂ /дм ³	до 4700	152,5	1000
Хром, мг/дм ³	до 95	0,005	0,5
Аммоний, мг/дм ³	до 400	27,6	30
БПК, мг О ₂ /дм ³	до 1300	80,8	400
Фосфаты, мг/дм ³	12,4	< 0,03	10
Взвешенные, мг/дм ³	до 1227	< 0,01	400
Сухой остаток, мг/дм ³	10150	9539	1000

Применение описанного коагуляционно-сорбционного метода очистки позволило снизить значение рН сточных вод в результате применения коагулянтов, а также уменьшить содержание соединений аммония (в 14 раз) сульфидов и фосфатов (ниже предела обнаружения). Единственный параметр, по которому не удалось добиться значительного улучшения – это сухой остаток, который характеризует содержание в сточных водах растворимых неорганических солей. Реагентные методы очистки не позволяют добиться снижения этого параметра, особенно с учетом его высокого значения в исходных сточных водах. Одним из возможных способов снижения показателя сухого остатка является применение мембранных методов очистки.

Нефть и нефтепродукты относятся к одним из наиболее опасных для человека и окружающей среды токсичных загрязнителей. Попадая в водоемы (реки, озера, моря, океаны и т.п.), они создают нефтяную пленку на поверхности, растворяются и эмульгируются в воде, а на дне водоемов образуют тяжелые осадочные фракции [6]. Для минимизации подобных процессов на ОАО «Мозырский нефтеперерабатывающий завод» используют современные способы очистки сточных вод: сепараторы и флотаторы с использованием флокулянтов. К сожалению, эти методы не позволяют достичь требуемых значений ПДК по нефтепродуктам и фенольным соединениям. Превышение ПДК создает большие проблемы по очистке сточных вод на биоочистных сооружениях.

Количественную оценку качества очистки сточных вод и грунтов проводили по показателям: цветности, мутности и содержанию общего органического углерода (ТОС), концентрации нефтепродуктов и фенолов (таблица 3).

Таблица 3. Результаты экспериментов по очистке сточных вод «Мозырский нефтеперерабатывающий завод»

Параметр	Исходные сточные воды	После очистки (фильтрация на угольной загрузке)	После очистки (углевание)	Предельно допустимые показатели
Мутность, NTU	57	0,4	0,2	–
Цветность, град	862	27	н. о.	–
Концентрация ТОС, мг/мл	115	0,00076	0,00073	–
Нефтепродукты, мг/дм ³	34,0	0,058	0,067	0,9
Фенолы, мг/дм ³	8,5	0,015	0,0085	0,6

Полученные результаты свидетельствуют о том, что количество загрязнителей в сточных водах с помощью предложенных методов можно снизить в 100, 500 и более раз и добиться требуемой степени очистки образцов воды по показателям цветности, мутности, содержанию общего органического углерода, нефтепродуктам и фенолам 98-100 %. Эти данные позволяют предложить новую технологическую схему очистки, которая после определения оптимального количества используемых реагентов, будет предложена для внедрения на ОАО «Мозырский нефтеперерабатывающий завод».

Список литературы.

1. Sillanpää, M. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review / M. Sillanpää [et al.] // *Chemosphere*. – 2018. – Vol. 190. – P. 54–71.
2. Zhao, W. Toward large-scale water treatment using nanomaterials / W. Zhao, I-W. Chen, F. Huang // *NanoToday*. – 2019. – Vol. 27. – P. 11–27.
3. Clark, M. M. Mixing and Aluminum Precipitation / M.M. Clark, R.M. Srivastava, R. David // *Environ. Sci. Technol.* – 1993. – Vol. 27. – P. 2181–2189.
4. Barbusiński, K. Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater / K. Barbusiński, K. Filipek // *Pol. J. Environ. Stud.* – 2001. – Vol. 10, № 4. – P. 207–212.
5. Сухарев Ю. И. Современная технология обезвреживания сточных вод кожевенного производства / Ю. И. Сухарев, И. А. Арканова, Е. Н. Козьмина // *Строительство и образование : сборник научных трудов*. – № 2. – С. 137-139.
6. Шамраев, А.В. Влияние нефти и нефтепродуктов на различные компоненты окружающей среды / А.В. Шамраев, Т.С. Шорина // *Вестник Оренбургского государственного университета*. – 2009. – Т. 100, № 6. – С. 642-645.

РАЗРАБОТКА МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ АРТЕЗИАНСКИХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА

Хтет Аунг, Лин Маунг Маунг, Со Тхурейн, Каграманов Г.Г.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Аннотация. Рассмотрено влияние основных технологических параметров (рабочего давления и температуры исходного раствора) на эффективность процесса ультрафильтрации (селективность мембран и удельную производительность) при очистке солоноватых артезианских вод от соединений железа и марганца.

Ключевые слова: Ультрафильтрация, подземная вода, удельная производительность, селективность.

Доступ к чистой и безопасной питьевой воде имеет основополагающее значение для здоровья и благополучия населения. Однако источники подземных артезианских вод часто содержат повышенные уровни соединений железа и марганца, которые могут ухудшать качество воды и представлять серьезную опасность для здоровья при потреблении сверх рекомендуемых пределов. Для повышения качества водоснабжения необходимо обеспечить систему водоподготовки природных (артезианских) вод. Баромембранные методы очистки – ультрафильтрация (УФ), нанофильтрация (НФ) и обратный осмос (ОО) эффективно удаляют из воды загрязняющие вещества и широко применяются в системах водоочистки до получения питьевого качества. В этой статье рассматриваются эффективность ультрафильтрации для очистки подземных вод, особое внимание уделяется удалению соединений железа и марганца.

Железо и марганец в их растворенных формах являются основными загрязнителями, обнаруживаемыми в подземных водах [1]. Вода, содержащая более 0,3 мг/л железа и более 0,1 мг/л марганца, непригодна для потребления человеком и не должна использоваться для бытовых или коммунальных нужд [2, 3]. Солесодержание подземных вод Мьянмы находится в пределах от 6 до 10 г/л, а концентрации ионов железа и марганца в них значительно превышают предельные значения. Эксперименты по очистке подземных вод проводились на модельных растворах, состав которых представлен в следующей таблице 1 [4].

Таблица 1. Физико-химические свойства природных подземных вод

Состав	Номер источника		ПДК
	1	2	
TDS, мг/л	7901	10066	500
Fe ²⁺ , мг/л	14	10	0,3
Mn ²⁺ , мг/л	11,5	8,5	0,1
Ca ²⁺ , мг/л	226,4	731,4	180
Mg ²⁺ , мг/л	434,5	407,1	40
Na ⁺ , мг/л	2075	2117	120
K ⁺ , мг/л	10,95	10,85	50
NO ₃ ⁻ , мг/л	354	305,1	50
Cl ⁻ , мг/л	2739	3855	250,0
SO ₄ ²⁻ , мг/л	2065	2642	250,0
Общая жесткость, мг/л	2353	3500	100
pH	7,35	7,48	6,5-8,5
ЕС, mS/cm	10204	12710	2500

*источник воды – артезианская скважина (1) г. Янгон (2) г. Мандалай

В данной работе исследование проводил с использованием лабораторной УФ установки, схема которой представлена на рисунке 1. Характеристики процесса изучили, используя модуль на основе полуволоконных УФ мембран фирмы «Текон МТ». Исследование характеристик УФ мембран (размер пор – 20 нм, отсечка – 100 кДа) проводили в “тупиковом” режиме.

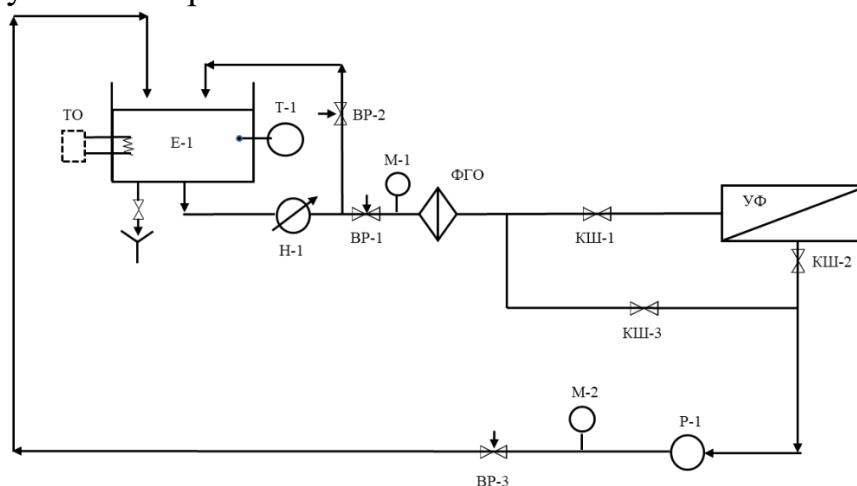


Рисунок 1. Схема лабораторной установки УФ

E-1 – емкость исходного раствора; Т-1 – Термометр; Н-1 – насос; ФГО – фильтр грубой очистки; УФ – мембранный аппарат; ВР и КШ – вентили и краны шаровые; Р-1 – ротаметр; М-1 – манометр.

Для оценки влияния рабочего давления на основные характеристики разделения – удельную производительность и селективность УФ мембран, были использованы модельные растворы, состав которых соответствовал содержанию солей в реальных подземных водах. Содержание солей металлов в 3 источниках подземных вод в различных регионах Мьянмы показано в таблице 1.

В подземных артезианских водах ионы железа и марганца в основном присутствуют в виде растворенных двухвалентных соединений [6]. Поэтому на начальном этапе предподготовка воды необходимо провести окисление, чтобы перевести в нерастворимые формы железа и марганца. Для этого используются различные окислители: гипохлорит натрия для окисления железа до нерастворимого гидроксида железа и перманганат калия для окисления марганца до оксида марганца. Перед стадией ультрафильтрации используется механический картриджный фильтр для удаления крупных или дисперсных частиц из воды.

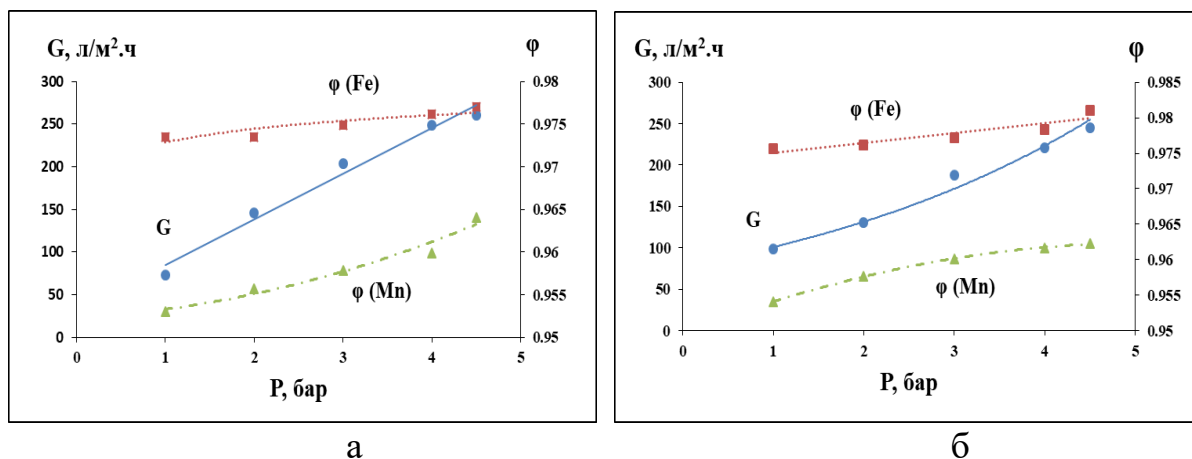


Рисунок 2. Зависимость удельной производительности и селективности УФ мембран от рабочего давления а) раствор 1), б) раствор 2
 $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,9 \pm 0,02$; $\text{TDS}(\text{Раствор 1}) - 7,9 \text{ г/л}$;
 $\text{TDS}(\text{Раствор 2}) - 10 \text{ г/л}$

В соответствии с эксплуатационными испытаниями методом ультрафильтрации в зависимости от рабочего давления, было отмечено, что увеличение рабочего давления приводит к увеличению потока в соответствии с увеличением движущей силы - разности давлений по обе стороны мембраны. На рисунке 2(а) и (б) оценена степень очистки (селективность) УФ-мембраны при различных рабочих давлениях. Значения селективности были определены на основе значений концентраций Fe и Mn в исходном растворе и очищенной воде. Было обнаружено, что увеличение рабочего давления приводит к повышению селективности по отношению к загрязняющим компонентам железа и марганца. Это объясняется тем, что при воздействии высоких давлений происходит уплотнение мембраны.

Результаты экспериментов по изучению влияния температуры исходного раствора на эксплуатационные характеристики мембраны показывают, что при повышении температуры раствора незначительно снижается селективность мембраны по Fe и Mn. Это связано с тем, что при повышении температуры понижается упорядоченность в расположении молекул воды в порах мембраны и уменьшается толщина слоя связанной воды. Одновременно накладываются эффекты, связанные с более высокой скоростью диффузии солей через мембрану. Как видно из рисунка 3 (а) и (б) повышение температуры благоприятно влияет на характеристики УФ-

мембраны, повышая удельную производительность за счет снижения вязкости воды. Важно определить оптимальный температурный диапазон, который обеспечивает баланс между удельной производительностью мембранного аппарата и потреблением энергии.

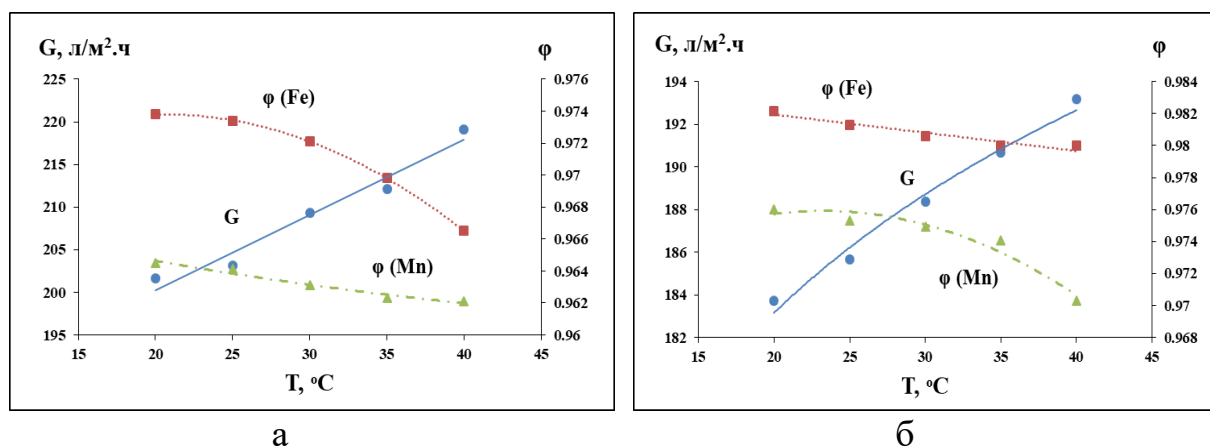


Рисунок 3. Зависимость удельной производительности и селективности УФ мембран от температуры а) раствора 1), б) раствора 2
 $T = 20 \pm 1$ °C; pH = $6,9 \pm 0,02$; TDS(Раствор 1) – 7,9 г/л;
 TDS (Раствор 2) - 10 г/л

По проведенным экспериментам можно сделать вывод, что качество очищенной воды ультрафильтрацией имеет высокий показатель по наблюдаемой селективности по Fe и Mn до 98 % что удовлетворяет требованиям к воде, поступающей на системы следующей стадии водоочистки (при необходимости), например нанофильтрации (НФ) или обратного осмоса (ОО). Исследовано влияние определяющих технологических параметров (рабочее давление и температура) на эффективности разделения УФ мембран при очистке подземных вод от соединений железа и марганца как предварительной подготовки перед обратным осмосом. Полученные результаты могут быть использованы инженерами и разработчиками при проектировании установок очистки соленых подземных артезианских вод с целью получения воды питьевого качества.

Список литературы.

1. Лойко, А.В. Опыт внедрения мембранной технологии очистки артезианских вод с высоким содержанием железа и марганца / А.В. Лойко, И.В. Шибанов, Г.Г. Каграманов, А.М. Бланко-Педрахон // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжению. – 2018. - №4. – С.58–62.

2. Sharma, G.K. Evaluating the geochemistry of groundwater contamination with iron and manganese and probabilistic human health risk assessment in endemic areas of the world's largest River Island, India / G.K. Sharma, R.K. Jena, P. Ray, K.K. Yadav, P.C. Moharana, M.M.S. Cabral-Pinto, G. Bordoloi // Environmental Toxicology and Pharmacology. – 2021. – Vol. 87. – P.103690.

3. Kulinkina, A.V. Physicochemical parameters affecting the perception of borehole water quality in Ghana / A.V. Kulinkina, J.D. Plummer, K.H. Chui Kenneth, K.C. Kosinski, Theodora Adomako-Adjei, A.I. Egorov,

4. E.N. Naumova // International Journal of Hygiene and Environmental Health. – 2017. – Vol.220. – I.6. – P.990-997.

5. Хтет Аунг. Методическое обоснование и выбор технологии очистки артезианских вод Республики Союз Мьянма / Лин Маунг Маунг, Хтет Аунг, Со Тхурейн, Д.В. Парусов, Г.Г. Каграманов, Е.Н. Фарносова // Экология и промышленность России. – 2021. – Т.25. - № 8. – С.34–39.

6. Khadse, G.K. Removal of iron and manganese from drinking water supply / G.K. Khadse, P.M. Patni, P.K. Labhasetwar // Sustain. Water Resource. Management. – 2015. – 1. – P.157–165.

НОВЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ КАРБОКСИЛЬНЫЕ КАТИОНИТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ВОДЫ КАТИОНОВ ЦВЕТНЫХ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

*Пригожаева Л.М., Шункевич А.А., Медяк Г.В., Поликарпов А.П.,
Огородников В.А.**

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси
*Белорусский государственный университет пищевых и химических
технологий*

Введение.

В ИФОХ НАН Беларуси разработан способ получения карбоксильных ионитов с высокой обменной емкостью (до 7,5 мг-экв/г) на основе полипропиленового (ПП) волокна ФИБАН К-4 с привитой полиакриловой кислотой (ПАК) [1]. Эти волокна отличаются повышенными значениями динамической сорбционной емкости по отношению к цветным и тяжелым металлам [2] и имеют механические свойства, достаточные для переработки в различные текстильные формы. В то же время у этого катионита есть недостаток, прежде всего из-за его механической нестабильности даже при хранении без доступа света [3]. Кроме того, есть трудности использования этого катионита для очистки питьевой воды из-за повышенного выделения органических веществ в настоях воды, определяемых по ХПК [4].

Цель настоящей работы состояла в разработке новых карбоксильных катионитов на основе ПП волокна, отличающихся от ФИБАН К-4 заметным снижением выделения органических веществ в настое воды, что позволит соблюсти санитарно-гигиенические нормативы, требуемые для материалов в контакте с питьевой водой (ХПК < 15 мг/л).

Экспериментальная часть.

Карбоксильные катиониты ФИБАН К-4 получали прививкой акриловой кислоты (АК) на промышленные волокна ПП текс 0,33 и длиной резки 65-75 мм методом предоблучения на воздухе с последующим выдерживанием облученных волокон в водных растворах АК [5]. С целью улучшения параметров привитой полимеризации и повышения механической, химической и осмотической стойкости привитых волокон и получения карбоксильных катионитов для питьевых фильтров в раствор добавляли бифункциональные сомомеры (БФС), которые выступали как сшивающие агенты: N,N-метиленбисакриламид (МБАА), этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМ) и дивинилбензол (ДВБ).

Санитарно-химические свойства воды анализировали в водных вытяжках образцов по бихроматной окисляемости.

Набухание образцов определяли по разности масс сухого и набухшего образца, отцентрифугированного в течение 15 мин при 4000 об/мин (1290 г).

Сорбционные исследования проводили в динамических условиях из модельного раствора, содержащего по 4×10^{-2} мг-экв/г катионов меди, никеля, кобальта, свинца, кадмия и цинка на фоне 2,4-4,0 мг-экв/г катионов кальция.

Для исключения выпадения осадков сорбцию изучали при постоянном значении рН, равном 6, создаваемым с помощью ацетатного буфера. Высота сорбционного слоя в колонке с внутренним диаметром 1,2-1,4 см варьировалась от 2 до 5 см при плотности слоя сорбента 0,2 г/см³. Скорость потока 6,5-10 см/мин обеспечивала время контакта сорбента с раствором в течение 7-46 с. Иониты испытывали в форме штапельного волокна. Температура сорбции 20°C.

Содержание ионов металлов в растворе до и после сорбции определяли на атомно-адсорбционном спектрофотометре Varian AA-200.

Результаты.

Показано, что после отмывки дистиллированной водой все сшитые сорбенты в отличие от несшитых волокон удовлетворяют по бихроматной окисляемости санитарным нормам для материалов, контактирующих с питьевой водой. Однако обработка волокон 0,6 н NaOH приводит к превышению допустимых величин ХПК (не более 15 мг О/л) даже для сшитых образцов. Особенно выражен рост ХПК для несшитых сорбентов, а также для образца с ДВБ.

Следовательно, отмывка дистиллированной водой при подготовке сорбентов для очистки питьевой воды недостаточна, несмотря на то, что гомополимер ПАК хорошо растворим в воде. Требуется проводить отмывку нагретой до 50°C щелочью с целью более полного извлечения ПАК из привитых волокон. Действительно, после отмывки 0,6 н NaOH все сшитые сорбенты соответствуют санитарным требованиям (рисунок 1). Объяснением этому факту может служить разница в набухании карбоксильных волокон в Н и Na-формах (рисунок 2). Натриевая форма катионитов характеризуется в 2-2,5 раза большей величиной набухания и тем самым улучшает условия для растворения ПАК и отмывания сорбентов.

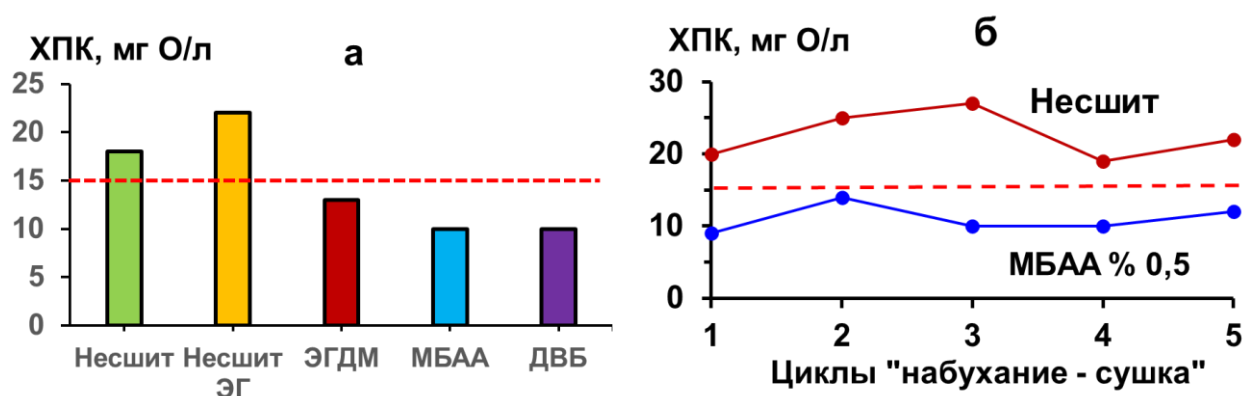


Рисунок 1. ХПК в водных вытяжках привитых волокон в Н-форме после отмывки 0,6 н NaOH (а) и в циклах «набухание – сушка» (б)

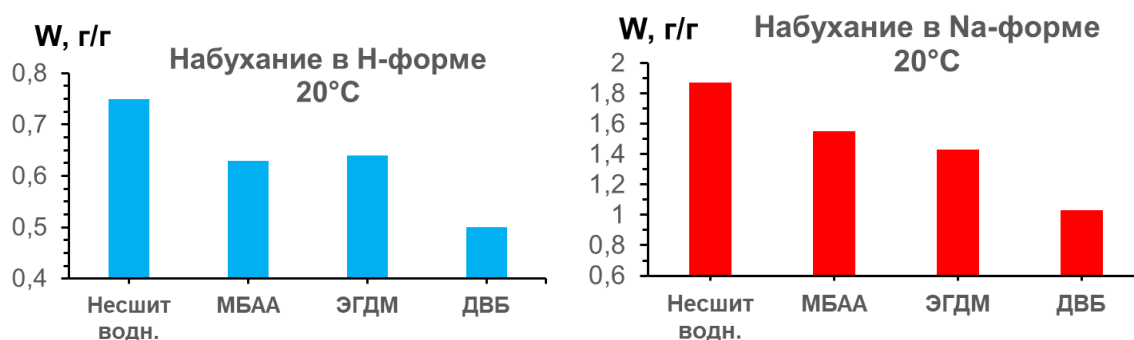


Рисунок 2. Набухание волокнистых карбоксильных катионитов в Н и Na-формах в дистиллированной воде в (W, г/г) при 20°C. Образцы несшитого волокна получены из водного раствора, образцы с МБАА и ЭГДМ – из 20% водного раствора АК при 25°C, образец с ДВБ – из 40% АК в 50% ЭГ при 80°C

Обменные емкости исследованных ионитов по карбоксильным группам и рассчитанные из выходных кривых параметры их динамической сорбционной активности по катионам металлов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Обменная емкость ОЕ и динамическая активность ДА до проскока 5% исходной концентрации катионов металлов для карбоксильных волокон ФИБАН

Образец катионита	ОЕ, мг-экв/г СООН	ДА _{0,05} Me ²⁺ , мг-экв/г					
		Cu	Pb	Cd	Zn	Ni	Co
К-4 несшитый	5,4	1,01	1,44	0,75	0,15	0,05	0,04
К-4 (0,4% ЭГДМ)	5,6	1,03	1,6	0,50	0,13	0,02	0,02
К-4 (0,5% МБАА)	6,1	0,65	0,92	0,62	0,14	0,05	0,04
К-4 (0,3% ДВБ)	4,7	0,54	0,93	0,34	0,08	0,03	0,02

Сшивающие агенты по-разному влияют на ДА_{0,05}, но, как правило, уменьшают эту величину по самым селективно сорбируемым ионам Рb и Сu, что можно связать прежде всего с ухудшением кинетики их сорбции. Тем не менее после пропускания 5200 колоночных объемов модельного раствора, когда C/C₀ = 1 по Zn²⁺ и Cd²⁺, C/C₀ = 0,8-0,9 по Cu²⁺ и C/C₀ = 0,4 – по Рb²⁺, можно предположить, что несмотря на неизменный порядок селективности сорбции, относительные значения по изученным ионам и сшивающим агентам тоже отличаются (таблица 2).

Так, степень насыщения сорбента с МБАА ионами металлов выше по сравнению с остальными сшитыми волокнами: по Ni²⁺ – на 34%, по Zn²⁺ – на 29%, по Cd²⁺ – на 49%, по Ca²⁺ – на 35%. В то же время насыщение этого сорбента по сравнению с сшитым ЭГДМ снижается по Cu²⁺ – на 17% и по Рb²⁺ – на 25%. Таким образом, для карбоксильного сорбента с МБАА наблюдается увеличение селективности сорбции по отношению к ионам никеля, цинка и кадмия, а для катионита с ЭГДМ – по свинцу и меди.

Таблица 2. Динамическая сорбционная активность ДА карбоксильных волокон ФИБАН по катионам металлов после пропускания 5200 колоночных объемов раствора

Образец катионита	ДА Me^{2+} , мг-экв/г					
	Cu	Pb	Cd	Zn	Ni	Co
К-4 несшитый	1,22	1,50	0,85	0,06	0,02	0,02
К-4 (0,4% ЭГДМ)	1,03	1,60	0,50	0,07	0,02	0,02
К-4 (0,5% МБАА)	0,90	1,38	0,82	0,11	0,03	0,03
К-4 (0,3% ДВБ)	0,85	1,49	0,46	0,07	0,02	0,02

Изменение этого эффекта может быть связано с количеством сшивающего агента. В этой связи были проведены сорбционные исследования на ионитах, содержащих 0,25 и 0,5% МБАА (рисунок 3). Результаты сорбции сопоставлены с результатами на несшитом образце ФИБАН К-4. С ростом концентрации МБАА увеличение насыщения сорбента ионами Ni^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} становится более выраженным, т.е. селективность сорбции по этим ионам возрастает. Частично это может быть следствием снижения набухания сшитых волокон (рисунок 2), что увеличивает объемную плотность карбоксильных групп при одинаковой высоте слоя и тем самым дает возможность формирования фильтрационного слоя для проведения более эффективного сорбционного процесса в колонке. Важным следствием сшивания полимерных цепей является также повышение осмотической стабильности сорбента в циклах «сорбция – регенерация», а также повышении долговременной стабильности образцов, что будет обсуждено далее.

Высокая избирательность сорбции к ионам цинка карбоксильных волокон, сшитых МБАА, нашла подтверждение при проведении сорбции цинка из модельного раствора на фоне сульфата натрия, имитирующего цинксодержащие сточные воды вязкозных производств (рисунок 3). Для всех сшитых волокон динамическая обменная емкость до проскока 5%-ной концентрации возрастает: в 1,5 раза на волокнах с ДВБ, в 2 раза – с ЭГДМ, в 2,5 раза – с МБАА. При этом степень насыщения сорбента цинком при $C/C_0=0,95$ у волокон с МБАА достигает 100 %. Таким образом, сорбент с МБАА имеет самое высокое сродство к цинку по сравнению с другими катионитами, сшитыми БФС.

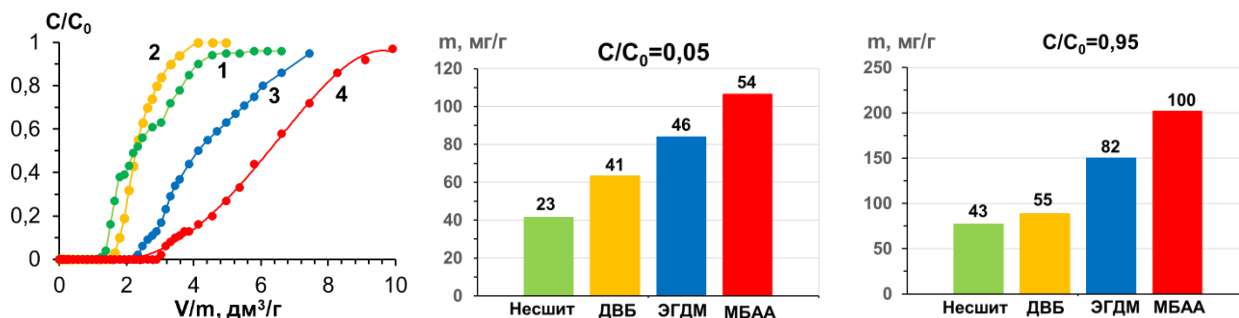


Рисунок 3. Выходные кривые и гистограммы сорбции цинка из модельного раствора на фоне сульфата натрия на сшитых и несшитых привитых волокнах: Несшитый (1), ДВБ (2), ЭГДМ (3), МБАА (4). На диаграммах – динамические обменные емкости до проскока 5% и 95% концентрации по ионам цинка при сорбции. Степени насыщения сорбента в % от СОЕ указаны цифрами на диаграммах. Условия сорбции: температура 25°С, рН рабочего раствора 5,5, содержание цинка в рабочем растворе – 30 мг/л, содержание сульфата натрия – 2 г/л, линейная скорость 10 см/мин, высота слоя сорбента – 2 см, диаметр колонки 1,2 см. Время контакта сорбента с раствором в течение 7 с. Волокна перед сорбцией приведены в равновесие с 1,5 М раствором сульфата натрия при рН 8,0

Дополнительные исследования показали, что все сшитые сорбенты являются полностью регенерируемыми, но для этого требуются большие объемы регенерирующего раствора по сравнению с несшитым образцом.

Таким образом, разработаны новые сшитые карбоксильные катиониты на основе ПП волокна с привитой ПАК. Показано, что карбоксильный сорбент с МБАА характеризуется повышенной сорбционной способностью по отношению к ионам Ni^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} по сравнению с другими катионитами ФИБАН, используемыми для этих целей. Установлена возможность отмывки катионита до требуемых нормативов и перспективность его использования для очистки технической и питьевой воды.

Список литературы.

1. Медяк Г.В., Шункевич А.А., Поликарпов А.П., Солдатов В.С. // ЖПХ. – 2001. – Т.74, вып.10. – С. 1608-1613.

2. Шункевич А.А., Марцинкевич Р.В., Медяк Г.В., Сокол В.П., Филанчук Л.П., Солдатов В.С. // ЖПХ. – 2004. – Т.77, вып.2. – С. 253-258.

3. Synthesis and long-term stability of acrylic acid and N, N-methylene-bis-acrylamide radiation grafted polypropylene fibers / L. Pryhazhayeva, A. Shunkevich, A. Polikarpov, L. Krul // J. Appl. Polym. Sci. – 2021. – V. 138, № 32. – P. 50805-50821.

4. Пригожаева Л.М., Поликарпов А.П., Шункевич А.А. // Весці НАН Беларусі.- 2009. -№2.- С. 87-90.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

**СИСТЕМЫ АЭРАЦИИ, ДЕГАЗАЦИИ, ДЕКАРБОНИЗАЦИИ И
УДАЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ РАЗРАБОТКИ
АО «НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР».**
ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И КАК ИХ ПРАВИЛЬНО ПРИМЕНЯТЬ

*Рябчиков Б.Е., Ларионов С.Ю., Пантелеев А.А., Касаточкин А.С.,
Гиззатуллин А.З., Костин С.С.*

АО "НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР", ПАО "Нижнекамскнефтехим"

В промышленности, энергетике, муниципальной и индивидуальной водоподготовке используются ряд процессов как для насыщения воды кислородом, так и для удаления как хорошо растворимого кислорода, так и малорастворимых газов, таких как углекислый газ, аммиак, сероводород, метан, радон.

Наша компания является единственной в РФ, которая разработала и успешно применяет в проектах серию вакуумно-эжекционных аппаратов (дегазаторов, декарбонизаторов и аэраторов) разной производительности.

В водоподготовке используются два во многом близких технологических процесса: аэрация – насыщение воды воздухом и дегазация - удаление из воды малорастворимых и растворимых газов.

Последние на практике делятся на несколько подвидов, существенно отличающихся по физическому смыслу, технологии и аппаратурному оформлению:

- **Аэрация** - насыщение воды кислородом для окисления железа, при этом происходит частичное удаление (отдувка) избытка растворенных газов (углекислый газ, сероводород, метан, радон);

- **Дегазация** - удаление газообразных веществ из воды. Она разделяется на:

- **Дегазацию** - удаление низких концентраций малорастворимых веществ, например, хлорорганики в муниципальной водоподготовке;

- **Деаэрация (1)** - удаление из воды избыточного воздуха в системах подготовки воды для промышленности и энергетике;

- **Деаэрация (2)** - удаление из воды растворенного кислорода в энергетике. Может быть основана на физических (вакуумной, термической, аэрационной) и химических принципах (введении соответствующих реагентов);

- **Декарбонизация** - удаление свободного и растворенного углекислого газа и аналогично по подходу удаление растворенного аммиака.

Деаэрация – удаление свободных газов из воды особенно актуально для систем с речным водозабором при подогреве воды, что приводит во время зимних холодов к проблеме с завоздушиванием мембранных установок, нарушая их работу.

Представляет собой многоступенчатый водо-воздушный эжектор. Он состоит из вакуумно-распылительной головки, и ряда ступеней, выполненных из соосно расположенных труб. Проведенные в дальнейшем

исследования и длительная эксплуатация аппаратов позволили существенно сократить их высоту, что расширяет и упрощает их использование – производительность одного аппарата 50-120 м³/ч

Аэрация – насыщение воды кислородом воздуха (сопутствующий процесс - удаление (отдувка) растворенных газов (сероводород, метан, радон). Аэрация наиболее часто используется в системах очистки подземных вод от железа. В них присутствует, в основном, растворенное двухвалентное железо в виде ионов Fe⁺², обычно в виде растворенного бикарбоната – Fe(HCO₃)₂.

На окисление 1 мг железа (II) тратится 0,143 мг растворенного в воде кислорода, т.е. для окисления железа (II) в железо (III) кислородом воздуха на 1 г удаляемого железа, достаточно добавлять в воду 2 л воздуха. Поэтому для большинства систем требуется незначительный избыток воздуха – коэффициент избытка 1-2.

Нами разработаны простые водо-воздушные эжектора с единичной производительностью от 1 до 100 м³/ч с коэффициентом эжекции 1,6-25.

При создании **декарбонизаторов** вначале была сделана попытка создания вакуумно-эжекционных декарбонизаторов для более мягких условий удаления CO₂ после установок обратного осмоса – исходная концентрация CO₂ до 15 мг/л при требуемой – 5 мг/л.

На опытном стенде в 2009 г. был отработан декарбонизатор производительностью 50 м³/ч, определены оптимальные условия работы при минимальных габаритах и расходе энергии для на Шатурской ГРЭС, где их установлено 8 шт. которые эксплуатируются без обслуживания с 2009 г.

Сейчас серийно выпускаются аппараты производительность от 1,0 до 150 м³/ч.

При перепаде на сопле 0,25 – 0,4 МПа и расходе по воде 50 м³/ч объёмный коэффициент эжекции, т.е. количество воздуха, подсосанного эжектором по отношению к расходу воды, составляет 15 - 25. При небольших габаритах такая конструкция обеспечивает большую производительность и высокую эффективность удаления растворенной углекислоты.

Для воды для подпитки теплосети или после ионного обмена, содержащей 120 – 150 мг CO₂/л декарбонизатор должен обеспечивать коэффициент эжекции не менее 50-90. Ряд таких устройств применяются на промышленных объектах.

В ряде случаев в подземной воде содержатся углекислый газ, препятствующей окислению железа, а также метан, радон, сероводород, хлорорганика и т.п. В этом случае применение простых аэраторов не даёт должного эффекта. Необходимо использовать аппараты близкие к декарбонизаторам по объему прокачиваемого воздуха.

Для удаления низких концентраций малорастворимых веществ, например, хлорсоединений (тригалометанов, тетрахлорэтилена и трихлорэтилена) требуются, большие избытки воздуха – до 25-30. На муниципальном водозаборе в Подольске на ВЗУ «Залинейный» установлена система очистки воды производительностью 250 м³/ч, включающая в себя на

первой ступени наши, отработанные на стендах, дегазаторы и блок угольных фильтров. Работает с 2014 г. Снижение концентрации хлорорганики на дегазаторах составляет от 5 до 50 раз.

ЗАПУСК ПЕРВОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ СИСТЕМЫ ДСУ В РФ

*Бобинкин В.В., Касаточкин А.С., Ларионов С.Ю., Пантелеев А.А,
Рябчиков Б.Е., Савенков П.В., Шаповалов Д.А., Шилов М.М.*

АО "НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР"

Трубопрокатный завод в Челябинске ПАО «ЧТПЗ» запустил современный комплекс очистки очень сложных промышленно-ливневых стоков соответствии с разрабатываемой много лет экологической программой компании по снижению воздействия на водные ресурсы.

Наибольшие вопросы вызывает наличие в пром-ливневых сточных водах – ПЛС нефтепродуктов и тяжелых металлов, причем требование по удалению тяжелых металлов очень жесткие, прежде всего меди – содержание меди в очищенной сточной воде не должно превышать 1 мкг/л.

Доочистка проводится во вновь проектируемых сооружениях очистки промышленно-ливневых стоков производительностью – 330 м³/ч в дождливый период и 126м³/ч в сухой период.

Для оценки эффективности работы действующих очистных сооружений и принятия мер по реконструкции, ПАО «ЧТПЗ» были проведены Научно-Исследовательские работы по выбору оптимальной аппаратурно-технологической схемы. В первом варианте разработана схема с использованием обратного осмоса или ионного обмена и реагентов-осадителей тяжелых металлов.

На втором этапе разработана схема, согласно которой стоки после отстойников первой ступени и резервуаров усреднителей производится обработка сточных вод реагентами, после чего они направляются в горизонтальный отстойник второй ступени. После отстойника второй ступени производится обработка вод реагентами-осадителями тяжёлых металлов на сульфидной основе. Затем стоки фильтруются на механических фильтрах, обрабатываются на динамической системе умягчения и через угольные сорбционные фильтры поступают в сборный резервуар, из которого сбрасываются в о. Шелюгино (либо подаются на подпитку оборотной системы предприятия).

Проведены опытно-промышленные испытания такой схемы, которые установили ее непригодность.

Компанией «Медиана-фильтр» разработано и испытано в промышленных условиях новая аппаратурно-технологическая схема, лишенная недостатков ранее испытанных вариантов.

Основная задача состояла в разработке такой технологии, которая гарантировала бы высокую степень очистки при минимальном объеме отходов, причем требующих малых затрат на их утилизацию.

Требования к качеству очистки чрезвычайно высокие особенно по тяжелым металлам: меди, никеля, цинка, свинца и т.п. Для рыбохозяйственных водоемов норма по содержанию меди в сбросах составляет не более 0,001 миллиграмма на литр».

Сооружения доочистки включают в себя несколько ступеней:

- флотатор для удаления органических загрязнений;
- очистку на скорых механических фильтрах;
- удаление тяжелых металлов на установке Динамической системы умягчения (ДСУ);
- угольные сорбционные фильтры.

Созданный в результате таких длительных работ комплекс «АQA Баланс» оснащен высокоэффективным оборудованием последнего поколения поставленной компанией «Медиана-фильтр».

Очищенная вода возвращается в оборотный цикл производства, а излишки, доведенные до нормативов воды рыбохозяйственного назначения, направляются в озеро Шелюгино.

Комплекс «АQA Баланс» создан на базе проведенных ранее компанией «Медиана-фильтр» пилотных испытаний на реальных производственных сточных водах. Он включает в себя системы усреднения стоков, современные флотаторы с сокращением объема твердых отходов, фильтры механической очистки от взвесей, впервые примененную в системе глубокой очистки от тяжелых металлов технологию и оборудование «Динамической системы умягчения» - ДСУ. Последней стадией является окончательная доочистка от растворенных нефтепродуктов на сорбционных фильтрах – ФСУ. Все оборудование изготовлено компанией «Медиана-фильтр».

Принципиально новым решением было использование для глубокой очистки от тяжелых металлов разработанной и испытанной нами динамической системы умягчения. Впервые в России и сразу в промышленном масштабе!

Динамическая система умягчения представляет собой две параллельно работающие колонны с системами распределительного ввода сточной воды и реагентов, в которых размещается контактная загрузка, в данном случае, песок определенной фракции, который при подаче воды переводится в состояние псевдооживленного слоя. Системы контроля обеспечивают постоянное наблюдение за поведением этого слоя. При работе в нижнюю часть слоя вводится реагент, в данном случае, гидроокись калия и происходит выделения карбонатов кальция и их осаждение на контактной загрузке. При этом в образующемся слое соосаждаются присутствующие в растворе тяжелые металлы. Проведенные ранее эксперименты показали возможность удалять их до очень малых значений. Причем получается твердый продукт, не требующий дальнейшей обработки и пригодный для захоронения или использования в промышленности. В отечественной практике такой способ и оборудование применяется впервые. В зарубежной – похожие аппараты используются для частичной очистки более загрязненных стоков с вводом дополнительных реагентов. Основное применение ДСУ – это очистка питьевой воды от солей жесткости. Превышение рН после ДСУ требует подкисления очищенной воды соляной или серной кислотой.

В результате проделанной работы созданный комплекс «АQA Баланс» имеет производительность до 330 м³/ч и обеспечивает очистку указанного

выше стока до показателей, соответствующих техническому заданию и СанПиНу, причем по меди очистка оказалась даже лучше, чем на пилотных установках:

Показатель	Ca	Cr обо.	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Cu	Ni	Zn	Гидрокарбонаты	Жесткость	Нефтепродукты
Исх. вода	44,2	менее 0,01	менее 0,01	0	0,0170	0,005 2	менее 0,005	222	4,26	0,13
Вода очищенная	9,5	менее 0,01	менее 0,01	0	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,005	351	2,32	0,064

**СРАВНЕНИЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ПРОЦЕССА ИНГИБИРОВАНИЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАТА С
ПРИМЕНЕНИЕМ АНТИСКАЛАНТА МАРКИ АКВАКОМПЛЕКС
MF-SRO-17 ПРОИЗВОДСТВА
АО «НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР» С АНТИСКАЛАНТОМ GENESYS LF**

Хасанова Д.И.

АО "НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР"

Интенсивность формирования и прочность удержания отложений на мембране зависит от пористости мембраны, заряда и степени гидрофильности ее поверхности, концентрации частиц и примесей в исходной воде, их природы и размеров, температуры и значения рН, наличия условий для адсорбции, химического взаимодействия, кристаллообразования и возможности полимеризации веществ на поверхности мембраны.

Все отложения, образующиеся в обратноосмотическом модуле, как правило, делят на три большие группы, которые различают как по своему составу, структуре и размеру частиц осадка, так и по механизму образования отложений:

- осадки взвешенных, коллоидных частиц и микроорганизмов;
- осадки труднорастворимых соединений (карбонатов, сульфатов кальция).

Образование отложений на мембранах резко снижает производительность систем обратного осмоса, ухудшает эксплуатационные характеристики мембранных установок. Эффективным методом снижения вероятности образования минеральных отложений на мембранах является применение ингибиторов осадкообразования – антискалантов. В настоящее время широко распространены зарубежные антискаланты [1,2], но в последнее время в связи с их удорожанием всё острее встает вопрос об их замене на аналогичные реагенты отечественного производства.

АО «НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР», обладая огромным опытом в области водоподготовки и имея всю необходимую научно-техническую базу, проводит большую работу по исследованию и подбору необходимых реагентов, режимов их применения для обеспечения бесперебойной работы водоподготовительных установок.

Целью данной работы является сравнение технико-экономических показателей процесса ингибирования ультрафильтрата с применением антискаланта марки Аквакомплекс MF-SRO-17 производства АО «НПК МЕДИАНА-ФИЛЬТР» в сравнении с антискалантом Genesys LF.

Аквакомплекс MF-SRO-17 – ингибитор осадкообразования, предотвращает отложение солей кальция, магния, бария, стронция сульфатов и кальция фторида, препятствует загрязнению соединениями железа, кремния и алюминия.

Испытания проводились на действующей установке обратного осмоса (УОО) производительностью 300 м³/ч серии ДВС-М/150 с отдельными

блоками (5 основных блоков по 50 м³/ч с параллельным включением и 2 блока по 25 м³/час, которые могут работать как в схеме «дожатия» концентрата после основных блоков, так и с параллельным включением к основным блокам). На УОО с помощью насосов высокого давления подается ультрафильтрат с установки ультрафильтрации (УУФ), предварительно обработанный на патронных фильтрах с рейтингом фильтрации по взвешенным веществам не более 5 мкм. В настоящее время для предотвращения осаждения минеральных соединений (главным образом карбоната кальция) на поверхности мембран блоков УОО в поток ультрафильтрата производится дозирование антискаланта Genesys LF от станции дозирования пропорционально расходу ультрафильтрата.

Методика проведения испытаний.

Перед проведением опытно-промышленных испытаний проведена химическая мойка УОО по штатной схеме с использованием штатных растворов реагентов.

Для сравнения технологических параметров работы оборудования с применяемым в настоящее время антискалантом Genesys LF и новым антискалантом Аквакомплекс MF-SRO-17 первоначально, в течение 13 суток проводилась обработка ультрафильтрата антискалантом Genesys LF. Доза антискаланта Genesys LF поддерживалась в рекомендуемом поставщиком мембранных модулей диапазоне 6 г/м³ по товарному реагенту. Затем был выполнен переход на дозирование антискаланта Аквакомплекс MF-SRO-17 в течение 12 суток. По окончании испытаний антискаланта Аквакомплекс MF-SRO-17 был выполнен обратный переход на дозирование антискаланта Genesys LF.

В период проведения испытаний осуществлялся контроль технологических параметров работы УОО. Проверка соответствия введенной дозы антискалантов на обработку ультрафильтрата осуществлялась по скачиваемости из расходного бака станции дозирования и по результатам анализа содержания фосфонатов в точке ультрафильтрата после ввода антискалантов (перед блоками УОО). Также в процессе работы УОО выполнялись анализы воды на содержание общего фосфора:

- в пробоотборной точке пермеата после блоков УОО;
- в пробоотборной точке концентрата после блоков УОО.

Результаты.

Приведены результаты испытаний только для блока УОО-2, поскольку на нем наблюдалось максимальное увеличение перепада давления в период испытаний. Среднесуточные значения расхода ультрафильтрата на УОО приведены на рисунке 1.



Рисунок 1. Среднесуточный расход ультрафильтрата

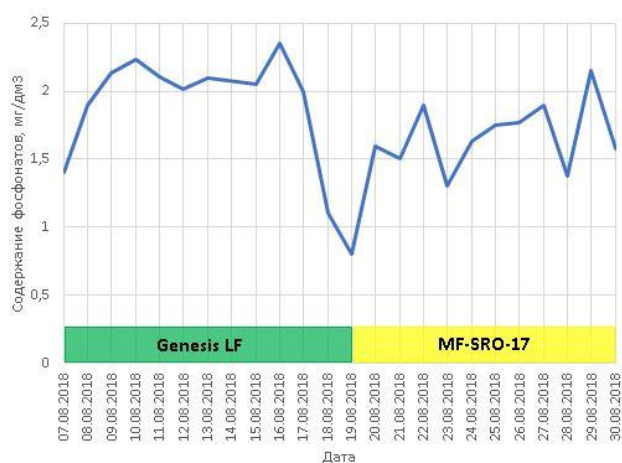


Рисунок 2. Среднесуточная расчетная доза фосфонатов в ультрафильтрате по скачиваемости

Коллоидный индекс ультрафильтрата (SDI₁₅) в процессе дозирования антискаланта Genesys LF составлял 0,87, в процессе дозирования Аквакомплекс MF-SRO-17 составлял 0,96, что ниже допустимых значений.

Важной задачей при испытании нового антискаланта при эксплуатации мембранных обратноосмотических установок является прогнозирование снижения производительности мембран с течением времени и определение прогнозируемого межпромывочного ресурса между СІР-мойками.

В соответствии с режимной картой эксплуатации данной УОО отключение мембранного блока на СІР-мойку производится по двум показателям:

- перепад давления между входом и выходом – 4,5 ат;
- селективность – 93 %.

Температура и качество исходной воды при проведении испытаний изменялись незначительно, поэтому основной причиной увеличения перепада давления на каждом мембранном блоке является наличие отложений на мембранах.

В ходе испытаний установлено, что при применении антискаланта Genesys LF в дозе 6 г/м³ по товарному продукту ориентировочный период между СІР-мойками составит 1390 часов или 58 суток. Это значение коррелирует с фактическими межпромывочными периодами блока УОО-2 – от 2 месяцев до 2 месяцев 20 суток.

В случае применения антискаланта Аквакомплекс MF-SRO-17 в дозе 6 г/м³ по товарному продукту ориентировочный период между СІР-мойками составит 1080 часов или 45 суток.

Меньшее расчетное значение цикла работы между СІР-мойками в случае дозирования антискаланта Аквакомплекс MF-SRO-17 возможно обусловлено большей производительностью блока УОО-2 в период дозирования Аквакомплекс MF-SRO-17, что определяет и рост гидравлического перепада. При проведении подобных испытаний целесообразно придерживаться стабильного расхода пермеата. В целом,

можно ожидать одинаковый цикл между СІР-мойками блоков УОО при обработке ультрафильтрата как антискалантом Genesys LF, так и Аквакомплекс MF-SRO-17.

Технико-экономический расчет.

В среднем стоимость антискаланта Аквакомплекс MF-SRO-17 на 40 % ниже, чем антискаланта Genesys LF. Разница в содержании фосфонатов в товарном продукте составляет 14,09%, то есть для поддержания дозы фосфонатов на требуемом уровне потребуется в 1,164 раз больше реагента Аквакомплекс MF-SRO-17.

Рассчитаем экономический эффект от замены импортного антискаланта Genesys LF на антискалант Аквакомплекс MF-SRO-17:

$$\mathcal{E} = \frac{\Sigma_{\text{Genesys LF}} - \Sigma_{\text{MF-SRO-17}}}{\Sigma_{\text{Genesys LF}}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где \mathcal{E} – экономический эффект, %; $\Sigma_{\text{Genesys LF}}$ – суммарные затраты на антискалант Genesys LF, руб.; $\Sigma_{\text{MF-SRO-17}}$ – суммарные затраты на антискалант Аквакомплекс MF-SRO-17, руб.

Суммарные затраты на антискалант Genesys LF:

$$\Sigma_{\text{Genesys LF}} = \Pi_{\text{Genesys LF}} \cdot P_{\text{Genesys LF}}, \quad (5)$$

где $\Pi_{\text{Genesys LF}}$ – цена антискаланта Genesys LF, руб./т; $P_{\text{Genesys LF}}$ – расход антискаланта Genesys LF, т.

Суммарные затраты на антискалант Аквакомплекс MF-SRO-17:

$$\Sigma_{\text{MF-SRO-17}} = \Pi_{\text{MF-SRO-17}} \cdot P_{\text{MF-SRO-17}} = K_1 \cdot \Pi_{\text{Genesys LF}} \cdot K_2 \cdot P_{\text{Genesys LF}}, \quad (6)$$

где $\Pi_{\text{MF-SRO-17}}$ – цена антискаланта Аквакомплекс MF-SRO-17, руб./т; $P_{\text{MF-SRO-17}}$ – расход антискаланта Аквакомплекс MF-SRO-17, т; K_1 – коэффициент, учитывающий разницу в цене данных антискалантов, равный 0,6; K_2 – коэффициент, учитывающий разницу в расходе данных антискалантов, равный 1,164.

Расчетный экономический эффект от замены импортного антискаланта Genesys LF на антискалант Аквакомплекс MF-SRO-17 составляет:

$$\mathcal{E} = \frac{\Pi_{\text{Genesys LF}} \cdot P_{\text{Genesys LF}} - 0,6 \cdot \Pi_{\text{Genesys LF}} \cdot 1,164 \cdot P_{\text{Genesys LF}}}{\Pi_{\text{Genesys LF}} \cdot P_{\text{Genesys LF}}} \cdot 100\% \quad (7)$$

$$\simeq 30,16\%$$

Выводы.

В результате проведенных промышленных испытаний по обработке ультрафильтрации антискалантом Аквакомплекс MF-SRO-17 в сравнении с используемым в настоящее время антискалантом Genesys LF установлено:

1. При использовании нового антискаланта качество пермеата УОО по всем показателям соответствует качеству пермеата с ранее используемым антискалантом;

2. Ожидаемый межпромывочный цикл работы блока УОО-2 (цикл между СР-мойками) останется на прежнем уровне;

3. Не требуется модернизации схемы ввода антискаланта – новый антискалант поставляется в таком же агрегатном состоянии и с близкими показателями по содержанию действующего вещества и плотности;

4. Новый антискалант по свойствам аналогичен ранее применяемому, в том числе по степени опасности на организм человека – 4-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007 (малоопасная по степени воздействия на организм продукция);

5. Ожидаемый экономический эффект от замены антискаланта составляет $\approx 30,16\%$;

В результате сравнения технико-экономических показателей процесса ингибирования с применением данных антискалантов доказана возможность замены антискаланта Genesys LF на антискалант Аквакомплекс MF-SRO-17.

Список литературы.

1. Б.Е. Рябчиков. Современная водоподготовка. Издательство: ДеЛи плюс, Москва, 2013.

2. В.И. Федоренко. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса. Журнал: Мембраны, Серия: Критические технологии, ВИНТИ, РАН, Москва, № 2 (2003), с. 23-30.

НАНОКОМПОЗИТЫ «БИОУГОЛЬ/ОКСИД ГРАФЕНА» КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

*Яркин В.О., Тимиргалиев А.Н., Бураков А.Е., Буракова И.В.,
Кузнецова Т.С., Ананьева О.А., Кадум А.Х., Рыбакова С.О.*

Тамбовский государственный технический университет

Одной из глобальных экологических проблем является загрязнение водных сред различными загрязнителями, такими как тяжелые металлы (цинк, свинец, кобальт, кадмий, медь и пр.), органические соединения (красители, пестициды, бензолы), нефтепродукты (бензин, керосин, дизель и пр.). Различные виды отраслей промышленности пагубно влияют на окружающую среду, например, фармацевтика, текстильная промышленность, химическая промышленность, нефтеперерабатывающая промышленность и т.д. Ввиду этого актуальным является вопрос очистки водных сред от загрязнителей различного происхождения.

Существует множество методов очистки водных сред, такие как адсорбция, деионизация, экстракция, осаждение, каталитическая дегградация, мембранное разделение, флокуляция [1]. Среди вышеупомянутых методов для очистки водных сред широко используется адсорбция. Этот метод привлекателен своей простотой, дешевизной и экологичностью, а также удобным режимом работы.

За последние десятилетия был разработан ряд различных адсорбентов (полимеры, оксиды, цеолиты, активированный уголь). Однако, помимо них, в результате многочисленных исследований было показано, что исключительную эффективность показали сорбционные материалы на основе углеродных наноструктур. Одним из представителей этого класса является углеродный 2D-материал – оксид графена (ОГ), обладающий высокой химической активностью и повышенной сорбционной емкостью. Обе стороны графеновой плоскости покрыты различными кислородосодержащими группами и доступны для адсорбции загрязнителя [2].

В последнее время все больший интерес вызывает использование бюджетных биоуглей в качестве адсорбентов. Биоуголь – высокоуглеродистый и высокопористый продукт, который получают при пиролизе биомассы, подвергая её тепловой обработке. Биоуголь может быть получен гидротермальной карбонизацией (ГТК) различных отходов сельского хозяйства, такие как подсолнечник, рапс, древесная стружка, соя, люцерна, травяная мука и т.п.

Для повышения сорбционных характеристик биоуглей из отходов сельского хозяйства проводится их модификация другими материалами. Различные наноматериалы, оксиды, хлориды и иные соединения служат модификаторами для биоуглей. Благодаря такой модификации биоуголь теряет свои недостатки и улучшает уже имеющиеся характеристики,

становясь дешевым эффективным сорбентом, превосходящим многие традиционные аналоги.

Данная работа направлена на получение углеродного сорбционного материала из рапса, полученного ГТК-синтезом, модифицированного суспензией ОГ, вносимой на стадии ГТК. Целью работы является определение физико-химических и сорбционных свойств полученного материала.

Для получения нанокompозита использовались следующие исходные вещества и материалы: суспензия оксида графена (ОГ) в виде водной дисперсии с содержанием сухого вещества 1% (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов); биоуголь на основе рапса (полученный путем ГТК, с последующей карбонизацией и активацией).

Методика получения биоугля из рапса. Шрот рапса измельчали в мельнице и отсеивали через сито. После чего в автоклавы загружали измельченный шрот рапса и дистиллированную воду. Затем автоклавы герметично закрывали и помещали в термошкаф, предварительно нагретый до 180°C, и при этой температуре выдерживали 12 часов. Полученный материал фильтровали на водоструйном насосе через фильтр. Затем в инертной среде проводилась карбонизация полученного материала при постоянной подаче аргона, образцы последовательно выдерживали в течение часа в каждом диапазоне температур (150°C, 500°C, 750°C). Карбонизированный материал активировали КОН в течение часа при каждой из температур (400°C и 750°C). Полученный материал промывали дистиллированной водой до нейтрального рН, после чего его заливали соляной кислотой и оставляли на сутки в вытяжном шкафу. После этого промывали дистиллированной водой до нейтрального рН и высушивали при температуре 110°C.

Методика получения композита (P/ОГ). Суспензия оксида графена подвергалась ультразвуковой обработке в течение 20 минут. В дальнейшем в обработанную суспензию добавляли полученный ранее порошок биоугля из рапса. Материалы перемешивали до однородного состояния, после чего снова подвергали ультразвуковой обработке. Далее материал загружали в автоклавы, которые выдерживали 20 ч при 180 °С. Затем полученный образец помещали в лиофильную сушилку (при -30°C и давлении порядка 5-8 Па в течение 48 ч на установке Scientz-10n (Scientz, Китай)). Полученный криогель имел уплотненную форму цилиндра.

Для проведения кинетических экспериментов в ограниченном объеме брали навеску сорбента P/ОГ массой 0,01 г, помещали в пробирку, содержащую 30 мл модельного раствора свинца с $C_0=100$ мг/л или модельный раствор красителя МС с $C_0 = 1500$ мг/л. Отбор проб производили в точках 5, 10, 15, 30 и 60 мин. Затем раствор фильтровали для отделения твёрдой фазы и измеряли равновесную концентрацию свинца и красителя МС в растворе.

На рисунке 1 представлено влияние времени контакта фаз на сорбционную емкость ионов Pb^{2+} (а) и красителя МС (б) на полученном материале.

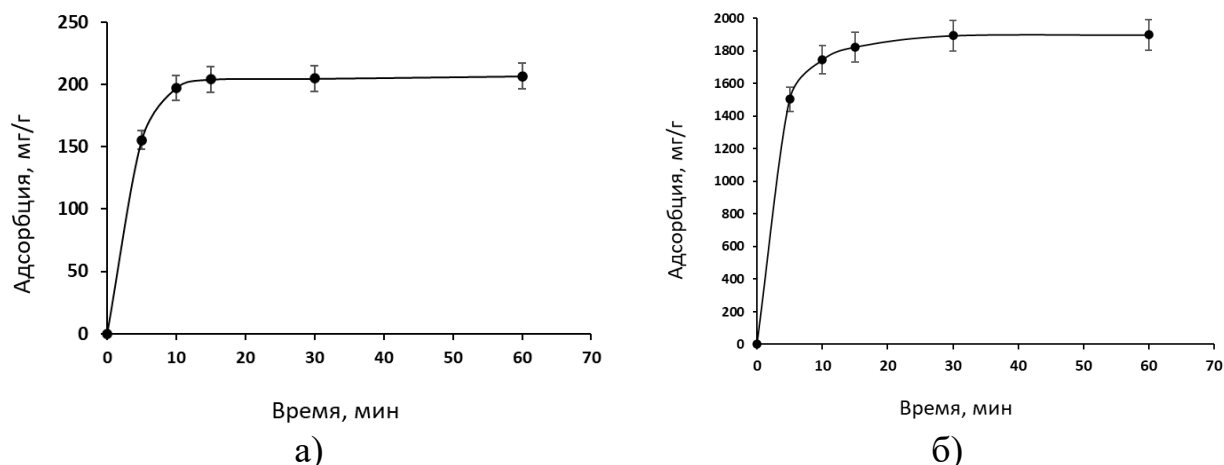


Рисунок 1. Кинетика адсорбции ионов свинца (а) и красителя МС (б) разработанным нанокомпозитом из водных растворов

Таким образом, анализ данных показывает, что равновесное время сорбции свинца для материала Р/ОГ составляет 15 мин, при этом величина адсорбционной емкости составляет 204,7 мг/г. При удалении красителя МС равновесное время для материала достигается за 30 минут, адсорбционная емкость составляет 1894,6 мг/г.

Тем самым, в исследовании доказана эффективность применения биоугля на основе растительного сырья (рапса), модифицированного оксидом графена, в процессах жидкофазного удаления загрязнителей органической и неорганической природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-20074), <https://rscf.ru/project/22-13-20074>

Список литературы.

1. Immobilization performance of graphene oxide-based engineered biochar derived from peanut shell towards cationic and anionic dyes / S. Sohni, K. Gul, J. Shah, A. Iqbal, M. Sayed, S. Khan // *Industrial Crops and Products*. – 2023. – Vol. 206. – 117656. – DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.117656

2. Immobilization performance of graphene oxide-based engineered biochar derived from peanut shell towards cationic and anionic dyes / A. V. Melezhik, G. V. Smolsky, A. D. Zelenin, E. A. Neskromnaya, O. V. Alekhina, A. E. Burakov, A. G. Tkachev // *Industrial Crops and Products*. – 2023. – Vol. 206. – 117656. – DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.117656

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КРИОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА И ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

*Бураков А.Е., Кузнецова Т.С., Буракова И.В., Бадин Д.А.,
Тимиргалиев А.Н., Яркин В.О., Дьячкова Т.П.*

Тамбовский государственный технический университет

Очистка и ремедиация водных ресурсов от содержащихся в них тяжелых металлов является достаточно сложной задачей. Для её решения широко применяются традиционные технологии: химическое и электрохимическое осаждение, экстракция растворителем, восстановление, ионный обмен, мембранное разделение и т.д. В то же время, указанные методы очистки имеют ряд существенных недостатков, ограничивающих области их использования и снижающих эффективность достигаемого результата, а именно - высокие энергетические и химические (реагентные) затраты, неполное удаление поллютантов и т.п., являющиеся ограничивающими факторами этих методов очистки [1, 2]. Процесс адсорбции в сравнении с другими методами очистки имеет комплекс важных преимуществ, таких как простота реализации, высокая функциональная эффективность, меньшая сравнительная стоимость, возможность регенерации адсорбентов после завершения процесса очистки [3, 4].

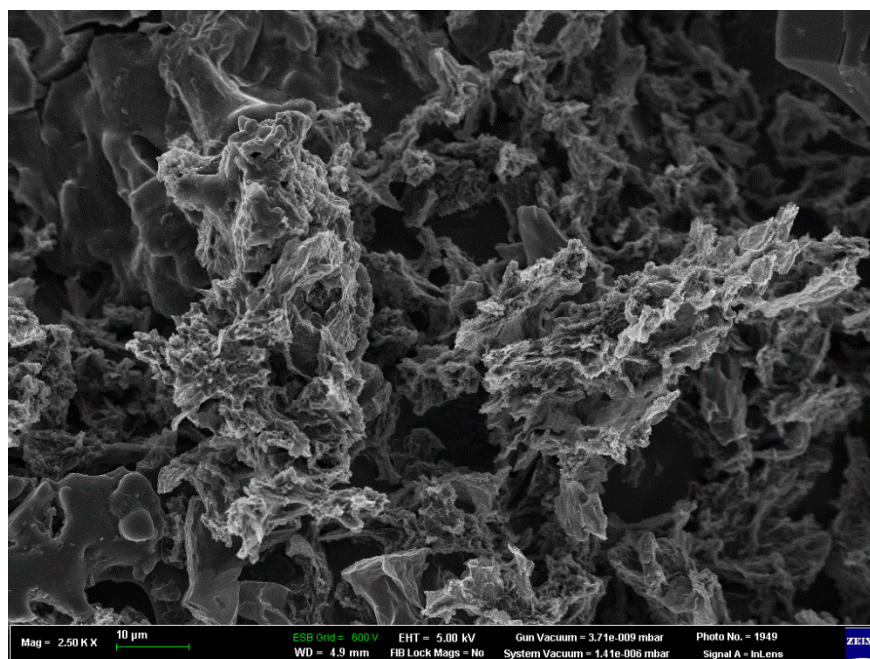
В настоящее время особое внимание уделяется так называемым «зеленым» технологиям, в том числе, с использованием экологичного возобновляемого сырья. К таким подходам получения сорбционных материалов относят метод гидротермальной карбонизации (ГТК) (холодное обугливание) – процессу синтеза углеродного материала при низких температурах в присутствии воды и без доступа воздуха [5]. Этот способ позволяет получать биоугли со 100-% углеродной эффективностью и без выбросов вредных углеродсодержащих газов. В качестве основы для будущих углей могут выступать различные растительные предшественники – кора деревьев, косточки плодовых деревьев, вторичное сельскохозяйственное (с/х) растительное сырье и т.п.

Структура биоуглей может быть улучшена внесением функционального модификатора, в качестве которого активно применяют углеродные наноматериалы: углеродные нанотрубки (УНТ), оксид графена (ОГ), восстановленный ОГ (в-ОГ), квантовые точки и т.п. ОГ представляет собой сильно окисленную форму графена, вызывает огромный интерес исследователей из-за наличия большого количества кислородсодержащих функциональных групп (эпоксидные, карбоксильные, кетонные, гидроксильные), высокого отношения площади поверхности к объему и т.д. [6].

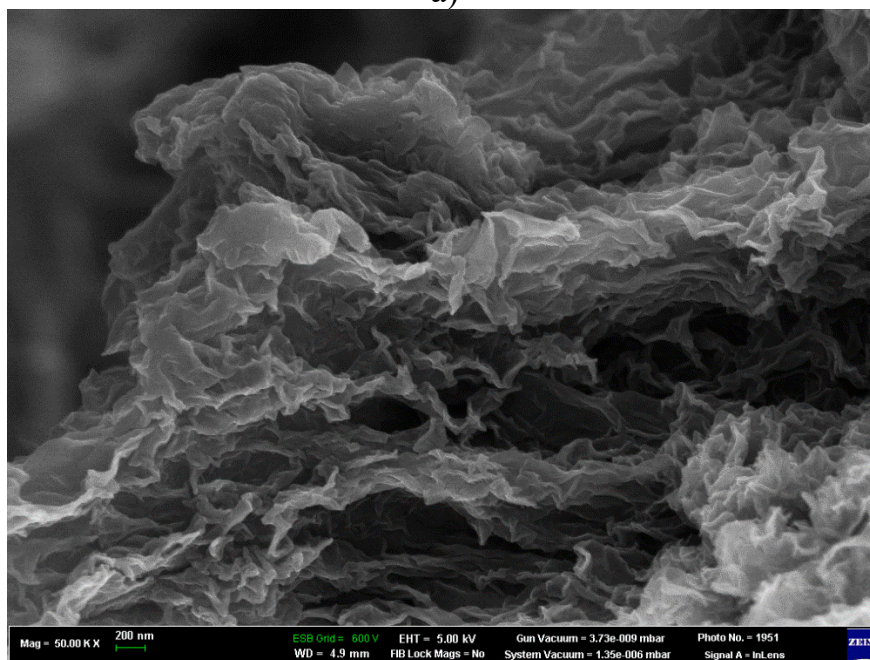
Авторами исследования разработан состав многофункционального композиционного сорбционного материала на основе ГТК-биоугля, структура которого модифицирована оксидом графена. В качестве источника

углеродной матрицы была выбрана распространенная на территории Тамбовской области с/х растительная культура – подсолнечник. На первой стадии получали активированный биоуголь в несколько этапов: 1) гидротермальная карбонизация шрота подсолнечника (П) при 180°C в течение 12 ч; 2) карбонизация в инертной среде в течение часа при каждой из температур – 150/500/750°C; 3) щелочная активация карбонизата КОН в инертной среде при 400 и 750 °С ступенчато в течение 1 часа при каждой из температур; 4) нейтрализация щелочи, промывка и сушка активированного материала. Для получения композита П/в-ОГ 1 %-ную водную суспензию оксида графена смешивали с раствором аммонийной соли аскорбиновой кислоты, взятой в небольшом избытке относительно теоретически необходимого количества. Далее в смесь добавляли необходимое количество подсолнечника и подвергали 20 минутной ультразвуковой обработке. Затем выдерживали при 80 °С в течение 4 часов в сушильном шкафу при постоянном перемешивании. Полученный материал отфильтровывали и промывали до удаления продукта окисления аскорбиновой кислоты. Промытый композит высушивали в лиофильной сушилке. Принцип удаления растворителя методом лиофильной сушки (температура замороженного материала около -40...-50°C) в вакууме (конечное давление в системе порядка 5-8 Па) реализуется путем замораживания образца и превращения льда в пар в вакууме, минуя жидкую фазу.

На рисунке 1, а, б приведены изображения морфологии синтезированного композита, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Согласно СЭМ-снимкам, материал представляет собой высокопористую углеродную структуру, покрытую чешуйками в-ОГ. Встречаются участки, где графеновая плоскость полностью покрывает углеродную основу. Таким образом, можно говорить о том, что произошло модифицирование пористого пространства активированного угля из шрота подсолнечника в-ОГ.



а)



б)

Рисунок 1. СЭМ-изображения композита П/в-ОГ при увеличении:
а) 2,500 кх; б) 50,000 кх

Для оценки сорбционной способности полученных материалов были проведены экспериментальные исследования сорбции тяжелых металлов и органических красителей в ограниченном объеме из модельных водных растворов. Начальная концентрация модельного раствора ионов свинца объемом 30 мл составляла 100 мг/л, органического красителя метиленового синего (МС), Конго красного (КК), метанилового жёлтого (МЖ) – 1500 мг/л, вес сорбента – 0,01 г. Время сорбции – 60 мин. Полученные данные приведены на рисунке 2.

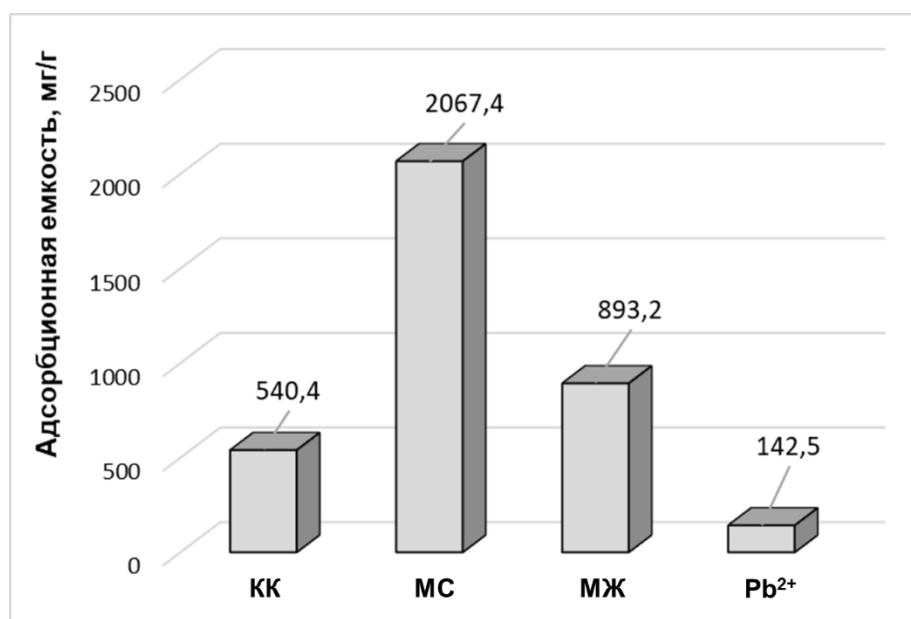


Рисунок 2. Сорбционная способность композита П/в-ОГ по отношению к различным типам загрязнителей

Таким образом, установлено, что разработанный композит проявляет высокую сорбционную эффективность как к неорганическим, так и органическим поллютантам. Еще одним важным преимуществом разработанного композита является возможность его компактирования и гранулирования за счет плотного и упругого псевдокаркаса, образуемого в структуре углеродной матрицы восстановленным ОГ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074.

Список литературы.

1. Carbon derived nanomaterials for the sorption of heavy metals from aqueous solution: A review / U. O. Aigbe, O. A. Osibote // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. – 2021. – V. 16. – 100578. DOI: 10.1016/j.enmm.2021.100578.

2. Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review / Y. Wu, H. Pang, Y. Liu, X. Wang, Sh. Yu, D. Fu, J. Chen, X. Wang // *Environmental Pollution*. – 2019. – V. 246. – P. 608-620. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.12.076.

3. Modified-biochar adsorbents (MBAs) for heavy-metal ions adsorption: A critical review / C. Liu, H-X. Zhang // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2022. – V. 10, No. 2. – 107393. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107393.

4. Recent advancements in the applications of activated carbon for the heavy metals and dyes removal / A. Gul, A. Ma'amor, N. G. Khaligh, N. M. Julkapli // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2022. – V. 186. – P. 276-299. DOI: 10.1016/j.cherd.2022.07.051.

5. Гидротермальная карбонизация биомассы / А. Ю. Крылова, В. М. Зайченко // *Химия твердого топлива*. – 2018. – № 2. – С. 36–50. DOI: 10.7868/S002311771802007X

6. Graphene nanocomposites modified with organic polymers as effective heavy metal sorbents in aqueous media / E. S. Mkrtchyan, O. A. Anan'eva, I. V. Burakova, A. E. Burakov, A. G. Tkachev // Journal of Advanced Materials and Technologies. – 2022. – V. 7, No. 3. – P. 228-237. DOI: 10.17277/jamt.2022.03.pp.228-237

ЖИДКОФАЗНОЕ УДАЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ АКТИВИРОВАННЫМИ ГИДРОУГЛЯМИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО С/Х СЫРЬЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА

*Бадин Д.А., Кузнецова Т.С., Бураков А.Е., Буракова И.В., Ананьева О.А.,
Яркин В.О., Дьячкова Т.П.*

Тамбовский государственный технический университет

Техногенное загрязнение водных ресурсов остается одной из важнейших проблем современного общества. Значительную опасность представляют тяжелые металлы. Под термином «тяжелые металлы» понимают ряд химических элементов, обладающих определенными химическими свойствами. Некоторые из них, такие как железо, цинк, медь участвуют в биологических процессах и необходимы для организма в небольших количествах. Другие металлы, такие как ртуть, кадмий, мышьяк, свинец токсичны для организма даже в малых количествах. Основными источниками загрязнения воды тяжелыми металлами являются гальванические заводы, горнодобывающая промышленность, металлургия.

Традиционные методы удаления тяжелых металлов из сточных вод включают ионный обмен, осаждение, мембранное разделение и некоторые другие методы. Процесс адсорбции представляет собой привлекательную альтернативу для очистки загрязненных вод, особенно если сорбент недорог и не требует дополнительной стадии предварительной обработки перед его применением.

Одним из достоинств сорбционного способа является то, что в качестве исходного материала для получения сорбентов могут использоваться как природные материалы, так и отходы промышленности и сельского хозяйства, составляющие весомую долю в общем объеме образующихся отходов, что, в свою очередь, позволяет решить важнейшую экологическую проблему – утилизацию отходов [1].

Современные и традиционные сорбенты имеют ограничения в использовании, например, низкая адсорбционная способность, сложность выделения адсорбента из водной среды после сорбции. Поэтому существует необходимость в разработке новых эффективных сорбционных материалов, которые могут быть легко отделены от раствора. В этой связи в последнее время большое внимание привлекает разработка новых сорбционных материалов, декорированных магнитными частицами, например, оксидами железа.

В работе предложен способ получения гибридного сорбционного материала на основе возобновляемого сельскохозяйственного растительного сырья, синтезированного методом гидротермальной карбонизации (ГТК), структура которого модифицирована частицами железа и/или оксидов железа. Авторами получены образцы подобных гидроуглей и проведена оценка

влияния дальнейшей высокотемпературной карбонизации и последующей щелочной активации на сорбционную емкость материалов.

Для получения гибридного сорбента (исходного ГТК-материала) к водному раствору $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавляли определенное количество измельченного растительного сырья (шрот подсолнечника, регион произрастания Тамбовская область) и при постоянном перемешивании мешалке в течение 30 мин. Соотношение подсолнечника к железу составляло 100: 1. Для создания слабо щелочной среды вносили небольшое количество 25%-ного раствора аммиака. Полученную суспензию промывали на тканевом фильтре. После материал в виде водной пасты загружали в нержавеющий автоклав для проведения процесса ГТК, выдерживали при 180°C в течение 12 часов. После ГТК материал фильтровали на тканевом фильтре, промывали дистиллированной водой для удаления примесей. Затем материал сушили при 110°C до постоянной массы. Образцы ГТК-гидроугля были карбонизированы в инертной среде при 150, 500, 750°C . Также была проведена последующая щелочная активация КОН. В результате получен ряд образцов ГТК-гидроуглей с различной последующей обработкой.

Сорбционная способность материалов оценивалась на примере удаления ионов тяжелого металла – свинца, из модельных водных растворов.

Для определения влияния рН водного раствора на эффективность сорбции буферную систему с заданным значением рН получали путем добавления в деионизированную воду кислот (соляная, уксусная и аминоуксусная) и щелочи (гидроксид натрия). Исследования проводились в статическом режиме при комнатной температуре. Условия эксперимента: масса сорбента – 0,01 г; объем модельного раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ х.ч. ГОСТ 4236-77 – 30 мл; начальная концентрация – 100 мг/л; время сорбции – 30 мин. Исследования по оценке влияния массы сорбента на эффективность сорбции проводили при следующих условиях: 30 мл раствора нитрата свинца с 100 мг/л; время сорбции – 30 мин; масса навески: 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 и 0,05 г. Для проведения кинетических экспериментов в ограниченном объеме брали сорбент массой 0,01 г, помещали в 30 мл модельного раствора свинца с 100 мг/л. Отбор аликвот производили в точках 2, 5, 10, 15, 30 и 60 мин. Затем раствор фильтровали для отделения твёрдой фазы и измеряли равновесную концентрацию ионов в растворе.

На рисунке 1 приведены результаты по нахождению рабочих значений рН и массы сорбента.

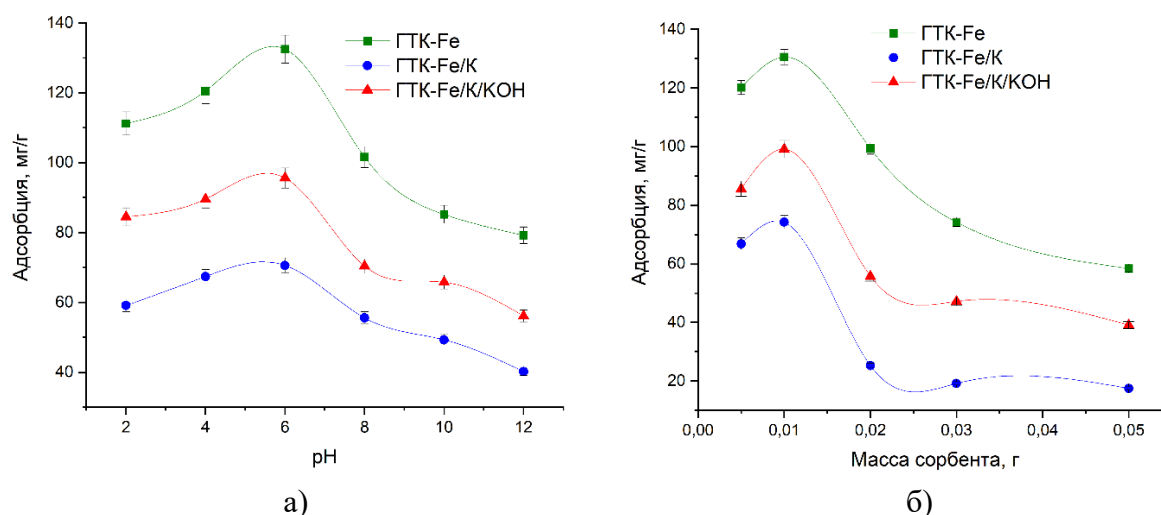


Рисунок 1. Оценка влияния рН раствора (а) и массы сорбента (б) на сорбционную емкость ГТК-образцов

На рисунке 1, а видно, что с ростом рН с 2 до 6 адсорбционная емкость по ионам свинца растет. Низкие показатели поглощения в кислой среде связаны с протонированным состоянием исследуемого сорбента, что приводит к вытеснению ионов загрязнителя с поверхности сорбционного материала. По результатам проведенных исследований установлено, что при величине рН=6 достигается максимальное значение адсорбционной емкости в выбранных условиях эксперимента. Полученные данные коррелируются с имеющимися в литературе сведениями о величине рН начала осаждения гидроксида свинца (рН=6,9). Также похожие результаты были получены авторами [2] и [3] при сорбции различных ионов тяжелых металлов на биомассе из отходов подсолнечника.

Из рисунка 1, б можно заключить, что при массе сорбента 0,01 г величина адсорбции является самой высокой. Дальнейшее повышение количества материала приводит к снижению адсорбционной способности. Увеличение частиц сорбента в единице объема может приводить к их агломерации и, как следствие, уменьшению числа открытых активных центров адсорбции.

Таким образом, для последующих экспериментов была выбрана навеска 0,01 г и буферные водные растворы при рН=6.

Анализ кинетики адсорбции представляет собой важный этап исследования любой адсорбционной системы [4, 5]. На рисунке 2 представлены зависимости изменения сорбционной емкости во времени.

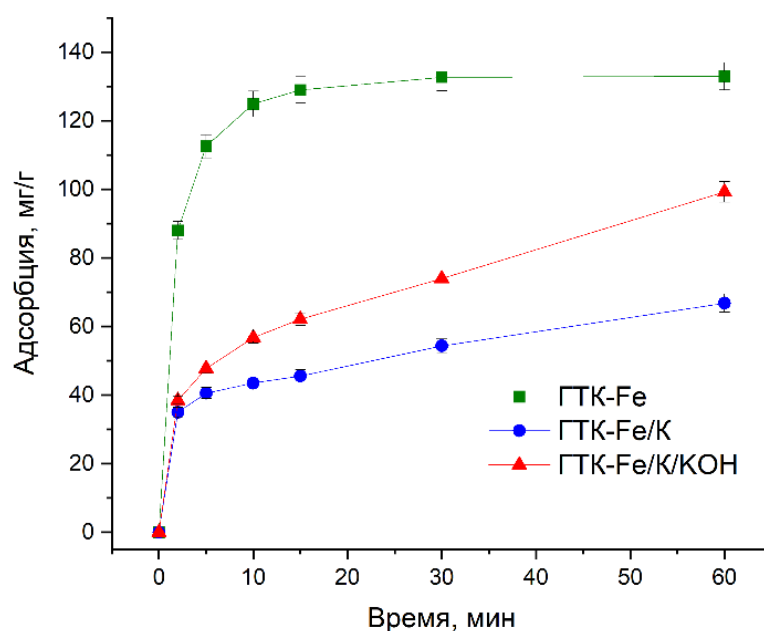


Рисунок 2. Кинетика адсорбции ионов свинца на буферных водных растворах разработанными материалами

Анализируя рисунок 2, видно, что исходный ГТК-Fe-материал, модифицированный частицами железа, без дополнительной обработки проявляет большую сорбционную способность по ионам Pb ~132 мг/г. Наблюдается существенное отличие в характере кинетических кривых для всех рассматриваемых сорбентов: материалы, карбонизированный ГТК-Fe/К и активированный ГТК-Fe/К/КОН, медленно набирают сорбционную емкость – время равновесия сорбции не достигается в условиях эксперимента. На момент 60 мин величина сорбции растет и составляет 66,8 мг/г для ГТК-Fe/К и 99,2 мг/г для ГТК-Fe/К/КОН. Сорбционное равновесие для материала ГТК-Fe достигается к 30 мин.

Таким образом, в статье доказана эффективность применения биоугля на основе растительного сырья, модифицированного магнитными частицами железа, в процессах жидкофазного удаления загрязнителей неорганической природы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074.

Список литературы.

1. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto untreated low-rank coal (oxihumolite) / P. Janoš, J. Sypecká, P. Mlčková, P. Kuráň, V. Pilařová // Separation and purification technology. – 2007. – V. 53, No. 3. – P. 322-329. DOI: 10.1016/j.seppur.2006.08.004

2. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash / V. C. Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra // Chemical Engineering Journal. – 2006. – V. 117, No. 1. – P. 79–91. DOI: 10.1016/j.cej.2005.11.021

3. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues / M. Feizi, M. Jalali // Journal of the Taiwan

Institute of Chemical Engineers. – 2015. – V. 54. – P. 125–136. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.03.027

4. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review / A. E. Burakov, E. V. Galunin, I. V. Burakova, A. E. Kucherova, S. Agarwal, A. G. Tkachev, V. K. Gupta // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2018. – V. 148. – P. 702–712. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.11.034

5. Sorption kinetics of organic dyes methylene blue and malachite green on highly porous carbon material / A. H. K. Kadum, I. V. Burakova, E. S. Mkrtchyan, O. A. Ananyeva, V. O. Yarkin, A. E. Burakov, A. G. Tkachev // *Journal of Advanced Materials and Technologies*. – 2023. – V. 8, No. 2. – P. 130-140. DOI: 10.17277/jamt.2023.02.pp.130-140

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ИСПОЛЬЗОВАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА

*Небесская А.П., Юшкин А.А., Маркелов А.В., Анохина Т.С., Волков В.В.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

Снижение энергопотребления существующих и новых производств, а также оптимизация ресурсов при минимизации негативного воздействия на окружающую среду являются актуальными задачами в промышленности, в том числе нефтехимической. Важным направлением деятельности является поиск энергоэффективных процессов переработки нефти. Для решения проблемы высокого потребления энергоресурсов и негативного влияния промышленности на экологию планеты внимание ученых направлено на разработку способов повторного использования различных отходов в качестве сырья при получении товарных продуктов. Важным направлением исследований в настоящее время является регенерация отработанных масел, загрязненных токсичными веществами. Это особенно важно для удаленных мест и объектов, таких как арктический регион, буровые установки, карьеры и морские производственные платформы, где логистические затраты на транспортировку новых материалов могут быть высокими.

Индонезийская группа исследователей под руководством профессора Вентена [1-2] при изучении научной базы публикаций на 2017 год выявила тенденцию повышения интереса к проблеме отработанных индустриальных и моторных масел и подходам к их утилизации, в том числе и за счет повторного использования после определённых воздействий. Не теряет важности данное направление исследований и в настоящее время, что подтверждается количеством опубликованных научных статей, которое увеличивается с каждым годом по экспоненциальной зависимости [3-5]. Это связано с тем, что рост населения и огромный спрос на эффективный и удобный транспорт, а также увеличение промышленного производства приводит к использованию всё большего количества смазочных материалов различного назначения [5-6].

В процессе эксплуатации транспортных средств масла загрязняются примесями и токсичными химическими веществами, такими как полихлорированные, бифенильные, полициклические ароматические углеводороды и соединения тяжелых металлов, которые могут привести к серьезным проблемам загрязнения окружающей среды. По различным оценкам, во всем мире ежегодно утилизируется около 40-45 миллионов тонн отработанного моторного масла, при этом утилизация 60% отходов не соответствует экологическим нормам (например, за счет сжигания) [5,7]. При неправильной утилизации происходит загрязнение почвы, водоемов и воздуха, что может приводить к росту заболеваний у людей и животных [8-10]. Также следует учитывать, что основу, до 95%, моторных масел составляет базовые масла, которое получают путем переработки нефтяного сырья. Однако современное состояние нефтяных запасов сильно истощается

из-за быстрой индустриализации на протяжении многих лет [10-11]. Поэтому регенерация отработанного моторного масла является лучшим вариантом решения задачи снижения количества отходов и экономии природных углеводородных ресурсов.

В качестве альтернативы традиционным методам переработки отработанного масла рассматриваются баромембранные процессы, в частности ультрафильтрация. Отмечается, что ультрафильтрация может быть на порядок более энергоэффективной и экологичной, по сравнению с дистилляцией или другими термическими методами [12]. Ультрафильтрация позволяет в непрерывном режиме и относительно мягких условиях разделять жидкие системы [2,13]. Впервые ультрафильтрацию использовали в процессе очистки вязких продуктов нефтяной промышленности для деасфальтизации и деметаллизации нефти в 1983 году [14-15]. Кутови и др. [14] исследовали процесс очистки нефти канадской компании Mydale при температуре 60°C и трансмембранном давлении 1,5 МПа с использованием полисульфоновых мембран. Было показано, что фильтрация подходит для удаления N, S, Al, Cr, Cu, Ni, V и асфальтенов из отработанного дизельного топлива, смазочного масла, сырой нефти, тяжелых масел или битума.

Однако высокая вязкость отработанного масла является сдерживающим фактором для применения ультрафильтрации. Снижение вязкости жидкости можно достичь за счет повышения температуры процесса или разбавления вязкой жидкости невязким летучим растворителем. Первый подход основан на фильтрации при температурах 80-190°C через керамические мембраны [2]. Недостатком данного подхода являются характерные для керамических мембран дороговизна, хрупкость и сложность создания мембранных модулей. Альтернативный вариант – разбавление жидкости лёгкими углеводородами, которые в последствии могут быть сравнительно легко регенерированы.

В процессах регенерации отработанных масел чаще всего используют керамические мембраны [4,8,16], однако в последнее время всё активнее изучается применение полимерных мембран. Для ультрафильтрации отработанных масел обычно используют мембраны из полимеров с низкой поверхностной энергией, таких как полиакрилонитрил (ПАН) [8], полиэфирсульфон [17], полипропилен [18], поливинилиденфторид [17], полиимид [19]. Эффективность процесса регенерации отработанных смазочных и моторных масел может быть улучшена за счет правильного подбора материала и оптимизации структуры полученных мембран [20].

Базовым аспектом применения ультрафильтрации для регенерации отработанного масла является создание мембран с необходимой пористостью и узким распределением пор по размерам. В данной работе исследовано применение ультрафильтрации для очистки использованного моторного масла через мембраны из ПАН. ПАН – традиционный мембранный материал, хорошо изученный как с точки зрения получения мембран с заданной пористой структурой, так и с точки зрения способов его модификации для повышения устойчивости в органических средах.

Для изготовления мембран использовали формовочный раствор, содержащий 15% ПАН в диметилсульфоксиде (ДМСО). Мембраны были изготовлены фазоинверсионным методом с использованием в качестве осадителя дистиллированной воды. Для этого гомогенный полимерный раствор дегазировали путём обработки в ультразвуковой ванне Сапфир ТТЦ (РМД) в течение 30 минут. Полимерный раствор с помощью ракля наносили на полированное предварительно очищенное ацетоном стекло слоем толщиной 200 мкм при температуре 20°C и влажности 20%. Стекло с нанесённым раствором погружали в осадительную ванну. Полученную мембрану выдерживали в осадительной ванне в течение 5 минут после чего переносили в отмывочную ванну, заполненную дистиллированной водой, и оставляли на 24 часа. Далее мембрану помещали в этанол не менее чем на 24 часа, после которого мембрану ещё на 24 часа помещали в изобутанол. Вымоченный в изобутаноле образец сушили в вытяжном шкафу при комнатной температуре и влажности 20%.

Для исследования структуры и морфологии мембран был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ проводилась на установке "Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM" (США). Сколы мембран получали путём предварительной пропитки мембран в изопропанол с их последующим разламыванием в среде жидкого азота. С помощью настольного магнетронного напылителя "Cressington 108 auto Sputter Coater" (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере (~ 0.01 мбар) наносился тонкий (5-10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съёмке микрофотографий составляло 15 кэВ.

Размер пор в мембранах определяли на приборе POROLIQ 1000 ML по методике, детально описанной в работе [21]. Методика основана на постепенном вытеснении смачивающей жидкости несмешивающейся с ней вытесняющей жидкостью из пор мембраны при постепенном увеличении трансмембранного давления с постоянным измерением потока через мембрану. Смачивающая и вытесняющая жидкости представляли собой насыщенные растворы воды в изобутаноле (смачивающая фаза) и изобутанола в воде (водная фаза) соответственно.

Разделительные характеристики мембран исследовали в тупиковом режиме фильтрации. Для снижения эффекта концентрационной поляризации осуществлялось постоянное перемешивания раствора над мембраной с помощью системы перемешивания с магнитным приводом при скорости 600 об/мин. В качестве привода использовали магнитные мешалки (Heidolph MR Hei-Mix S). Активная площадь мембраны составляла 7.9 см². После установки мембраны в ячейку заливали 900 мл жидкости, после чего в ячейке создавали давление 5 атм. Фильтрация проводилась до тех пор, пока не достигалось постоянное во времени значение проницаемости.

Толуол использовался в качестве разбавителя для снижения вязкости масла. Отработанное масло разбавляли толуолом в соотношении 1:1 и 1:9. Задерживающую способность мембраны оценивали по оптической плотности раствора. Этот параметр измеряли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ

(«ПромЭкоЛаб», Шанхай, Китай). В качестве раствора сравнения использовали толуол. Оптическую плотность определяли при длине волны 610 нм.

Согласно данным СЭМ, мембрана имела асимметричное строение с большим количеством пальцеобразных макропустот и плотным слоем толщиной 0,8 мкм на поверхности (рисунок 1).

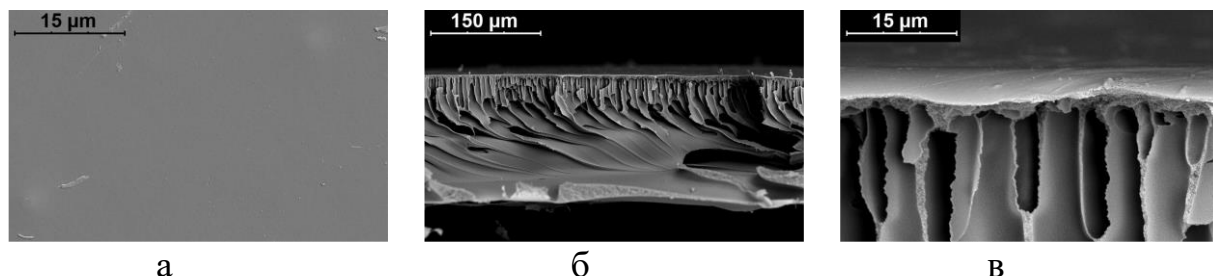


Рисунок 1. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б, в) использованных ПАН-мембран

По данным жидкостной порометрии размер пор мембраны составил 27 нм, а наибольший размер пор составил 41 ± 3 нм. Используемые мембраны также были охарактеризованы по проницаемости воды и толуола: 198 ± 15 и 66 ± 11 кг/(м²·ч·атм) соответственно. При фильтрации раствора отработанного моторного масла в толуоле (1:1) установившаяся проницаемость мембраны составила 0,33 кг/(м²·ч·атм), а разбавление до соотношения 1:9 приводило к увеличению проницаемости до 12,6 кг/(м²·ч·атм), что почти в 40 раз выше, чем у менее разбавленного раствора. В то же время, при фильтрации более концентрированного раствора задерживающая способность по отношению к высокомолекулярным продуктам деструкции компонентов масла была выше и составляла 59%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №24-63-00026.

Список литературы.

1. Widodo S. et al. Recent advances in waste lube oils processing technologies // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2018. Т. 37. №. 6. С. 1867-1881.

2. Widodo S. et al. Membrane separation for non-aqueous solution // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2018. Т. 285. №. 1. С. 012008.

3. Sarkar S., Datta D., Das B. Advance recovery approach for efficient recovery of waste lubricating oil by different material formulations // *Materials Today: Proceedings*. 2022. Т. 49. С. 1891-1898.

4. Федосов С.В. и др. Коагуляция и ультрафильтрация: гибридный процесс очистки отработанных моторных масел // *Мембран и мембранные технологии*. 2022. Т.12 № 5. С. 341-350.

5. Santhoshkumar A., Thangarasu V., Ramanathan A. Experimental and empirical analysis of performance, combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with pyrolysis waste engine oil under single and split injection

strategy // Sustainable Energy Technologies and Assessments. 2023. T. 55. C. 102893.

6. Kupareva A., Mäki-Arvela P., Murzin D. Y. Technology for rerefining used lube oils applied in Europe: a review // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2013. T. 88. №. 10. C. 1780-1793.

7. Santhoshkumar A., Ramanathan A. Recycling of waste engine oil through pyrolysis process for the production of diesel like fuel and its uses in diesel engine // Energy. 2020. T. 197. C. 117240.

8. Sarrade S. et al. Enhanced filtration of organic viscous liquids by supercritical CO₂ addition and fluidification. Application to used oil regeneration // Separation and purification technology. 2001. T. 25. №. 1-3. C. 315-321.

9. Shoukat T., Yoo P. J. Rheology of asphalt binder modified with 5W30 viscosity grade waste engine oil // Applied Sciences. 2018. T. 8. №. 7. C. 1194.

10. Belkhode P. N. et al. Utilization of waste transformer oil as a fuel in diesel engine // Materials Today: Proceedings. 2022. T. 49. C. 262-268.

11. Nissar A., Hanief M., Mir F. Q. Critical retrospection and evaluation of waste engine oil recycling methods // International Journal of Energy and Water Resources. 2023. T. 7. №. 3. C. 453-464.

12. Sholl D. S., Lively R. P. Seven chemical separations to change the world // Nature. 2016. T. 532. №. 7600. C. 435-437.

13. Hegazi S. E. F., Mohamd Y. A., Hassan M. I. Recycling of waste engine oils using different acids as washing agents // International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering. 2017. T. 5. №. 5. C. 69-74.

14. Kutowy O. et al. Use of membranes for oil upgrading // Proc. 1985. C. 241-256.

15. Ramirez-Corredores M. M. The science and technology of unconventional oils: finding refining opportunities. Academic press, 2017.

16. Rodriguez C. et al. Membrane fouling in cross-flow ultrafiltration of mineral oil assisted by pressurised CO₂ // Desalination. 2002. T. 144. №. 1-3. C. 173-178.

17. Song G. J. et al. Characteristics of gas and residues produced from electric arc pyrolysis of waste lubricating oil // Waste Management. 2010. T. 30. №. 7. C. 1230-1237.

18. Widodo S. et al. Re-refining of waste engine oil using ultrafiltration membrane // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020. T. 8. №. 3. C. 103789.

19. White L. S., Nitsch A. R. Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane // Journal of Membrane Science. 2000. T. 179. №. 1-2. C. 267-274.

20. Psoch C. et al. Waste oil conditioning via microfiltration with ceramic membranes in cross flow // Journal of Membrane Science. 2004. T. 245. №. 1-2. C. 113-121.

21. Юшкин А. А. и др. Деасфальтизация нефти с использованием ультрафильтрационных ПАН мембран // Мембран и мембранные технологии. 2023. Т.13 № 6. С. 521-534.

МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОЕ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЕ – ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД УДАЛЕНИЯ И УЛАВЛИВАНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ

*Атласкин А.А., Атласкина М.Е., Крючков С.С., Смородин К.А.,
Воротынцев И.В.*

Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева

Диоксид углерода (CO_2) является парниковым газом и рост его концентрации в атмосфере приводит к нарушению терморегуляции планеты и является основной причиной возникновения глобального потепления. При этом важно отметить, что увеличение содержания диоксида углерода в атмосфере в первую очередь вызвано действием антропогенной среды, а основным источником эмиссии диоксида углерода является энергетическая промышленность, в частности сжигание ископаемых топлив. В течение прошлого столетия концентрация CO_2 в атмосфере увеличилась с 275 до 387 ppm. Такое увеличение концентрации CO_2 уже привело к ощутимому росту температур на планете, а именно, средняя температура поверхности Земли в 21 веке превышает то же значение 20 века на 0.8 – 1.2 °С. Разработанные климатические модели показывают, что установившаяся тенденция негативно отразится на глобальном климате к 2100 году. Поэтому в настоящее время многие экологические организации, политические деятели и представители инновационного сектора экономики активно выступают за декарбонизацию. Другой проблемой, связанной с присутствием в составе кислых газов, является очистка природного газа от этих примесей (CO_2 и H_2S), т.к. наличие этих примесей негативно сказывается на качестве природного газа (снижается его теплотворная способность), а в присутствии воды происходит коррозия трубопровода и образуются газовые гидраты. В настоящее время традиционно-применяемой технологией для удаления кислых газов из потока природного газа является химическая абсорбция с применением водных растворов аминов (моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА)). Тем не менее, этот метод характеризуется рядом недостатков: высокие капитальные и операционные затраты, высокое энергопотребление, а сорбционные установки сложны в эксплуатации и требуют постоянного мониторинга параметров и условий проведения процесса. Повышение эффективности процесса удаления кислых газов возможно за счет создания новых и модификации существующих сорбирующих материалов/систем, а также с помощью разработки энергоэффективных методов разделения газовых систем.

Альтернативным решением является гибридный метод мембранно-абсорбционного газоразделения. Ключевым газоразделительным элементом является мембранно-абсорбционная газоразделительная ячейка, которая имеет газоразделительную мембрану и слой абсорбента на поверхности мембраны. Принцип работы устройства заключается в разделении

питающего потока в слое абсорбента и дальнейшем переносе растворенных компонентов через мембрану. Прошедшие через газоразделительную мембрану газы отводятся из модуля в потоке пермеата, нерастворенные газы выходят из модуля в потоке ретентата. Метод отличается высокой энергоэффективностью, сравнимой с мембранными методами, и высокой селективностью. Энергоэффективность метода достигается одностадийностью процесса, разделение происходит в объеме одного массообменного аппарата при температуре питающего газового потока, аналогичной абсорбционному методу. При этом не требуется дополнительного подвода тепла и охлаждения для регенерации сорбента. Высокая селективность процесса достигается использованием абсорбента. Мембрана служит барьером для разделения жидкой и газовой фаз, обеспечивает регенерацию абсорбента в стационарном непрерывном режиме, а также обладает собственной селективностью.

Исследования метода мембранно-абсорбционного газоразделения продемонстрировали эффективность в задачах удаления кислых газов из метан-содержащих газовых смесей. Достигнутая чистота метана составила 99.998 об.% при разделении смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ с концентрациями 95/5 об.% соответственно, при разделении смеси CH_4/CO_2 удалось достигнуть концентрации $\text{CH}_4 = 93.34$ об.% при начальных концентрациях 80/20 об.% соответственно. Однако, использование плоскорамной конфигурации и ионных жидкостей в качестве абсорбента не позволяет применять технологию на данном этапе разработки в промышленных системах. Для увеличения удельной производительности установки необходимо создание мембранно-абсорбционного модуля с полволоконной конфигурацией и осуществить подбор наиболее эффективных материалов мембраны и абсорбента с их многопараметрической характеристикой.

Для подбора систем мембрана-абсорбент была использована полволоконная конфигурация мембранно-абсорбционного модуля. В такой конфигурации аппарата для реализации разделительного процесса используются два различных типа полых волокон: ультрафильтрационная полволоконная мембрана ПС-50, предоставленная Лабораторией мембранных процессов Института физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, и газоразделительная асимметричная полволоконная мембрана из полисульфона или полифениленоксида, предоставленные Hangzhou Kelin Aier Qiyuan Equipment Co и ОАО «НПО «ГЕЛИЙМАШ». В качестве кожуха мембранного модуля было использовано оргстекло из полиметилметакрилата, чтобы иметь возможность визуально контролировать процесс.

Основной особенностью разработанного в рамках работ мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля (рисунок 1), используемого в настоящем проекте, является применение комбинированной системы из двух типов полых волокон. В торцах цилиндрического кожуха модуля с применением специального состава реализована фиксация и герметизация полимерного ультрафильтрационного волокна, которое используется для

обеспечения контакта двух фаз (разделяемая газовая смесь и жидкий абсорбент). В такой конфигурации модуля, газоразделительное полое волокно размещается внутри ультрафильтрационного волокна и используется для удаления непрерывно десорбируемой газовой фазы из жидкости. Газоразделительные полые волокна зафиксированы и загерметизированы не в торцевых частях кожуха модуля, как в случае ультрафильтрационного волокна, а на концах специально изготовленных фитингов (тройников), расположенных на концах цилиндрического кожуха модуля, что позволяет образовывать зазор между двумя типами волокон и предотвращает возможность проникновения жидкости внутрь газоразделительных полых волокон. Жидкий абсорбент загружается в специальные цилиндрические контейнеры, размещенные на тройнике, соединяющем корпус разделительной ячейки с системой распределения газа. Контейнеры с абсорбентом установлены между концами полых волокон таким образом, чтобы жидкость находилась в зазоре, образованном двумя волокнами. Таким образом, жидкий абсорбент расположен в замкнутом объеме между двумя полыми полимерными волокнами, через одно из которых подаваемая газовая смесь контактирует с жидким абсорбентом, а через другое удаляется абсорбированный компонент. На внешней поверхности цилиндрической оболочки разделительной ячейки закреплены два ниппеля: один - для ввода питающей смеси, а другой - для отведения ретентата.

Разделительный процесс реализуется следующим образом. Через один из ниппелей, закрепленных на внешней поверхности кожуха мембранно-абсорбционного модуля, вводится поток разделяемой газовой смеси, который заполняет внутренний объем кожуха и контактирует с жидким абсорбентом через ультрафильтрационное волокно. Далее компоненты, которые были растворены в абсорбенте, удаляются из него под действием градиента давления и перемещаются через газоразделительное полое волокно и образуют поток, обогащенный высокорастворимым компонентом. Компоненты, которые характеризуются низкой растворимостью в используемом абсорбенте, образуют поток ретентата и удаляются из разделительной ячейки с помощью мембраны через фитинг, установленный на противоположной стороне корпуса. Полость низкого давления спроектированного модуля представляет собой проточный объем, который в зависимости от преследуемой цели может быть вакуумирован, открыт на атмосферу или продуваться газом или газовой смесью.

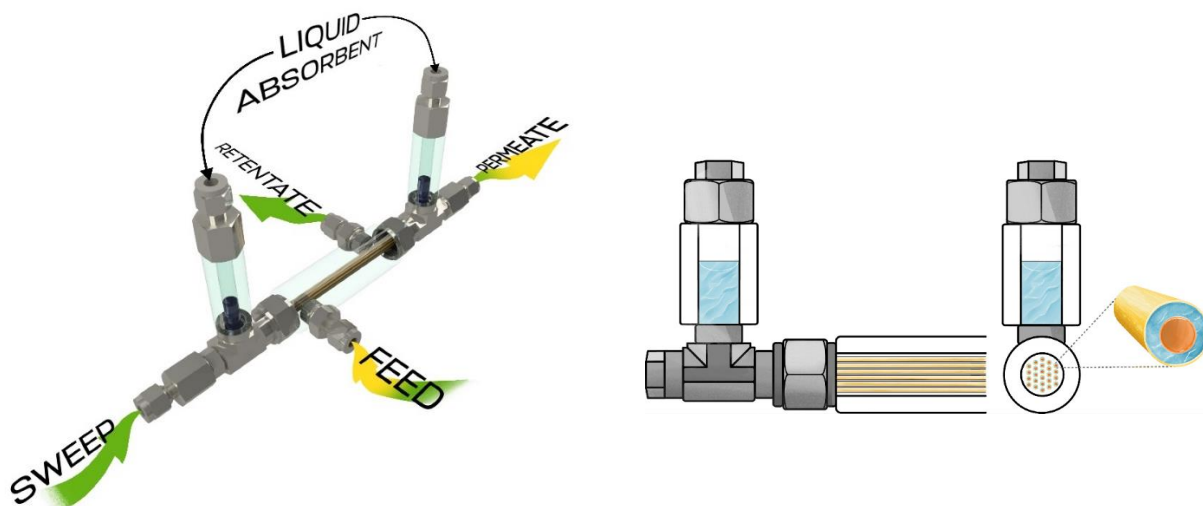


Рисунок 1. Трехмерное изображение мембранной газоразделительной ячейки и ее принципиальная схема

Исходя из полученных результатов исследования газотранспортных характеристик комбинированных систем мембрана-абсорбент можно сделать следующий вывод. Для задачи улавливания диоксида углерода из дымовых газов наиболее перспективным вариантом комбинированной системы мембрана-абсорбент является система ПСФ [P₆₆₆₁₄][Inda] как наиболее производительная (проницаемая), т.к. в этом процессе требуется перерабатывать значительные объемы дымовых газов, и целью является получение концентрата диоксида углерода, в то время как потери по другим компонентам смеси (азот, кислород и пары воды) не являются определяющими параметрами эффективности процесса. Для очистки природного газа от примесей кислых газов следует использовать менее проницаемую, но более селективную систему ПФО [P₆₆₆₁₄][Inda], т.к. в этом процессе важно остаточное содержание диоксида углерода и сероводорода в потоке очищенного газа, а снизить это значение поможет более высокая селективность системы. При этом, в таком процессе следует поддерживать высокую степень извлечения углеводородов, что может быть достигнуто за счет использования менее проницаемого материала. Для задач удаления и концентрирования, главным образом, диоксида углерода и очистки от сероводорода биогаза наилучшим вариантом является использование, как минимум, двух стадий. На первой стадии перспективно применять более проницаемую систему для первичного отделения большей части кислых газов (ПСФ [P₆₆₆₁₄][Inda]), а на второй, для получения концентрата кислых газов менее проницаемую, но более селективную систему ПФО [P₆₆₆₁₄][Inda]. Применение системы ПФО [P₆₆₆₁₄][Inda] на второй стадии, также, поможет сократить потери метана за счет организации потока рецикла.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10288.

ЭФФЕКТИВНЫЙ АБСОРБЕНТ ДЛЯ ЗАДАЧ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА МЕТОДОМ МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Атласкина М.Е., Петухов А.Н., Казарина О.В., Смородин К.А., Крючков С.С., Атласкин А.А., Воротынцев И.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Удаление примесных кислых газов (диоксид углерода и сероводород) – важный этап процесса подготовки природного газа к его дальнейшей переработке или транспортировке, поскольку наличие этих примесей снижает теплотворную способность природного газа и ведут к коррозии оборудования. Глобально, наиболее распространённым методом очистки газовых смесей от кислых газов является хемосорбция растворами алканоламинов. Метилдиэтанолламин (МДЭА) селективно поглощает сероводород в присутствии углекислого газа и кроме того, по совокупности своих полезных свойств, является наиболее предпочтительным алканоламином для абсорбции кислых примесей. Еще одним преимуществом МДЭА является низкая теплота регенерации, особенно в сравнении с МЭА.

Одним из подходов к повышению эффективности сорбционных растворов является применение различных добавок, например, в виде ионных жидкостей. В качестве компонента, повышающего сорбционную емкость выбранного в работе абсорбента, а именно 30% водного раствора метилдиэтанолламина была синтезирована четвертичная аммониевая ионная жидкость с анионом глицината (глицинат (2-гидроксиэтил) диметиламмония) [BHEDMA][Gly], поскольку аминокислотные ионные жидкости в последнее время зарекомендовали себя как хорошие сорбенты кислых газов, не оказывающих высокую нагрузку на экологию.

С другой стороны, повышение эффективности удаления кислых примесей из потока природного газа возможно за счет разработки новых энергоэффективных газоразделительных методов. Настоящая работа посвящена мембранно-абсорбционному газоразделению – гибриднему методу, основанном на комбинации аминовой и мембранной очистки газовых смесей. Среди задач, в рамках этого метода, остро стоит необходимость определения оптимального состава сорбционного раствора.

Основной особенностью разработанного в рамках работ мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля, является применение комбинированной системы из двух типов полых волокон. В торцах цилиндрического кожуха модуля с применением специального состава реализована фиксация и герметизация полимерного ультрафильтрационного волокна, которое используется для обеспечения контакта двух фаз (разделяемая газовая смесь и абсорбент). В такой конфигурации модуля, газоразделительное полое волокно размещается внутри ультрафильтрационного волокна и используется для отведения непрерывно десорбируемой газовой фазы из жидкости (рисунок 1). Газоразделительные

полые волокна зафиксированы и загерметизированы на концах специально изготовленных фитингов (тройников), расположенных на концах цилиндрического кожуха модуля, что позволяет образовывать зазор между двумя типами волокон и предотвращает возможность проникновения жидкости внутрь газоразделительных полых волокон. Жидкий абсорбент загружается в специальные цилиндрические контейнеры, размещенные на тройнике, соединяющем корпус разделительной ячейки с системой распределения газа. Контейнеры с абсорбентом установлены между концами полых волокон таким образом, чтобы жидкость находилась в зазоре, образованном двумя волокнами. Таким образом, жидкий абсорбент расположен в замкнутом объеме между двумя полыми полимерными волокнами, через одно из которых подаваемая газовая смесь контактирует с абсорбентом, а через другое удаляется абсорбированный компонент. На внешней поверхности цилиндрической оболочки разделительной ячейки закреплены два ниппеля: один - для ввода питающей смеси, а другой - для отведения ретентата.

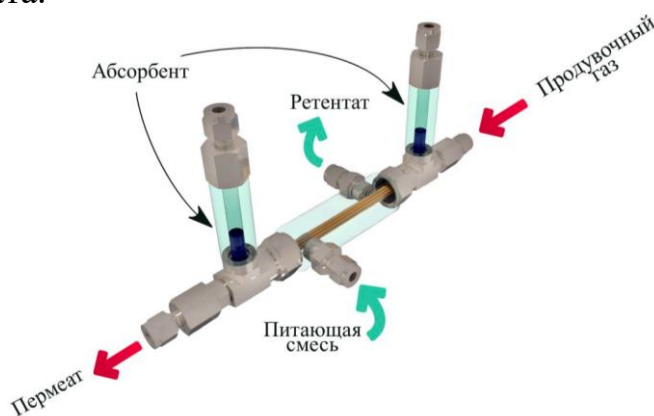


Рисунок 1. Трехмерное изображение мембранной газоразделительной ячейки

Разделительный процесс реализуется следующим образом. Через один из ниппелей, закрепленных на внешней поверхности кожуха мембранно-абсорбционного модуля, вводится поток разделяемой газовой смеси, который заполняет внутренний объем кожуха и контактирует с абсорбентом через ультрафильтрационное волокно. Далее компоненты, которые были растворены в абсорбенте, удаляются из него под действием градиента давления (концентраций) и перемещаются через газоразделительное полое волокно образуя поток пермеата, обогащенный высокорастворимым компонентом. Компоненты, которые характеризуются низкой растворимостью в используемом абсорбенте, образуют поток ретентата и удаляются из разделительной ячейки с помощью мембраны через фитинг, установленный на противоположной стороне корпуса. Полость низкого давления спроектированного модуля представляет собой проточный объем и обеспечивает массообмен между двумя контурами рециркуляции газовых смесей.

В работе было проведено экспериментальное исследование поглощения диоксида углерода водными растворами МДЭА (30 масс.%) с различным содержанием синтезированной ионной жидкости

[BHEDMA][Gly] с целью определения наиболее эффективного компонентного состава. Сорбционная емкость раствора повышается с увеличением массового содержания ИЖ. Максимальной сорбционной емкостью обладал раствор с 20 масс.% [BHEDMA][Gly] и составила $2.98 \text{ моль}_{\text{CO}_2} \cdot \text{кг}^{-1}_{\text{р-ра}}$. Этот раствор был применен в качестве абсорбента в мембранно-абсорбционном газоразделительном методе.

Эффективность предложенного метода удаления примесей кислых газов с помощью мембранно-абсорбционного процесса была оценена на примере разделения восьмикомпонентной газовой смеси, содержащей метан, этан, диоксид углерода, пропан, азот, бутан, сероводород и ксенон в соотношении: 75.68/7.41/5.40/4.53/3.01/2.47/1.39/0.11 мол. %. Зависимости содержания газов в потоке ретентата от доли отбора представлены на рисунках 2 и 3.

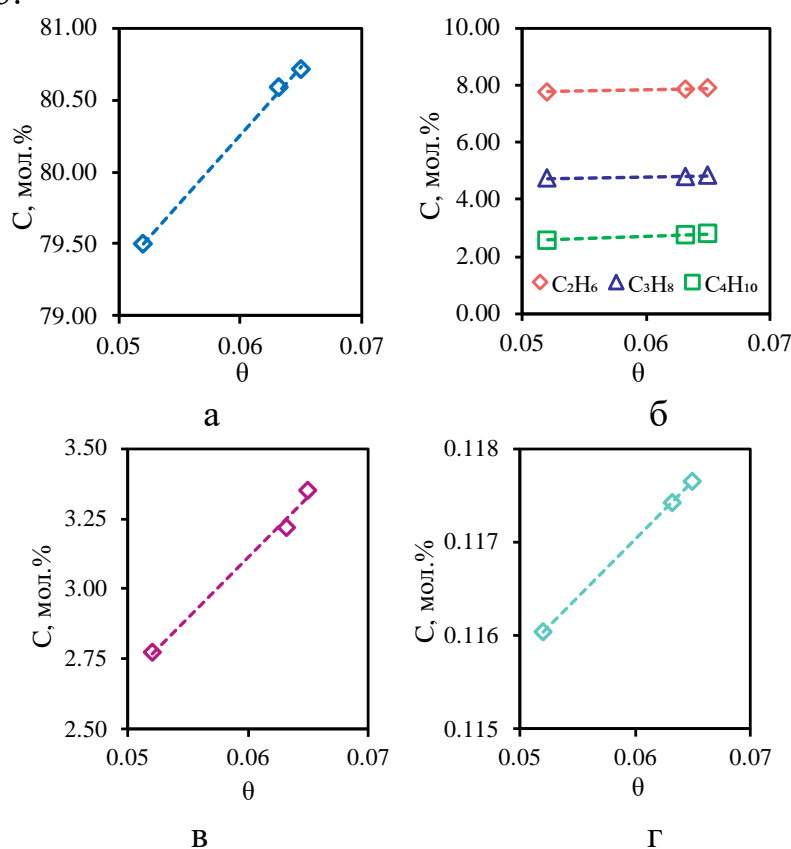


Рисунок 3. Зависимость содержания газов в потоке ретентата от доли отбора: а – метана; б – этана, пропана, бутана; в – азота; г – ксенона

Изменение содержания метана находится в диапазоне от 79.50 до 80.71 мол. %, что говорит о незначительном изменении этой величины от доли отбора, при которой реализуется процесс. Применение выбранного раствора способствует незначительному концентрированию метана в отбираемом потоке и максимально достигнутая чистота метана в ретентате увеличилась на 7% по сравнению с начальным содержанием этого компонента в смеси. Концентрация этана, также, как и в случае с метаном, практически не зависит от значения доли отбора. При этом, по мере роста доли отбора наблюдается

крайне незначительное увеличение содержания этого компонента в потоке ретентата (концентрация этана увеличивается до 7.90 мол. %).

Такая же тенденция наблюдается для пропана и бутана, а именно, рост доли отбора сопровождается крайне низким изменением концентрации пропана. При максимальном значении доли отбора его концентрация составляет 4.83 мол. %. Зависимость концентрации н-бутана в потоке ретентата от величины доли отбора также носит линейный характер и практически не изменяется. Увеличение значения доли отбора до 0.065 сопровождается ростом концентрации н-бутана до 2.80 мол. %, что превышает его начальное содержание в смеси на 0.33 мол. %.

Таким образом, совокупный анализ зависимостей концентраций углеводородов от величины доли отбора показывает, что по всем этим компонентам наблюдается незначительное концентрирование при проведении процесса с долей отбора ≥ 0.065 . Такой характер полученных зависимостей объясняется тем, что все эти компоненты, во-первых, слаборастворимы в применяемом жидком абсорбенте, а во-вторых, используемая мембрана, характеризуется низкими значениями проницаемостей по этим газам. Таким образом, применение гибридного метода – мембранно-абсорбционного газоразделения позволяет незначительно сконцентрировать эти компоненты в отбираемом потоке ретентата.

Концентрация азота в потоке ретентата при значении доли отбора 0.052 незначительно снижается с 3.01 до 2.77 мол. %. При этом, с увеличением доли отбора до 0.065 достигнутая концентрация азота в потоке ретентата все же увеличилась до 3.52 мол. %, что на 17% больше по сравнению с его начальным содержанием в разделяемой газовой смеси.

В целом, для ксенона наблюдается зависимость аналогичная азоту. Во всем рассмотренном диапазоне доли отбора от 0.052 до 0.065, величина концентрации ксенона изменяется от 0.116 до 0.118 мол. %, соответственно.

На рисунке 3 представлены зависимости содержания диоксида углерода и сероводорода в потоке ретентата от величины доли отбора. Из полученных зависимостей видно, что увеличение доли отбора сопровождается снижением содержания диоксида углерода в потоке ретентата, отбираемом из мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля. Так, при доле отбора равной 0.052, достигается максимальная концентрация диоксида углерода, которая составляет 1.76 мол. %. Проведение процесса при значении доли отбора 0.065 позволило снизить содержание диоксида углерода до 0.07 мол. %. При этом, наблюдается существенное снижение концентрации диоксида углерода в сравнении с его начальным содержанием в смеси (5.40 мол. %). Таким образом, при проведении процесса с долей отбора равной 0.065, концентрация диоксида углерода снижается на 99%. Полученная зависимость объясняется тем, что диоксид углерода, является хорошо растворимым газом в водном растворе метилдиэтанолamina, а добавление в раствор синтезированной ИЖ повышает эффективность абсорбции CO_2 . Кроме того, мембрана характеризуется

высокой проницаемостью по этому компоненту. Таким образом, в рассматриваемом процессе, диоксид углерода способен эффективно растворяться в слое жидкого абсорбента и перемещаться в подмембранное пространство мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля.

Из полученной кривой для сероводорода видно, что рост доли отбора сопровождается снижением содержания сероводорода в потоке ретентата. Так, при доле отбора равной 0.052 концентрация сероводорода составляет 0.78 мол. %, а при доле отбора равной 0.065 концентрация сероводорода снизилась до 0.23 мол. %, соответственно. Таким образом, в результате этого процесса наблюдается снижение содержания сероводорода по сравнению с его начальной концентрацией в смеси на 83%. Как и в случае с диоксидом углерода, полученная зависимость объясняется способностью абсорбента эффективно растворять этот компонент и сравнительно высокой проницаемостью мембраны по сероводороду, что обеспечивает эффективный перенос этого газа в подмембранное пространство.

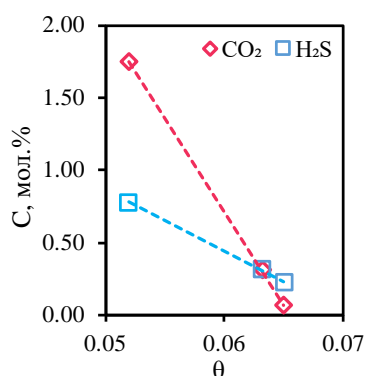


Рисунок 4. Зависимость содержания диоксида углерода и сероводорода в потоке ретентата от величины доли отбора

Так, реализация процесса при значении доли отбора равном 0.065, поток газа, отбираемый в качестве ретентата, состоит из метана, этана, диоксида углерода, пропана, азота, н-бутана, сероводорода и ксенона в соотношении 80.71/7.90/0.07/4.83/3.35/2.80/0.23/0.12 мол. %, что соответствует увеличению концентрации всех компонентов в потоке ретентата кроме примесей кислых газов, и, что не менее важно, сохранению и небольшому увеличению содержания ксенона.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10222.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Аврутин О. А. 37
Акулич Р.В. 109
Ананьева О.А. 58, 201, 209
Анохина Т.С. 214
Атласкин А.А. 219, 223
Атласкина М.Е. 219, 223

Б

Бадин Д.А. 58, 204, 209
Барановский И.В. 27
Бильдюкевич А.В. 10, 86, 97
Бланко–Педрехон А.М. 120
Бобинкин В.В. 193
Бородастов А.К. 85
Бураков А.Е. 58, 201, 204, 209
Буракова И.В. 58, 201, 204, 209

В

Васильев В.И. 72
Волков В.В. 214
Воробьев А.Д. 97
Воробьев П.Д. 92
Воробьева А.А. 137
Воробьева Е.В. 97
Воротынцев И.В. 219, 223

Г

Гиззатуллин А.З. 77, 81, 190
Глевицкая Т.А. 86
Горшков А.Н. 53
Гриншпан Д.Д. 174
Гудинович П.М. 65

Д

Дзюбенко В.Г. 85
Дудаков Д. О. 61
Дьячкова Т.П. 204, 209

Е

Еловик В.Л. 65

З

Зыгмант А.В. 174

И

Иванец А.И. 165
Иванов Д.А. 114

К

Каграманов Г.Г. 120, 179
Кадум А.Х. 201
Казарина О.В. 223
Касаточкин А.С. 190, 193
Карасёв А.А. 85
Кирилина А.В. 122, 129, 142
Китиков В.О. 27
Копыш Е.А. 165
Корзина Ю.Е. 72
Коршуков Г.А. 86
Костин С.С. 190
Крючков С.С. 219, 223
Кузнецова Т.С. 58, 201, 204, 209
Кузнецова Т.Ф. 165
Кутин А.Г. 47

Л

Лаевская Е.В. 92
Ларионов С.Ю. 77, 190, 193
Лин Маунг Маунг 179

М

Макаревич С.Е. 174
Маркелов А.В. 214
Медяк Г.В. 184
Меркотаненко Е.А. 137

Н

Назаров Е.А. 86
Небесская А.П. 214

О

Овечкина О.В. 149
Огородников В.А. 184

П

Пантелеев А.А. 4, 77, 190, 193
Петрухин В.А. 102
Петухов А.Н. 223
Поликарпов А.П. 184
Пригожаева Л.М. 184
Прозорович В.Г. 165

Р

Родионов А.К. 47
Рыбакова С.О. 201
Рябчиков Б.Е. 77, 81, 190, 193

С

Савенков П.В. 193
Савицкая Т.А. 174
Свитцов А.А. 43

Скугаревский Я.Д. 174
Смирнов А.А. 68
Сморозин К.А. 219, 223
Со Тхурейн 43, 179
Стасенко А. 120
Суслов С.Ю. 122, 129, 142

Т

Тимиргалиев А.Н. 58, 201, 204
Тимошкевич И.В. 159
Ткачев А.Г. 58

Х

Хасанова Д.И. 53, 196
Хтет Аунг 179

Ц

Цыганкова Н.Г. 174

Ч

Чередниченко Д.В. 92
Черникова А.Р. 97

Ш

Шаповалов Д.А. 193
Шилов М.М. 77, 81, 193
Шункевич А.А. 184

Ю

Юшкин А.А. 214

Я

Яркин В.О. 201, 204, 209