

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Гоголашвили Э.Л., к.х.н., начальник службы химико-аналитических исследований и разработок
Игнарина Л.М., начальник химической службы
Молгачева И.В., к.х.н., ведущий инженер химической службы
(ООО "Инженерный центр Энергопрогресс")



Примерно три четверти производства электроэнергии в нашей стране приходится на долю тепловых электростанций. Работа их связана с потреблением воды из природных источников и образованием вод с повышенным содержанием минеральных солей. Доля теплоэнергетики в общем потреблении пресной воды промышленностью составляет около 70%. С экологической точки зрения тепловые электростанции представляют собой непрерывно действующие в течение десятков лет источники сбросов в водоемы не только большого количества низкопотенциального тепла, но и значительных объемов загрязненных сточных вод. Такие воды образуются в технологическом процессе тепловых электростанций, например, в процессе работы водоподготовительных установок, от загрязнения нефтепродуктами, от протечки замкнутых технологических контуров, от систем гидрозолоудаления, от химической очистки теплосилового оборудования и т. д. Значительная часть потребляемой тепловыми электростанциями воды возвращается в водоемы в виде сточных вод различной степени загрязненности.

Таким образом, производство электрической и тепловой энергии неизбежно сопровождается крупномасштабным негативным воздействием на окружающую среду, а теплоэнергетика порождает свои экологические проблемы, специфически связанные с технологией производства.

Современные тепловые электростанции являются источниками следующих основных типов сточных вод [1]:

- сточные воды прямоточных и оборотных систем охлаждения конденсаторов турбин;
- регенерационные, шламовые и промывочные воды водоподготовительных установок (ВПУ) и конденсатоочисток;
- отработанные растворы после химических очисток и консервации теплосилового оборудования
- сбросные воды систем гидрозолоудаления (ГЗУ);
- воды от обмывок наружных поверхностей нагрева котлов;
- нефтезагрязненные сточные воды топливо-транспортных цехов;
- коммунально-бытовые и хозяйственные воды;
- ливневые и талые воды с территории электростанций.



По химическому составу сточные воды тепловых электростанций можно условно разделить на потоки, содержащие:

- минеральные соли;
- соединения ионов жесткости (кальция и магния), в основном, в виде шлама после проведения процессов известкования с коагуляцией;
- соединения ионов тяжелых металлов (железа, меди, никеля и ванадия), образовавшихся в результате процессов коррозии теплосилового оборудования после проведения химических очисток и при сжигании мазута;
- нефтепродукты [стоки с территории тепловых электростанций и топливо-транспортных цехов].

В настоящее время в связи с принятием ряда законов и постановлений в области экологии перед теплоэнергетиками остро стоит вопрос очистки сточных вод. В частности, согласно постановлению Правительства РФ № 344 от 12 июня 2003 г. [2], наиболее высока плата за сброс в природные водоемы солей тяжелых металлов (табл. 1).

Таблица 1.
Нормативы платы за сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты

Наименование загрязняющих веществ	Нормативы платы за сброс 1 тонны загрязняющих веществ, руб.	
	в пределах установленных допустимых нормативов сбросов	в пределах установленных лимитов сбросов
Ванадий	275 481	1 377 405
Железо, включая хлорное железо (по Fe)	55 096	275 480
Медь (Cu)	275 481	1 377 405
Никель (Ni)	27 548	137 740

Именно эти загрязнители и характерны для сточных вод тепловых электростанций. Система рационального водопользования электростанции должна обеспечивать очистку как поступающей на станцию воды, так и собственных водных стоков в соответствии с предписаниями нормативов по предельно допустимым сбросам (ПДС) загрязняющих веществ.

Для очистки сточных вод в настоящее время применяются самые различные методы. Среди них, в зависимости от характера удаляемых примесей, методы, основанные на флотации, фильтровании, коагуляции, обратном осмосе, адсорбции, озонировании и т.д. Соединения меди и железа содержатся в сточных водах в основном в растворенном состоянии. Для очистки от растворимых минеральных примесей используются следующие основные методы:

- дистилляция;
- ионный обмен;
- электролитические методы;
- реагентные методы;
- замораживание;
- обратный осмос.

Все применяющиеся для очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов технологии дорогостоящи и ресурсозатратны. Экономически они выгодны только в тех случаях, когда сточные воды содержат значительные количества солей (например, сточные воды гальванических производств). На предприятиях теплоэнергетики очистка сточных вод от соединений металлов, как правило, не производится. Тепловым электростанциям выгодно платить штрафы



за загрязнение окружающей среды ионами тяжелых металлов, чем строить очистные сооружения.

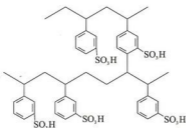
Ионообменные смолы (иониты) применяются в водоочистке с 60-х годов прошлого века. В теплоснабжении ионообменные смолы широко используются как для получения деминерализованной подпиточной воды энергетических котлов тепловых электрических станций, так и для умягчения воды систем теплоснабжения.

Ионитами называют вещества, способные в эквивалентных количествах обменивать свои ионы на ионы, содержащиеся в растворе. Иониты, которые обмениваются с раствором катионами, называют катионитами, обменивающиеся анионами - анионитами. Матрица ионита представляет собой нерастворимый в воде полимер, однако, ионы в ионите (противоионы) находятся в диссоциированном состоянии, вследствие чего и возможна реакция обмена между раствором и ионитом. Заряд противоионов компенсируется противоположно заряженными группами, химически связанными с полимерной матрицей ионита. По степени диссоциации иониты делят на сильноэлектролитные (сильнокислотные и сильноосновные), которые диссоциированы в растворе практически нацело и слабоэлектролитные (слабокислотные и слабоосновные), диссоциированные в небольшой степени.

На водоподготовительных установках электростанций системы "Татэнерго" используют следующие основные марки ионообменных смол.

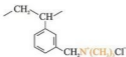
Сульфюголь. Катионит, получаемый сульфированием коксующегося каменного угля концентрированной серной кислотой (олеумом). Содержит фиксированные функциональные группы $-SO_3H$ и $-COOH$. Сульфюголь имеет низкую обменную емкость по сравнению с другими катионитами.

КУ-2-В. Самый распространенный отечественный синтетический ионит. Представляет из себя сильнокислотный катионит гелевого строения. Фиксированные ионы - сульфогруппы, присоединенные к ароматическим кольцам; матрица - сополимер стирола и дивинилбензола. Строение этого катионита можно представить следующей формулой:



Получают его сульфированием зерен сополимера стирола, содержащих 8% дивинилбензола, серной или хлорсульфоновой кислотой.

АВ-17-В. Сильноосновный анионит гелевой структуры. Содержит четвертичные бензилтриметиламмониевые функциональные группы:



Получается хлорметилированием сополимера стирола с 8% дивинилбензола с последующим аминированием триметиламином.

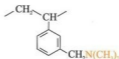
Высокая основность ОН-формы ионита обеспечила его широкое применение в водоподготовке для удаления из воды анионов слабых кислот (угальной, кремниевой).

Вариан AD. Сильноосновный анионит II типа (среднеосновный). Матрица - сополимер стирола и дивинилбензола, в качестве фиксированных ионных групп содержит четвертичные аммониевые основания с метильными и алканольными радикалами.

АН-31. Слабоосновный полифункциональный анионит, содержащий вторичные и третичные амины алифатического ряда.

Получают его реакцией поликонденсации аммиака, полиэтиленполиаминов и эпихлоргидрина. В водоподготовке применяется для извлечения из воды анионов сильных минеральных кислот. Отличается заметной способностью к поглощению катионов некоторых цветных и тяжелых металлов.

Амберлайт IRA-93. Слабоосновный полифункциональный анионит макропористой структуры, содержащий в основном третичные бензилдиметиламмониевые и некоторое количество четвертичных бензилтриметиламиновых групп. Получают хлорметилированием макропористых сополимеров стирола и дивинилбензола с последующим аминированием диметиламином.



В ходе эксплуатации иониты постепенно теряют свои ионообменные свойства вследствие разрушения зерен и загрязнения органическими веществами. Обычно используемые в водоподготовке ионообменные смолы выводятся из эксплуатации, когда проведением штатных регенераций невозможно восстановить их динамическую обменную емкость [3], а их зерна механически разрушены. Ионит бракуется, как правило, если обменная емкость его снижена на 30-50% по сравнению с паспортными значениями.

Стоимость свежих ионитов в зависимости от марки колеблется в пределах от 60 до 350 тыс. рублей за тонну. Срок службы ионообменных смол, используемых в водоподготовке, составляет от 4 до 10 лет. Списанные ионообменные смолы, принадлежащие к 3 классу опасности, вторично не используются и подлежат захоронению на специальных полигонах.

Однако ионит, который уже не может быть использован для умягчения и обессаливания воды, способен адсорбировать из водных растворов ряд ионов, в том числе и ионы тяжелых металлов. Если рассмотреть изменение сродства ионов металлов к различным типам катионитов [4, 5], можно заметить, что ионы меди и железа всегда более прочно связываются с матрицей ионита, чем ионы жесткости [кальций и магний]. Имеются отдельные сведения о повторном использовании отработанных ионитов, например, для очистки вод от соединений хрома [6].

Целью нашего исследования было показать возможность применения отработанных ионообменных смол различных типов для поглощения из растворов ионов железа и меди.

В работе нами были использованы ионообменные материалы, находившиеся в эксплуатации на предприятиях системы "Татэнерго" в течение 5-8 лет: сульфоголь, КУ-2-8, АВ-17-8, Вариан AD, АН-31 и Амберлайт IRA-93. Краткая характеристика выбранных образцов ионообменных смол представлена в табл. 2.



Марка	Паспортное значение динамической обменной емкости, г-экв/м ³	Место отбора	Срок эксплуатации
Сульфогаль	200	Занская ГРЭС, предключенный катионитовый фильтр № 4	2002-2004 гг.
KY-2-8	400-500	Занская ГРЭС, механический фильтр № 1, блок 7/8	1990-2004 гг.
AB-17-8	700	Нижнекамская ТЭЦ-2, анионитовый фильтр второй ступени обессоливания	1990-2004* гг.
Варис AD	700-800	Нижнекамская ТЭЦ-2, анионитовый фильтр первой ступени обессоливания	2000-2004 гг.
AH-31	1280	Нижнекамская ТЭЦ-2, анионитовый фильтр первой ступени обессоливания	2000-2004 гг.
Амберлайт IRA-93	1000-1100	Казанская ТЭЦ-3, анионитовый фильтр первой ступени обессоливания	2000-2004 гг.

Таблица 2.
Характеристики проб ионитов, отобранных для испытаний

* реальный срок службы анионита AB-17-8 составляет не более 5-7 лет; в данном случае ионит большую часть срока эксплуатации находился в резерве.

Определение гранулометрического состава и величины динамической обменной емкости, проведенное нами в соответствии с ГОСТ 10900-84 [7] и ГОСТ 20255.2-89 [8], показало, что все образцы ионитов не пригодны к дальнейшей эксплуатации на водоподготовительных установках и подлежат списанию.

Исследование поглощения ионообменными материалами ионов железа из модельных растворов проводилось в статическом режиме по следующей схеме.

Готовились модельные растворы, содержащие 100 мг/дм³ ионов железа (III). Навески ионитов массой 1 г загружались в химические стаканы со 100 см³ приготовленных растворов. После перемешивания растворы с ионитами отстаивались при комнатной температуре. Через 24 часа из растворов отбирались пробы объемом 0,5 см³ и анализировались на содержание железа в соответствии с официальной методикой анализа [9]. Эффективность сорбции ионов железа из модельных растворов через 24 часа контакта показана на рис. 1.

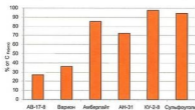


Рис. 1.
Сорбция ионов железа из модельных растворов, % от исходной концентрации ($C_{\text{исход.}} = 100 \text{ мг/дм}^3$, pH 4,51) через 24 часа контакта



Как видно из данных, представленных на рис. 1, наиболее высокую степень сорбции ионов железа показали катиониты сульфюголь и КУ-2-8. Несколько неожиданным явилось относительно высокая активность анионита Амберлайт IRA-93.

Исследование поглощения ионообменными материалами ионов меди из модельных растворов проводилось нами в динамическом режиме. Через колонку, загруженную 100 см³ ионита, пропускали с расходом 13 см³/мин модельный раствор с концентрацией ионов меди 50 мкг/дм³. На выходе из колонки в каждом пятом литре пропущенного раствора проводилось определение остаточной концентрации ионов меди. Концентрации растворов проверялись также в соответствии с официальной методикой анализа природных и сточных вод [10].

Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3.
Остаточные концентрации ионов меди в фильтрате
 $[C_{\text{фильтр}}] = 50 \text{ мкг/дм}^3$,
 $\text{pH} = 7,5$

Марка ионита	Объем пропущенного модельного раствора, дм ³	Содержание ионов меди в фильтрате, мкг/дм ³
Сульфюголь	150	0,4
КУ-2-8	150	0,5
АВ-17-8	100	0,25
Варион АD	100	0,5
АН-31	50	1,5
Амберлайт IRA-93	50	5,0

Результаты исследования показали, что все образцы отработанных ионитов эффективно задерживают ионы меди, поглощая более 90% соединений меди при пропуске через них 50 дм³ раствора. Наиболее высокой эффективностью обладали катиониты сульфюголь и КУ-2-8. При пропуске через них 150 дм³ раствора с концентрацией 50 мкг/дм³, на выходе из колонки концентрация меди не превышала 0,5 мкг, то есть выходящая вода полностью удовлетворяла требованиям к сбросу в рыбохозяйственные водоемы.

Наиболее хорошие результаты по поглощению ионов железа и меди из модельных растворов показали образцы двух катионитов - сульфюголя и КУ-2-8, а также анионитов АВ-17 (в случае меди) и Амберлайта IRA-93 (в случае железа). Способность катионитов к связыванию ионов металлов объясняется присутствием в их структуре кислотных групп, причем ионы железа и меди, имея более высокое сродство к ионогенным группам, вытесняют из них уже связанные ионы жесткости (кальция и магния). Сульфюголь кроме того содержит в своем составе слобокислотные группы -COOH, которые обладают высокой селективностью по отношению к ионам железа и меди.

Несколько неожиданно на первый взгляд способность к поглощению ионов меди проявил анионит АВ-17, а к поглощению ионов железа анионит Амберлайт IRA-93. Однако если внимательно рассмотреть их строение, то можно предположить, что третичные аминогруппы, входящие в их состав, способны образовывать координационные связи с ионами тяжелых металлов и связывать их в виде комплексных соединений. Такие свойства некоторых анионитов уже были замечены ранее [11].

Результаты проведенного исследования показали, что отработанные ионообменные смолы могут быть вторично использованы для очистки сточных вод от соединений железа и меди.

Принимая во внимание тот факт, что в настоящее время сточные воды ТЭС очищаются только от взвешенных веществ и нефтепродуктов, а очистка от раство-

ренных примесей не производится, разработка технологии очистки сточных вод с использованием отработанных ионитов будет способствовать улучшению экологической обстановки в местах стока вод тепловых электростанций.

Использование отхода производства водоподготовительных установок - отработанных ионитов, несомненно, экономически гораздо выгоднее, чем применение для этих целей свежих дорогостоящих ионообменных смол.

Авторы благодарят Академию Наук Республики Татарстан и Фонд НИОКР Республики Татарстан за финансовую поддержку проведенных исследований в рамках проекта № 09-9.3-248 / 2005 (Ф).

Литература

1. Резник Я.Е. О нормировании качества воды в теплоэнергетике. // Энергобережение и водоподготовка. - 1998. - № 3. - С. 15 - 20.
2. Постановление Правительства Российской Федерации № 344 от 12 июня 2003 г. "О нормативах платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными и передвижными источниками, сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, размещение отходов производства и потребления".
3. СО 34.37.526-94 (РД 34.37.526-94). Методические указания по применению ионитов на водоподготовительных установках тепловых электростанций.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. - М.: Мир, 1976. С. 395.
5. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. - М.: Химия, 1980. С. 46-60.
6. Cutler F.M. Maintaining healthy resin. Appropriate resin specifications, testing, treatment, and storage // PowerPlant Chemistry. - 2001. - Vol. 3; № 9. - P. 539 - 547.
7. ГОСТ 10900-84. Иониты. Методы определения гранулометрического состава. - Введ. 01.07.1985. - 7 С.
8. ГОСТ 20255.2-89. Иониты. Методы определения динамической обменной емкости. - Введ. 01.01.1991. - 9 С.
9. ПНД Ф 14.1:2.50-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. - М., 1996.
10. ПНД Ф 14.1:2.48-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди в природных и сточных водах фотометрическим методом с дитиодитиокарбаматом свинца. - М., 1996.
11. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. - Л.: Химия, 1983. С. 88 - 89.

