

На правах рукописи



Сафронова Альбина Зульфатовна

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГРЭС ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ФОСФАТ-ИОНОВ
ЗОЛОШЛАКОВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

2.10.2. Экологическая безопасность

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский государственный энергетический университет»

Научный руководитель – **Николаева Лариса Андреевна**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Инженерная экология и безопасность труда» ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» (ФГБОУ ВО «КГЭУ»)

Официальные оппоненты: **Атаманова Ольга Викторовна**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Экология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (ФГБОУ ВО «СГТУ»), г. Саратов

Балымова Елена Сергеевна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Промышленной биотехнологии» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), г. Казань

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (ПНИПУ), г. Пермь

Защита состоится «17» декабря 2026 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.310.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, ауд. Д-224, тел.: (843) 519-42-58.

Отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью, просьба направлять по адресу: 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.310.03.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» и на сайте <http://kgeu.ru/>

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

**Учёный секретарь
диссертационного совета**



**Борисова Светлана
Дмитриевна**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Промышленные предприятия, в том числе объекты теплоэнергетики, транспортная инфраструктура и предприятия нефтепереработки, ежегодно образуют значительные объёмы сточных вод, загрязнённых нефтепродуктами и биогенными элементами, в частности соединениями фосфора. Поступление нефтепродуктов и фосфат-ионов в поверхностные водные объекты приводит к нарушению кислородного режима водоёмов, эвтрофикации, гибели гидробионтов и деградации водных экосистем. По данным Государственного доклада «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации», превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) по нефтепродуктам и фосфатам фиксируется на значительной части контролируемых водовыпусков, что свидетельствует о недостаточной эффективности очистных сооружений на многих промышленных объектах.

Существующие методы очистки сточных вод от нефтепродуктов и соединений фосфора (флотация, реагентное осаждение, мембранные технологии, биологическая очистка) характеризуются высокими эксплуатационными затратами, образованием вторичных отходов либо недостаточной глубиной очистки при совместном присутствии органических и минеральных загрязнителей. Перспективным и экономически обоснованным направлением является применение биосорбционных методов очистки и адсорбционных методов доочистки с использованием сорбционных материалов, изготовленных из многотоннажных отходов теплоэнергетики.

На угольных ТЭС Российской Федерации ежегодно образуется более 20 млн т золошлаковых отходов (ЗШО), при этом степень их утилизации не превышает 10-15 %, а основная масса размещается в золошлакоотвалах, занимающих значительные площади и представляющих собой источник вторичного загрязнения окружающей среды. Вовлечение ЗШО в производство сорбционных материалов для очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов позволяет одновременно решить задачу утилизации многотоннажного отхода энергетики и снизить антропогенную нагрузку на водные объекты, что обуславливает актуальность настоящего исследования.

Степень разработанности.

Вопросам очистки сточных вод от нефтепродуктов и соединений фосфора, а также разработке сорбционных материалов на основе техногенных отходов посвящены работы отечественных и зарубежных учёных – А. И. Фоменко, С. А. Бушумова, Н. В. Попадько, М. Hermassi и др. В указанных работах рассматриваются вопросы очистки от нефтепродуктов либо от биогенных элементов, при этом вопросы совместной адсорбционной очистки сточных вод от нефтепродуктов

и фосфат-ионов золошлаковыми материалами ТЭС изучены недостаточно, что определяет научную задачу настоящего исследования.

Объект исследования – сточные воды Кармановской ГРЭС, золошлаковые отходы (ЗШО) Рефтинской ГРЭС, сорбенты, полученные на основе ЗШО.

Цель работы – снижение негативного воздействия сточных вод на водные объекты путём усовершенствования технологии биологической очистки сорбентами, полученными на основе золошлаковых отходов ТЭС, для обеспечения экологической безопасности.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- проанализировать источники образования и качественный состав сточных вод объекта теплоэнергетики, загрязнённых нефтепродуктами и фосфат-ионами, оценить объёмы образования золошлаковых отходов ТЭС;
- определить физико-химические и технологические характеристики золошлаковых отходов, разработать сорбенты на их основе для очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов;
- исследовать процесс адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентами на основе ЗШО на модельных растворах в статических и динамических условиях, определить термодинамические и кинетические параметры, установить механизм адсорбции;
- усовершенствовать технологическую схему очистки сточных вод путём комбинирования процессов биологического окисления с сорбционной доочисткой разработанным сорбционным материалом, предложить схему производства сорбционного материала;
- разработать алгоритм использования одномерной диффузионной модели фильтрования для расчета динамики адсорбции нефтепродуктов в слое адсорбента;
- предложить возможность утилизации отработанного сорбента;
- рассчитать эколого-экономическую эффективность и предотвращённый экологический вред от предложенной технологии очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов разработанным сорбционным материалом.

Научная новизна.

1. Разработаны и получены сорбционные материалы на основе ЗШО:

- порошкообразный сорбент С1, полученный путём промывки исходного материала и термообработки при 150 °С. Размер гранул 0,01-0,25 мм;
- гранулированный сорбент С2, полученный методом окатывания сорбента С1 с жидким натриевым стеклом в соотношении 3:2 (мас.) с последующей термообработкой при 350 °С в течение 15 мин. Размер гранул 0,5–2,5 мм.

2. Разработанные сорбенты обеспечивают эффективность очистки от нефтепродуктов до 99,23 % и от фосфат-ионов до 94,16 %. Предложена биосорбционная и адсорбционная очистка сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентами С1 и С2 до значений нормативно

допустимого сброса. Показано преимущество биосорбционной очистки над биологической по нефтепродуктам и фосфат-ионам на 28 % и 17 % соответственно.

3. Экспериментально установлен механизм адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов разработанными сорбентами на основе ЗШО – физическая адсорбция. Получены изотермы адсорбции, рассчитаны термодинамические и кинетические показатели: дифференциальная теплота адсорбции нефтепродуктов (16,65–10,76) кДж/моль, фосфат-ионов (32,64–29,93) кДж/моль; энергия Гиббса нефтепродуктов от –36,40 до –35,16 кДж/моль, фосфат-ионов от –27,19 до –26,19 кДж/моль; энергия активации процесса адсорбции нефтепродуктов 6,7 кДж/моль, фосфат-ионов 2 кДж/моль.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. На основании термодинамических и кинетических показателей представлен механизм адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентами, полученными из ЗШО.

2. Установлены закономерности адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбционными материалами на основе ЗШО с высокой эффективностью очистки от нефтепродуктов (до 99 %) и фосфат-ионов (до 94 %). Сорбенты, изготовленные из отходов энергетики, отличаются низкой стоимостью, что делает их конкурентоспособными на рынке.

3. Разработана технология производства гранулированного сорбционного материала на основе ЗШО ТЭС.

4. Предложена усовершенствованная технологическая схема очистки сточных вод Кармановской ГРЭС путём комбинирования процессов биологического окисления с сорбционной доочисткой разработанным сорбционным материалом.

5. Разработан алгоритм использования одномерной диффузионной модели фильтрования для расчёта динамики адсорбции нефтепродуктов в слое адсорбента.

6. Результаты работы приняты к применению в научной и проектно-конструкторской деятельности в Кармановской ГРЭС (филиал ООО «Башкирская генерирующая компания»), ООО «КПЭИ», ООО «ЛУКОЙЛ-Уралнефтепродукт».

Методология и методы исследования.

Методология исследований основана на положениях теории термодинамики и кинетики процесса адсорбции. Место проведения исследований – лаборатории кафедры «Инженерная экология и безопасность труда» ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» (КГЭУ). В исследовании применены рекомендованные в ведомственно-экологическом контроле методы анализа: гравиметрический, ИК-спектрометрический, фотоколориметрический, титриметрический, рентгенофлуоресцентный. При проведении анализов соблюдались требования ГОСТ и СанПиН.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования состава сточных вод, загрязнённых нефтепродуктами и фосфат-ионами.
2. Результаты исследования физико-химических и технологических характеристик золошлаковых отходов и сорбционных материалов, получаемых на основе ЗШО.
3. Исследование адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов из сточных вод сорбционными материалами на основе ЗШО, изучение кинетики и установление механизма адсорбции.
4. Усовершенствованная технологическая схема очистки сточных вод, основанная на комбинировании процессов биологического окисления и сорбционной доочистки, обеспечивающая повышение эффективности удаления нефтепродуктов до 99 % и фосфат-ионов до 94 %.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.10.2 «Экологическая безопасность» по пункту паспорта 10 – «Разработка и совершенствование методов, технологий и средств снижения негативного воздействия антропогенной хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду».

Личный вклад автора.

Выбор объектов исследования, участие в обсуждении целей, задач и методов их решения, проведение экспериментальных исследований, обработка полученных данных, формулирование основных научных положений, публикация результатов и апробация материалов диссертационной работы выполнены автором лично.

Степень достоверности результатов исследования.

В ходе исследования применялись проверенные и стандартизированные методики, а также данные, полученные от реальных промышленных предприятий. Экспериментальная часть исследования проводилась с использованием высокоточного оборудования и методов аналитического анализа. Таким образом, достоверность результатов исследования гарантирована строгим соблюдением научной методологии и использованием проверенных данных. Это означает, что исследование выполнено с использованием сертифицированных методик и оборудования, а полученные данные прошли тщательную проверку на точность и воспроизводимость, что соответствует установленным стандартам и требованиям.

Апробация результатов.

Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на следующих российских и международных конференциях: Всероссийская научная конференция «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования» (г. Белгород, 2022 г.); Международная научно-техническая конференция «Энергетика, инфокоммуникационные технологии и высшее образование» (г. Казань, 2023 г.); Международная молодёжная научная конференция «Тинчуринские чтения: Энергетика и цифровая трансформация»

(г. Казань, 2023 г.); XXV–XXVI Всероссийские аспирантско-магистерские научные семинары, посвящённые Дню энергетика (г. Казань, 2022 г., 2023 г.); XII Международная научно-практическая конференция «Менеджмент в социальных и экономических системах» (г. Пенза, 2020 г.).

Публикации.

По теме диссертационного исследования опубликовано 8 научных работ, из них: 2 статьи в рецензируемых изданиях, включённых в перечень ВАК Минобрнауки России; 1 статья в издании, индексируемом в базе Scopus; 5 публикаций в материалах конференций различного уровня.

Соответствие диссертации научной специальности.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.10.2 «Экологическая безопасность» по следующим пунктам: п. 7 «Разработка средств, технологий и методов ликвидации накопленного вреда окружающей среде»; п. 10 «Разработка и совершенствование методов, технологий и средств снижения негативного воздействия антропогенной хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду».

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, приложений. Диссертация изложена на 165 страницах, содержит 23 рисунка, 29 таблиц. Список литературы включает 182 наименования цитируемых работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы. Приведена цель исследования, изложена научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы положения, выносимые на защиту. Определены объект исследования, цель и задачи работы, оценена степень научной новизны, теоретической и практической значимости работы, изложены методология и методы исследования, личное участие автора, степень достоверности, апробация и публикации результатов исследования.

В первой главе рассмотрена проблема загрязнения сточных вод нефтепродуктами и фосфат-ионами, образующимися на промышленных предприятиях и объектах теплоэнергетики. Проанализированы источники их поступления в сточные воды и влияние на состояние водных объектов. Проведён обзор существующих методов очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов; показаны достоинства и ограничения каждого подхода. Рассмотрена возможность использования ЗШО ТЭС в качестве сырья для сорбционных материалов; показаны предпосылки и перспективы их применения для сорбционной доочистки сточных вод.

Во второй главе описаны методики определения показателей состава и свойств сточных вод, технологических характеристик сорбционных материалов на основе ЗШО, адсорбционной ёмкости сорбентов по нефтепродуктам и фосфат-ионам в статических и динамических условиях, а также методика оценки токсичности водной вытяжки сорбентов методом биотестирования.

В третьей главе представлен химический состав сточных вод Кармановской ГРЭС (таблица 1). Определены технологические характеристики ЗШО Рефтинской ГРЭС.

Таблица 1 – Фактические концентрации загрязняющих веществ в сточных и очищенных водах Кармановской ГРЭС

Показатель	Значение показателя до очистки	Значение показателя после всей очистки	НДС	Кратность превышения НДС
Аммонийный азот, мг/дм ³	8,1±0,2	1,32±0,02	0,50	2,6
Фосфаты, мг/дм ³	7,9±0,3	3,1±0,2	0,20	15,5
Нефтепродукты, мг/дм ³	18,0±0,4	7,1±0,4	0,05	142,0
Взвешенные вещества, мг/дм ³	25,0±2,0	8,0±1,0	10,0	-
БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	108,0±0,3	12,0±0,3	2,00	6,0
ХПК, мгО ₂ /дм ³	163,0±0,3	29,0±0,3	25,00	1,2

Анализ качества сточных вод Кармановской ГРЭС показал, что по нефтепродуктам и фосфат-ионам установлено превышение нормативов допустимого сброса в 142 и 15,5 раза соответственно. Поскольку именно эти загрязнители представляют наибольшую экологическую

опасность для водного объекта рыбохозяйственного назначения, дальнейшие исследования посвящены разработке технологии сорбционной доочистки от нефтепродуктов и фосфат-ионов.

Определен химический состав ЗШО Рефтинской ГРЭС рентгенофлуоресцентным методом (мас. %): SiO_2 – 60,58; Al_2O_3 – 27,12; Fe_2O_3 – 7,14; TiO_2 – 1,12; CaO – 2,54; MgO – 0,60; Na_2O – 0,23; K_2O – 0,62; SO_3 – 0,05.

Определены технологические характеристики ЗШО Рефтинской ГРЭС: размер частиц – 0,01-0,25 мм, влажность – 1,2-2,6 %, насыпная плотность – 680-750 кг/м³, удельная поверхность – 285-355 м²/кг. Удельная эффективная активность ЕРН составляет 94-98,2 Бк/кг и не превышает 370 Бк/кг, что свидетельствует об отсутствии радиоактивного воздействия ЗШО ТЭС на организм человека и окружающую среду.

Исходные ЗШО Рефтинской ГРЭС для получения сорбента С1 подвергали предварительной промывке дистиллированной водой в промывочной емкости, затем подвергали термообработке при температуре 150 °С до установления постоянной массы.

Лабораторные исследования по определению эффективности адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов проводились на модельных растворах относительно порошкообразного (С1) и гранулированного (С2) сорбционного материала на основе ЗШО.

Для оценки эффективности адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов выполняли лабораторные эксперименты с модельными растворами нефтепродуктов (7,1 мг/дм³) и фосфат-ионов (3,1 мг/дм³), применяя метод переменных навесок при поддержании постоянной концентрации. Для модельного раствора нефтепродуктов использовали нефть Шийского месторождения, модельные растворы фосфат-ионов готовили на основе Na_3PO_4 . По результатам экспериментов построены изотермы адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентом С1 в статическом режиме (рис.1).

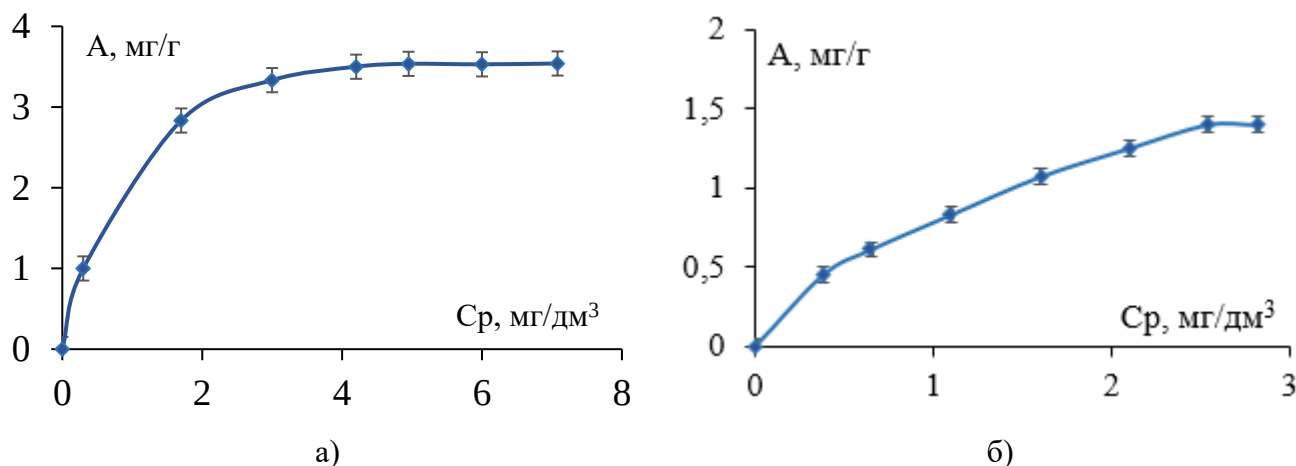
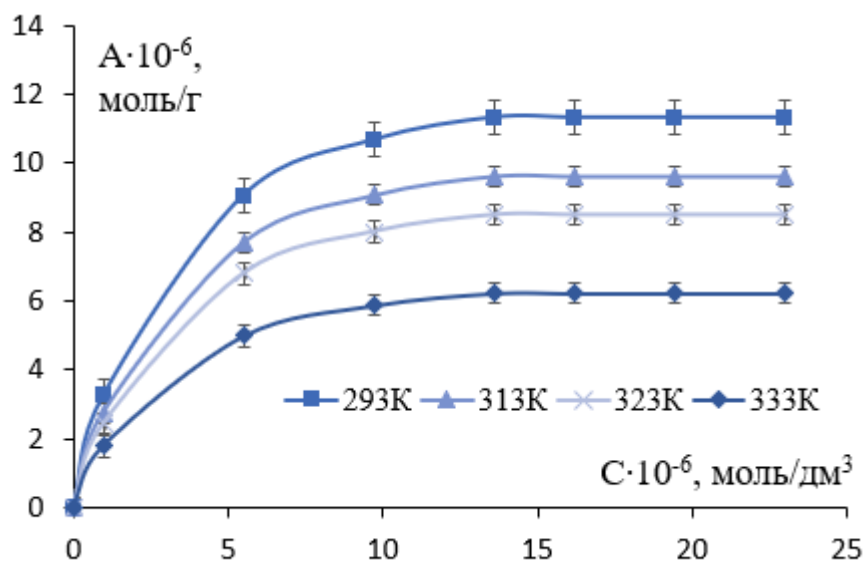


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции нефтепродуктов (а) и фосфат-ионов (б) сорбентом С1:

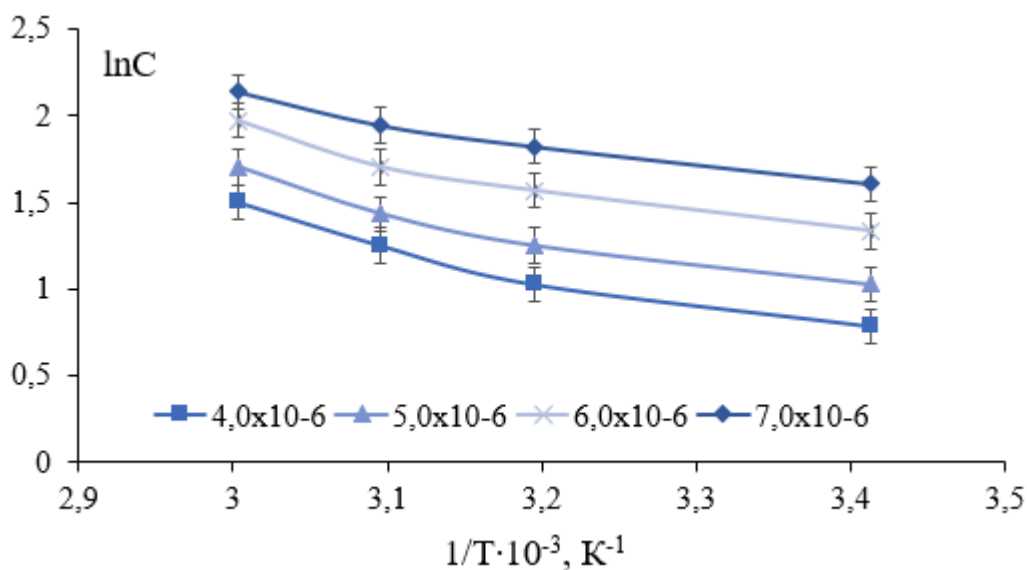
A – количество адсорбированного вещества, мг/г; C_p – концентрация нефтепродуктов (а) и фосфат-ионов (б) в растворе после адсорбции, мг/дм³.

По классификации Смита изотермы адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентом С1 относятся к L-типу и описывают физическую адсорбцию. Изотерма адсорбции нефтепродуктов с высокой достоверностью ($R^2 = 0,997$) описывается уравнением Ленгмюра: $A = (5,57C_p) / (1 + 1,40C_p)$. Изотерма адсорбции фосфат-ионов наилучшим образом описывается моделью Фрейндлиха с достоверностью $R^2 = 0,997$: $A = 0,79C_p^{0,588}$.

Для изучения механизма адсорбции эксперименты проводились при различных температурах (293, 313, 323, 333 К). Построены изотермы и изостеры адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов в статических условиях (рисунок 2-3).



а)



б)

Рисунок 2 – Изотермы (а) и изостеры (б) адсорбции нефтепродуктов при различных температурах сорбентом С1.

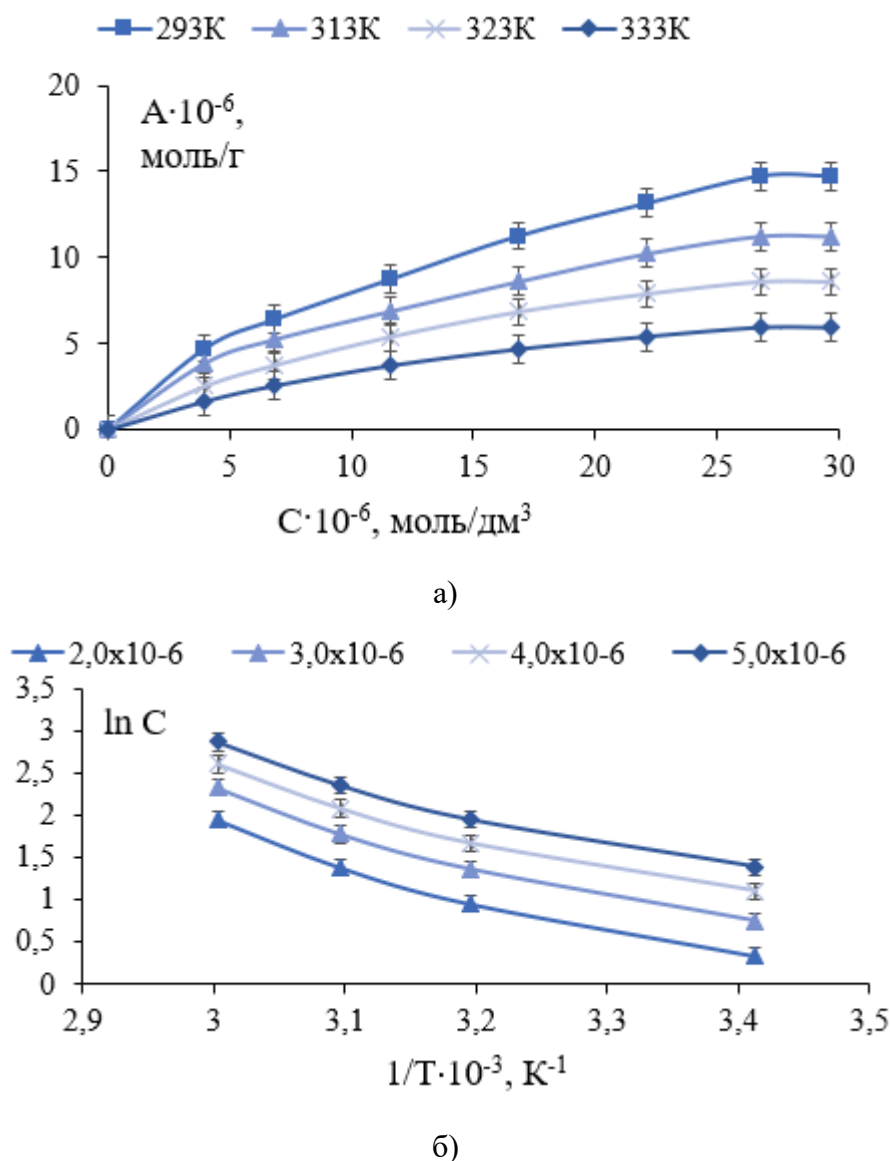


Рисунок 3 – Изотермы (а) и изостеры (б) адсорбции фосфат-ионов при различных температурах сорбентом С1.

Изостеры показывают взаимосвязь равновесных концентраций и температуры при постоянной адсорбционной емкости. Рассчитана теплота адсорбции процесса на основе изостерического метода при применении уравнения Клаузиуса – Клайперона: $\Delta \ln C / \Delta (1/T) = -Q/R$, где C – равновесная концентрация нефтепродуктов (фосфат-ионов) в растворе, моль/дм³; T – температура, К; Q – изостерическая дифференциальная теплота адсорбции, Дж/моль; R – молярная газовая постоянная, равна 8,314 Дж/(моль·К). Дифференциальная теплота адсорбции нефтепродуктов: (16,65 – 10,76) кДж/моль, фосфат-ионов: (32,64 – 29,93) кДж/моль

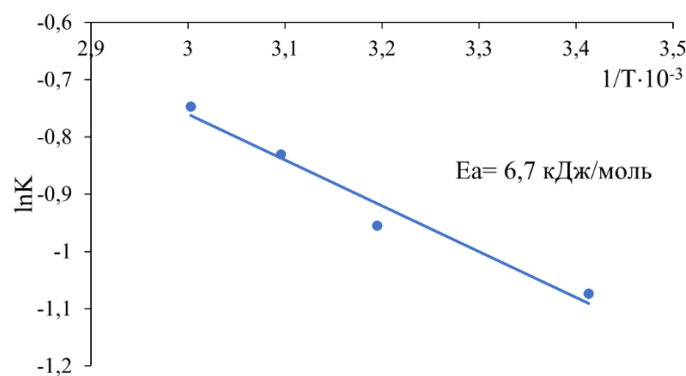
С помощью построенных изотерм адсорбции при разных температурах рассчитаны дифференциальная теплота адсорбции Q и энергия Гиббса ΔG (Таблица 2).

Таблица 2 – Термодинамические показатели адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентами на основе ЗШО

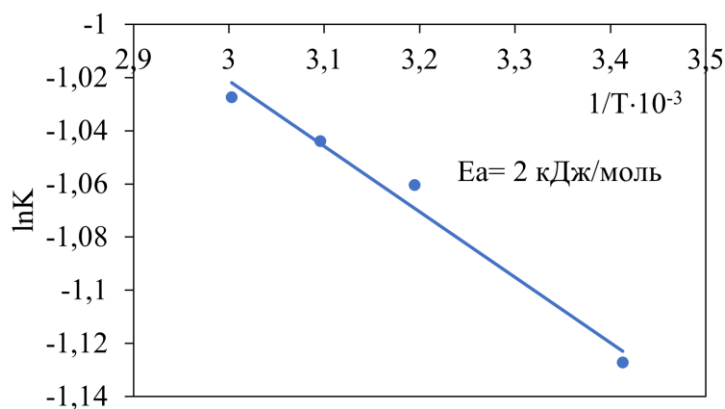
Температура, К	Адсорбция нефтепродуктов сорбентом С1			Адсорбция фосфат-ионов сорбентом С1		
	$K_d \cdot 10^{-6}$	$A_m \cdot 10^{-6}$, моль/г	ΔG , кДж/моль	$K_d \cdot 10^{-6}$	$A_m \cdot 10^{-6}$, моль/г	ΔG , кДж/моль
293	3,09	13,61	-36,40	0,07	20,88	-27,19
313	2,63	11,57	-36,01	0,08	15,13	-27,60
323	2,17	10,21	-35,53	0,05	14,25	-26,53
333	1,86	8,85	-35,16	0,05	10,54	-26,19

Полученное значение свободной энергии Гиббса с повышением температуры изменяется незначительно и подтверждает самопроизвольное протекание адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов на разработанном сорбенте С1.

Исследована кинетика процесса адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентом С1. При адсорбции не все молекулы могут проникнуть в поры и адсорбироваться, а лишь те, которые обладают некоторым избытком энергии – энергией активации E_a . Расчёт энергии активации процесса адсорбции проводили по уравнению Аррениуса (рисунок 4).



а)



б)

Рисунок 4 – Графический метод расчета энергии активации процесса адсорбции сорбентом С1:

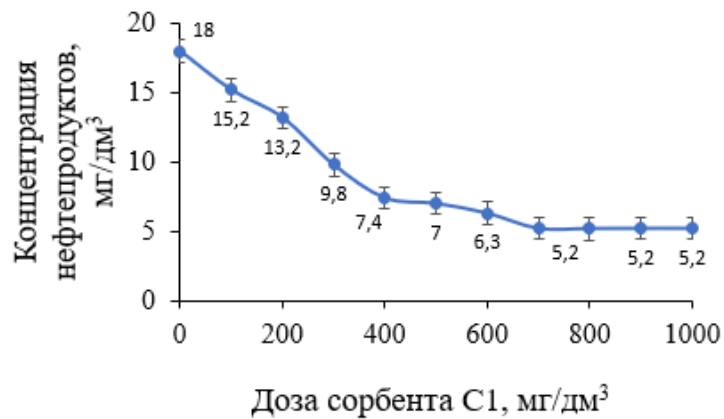
а) нефтепродуктов; б) фосфат-ионов.

Рассчитанные значения энергии активации составили для нефтепродуктов: 6,7 кДж/моль; для фосфат-ионов: 2 кДж/моль, что свидетельствует о протекании физической адсорбции на сорбенте С1.

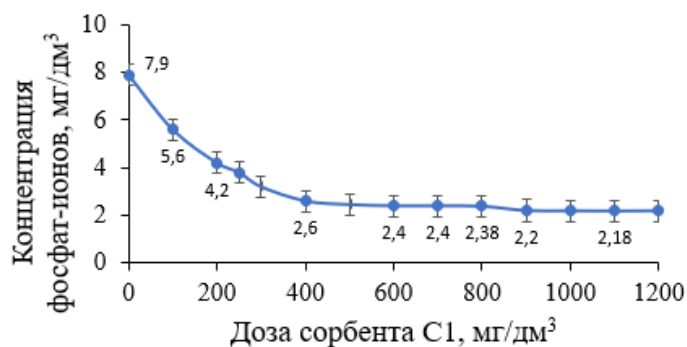
В работе проводилось исследование сорбционного и биологического процессов очистки, называемое биосорбцией, которое позволяет одновременно решать задачу интенсификации очистки сточных вод и задачу утилизации отхода теплоэнергетики.

Определение эффективной дозы сорбента С1 ($D_3^{\text{эф}}$), мг/дм³, проводилось на лабораторной установке, имитирующей биологические очистные сооружения Кармановской ГРЭС, и модельных растворах нефтепродуктов и фосфат-ионов.

Исходная концентрация каждого модельного раствора соответствует показателям сточных вод Кармановской ГРЭС, поступающих в приемную камеру: нефтепродукты 18 мг/дм³, фосфат-ионы 7,9 мг/дм³. Концентрация активного ила (1,5-2,0 г/дм³), растворенного кислорода (2-4 мг О₂/дм³) и время выдержки (12 ч в аэротенке и 2 ч во вторичном отстойнике) соответствуют параметрам существующих очистных сооружений. Результаты проведенного эксперимента представлены на рисунке 5.



а)

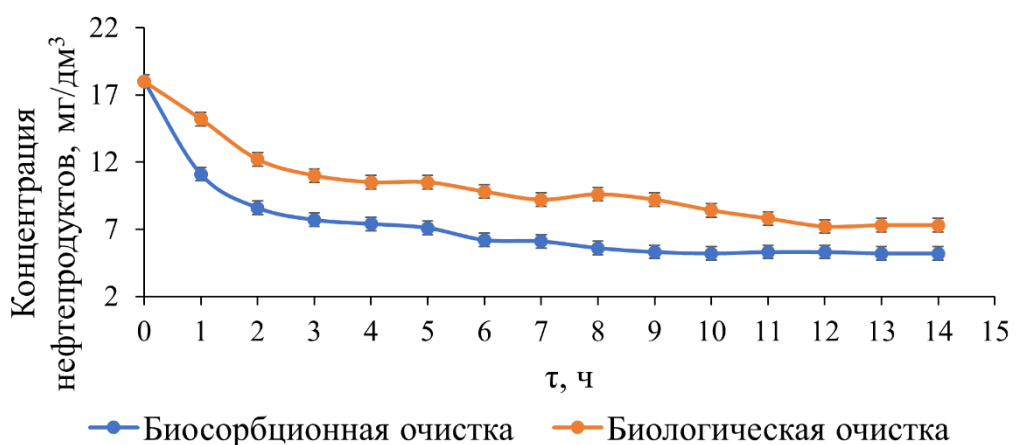


б)

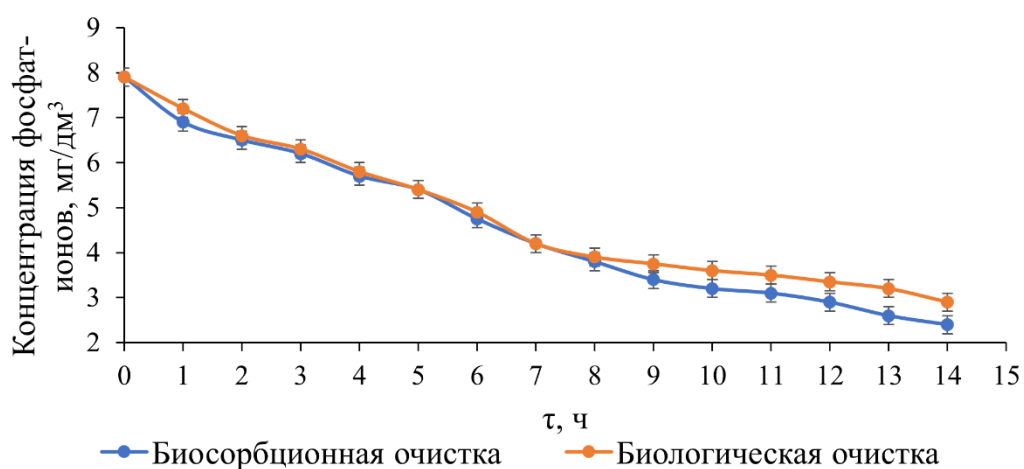
Рисунок 5 – Результаты определения эффективной дозы сорбента С1 для очистки сточных вод: а) от нефтепродуктов; б) от фосфат-ионов.

Оптимальной дозой сорбента С1, обеспечивающей эффективную очистку от обоих загрязнителей, следует считать 700 мг/дм^3 . При этой дозе достигается практически предельное снижение концентрации нефтепродуктов ($5,2 \text{ мг/дм}^3$) и фосфат-ионов ($2,4 \text{ мг/дм}^3$), дальнейшее увеличение дозировки нецелесообразно, поскольку не даёт значимого эффекта и ведёт к перерасходу сорбента.

В работе проведены исследования комплексной адсорбционной и биологической очистки от нефтепродуктов и фосфат-ионов и проведен эксперимент на модельных растворах со следующими исходными данными - концентрация нефтепродуктов 18 мг/дм^3 , фосфат-ионов $7,9 \text{ мг/дм}^3$, концентрация активного ила $1,5\text{-}2,0 \text{ г/дм}^3$, растворенного кислорода $2\text{-}4 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, время выдержки 12 ч в аэротенке и 2 ч во вторичном отстойнике, доза сорбента С1 для биосорбционной очистки 700 мг/дм^3 . Результаты проведения биосорбционной и биологической очистки на модельных растворах представлены на рисунке 6.



а)



б)

Рисунок 6 – Кинетические кривые изменения: а) концентрации нефтепродуктов; б) концентрации фосфат-ионов.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о преимуществе биосорбционной очистки над биологической по нефтепродуктам и фосфат-ионам на 28% и 17% соответственно.

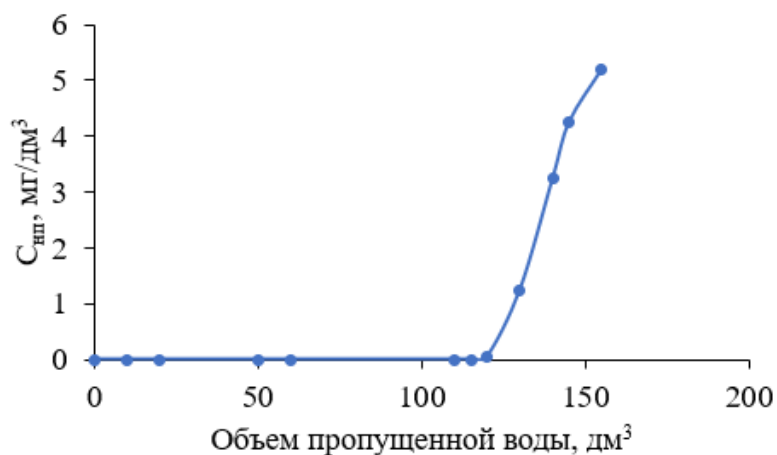
Установлено, что при введении отработанного сорбента в дозе 700 мг/дм³ значение илового индекса составляет 83 см³/г, что не превышает нормативного значения и свидетельствует об удовлетворительных седиментационных свойствах активного ила.

Для производственных процессов наибольшее значение имеет адсорбция примесей в динамических условиях. Процесс адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов в динамических условиях исследовали с помощью гранулированного сорбционного материала С2. Определены условия изготовления гранулированного сорбционного материала С2: на основе сорбента С1 и жидкого натриевого стекла в соотношении 3:2 (мас.), при термообработке 350 °С в течение 15 мин, получены гранулы диаметром 0,5-2,5 мм. Определены технологические характеристики полученных гранул (таблица 3).

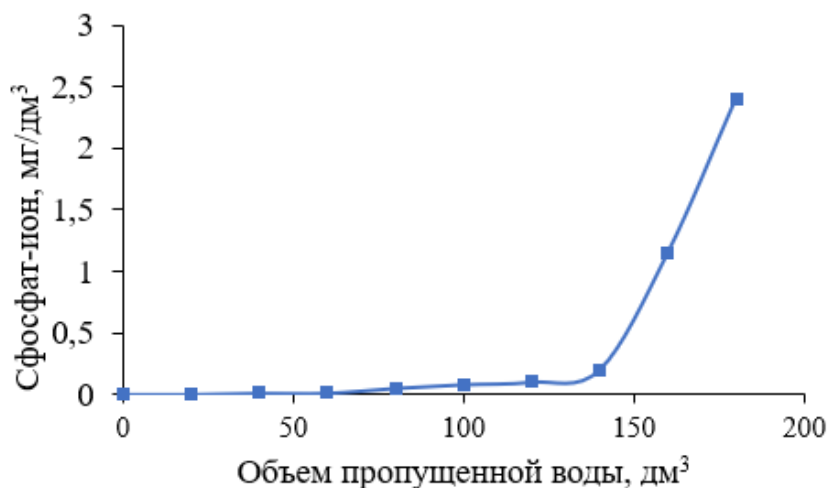
Таблица 3 – Технологические характеристики гранулированного сорбционного материала С2

№	Характеристика	Значение
1	Размер частиц, мм	0,5-2,5
2	Насыпная плотность, кг/м ³	668
3	Влажность, %	1,8
4	Удельная поверхность, м ² /г	218,1
5	Суммарный объём пор, см ³ /г	0,98

Процесс адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов в динамических условиях гранулированным сорбентом С2 исследован на лабораторной установке, через которую пропускали модельные растворы исходных концентраций: нефтепродукты 5,2 мг/дм³, фосфаты 2,4 мг/дм³. (рисунок 7). Лабораторная установка представляет собой стеклянную колонку диаметром 2,5 см, высота слоя загрузки 20 см, масса сорбента С2 – 65,6 г.



а)



б)

Рисунок 7 – Кривые адсорбции нефтепродуктов (а) и фосфат-ионов (б) сорбентом С2 в динамических условиях.

По уравнению Шилова рассчитаны время (τ) и коэффициент (K) защитного действия слоя: по нефтепродуктам – $\tau = 69,2$ ч, $K = 345,9$ ч/м, по фосфат-иону – $\tau = 74,9$ ч, $K = 374,7$ ч/м.

Установлен объем пропущенного раствора до полного насыщения сорбента С2. Проскок принят на уровне нормативов допустимого сброса (НДС): $0,05$ мг/дм³ для нефтепродуктов и $0,2$ мг/дм³ для фосфат-ионов. Произведён расчёт динамической (ДСЕ) и полной (ПСЕ) обменных ёмкостей сорбента С2 по отношению к нефтепродуктам и фосфат-ионам (табл. 4).

Таблица 4 – Динамическая и полная сорбционная емкость гранулированного сорбента С2 по фосфат-ионам и нефтепродуктам.

Показатель	ДСЕ, мг/г	ПСЕ, мг/г	Объем пропущенной воды до проскока, дм³	Проскок, мг/дм³
Фосфаты	4,7	5,6	140	0,2
Нефтепродукты	9,4	10,4	120	0,05

Определена эффективность очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов разработанным сорбентом С2: по нефтепродуктам – $99,23$ %, по фосфат-ионам – $94,16$ %.

Методом биотестирования на культурах *Poecilia reticulata Peters* и *Daphnia magna Straus* установлено отсутствие острого токсического действия сорбентов С1 и С2. Анализ водных вытяжек в статических и динамических условиях подтверждает отсутствие вторичного загрязнения по контролируемым показателям. Установлено, что по всем определяемым параметрам концентрации не превышали предельно допустимых уровней для водных объектов рыбохозяйственного значения (ПДК_{рыбхоз}).

Отработанный сорбент по окончании эксплуатации предложено не подвергать регенерации, а направлять на использование в качестве добавки при устройстве дорожных грунтов. Наименьшее падение предела прочности на растяжение при изгибе и значительный прирост остаточной

прочности после циклов замораживания-оттаивания прослеживается при введении добавки отработанного сорбента до 10 % (рис. 8). По результатам исследования выявлен положительный эффект от введения отработанного сорбента в качестве модификатора в состав укрепленного грунта, заключающийся в росте прочности на сжатие и повышении морозостойкости. При этом отмечено снижение предела прочности на растяжение при изгибе, что ограничивает содержание добавки в составе укрепленного грунта. Согласно ГОСТ Р 70452-2022, полученные результаты позволяют отнести материал к укрепленным грунтам марки не ниже М20 и рекомендовать его для нижних слоёв основания дорожной одежды.

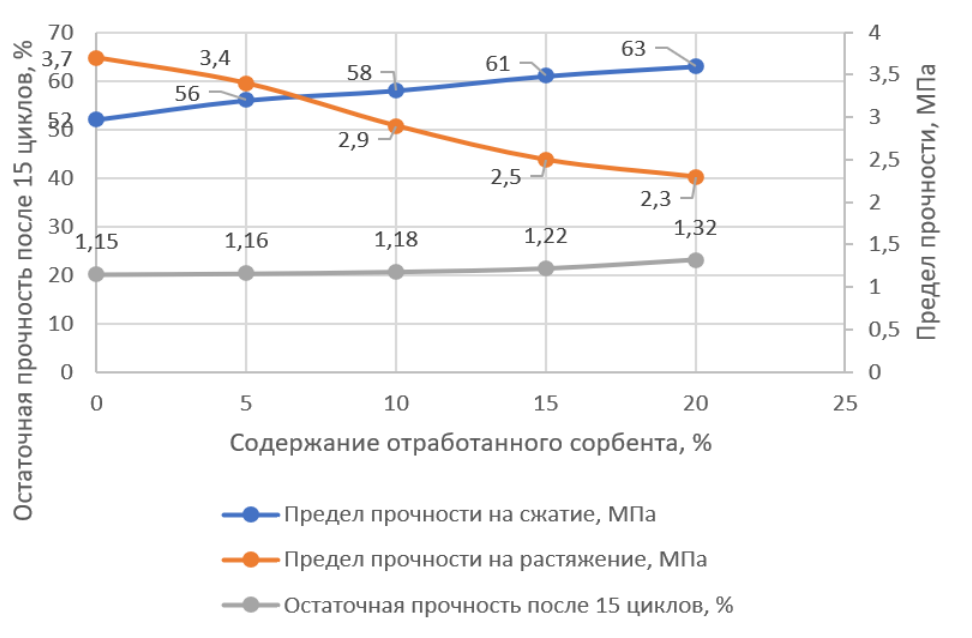


Рисунок 8 – Изменение физико-механических свойств грунта, укрепленного 10% цементом, в зависимости от содержания отработанного сорбента С2.

В четвертой главе представлена усовершенствованная технологическая схема очистки сточных вод, предусматривающая введения сорбента С1 в аэротенк и использование гранулированного сорбента С2 в качестве загрузки адсорбционного фильтра (рисунок 9).

В соответствии с технологической схемой очистных сооружений Кармановской ГРЭС, сточные воды, образующиеся на станции и в посёлке Энергетик, собираются в приёмной камере. Далее они подвергаются механической очистке на механизированных решётках и в песколовках. Уловленные решётками отходы направляются в контейнеры. Песчаная пульпа, образующаяся при осаждении в песколовке, накапливается на песковой площадке, дренажные воды которой рециркулируют в приёмную камеру. В первичном отстойнике осуществляется дополнительное осаждение взвешенных веществ, которые затем поступают в иловую камеру. После первичного отстаивания сточные воды проходят аэробную биологическую очистку в аэротенке. Образовавшаяся иловая смесь направляется во вторичный отстойник, осевший активный ил частично подаётся в иловую камеру, возвратный активный ил возвращается в аэротенк, а

избыточный активный ил совместно с осадком первичных отстойников направляется в илоуплотнитель и стабилизатор, после чего вывозится на иловые площадки для обезвоживания под действием естественного испарения. Дренажные воды при этом отводятся в приёмную камеру. Осветлённая вода после отделения от активного ила поступает в камеру смешения, затем подвергается ультрафиолетовому обеззараживанию и сбрасывается в Кармановское водохранилище.

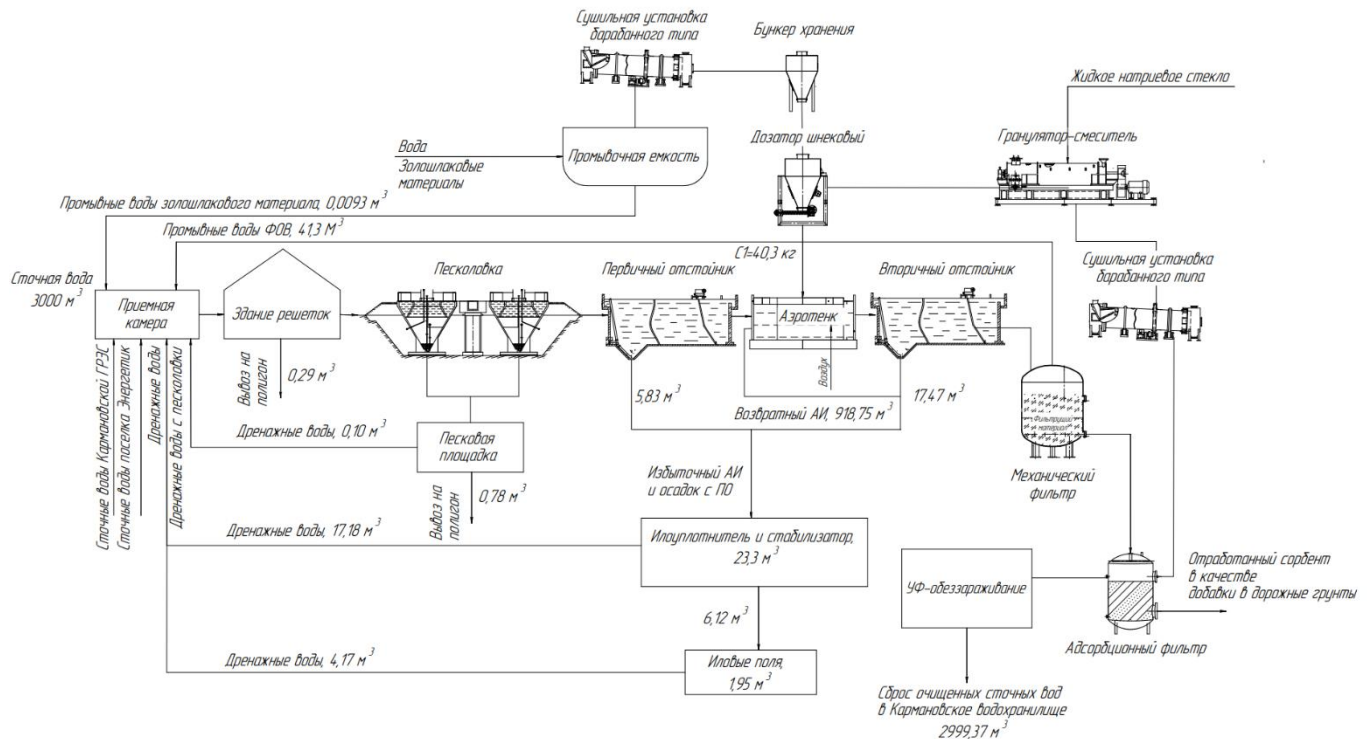


Рисунок 9 – Усовершенствованная технологическая схема очистных сооружений Кармановской ГРЭС.

Промывку золошлаковых отходов предлагается осуществлять в промывочной емкости, оборудованной механической мешалкой. Продолжительность перемешивания составляет 30-60 минут, после чего суспензия отстаивается в течение 1-2 часов, а осветлённая вода декантируется. В качестве промывной воды может использоваться не только дистиллированная вода, но и обессоленная вода собственной водоподготовительной установки ТЭС или конденсат, что снижает эксплуатационные затраты без ухудшения качества промывки.

После промывки ЗШО направляются в сушильную установку барабанного типа. Целью сушки является удаление свободной и гигроскопической влаги, улучшение сыпучести материала и подготовка его к пневмотранспорту. Температура сушки принята равной 150 °С, что обеспечивает испарение влаги без спекания частиц и нарушения пористой структуры сорбента.

Барабанная сушилка представляет собой наклонный вращающийся цилиндр, внутри которого материал перемещается под действием силы тяжести и наклонных лопастей. Теплоносителем служит горячий воздух, подаваемый противотоком или прямотоком.

Полученный сорбент С1 направляется в бункер хранения, оборудованный системой аэрации для предотвращения сводообразования и датчиками уровня. Для защиты от влаги бункер снабжается герметичной крышкой. Подача сорбента С1 в аэротенк осуществляется по пневмотранспорту через шнековый дозатор. Пневмотранспорт обеспечивает непрерывное и равномерное перемещение сыпучего материала по трубопроводу с помощью сжатого воздуха.

Введение порошкообразного сорбента С1 в аэротенк интенсифицирует процессы биологической очистки за счёт совмещения сорбции и биоокисления. На поверхности частиц сорбента формируется биоплёнка, микроорганизмы которой потребляют адсорбированные органические загрязнения.

Для производства гранулированного сорбента используется порошкообразный сорбент С1. В качестве связующего применяется жидкое натриевое стекло, обеспечивающее после термообработки прочную структуру гранул. Смешение компонентов осуществляется в грануляторе-смесителе. Для получения гранул мелкодисперсный сорбент С1 с размерами частиц 0,01 – 0,25 мм смешивали с жидким натриевым стеклом при массовом и объемном соотношении 3:2. Далее сформированные гранулы подвергались термообработке в сушильной установке барабанного типа при температуре 350 °С в течение 15 минут. Термообработка способствует повышению механической прочности гранул и снижению их гидрофильности. В результате получены гранулы со следующими технологическими характеристиками: размер частиц 0,5-2,5 мм, насыпная плотность ρ_n 668 кг/м³, влажность 1,8 %, удельная поверхность 218,1 м²/г, суммарный объем пор 0,98 см³/г.

В усовершенствованной технологической схеме после вторичного отстойника вода последовательно проходит через механические фильтры ФОВ-3,0-0,6 с загрузкой антрацитом, затем через адсорбционные фильтры ФСУ-3,0-0,6 с загрузкой из гранулированного сорбента С2. Для производства сорбционного материала подобрано стандартное технологическое оборудование. Произведен расчет адсорбционного фильтра по полученным экспериментальным данным. Производительность фильтра – 65 м³/ч. Высота загрузки – 2,5 м. Диаметр фильтра – 3 м, скорость фильтрования 9,2 м/ч. Количество сорбента на 1 фильтр – 11806 кг.

На основании уравнений материального баланса (1) и кинетики адсорбции (2) разработан алгоритм использования одномерной диффузионной модели фильтрования сточных вод через слой гранулированного сорбента на основе ЗШО. Идентифицирован переменный коэффициент массоотдачи, численно решена система уравнений материального баланса, получены профили концентрации нефтепродуктов по высоте слоя и времени защитного действия фильтра.

$$\rho_n \frac{\partial a}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial c}{\partial x} = \varepsilon D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где a – величина адсорбции кг/кг; c – текущая концентрация адсорбтива в потоке, кг/м³; τ – время, с; ω – скорость движения потока жидкости; x – координата, зависящая от высоты слоя адсорбента, м; ε – порозность сорбента; D^* – коэффициент продольной диффузии, учитывающий молекулярную диффузию и конвективное перемешивание вдоль слоя, м²/с; ρ_n – насыпная плотность, кг/м³.

$$\rho_n \frac{\partial a}{\partial \tau} = \beta_i (c - c^*), \quad (2)$$

где β_i – коэффициент массоотдачи, с⁻¹; c , c^* – концентрация НП на поверхности адсорбента, равновесная текущей величине адсорбции, мг/дм³.

Уравнение изотермы адсорбции (3):

$$a = f(c^*) \quad (3)$$

Полученные данные по адсорбционной емкости были использованы для построения кинетической кривой адсорбции (рисунок 10).

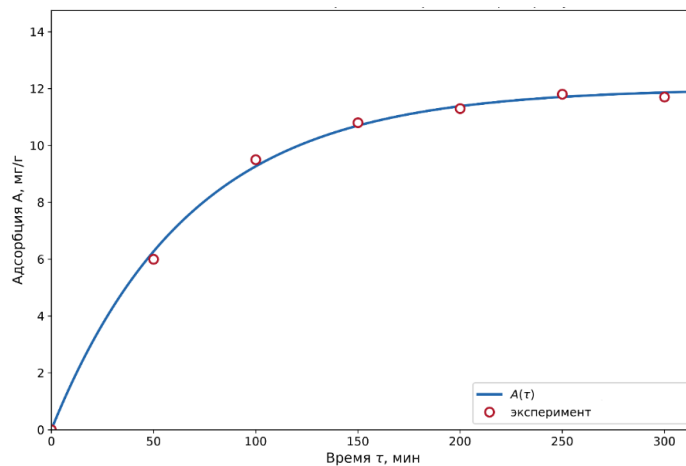


Рисунок 10 – Кинетическая кривая адсорбции НП: a — экспериментальные данные, $A(\tau)$ — аппроксимация экспоненциальной зависимости.

Решением системы дифференциальных уравнений (1-3) является нахождение концентрации адсорбтива в потоке. Расчет проводился в среде Python с применением библиотек *NumPy* и *SciPy*.

При расчете материального баланса процесса адсорбции в каждом дифференциальном элементе (узле сетки) сорбента С2 с учетом кинетики поглощения нефтепродуктов из сточных вод образуется поверхность, отражающая изменение концентрации как в слое, так и во времени (рисунок 11). Из частного решения системы уравнений находятся кривые распределения концентрации адсорбированных нефтепродуктов в слое сорбента (рис. 12).

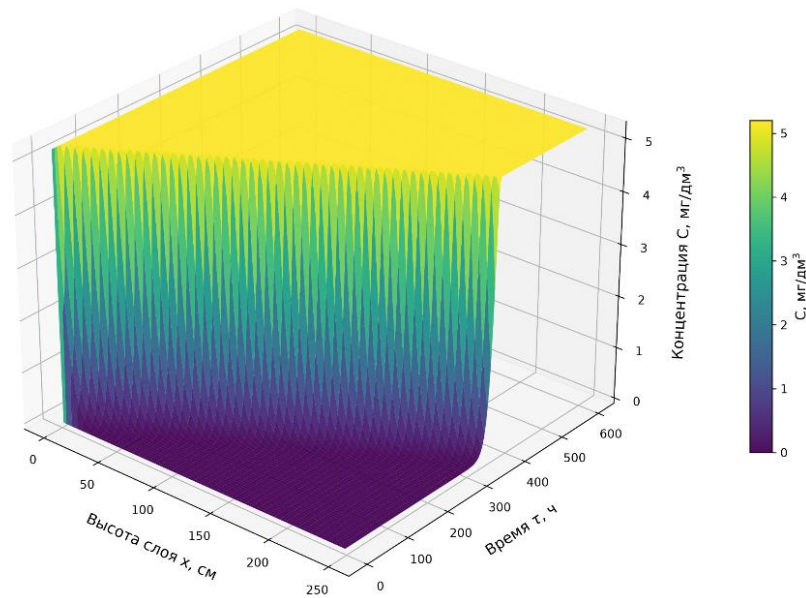


Рисунок 11 – Зависимость концентрации от высоты слоя и времени контакта

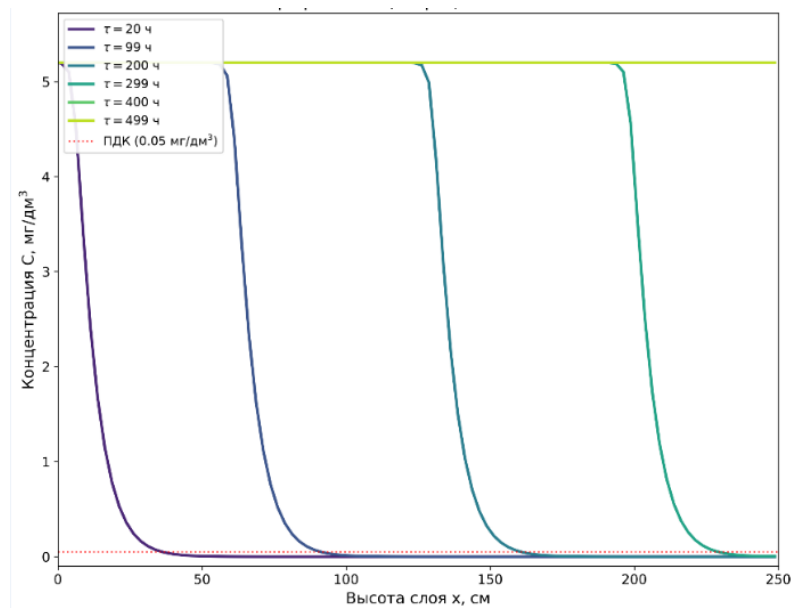


Рисунок 12 – Кривые распределения концентрации нефтепродукта в слое сорбента

В пятой главе произведён расчёт предотвращённого экологического вреда и экономической эффективности от внедрения адсорбционной технологии очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов на примере Кармановской ГРЭС. Масса загрязняющих веществ, предотвращённых к сбросу, составляет 10,92 т/год. Предотвращённый экологический вред водным объектам оценивается в 283,4 тыс. руб./год, почвенному покрову 1360,45 тыс. руб./год; экономия по плате за сверхнормативный сброс 4941,93 тыс. руб./год. Себестоимость производства гранулированного сорбента С2 составляет 7002,3 руб./т; себестоимость очистки 1 м³ сточных вод – 4,035 руб./м³, что в 32,9 раза ниже затрат при использовании активированного угля марки ДАК (133,08 руб./м³). Капитальные вложения составляют 7183,54 тыс. руб., суммарный годовой экономический эффект

5225,33 тыс. руб./год, чистый экономический эффект 1286,21 тыс. руб./год, срок окупаемости – 5,59 года, рентабельность внедрения технологии – 17,9 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проанализированы показатели качества сточных вод, установлено, что средняя концентрация (за период 2022-2025) нефтепродуктов и фосфат-ионов составляла $7,1 \text{ мг/дм}^3$ и $3,1 \text{ мг/дм}^3$ соответственно, что превышает ПДК в водах водных объектов рыбохозяйственного назначения. Проанализирована схема водоотведения и очистки сточных вод Кармановской ГРЭС. Оценены объёмы образования золошлаковых отходов ТЭС: на угольных ТЭС Российской Федерации ежегодно образуется более 20 млн т ЗШО при степени утилизации не более 10–15 %, что обосновывает целесообразность их вовлечения в производство сорбционных материалов.

2. Определены физико-химические и технологические характеристики золошлаковых отходов. Определены условия изготовления гранулированного сорбционного материала на основе ЗШО и связующего компонента в соотношении 3:2 (мас.), при термообработке 350°C в течение 15 мин, получены гранулы диаметром 0,5-2,5 мм.

3. Изучены закономерности адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов разработанными сорбционными материалами. Экспериментально установлен механизм адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов разработанным сорбентом на основе ЗШО – физическая адсорбция. Получены изотермы адсорбции, рассчитаны термодинамические и кинетические показатели: дифференциальная теплота адсорбции нефтепродуктов: (16,65 – 10,76) кДж/моль, фосфат-ионов: (32,64 – 29,93) кДж/моль. Энергия Гиббса: нефтепродуктов (–36,40–(–35,16) кДж/моль), фосфат-ионов (–27,19 – (–26,19). Энергия активации процесса адсорбции: нефтепродуктов 6,7 кДж/моль, фосфат-ионов – 2 кДж/моль – приведены в главе 3 диссертации.

4. Разработана усовершенствованная технологическая схема очистки сточных вод, объединяющая биосорбцию и адсорбционную доочистку сорбентом из отходов теплоэнергетики. Приведена технология получения сорбционных материалов С1 и С2.

5. Разработан алгоритм использования одномерной диффузионной модели фильтрования для расчёта динамики адсорбции нефтепродуктов в слое адсорбента. На базе модели выполнено численное моделирование работы промышленного фильтра ФСУ-3,0-0,6 с загрузкой из гранулированного сорбента С2, определено время защитного действия слоя (327,8 ч) и объём очищенной воды до проскока ($21\,307 \text{ м}^3$).

6. Предложен метод утилизации отработанного сорбционного материала. Отработанный сорбент по окончании эксплуатации предложено не подвергать регенерации, а направлять на использование в качестве добавки при устройстве дорожных грунтов.

7. Произведён расчёт экономического эффекта и предотвращённого экологического вреда от усовершенствования технологической схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбционными материалами С1, С2. Себестоимость производства гранулированного сорбента С2 при годовом объёме 631 т составляет 7002,3 руб./т. На основании результатов математического моделирования динамики адсорбции (время защитного действия слоя 327,8 ч) себестоимость очистки 1 м³ сточных вод составила 4,035 руб./м³, что в 32,9 раза ниже затрат при использовании активированного угля марки ДАК (133,08 руб./м³). Предотвращённый экологический вред водным объектам составил 283,4 тыс. руб./год, почвенному покрову – 1360,45 тыс. руб./год. Чистый экономический эффект – 1 286,21 тыс. руб./год, срок окупаемости – 5,59 года, рентабельность – 17,9%.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

В изданиях из перечня ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по специальности диссертации:

1. Николаева Л.А., Сафронова А.З. Повышение эффективности биологической очистки сточных вод на промышленных предприятиях // Вестник Научного центра ВОСТНИИ по промышленной и экологической безопасности. 2023. № 3. С. 102–111.

2. Николаева Л.А. Сафронова А.З. Повышение эффективности очистки сточных вод тепловых электростанций с применением золошлаковых материалов // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2026 – Т. 15 – № 3(75). – С. 213-219.

В изданиях, включенных в международные базы цитирования Scopus и Web of Science:

3. Николаева Л.А., Сафронова А.З., Котляр М.Н. Повышение эффективности очистки сточных вод ТЭС // Экология и промышленность России. 2026. Т. 30. № 7. С. 12–17. DOI: 10.18412/1816-0395-2026-7-12-17.

Статьи в прочих изданиях и материалах конференций:

4. Шайнурова А.З., Николаева Л.А. Очистка сточных вод от биогенных элементов в системе городских очистных сооружений // Энергетика, инфокоммуникационные технологии и высшее образование: электронный сборник научных статей по материалам Международной научно-технической конференции: в 3 т. Казань, 2023. С. 77–84.

5. Шайнурова А.З. Применение золошлаковых отходов для повышения эффективности биологической очистки сточных вод // XXVI Всероссийский аспирантско-магистерский научный семинар, посвящённый Дню энергетика: материалы докладов семинара: в 3 т. / под общ. ред. Э.Ю. Абдуллазянова. Казань, 2023. С. 434–437.

6. Шайнурова А.З. Определение технологических и адсорбционных характеристик золошлакового отхода // Тинчуринские чтения – 2023 «Энергетика и цифровая трансформация»:

материалы Международной молодёжной научной конференции: в 3 т. / под общ. ред. Э.Ю. Абдуллазянова. Казань, 2023. С. 671–674.

7. **Шайнурова А.З.**, Николаева Л.А. Снижение антропогенного воздействия на водные объекты в сфере городского водоотведения // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования: сборник докладов Всероссийской научной конференции. Белгород, 2022. С. 221–225.

8. **Шайнурова А.З.** Технология очистки бытовых сточных вод на примере предприятия жилищно-коммунального хозяйства // XXV Всероссийский аспирантско-магистерский научный семинар, посвящённый Дню энергетика: материалы конференции: в 3 т. / под общ. ред. Э.Ю. Абдуллазянова. Казань, 2022. С. 392–394.