

На правах рукописи



Зайнуллина Элеонора Райнуровна

**ОЧИСТКА ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРАТА
ОТ СУЛЬФАТ- И ХЛОРИД-ИОНОВ СОРБЕНТАМИ
НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ЭНЕРГЕТИКИ**

2.10.2. Экологическая безопасность

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2025

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» федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет»

Официальные оппоненты: **Степанова Светлана Владимировна** – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Инженерная экология», федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань

Глушанкова Ирина Самуиловна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Охрана окружающей среды» федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов

Защита состоится «23» декабря 2025 г. в 14 часов 00 минут на заседании объединенного 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 <https://kgeu.ru/>

Автореферат разослан «____» 2025 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

Борисова Светлана
Дмитриевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Современное производство тепловой и электрической энергии сопровождается использованием большого количества природной воды и сбросом сточных вод разной степени загрязненности. По данным РАО «ЕЭС России», доля электроэнергетики в общем объёме потребления пресной воды промышленностью России составляет около 70 % (21 км³). Из них 90 % сбрасывается в поверхностные водоёмы, в том числе 4 % загрязнённых стоков. В объеме сточных вод ТЭС 25 % составляют сточные воды повышенной минерализации. При недостаточной доочистке сточных вод от солей до требуемых значений нормативно допустимого сброса происходит повышение антропогенной нагрузки на окружающую природную среду.

На ТЭС с котлами высокого и сверхвысокого давлений с целью подготовки добавочной воды применяют мембранные технологии, для реализации которых используются установки ультрафильтрации, микрофильтрации и обратно-осмотические установки (УОО).

Использование мембранных технологий позволяет эффективно удалять различные загрязняющие вещества. При этом загрязнения и растворённые соли концентрируются в концентрате, что приводит к высокой минерализации образующихся сточных вод. Они представляют собой серьёзную экологическую проблему с точки зрения их утилизации и сброса.

Решение этой проблемы имеет как научное, так и практическое значение, так как от этого зависит сохранение водных ресурсов и окружающей среды. Одним из перспективных направлений является разработка технологий, позволяющих возвращать часть концентрата обратно в поток исходной воды. Это позволит сократить объемы сбрасываемых стоков и, следовательно, уменьшить негативное воздействие на окружающую среду. Существуют различные методы обессоливания, однако не все из них позволяют достичь высокой эффективности или являются экономически выгодными. Одним из таких методов является адсорбция на активированных углях различных марок. Промышленно-выпускаемые сорбенты характеризуются высокой стоимостью, достигающей нескольких сотен тысяч рублей за тонну, поэтому предлагается создание сорбционных материалов на основе многотоннажных отходов энергетики для очистки обратноосмотического концентрата (ООК).

Сорбционный метод очистки ООК обеспечивает удаление примесей с эффективностью до 98,4 %. Наличие обратной схемы очистки, отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом являются главными преимуществами данного метода.

По данным Минприроды России, в стране ежегодно на угольных ТЭС образуется более 20 млн т золы от сжигания твердого топлива – каменного угля. Общий объем золы всех угольных ТЭС составляет более 1,5 млрд т. Также на предприятиях энергетики, в зависимости от производительности, образуется и накапливается от 6,5 до 7 тыс. т карбонатного шлама химводоподготовки. Одним из перспективных путей утилизации золы и шлама химводоподготовки является создание новых дешевых сорбционных материалов на их основе. Использование золошлаковых отходов и шлама химводоподготовки делает возможным получение сорбентов с оптимальным сочетанием цены и качества, а также имеет большое научное и практическое значение.

Степень разработанности.

Многочисленные работы отечественных и зарубежных ученых – Гонопольского А.М., Первова А.Г, Тихонова К.В., Hugo Valdés, Sung Hee Joo и др. – посвящены исследованию проблемы утилизации и очистки обратноосмотического концентрата. В своих работах они, главным образом, сосредоточились на различных способах утилизации ООК. В значительной части эти исследования охватывают только утилизацию ООК.

В диссертации предлагается исследовать возможность использования сорбентов, изготовленных на основе отходов энергетики, в качестве сорбционных материалов для очистки ООК от сульфат- и хлорид-ионов.

Объект исследования – обратноосмотический концентрат ТЭС, шлам химводоподготовки, золошлаковые отходы (ЗШО) ТЭС, сорбенты, полученные на их основе.

Цель работы – снижение негативного воздействия ТЭС на окружающую среду путем усовершенствования технологии очистки обратноосмотического концентрата отходами энергетики для обеспечения экологической безопасности.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- проанализировать схему водоподготовки на ТЭС, качественный и количественный состав ООК и его образование;
- определить технологические характеристики шлама химводоподготовки и ЗШО, разработать сорбенты на их основе для очистки ООК с целью обеспечения экологической безопасности окружающей среды;
- исследовать процесс адсорбции сульфат- и хлорид-ионов сорбентами на основе шлама химводоподготовки и ЗШО на модельных растворах в статических и динамических условиях. Определить кинетические параметры, установить механизм адсорбции;
- усовершенствовать технологическую схему водоподготовки на ТЭС путем добавления блока доочистки ООК от сульфат- и хлорид-ионов разработанным сорбционным материалом. Предложить схему производства сорбционного материала;

- разработать пути утилизации ООК в качестве солевого раствора для повышения нефтеотдачи пластов;
- рассчитать экономическую эффективность и предотвращенный экологический вред от усовершенствования технологической схемы очистки ООК ТЭС от сульфат- и хлорид-ионов наиболее эффективным разработанным сорбционным материалом.

Научная новизна.

1. Предложена адсорбционная очистка ООК ТЭС от сульфат- и хлорид-ионов шламом химводоподготовки и золошлаковыми отходами до значений нормативно-допустимого сброса.

2. Разработаны и получены гранулированные сорбенты из отходов энергетики с эффективностью до 98,4 % в отношении сульфат- и хлорид-ионов. Определены условия изготовления гранулированных сорбционных материалов на основе отходов энергетики – шлама химводоподготовки Казанской ТЭЦ-1 и жидкого натриевого стекла в соотношении 2:1 (мас.), гранулы диаметром от 0,5 до 2,5 мм при термообработке 500 °C в течение 25 мин; ЗШО и жидкого натриевого стекла в соотношении 3:2 (мас.), при термообработке 300 °C продолжительностью 25 мин, диаметр гранул 0,5-2,5 мм.

3. Экспериментально установлен механизм адсорбции сульфат- и хлорид-ионов разработанными сорбентами на основе отходов энергетики. Химическая адсорбция сульфат- и хлорид-ионов – шламом водоподготовки, физическая адсорбция – ЗШО. Получены изотермы адсорбции. Произведен расчет термодинамических и кинетических показателей. Дифференциальная теплота адсорбции: сульфат-ионов: С1 (17,9-19,16 кДж/моль), С2 (24,11-26,24 кДж/моль); хлорид-ионов: С1 (27,5-30,74 кДж/моль), С2 (21,02-22,69 кДж/моль). Энергия Гиббса: сульфат-ионов: С1(-33,26-(-28,59) кДж/моль, С2 (-63,47-(-59,10) кДж/моль)); хлорид-ионов: С1(-29,9-(-27,58) кДж/моль, С2 (-30,96-(-30,51) кДж/моль)). Энергия активации: сульфат-ионов: С1 – 74,062 кДж/моль, С2 – 16,045 кДж/моль; хлорид-ионов: С1 – 60,715 кДж/моль; С2 – 18,033 кДж/моль.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. На основании термодинамических и кинетических показателей представлен механизм адсорбции сульфат- и хлорид-ионов ООК сорбентами, полученными из шлама химводоподготовки и золошлаковых отходов.

2. Установлены закономерности очистки ООК сорбционными материалами на основе шлама химводоподготовки и ЗШО с высокой эффективностью очистки относительно хлорид- и сульфат-ионов (97,3 % и 98,4 % соответственно). Сорбенты, изготовленные из отходов энергетики, отличаются низкой стоимостью, что делает их конкурентоспособными на рынке.

3. Разработана технология производства гранулированного сорбционного материала С4 на основе ЗШО.

4. Усовершенствована технологическая схема водоподготовки Казанской ТЭЦ-2 путем добавления блока адсорбционной доочистки ООК от сульфат- и хлорид-ионов наиболее эффективным гранулированным сорбционным материалом С4, изготовленным на основе ЗШО.

5. Результаты работы приняты к применению в научной и проектно-конструкторской деятельности на АО «Татэнерго», Казанская ТЭЦ-1, ООО «КПЭИ».

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 были применены рекомендованные в ведомственно-экологическом контроле методы анализа: хроматографический, гравиметрический, титриметрический, фотоколориметрический. При проведении анализов соблюдались требования ГОСТ и СанПиН.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования химического состава обратноосмотического концентраты мембранных установок.

2. Результаты исследования физико-химических и технологических характеристик шлама химводоподготовки и ЗШО, характеристик сорбционных материалов, получаемых на их основе.

3. Исследование адсорбции сульфат- и хлорид-ионов обратноосмотического концентраты полученными сорбционными материалами на основе шлама химводоподготовки и ЗШО, изучение кинетики и установление механизма адсорбции.

4. Усовершенствованная технологическая схема блока обратноосмотической установки, повышающая эффективность очистки концентраты.

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, в обсуждение целей, задач и методов их решения, проведение экспериментальных исследований, обработка, вывод основных научных положений, публикация полученных результатов и апробации материалов диссертационной работы.

Степень достоверности результатов исследования.

В ходе исследования применялись проверенные и стандартизованные 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: I Всероссийская молодёжная конференция с международным участием «Бутаковские чтения» (г. Томск, 2021 г.); Международная научная конференция «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (г. Белгород, 2021 г., 2022 г.); Международная научная конференция «Химия и инженерная экология» (г. Казань, 2021 г., 2023 г., 2024 г.); Международная молодёжная конференция «Тинчуринские чтения: Энергетика и цифровая трансформация» (г. Казань, 2022–2024 гг.); Всероссийская научно-техническая конференция «Энергия-2022» (г. Иваново, 2022 г.); XXIV–XXVII Всероссийские аспирантско-магистерские научные семинары, посвящённые Дню энергетика (г. Казань, 2022 г., 2023 г.); Всероссийская научная конференция «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования» (г. Белгород, 2022 г.); I Международная научно-практическая онлайн-конференция «Содружество научных и профессиональных сообществ: энергетика, промышленность, экология» (г. Казань, 2023 г.); Всероссийская научно-практическая конференция в рамках VI Всероссийского научно-общественного форума «Экологический форсайт» (г. Саратов, 2024 г.).

Публикации.

По теме диссертационной работы опубликовано 19 работ, из них: 1 статья в рецензируемом научном издании, входящем в перечень ВАК по специальности диссертации, 1 статья в научном издании, индексируемом в международной базе данных Scopus, 1 статья в рецензируемом научном издании, входящем в перечень ВАК, 16 работ в материалах конференций различного уровня.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, приложений. Диссертация изложена на 151 страницах, содержит 31 рисунок, 26 таблиц. Список литературы включает 175 наименований 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, положения, выносимые на защиту, личное участие автора, степень достоверности, апробация и публикации результатов исследования.

В первой главе исследуется проблема очистки и утилизации ООК, образующегося на теплоэлектростанциях (ТЭС). В концентрате могут присутствовать различные соли, органические и неорганические вещества, что делает его утилизацию серьезной задачей. Рассмотрена возможность использования производственных отходов в качестве адсорбентов для эффективной очистки ООК. Изучены современные экологически безопасные методы решения задачи обработки и утилизации ООК с использованием доступных ресурсов и современных технологий.

Во второй главе описаны гостированные методики определения физико-химических показателей качества воды, технологических характеристик разработанных материалов на основе шлама химводоподготовки и ЗШО; адсорбционной емкости полученного сорбента; полной и динамической сорбционной емкости сорбентов, разработанных на основе отходов теплоэнергетики, по отношению к сульфат- и хлорид-ионам; токсичности водной вытяжки сорбентов методом биотестирования. Описана методология статистической обработки полученных данных.

В третьей главе представлен химический состав ООК Казанской ТЭЦ-2, приведены результаты экспериментальных исследований определения технологических характеристик шлама химводоподготовки Казанской ТЭЦ-1, ЗШО Казанской ТЭЦ-2 и их химический состав.

Оценка показателей качества ООК показывает, что концентрация сульфат- и хлорид-ионов составляет: $\text{SO}_4^{2-} - 132 \pm 2,0 \text{ мг/дм}^3$; $\text{Cl}^- - 312 \pm 1,5 \text{ мг/дм}^3$, что указывает на превышение их предельно допустимых концентраций (ПДК) в водах водных объектов рыбохозяйственного назначения ($\text{SO}_4^{2-} - 100 \text{ мг/дм}^3$; $\text{Cl}^- - 300 \text{ мг/дм}^3$).

При номинальном режиме работы УОО объем сбрасываемого концентратата не превышает 25 % объема поступающей исходной воды, т. е. при производительности 60 $\text{м}^3/\text{ч}$ сброс концентратата составляет 20 $\text{м}^3/\text{ч}$. Сброс ООК с высокой концентрацией сульфат- и хлорид-ионов в водоемы недопустим, в связи с этим следует проводить доочистку. Доочистку ООК от сульфат- и хлорид-ионов предлагается осуществлять адсорбционным методом с использованием многотоннажного отхода энергетики – карбонатного шлама химводоподготовки, образующегося при известковании и коагуляции на стадии предварительной очистки сырой воды, и золошлаковыми отходами.

Высушенный шлам представляет собой мелкодисперсный порошок от светло-желтого до бурого цвета. В процессе исследования использовали фракцию с размером

частиц 0,05-0,09 мм. Рентгенографический качественный фазовый анализ шлама на дифрактометре P8 ADVANCE фирмы Bruker показал следующий химический состав: кальцит CaCO_3 – 71 %, брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 9,7 %, портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 0,5 %, кварц SiO_2 – 0,52 %, лимонит $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 6 %, прочие вещества – 14 %. Технологические характеристики шлама химводоподготовки Казанской ТЭЦ-1: насыпная плотность – 560 кг/м³, зольность сухого шлама – 89 %, органический углерод – 11 %, влагоемкость шлама – 57 % (масс.), pH – 8,53 (слабощелочная), гранулометрический состав: >1,4 мм (26,9 %), 1-1,4 мм (5,7 %), 0,5-10 мм (8,7 %), 0,09-0,5 мм (49,8 %), <0,09 мм (8,9 %).

Химический состав ЗШО Казанской ТЭЦ-2: SiO_2 – 59,0 %; Al_2O_3 – 22 %; Fe_2O_3 – 8 %; CaO – 2,5 %; MgO – 0,8 %; K_2O – 1,4 %; Na_2O – 1 %; TiO_2 – 0,8 %; CaSO_4 – 3,5 %; С – 1 %.

Технологические характеристики ЗШО: размер частиц – 0,5-2,25 мм, влажность – 5 %, pH = 6,6-6,8, суммарный объем пор – 0,79 см³/г, насыпная плотность – 800 кг/м³, удельная поверхность – 150 м²/г.

Лабораторные исследования по определению эффективности адсорбции сульфат- и хлорид-ионов проводились на модельных растворах Na_2SO_4 (исходная концентрация – 150 мг/дм³) и NaCl (исходная концентрация – 350 мг/дм³) относительно порошкообразных сорбционных материалов С1 – на основе шлама химводоподготовки, С2 – на основе ЗШО.

Построены изотермы адсорбции сульфат- и хлорид-ионов сорбентами С1 и С2 в статическом режиме (рисунки 1, 2).

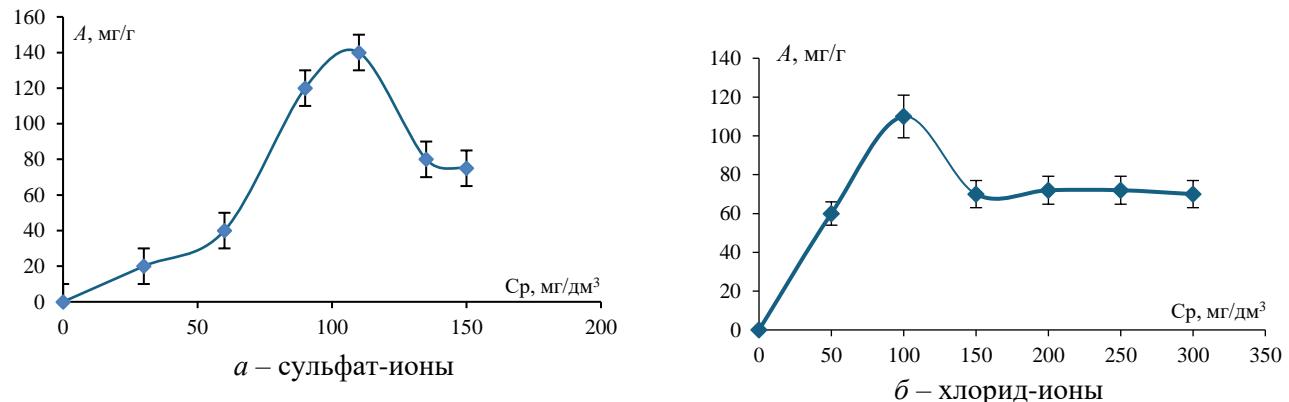
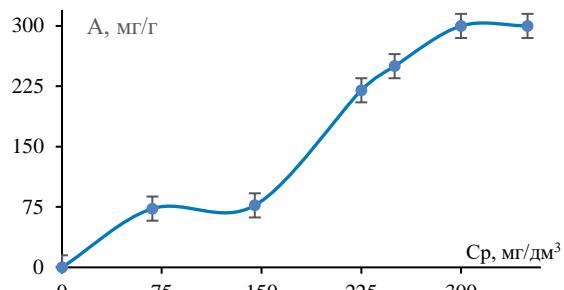


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции сульфат- и хлорид-ионов сорбентом С1:

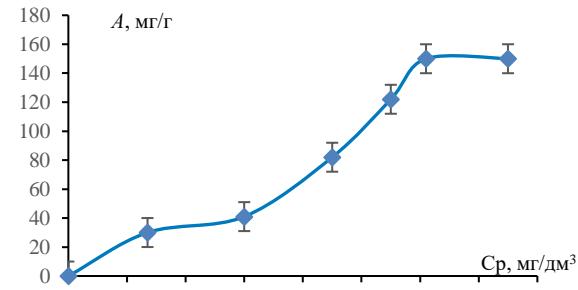
A – количество адсорбированного вещества, мг/г;

C_p – концентрация сульфат- и хлорид-ионов в растворе, мг/дм³

По классификации Смита изотермы адсорбции относятся к V типу и описывают протекание процесса хемосорбции.



а – сульфат-ионы



б – хлорид-ионы

Рисунок 2 – Изотермы адсорбции сульфат- и хлорид-ионов сорбентом С2

Данные изотермы по своей форме относятся к изотермам IV типа по классификации Смита.

Чтобы изучить механизм адсорбции материалами С1 и С2 эксперименты проводились при различных температурах. Построены изотермы (рис. 3-6) и изостеры адсорбции в статических условиях при различных температурах (293, 313, 323, 333 К) (рисунки 3-6).

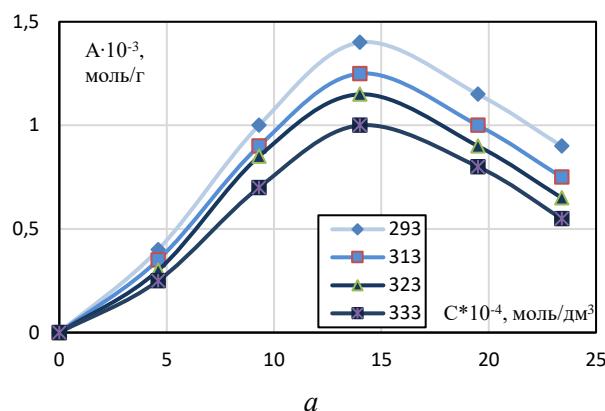


Рисунок 3 – Изотермы (а) и изостеры (б) адсорбции сульфат-ионов при различных температурах сорбентом С1

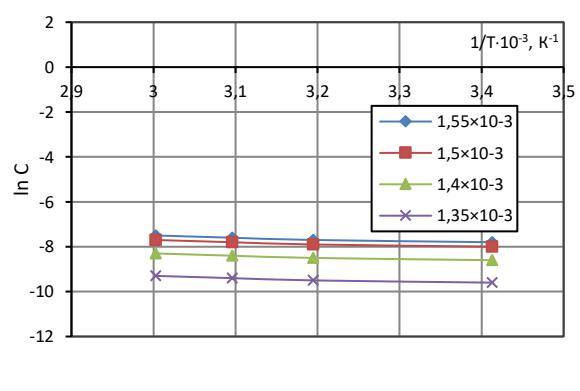
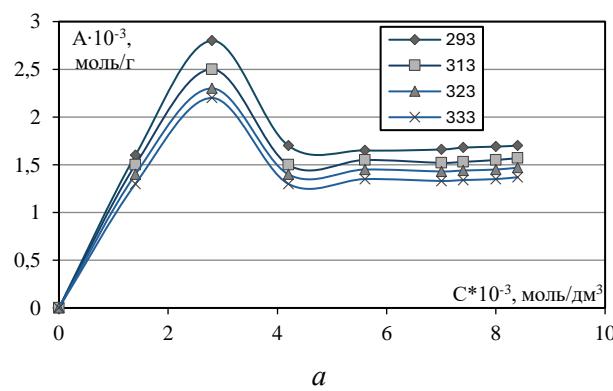
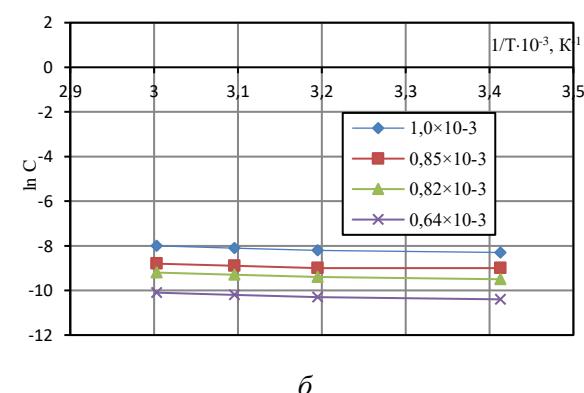
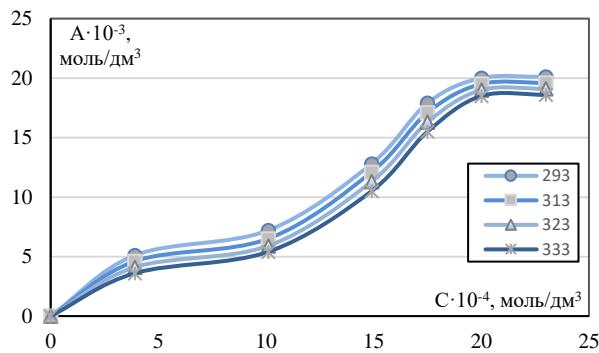
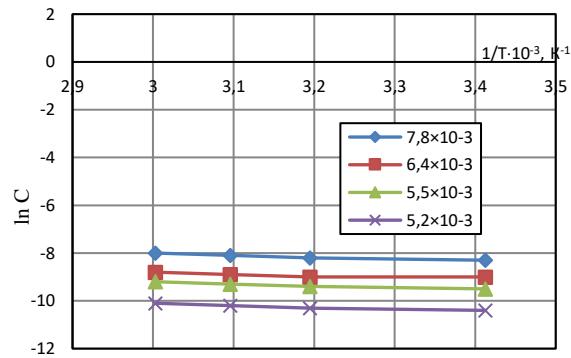


Рисунок 4 – Изотермы (а) и изостеры (б) адсорбции хлорид-ионов при различных температурах сорбентом С1



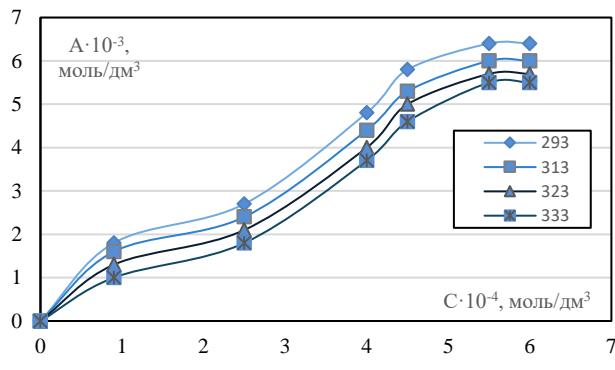
а



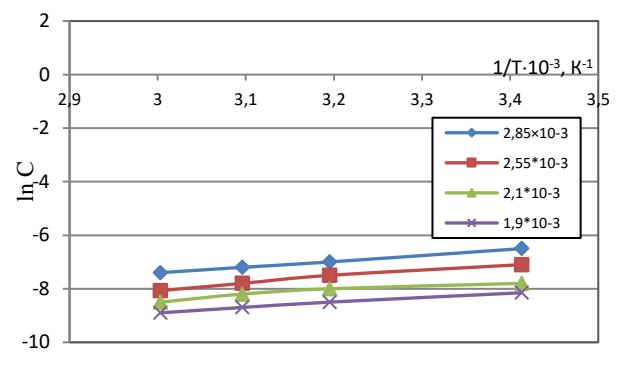
б

Рисунок 5 – Изотермы (а) и изостеры (б) адсорбции сульфат-ионов при различных температурах сорбентом С2

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 сульфат- и хлорид-ионов в растворе, моль/дм³; T – температура, К; Q – изостерическая дифференциальная теплота адсорбции, Дж/моль; R – молярная газовая постоянная, равная 8,341 Дж/(моль·К).



а

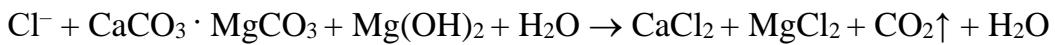
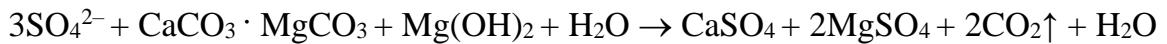


б

Рисунок 6 – Изотермы (а) и изостеры (б) адсорбции хлорид-ионов при различных температурах сорбентом С2

С помощью построенных изотерм адсорбции при разных температурах были рассчитаны энталпия Q и энергия Гиббса ΔG (табл. 1, 2).

Высокие значения энталпии адсорбции свидетельствуют об образовании связи между SO_4^{2-} , Cl^- -ионами и функциональными группами шлама химводоподготовки.



На поверхности кристаллической решетки шлама химводоподготовки из раствора обратноосмотического концентрата адсорбируются сульфат- и хлорид-ионы, которые

достраивают ее кристаллическую решетку и образуют с одним из ионов, входящих в состав кристаллической решетки, малорастворимое соединение.

Таблица 1 – Дифференциальные теплоты адсорбции сорбентами С1 и С2

T, K	Сульфат-ионы				Хлорид-ионы			
	C1		C2		C1		C2	
	Q , кДж/моль	$A \cdot 10^{-3}$, моль/г						
293	19,16	1,0	26,24	7,8	30,74	1,55	22,69	2,85
313	19,05	0,85	26,0	6,4	29,93	1,5	22,33	2,55
323	18,9	0,82	25,62	5,5	29,22	1,4	22,14	2,1
333	17,9	0,64	24,11	5,2	27,5	1,35	21,02	1,9

Таблица 2 – Влияние температуры на постоянные Лэнгмюра и энергии Гиббса при адсорбции сорбентами С1 и С2

T, K	Сульфат-ионы				Хлорид-ионы			
	C1		C2		C1		C2	
	$A_m \cdot 10^3$, моль/г	ΔG , кДж/моль	$A_m \cdot 10^3$, моль/г	ΔG , кДж/моль	$A_m \cdot 10^3$, моль/г	ΔG , кДж/моль	$A_m \cdot 10^3$, моль/г	ΔG , кДж/моль
293	1,4	-33,26	20,0	-59,10	2,8	-29,9	6,5	-30,96
313	1,25	-32,70	19,7	-62,74	2,5	-27,79	6,0	-30,93
323	1,8	-43,36	17,9	-62,16	2,3	-27,73	5,8	-30,99
333	1,0	-28,59	17,5	-63,47	2,2	-27,58	5,5	-30,51

Полученное значение свободной энергии Гиббса с повышением температуры изменяется незначительно и подтверждает самопроизвольное протекание адсорбции сульфат- и хлорид-ионов на сорбционных материалах С1 и С2.

Исследована кинетика процесса адсорбции. При адсорбции не все молекулы могут проникнуть в поры и адсорбироваться, а лишь те, которые обладают некоторым избытком энергии – энергией активации E_a . Расчет энергии активации процесса адсорбции проводили по уравнению Аррениуса. Результаты представлены на рисунках 7, 8.

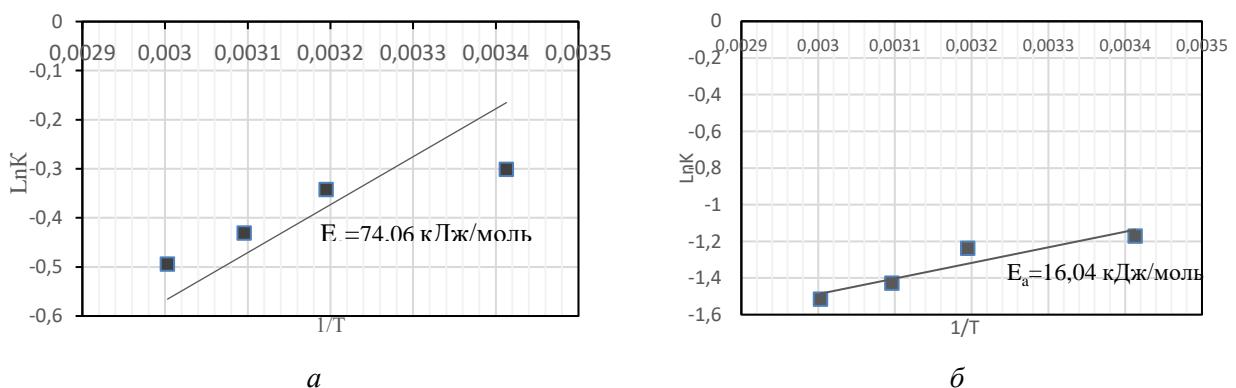


Рисунок 7 – Графический метод расчета энергии активации процесса адсорбции сульфат-ионов:
а – сорбентом С1; б – сорбентом С2

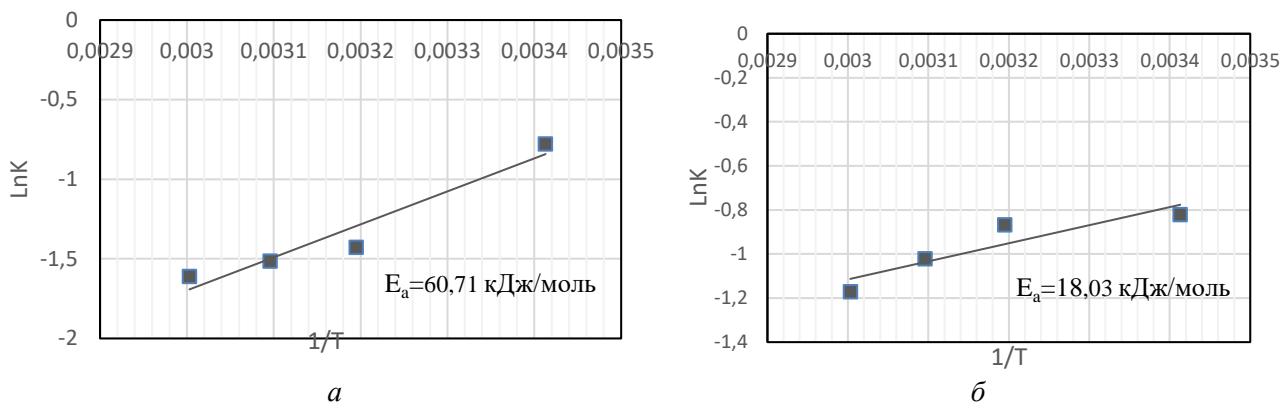


Рисунок 8 – Графический метод расчета энергии активации процесса адсорбции хлорид-ионов:
 a – сорбентом С1; δ – сорбентом С2

Рассчитанные значения энергии активации свидетельствуют о протекании химической адсорбции сульфат- и хлорид-ионов на сорбенте С1, физической адсорбции на сорбенте С2.

Для производственных процессов наибольшее значение имеет адсорбция примесей в динамических условиях. Процесс адсорбции сульфат- и хлорид-ионов в динамических условиях исследовали с помощью гранул на основе шлама химводоподготовки – С3 и ЗШО – С4. Определены условия изготовления гранулированных сорбционных материалов: С3 – на основе шлама химводоподготовки и жидкого натриевого стекла в соотношении 2:1 (мас.), гранулы диаметром от 0,5 до 2,5 мм при термообработке 500°C, в течение 25 мин; С4 – на основе ЗШО и жидкого натриевого стекла в соотношении 3:2 (мас.), при термообработке 300 °C продолжительностью 25 мин, диаметр гранул 0,5-2,5 мм. Определены технологические характеристики полученных гранул С3 и С4 (таблица 3).

Таблица 3 – Технологические характеристики С3 и С4

№	Характеристика	С3	С4
1	Размер частиц, мм	0,5-2,5	0,2-2,5
2	Насыпная плотность ρ_n , кг/м ³	660	668
3	Влажность, %	2,5	1,8
4	Удельная поверхность, м ² /г	76,1	149,1
5	Суммарный объем пор, см ³ /г	0,87	0,92
6	Зольность, %	81	25,4

Процесс адсорбции сульфат- и хлорид-ионов в динамических условиях гранулами С3 и С4 исследованы на лабораторной установке, через которую пропускали равные объемы модельных растворов следующих концентраций: Na_2SO_4 – 150 мг/дм³, NaCl – 350 мг/дм³. Скорость фильтрования составляет 3,5 м/ч. На рисунке 9 представлена выходная кривая адсорбции сульфат- и хлорид-ионов в динамических условиях. В ходе эксперимента определена динамическая

сорбционная емкость (ДСЕ), полная сорбционная емкость (ПСЕ) С3 и С4. Результаты представлены в таблицах 4, 5.

По уравнению Шилова рассчитано время (τ) и коэффициент (K) защитного действия слоя – по сульфат-ионам: С3 – $\tau = 69,2$ ч, K = 354,8 ч/м; С4 – $\tau = 74,5$ ч, K = 613,4 ч/м; по хлорид-ионам: С3 – $\tau = 130,4$ ч, K = 707,3 ч/м; С4 – $\tau = 142,8$ ч, K = 452,7 ч/м.

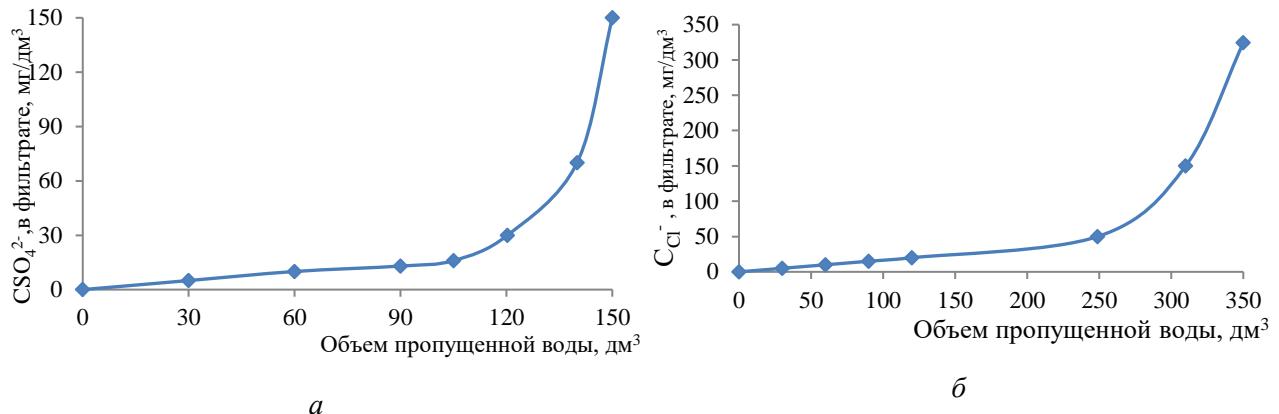


Рисунок 9 – Кривая адсорбции сульфат- (a) и хлорид-ионов (b) сорбентом С3
в динамических условиях: C – концентрация сульфат-ионов в растворе после адсорбции, мг/дм^3 ;
 V – объем раствора, пропущенного через колонку, дм^3

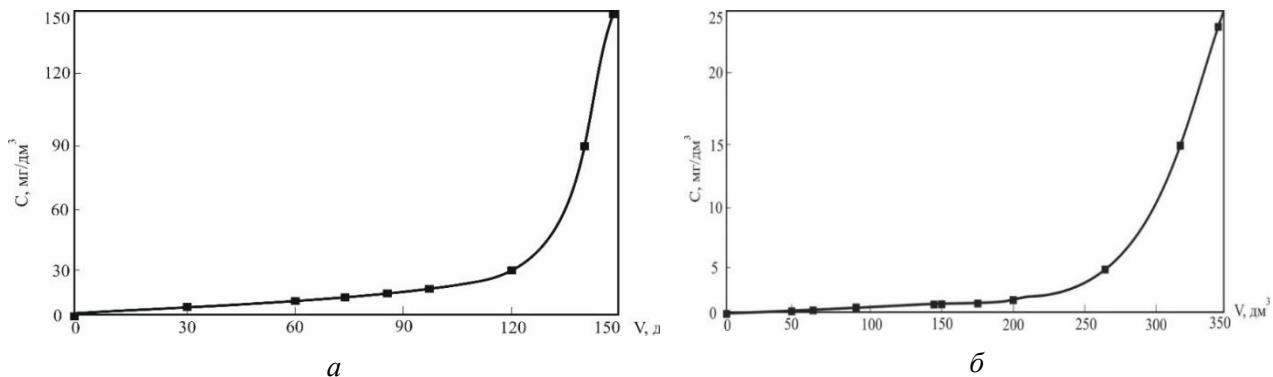


Рисунок 10 – Кривая адсорбции сульфат- (a) и хлорид-ионов (b) сорбентом С4
в динамических условиях: C – концентрация хлорид-ионов в растворе после адсорбции, мг/дм^3 ;
 V – объем раствора, пропущенного через колонку, дм^3

Таблица 4 – Значение обменных емкостей поглощения сульфат-ионов сорбентами С3 и С4

Показатель	Значение, мг/г (С3)	Значение, мг/г (С4)	Объем пропущенной воды, дм^3
ДСЕ	648,5	322,2	120,3
ПСЕ	879,2	402,3	150,2

Таблица 5 – Значение обменных емкостей поглощения хлорид-ионов сорбентами С3 и С4

Показатель	Значение, мг/г (С3)	Значение, мг/г (С4)	Объем пропущенной воды, дм^3
ДСЕ	1328,7	1338,2	249,8
ПСЕ	1615,7	1661,7	310,2

Определена эффективность очистки обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов разработанными сорбентами. Наибольшую эффективность показывают гранулированные сорбционные материалы: по сульфат-ионам – С3 – 97,3%, по хлорид-ионам – С4 – 98,4%.

Экспериментально установлено, что разработанные материалы не привносят вторичного загрязнения в фильтрат, который соответствует нормам качества СТО 70238424.27.100.013-2009 «Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭС. Условия создания. Нормы и требования».

В четвертой главе представлена технологическая схема водоподготовки, усовершенствованная блоком очистки обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов в адсорбционных фильтрах, загруженных наиболее эффективным гранулированным сорбционным материалом – С4. Производительность фильтра – 20 м³/ч, высота слоя загрузки – 2,5 м, диаметр фильтра – 3 м, скорость фильтрования – 3,5 м/ч, количество С4 на 1 фильтр – 11857 кг. Для производства С4 подобрано стандартное технологическое оборудование.

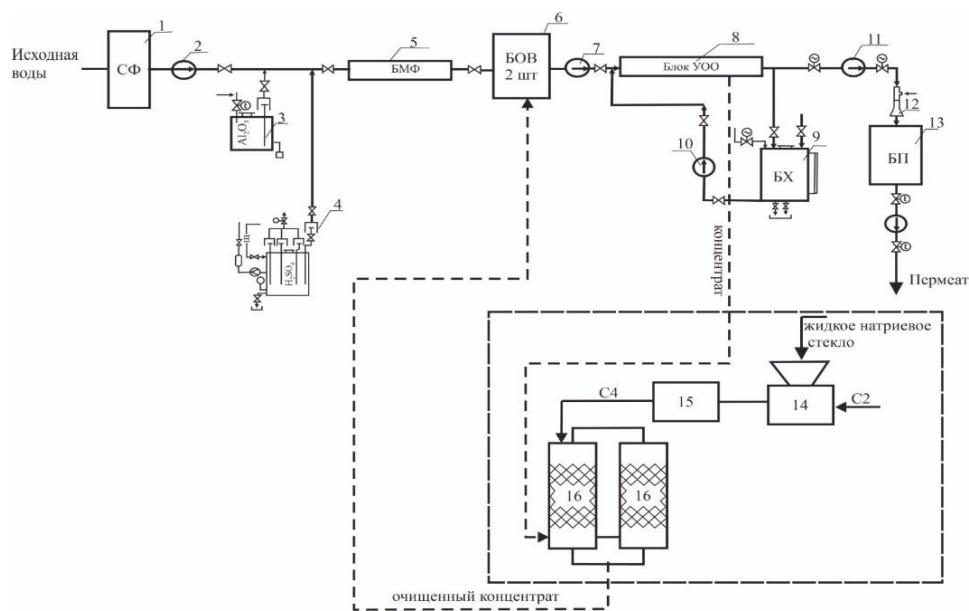


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема водоподготовки: 1 – сетчатый фильтр; 2 – насосная станция подачи воды; 3 – станция дозирования оксихлорида алюминия; 4 – станция дозирования серной кислоты; 5 – блок микрофильтрации; 6 – бак осветленной воды; 7 – насос высокого давления; 8 – блок УОО; 9 – бак химической промывки мембранных блоков; 10 – насос химической промывки; 11 – насосная станция подачи воды на декарбонизацию; 12 – декарбонизатор; 13 – баки пермеата; 14 – гранулятор-смеситель ТЛГ-080; 15 – камерная печь СНО 160/1250; 16 – адсорбционный фильтр

Исходная сырья вода с температурой 20-30 °С подается на сетчатые фильтры 1, сразу после фильтров в трубопровод добавляется оксихлорид алюминия в качестве коагулянта 3, далее вода подается на установку микрофильтрации 5, оттуда в бак осветленной воды 6, из бака направляется на установку обратного осмоса, в ходе

фильтрации осветленная вода делится на два потока – пермеат и концентрат, частично обессоленная вода направляется на обработку в декарбонизаторы для удаления избытка углекислоты 12, после вода собирается в бак пермеата 13. В блок доочистки обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов предлагается включить адсорбционный фильтр 16, загруженный сорбционным материалом С4, схема дополняется блоком производства сорбционного материала С4, который состоит из гранулятора-смесителя 14 и камерной печи СНО 160/250 15.

Предложен один из методов утилизации обратноосмотического концентрата методом его закачивания в нефтяные пласты при нефтедобыче.

Проведены фильтрационные исследования по определению эффективности вытеснения нефти Ярактинского месторождения пресной водой (дистиллированной) и обратноосмотическим концентратором. Результаты фильтрационных исследований показывают, что применение обратноосмотического концентрата приводит к увеличению прироста коэффициента вытеснения нефти. Это объясняется разрушением мостиковых связей между пленочной нефтью и породой через катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} .

В пятой главе произведен расчет предотвращенного экологического вреда и экономической эффективности от внедрения адсорбционной технологии очистки ООК от сульфат- и хлорид-ионов на примере Казанской ТЭЦ-2. Предотвращенный экологический вред оценивается в 935 595 руб./год; экономическая эффективность внедрения технологии составляет 1026 063,74 руб./год; себестоимость очистки 1 м³ обратноосмотического концентрата составила 25,74 руб./м³; себестоимость производства сорбционного материала – 16 975 руб./т; срок окупаемости – 1,5 года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проанализированы показатели качества обратноосмотического концентрата, установлено, что средняя концентрация (в период с 2021 г. по 2024 г.) сульфат- и хлорид-ионов в сточной воде составляла 132 мг/дм³ и 312 мг/дм³, соответственно, что превышает ПДК в водах водных объектов рыбохозяйственного назначения. Проанализирована схема водоподготовки ТЭС, включающая блок обратного осмоса.

2. Определены физико-химические и технологические характеристики шлама химводоподготовки и ЗШО. Определены условия изготовления гранулированных сорбционных материалов: С3 – на основе шлама химводоподготовки и жидкого натриевого стекла в соотношении 2:1 (мас.), гранулы диаметром от 0,5 до 2,5 мм при термообработке 500°C, в течение 25 мин; С4 – на основе ЗШО и жидкого натриевого стекла в соотношении 3:2 (мас.), при термообработке 300 °C продолжительностью 25 мин, диаметр гранул 0,5-2,5 мм.

3. Изучены закономерности адсорбции сульфат- и хлорид-ионов разработанными сорбционными материалами. Изотермы адсорбции сульфат- и

хлорид-ионов сорбционным материалом С1 относятся к V-типу по классификации Смита, сорбционным материалом С2 – к IV типу. Установлены механизмы адсорбции сульфат- и хлорид-ионов разработанными сорбентами: химическая адсорбция – шламом водоподготовки, физическая адсорбция – ЗШО. Произведен расчет термодинамических и кинетических показателей. Дифференциальная теплота адсорбции: сульфат-ионов: С1 (17,9-19,16 кДж/моль), С2 (24,11-26,24 кДж/моль); хлорид-ионов: С1 (27,5-30,74 кДж/моль), С2 (21,02-22,69 кДж/моль). Энергия Гиббса: сульфат-ионов: С1 (-33,26-(-28,59) кДж/моль, С2 (-63,47-(-59,10) кДж/моль)); хлорид-ионов: С1 (-29,9-(-27,58) кДж/моль, С2 (-30,96-(-30,51) кДж/моль). Энергия активации: сульфат-ионов: С1 – 74,062 кДж/моль, С2 – 16,045 кДж/моль; хлорид-ионов: С1 – 60,715 кДж/моль; С2 – 18,033 кДж/моль.

4. Усовершенствована технологическая схема водоподготовки ТЭС путем добавления блока доочистки ООК от сульфат- и хлорид- ионов разработанным сорбционным материалом С4. Предложена технологическая схема производства С4, включающая гранулятор-смеситель, камерную печь.

5. Предложен метод утилизации обратноосмотического концентрата методом его закачивания в нефтяные пласти при нефтедобыче. Результаты фильтрационных исследований показывают, что применение обратноосмотического концентрата приводит к увеличению прироста коэффициента вытеснения нефти. Это объясняется разрушением мостиковых связей между пленочной нефтью и породой через катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} .

6. Произведен расчет экономического эффекта и предотвращенного экологического вреда от усовершенствования технологической схемы очистки ООК ТЭС от сульфат- и хлорид-ионов сорбционным материалом С4. Себестоимость очистки 1 м³ обратноосмотического концентрата составила 25,74 руб./м³, себестоимость производства сорбционного материала – 16 975 руб./т. Предотвращенный экологический вред водоему составил 935 595 руб./год.

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. Технология замкнутого цикла получения строительного гипса из отхода энергетики и дымовых газов тепловой электростанции / Л. А. Николаева, Э. Р. Зайнуллина, Г. Г. Сафина // Проблемы управления рисками в техносфере. – 2024. – № 1 (69). – С. 125-133.

В изданиях, включенные в международные базы цитирования SCOPUS и Web of Science:

2. Николаева, Л. А. Очистка обратноосмотического концентрата золошлаковыми отходами ТЭС / Л. А. Николаева, Э. Р. Зайнуллина, Р. И. Саяхов // Экология и промышленность России. – 2024. – № 9(Т. 28). – С. 10-15.

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

3. Николаева, Л.А. Исследование процесса обессоливания концентрата установок обратного осмоса отходом энергетики / Л. А. Николаева, Э. Р. Зайнуллина // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2022. – Т. 24, № 2. – С. 186-195.

Статьи в прочих изданиях:

4. Зайнуллина, Э. Р. Адсорбционная очистка обратноосмотического концентрата с использованием отхода энергетики / Э. Р. Зайнуллина, Л. А. Николаева // Бутаковские чтения: матер. I Всерос. с междунар. участием молодежной конф. – Томск, 2021. – С. 379-382.

5. Николаева, Л. А. Использование отхода энергетики в качестве сорбционного материала при очистке обратноосмотического концентрата / Л. А. Николаева, Э. Р. Зайнуллина // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: матер. Междунар. науч. конф. – Белгород, 2021. – С. 145-152.

6. Николаева, Л. А. Изучение осушки природного газа отходом энергетики / Л. А. Николаева, Э. Р. Зайнуллина // Химия и инженерная экология – XXI: матер. Междунар. науч. конф. (школа молодых ученых), посвящ. 90-летию Казанского национального исследовательского технического университета им. А. Н. Туполева – КАИ и 60-летию создания института автоматики и электронного приборостроения КНИТУ-КАИ. – Казань, 2021. – С. 113-116.

7. Зайнуллина, Э. Р. Изучение процесса очистки обратноосмотического концентрата ТЭС отходом энергетики / Э. Р. Зайнуллина // Тинчуринские чтения – 2022 «Энергетика и цифровая трансформация»: матер. Междунар. молодежной науч. конф. – Казань, 2022. – С. 695-697.

8. Зайнуллина, Э. Р. Применение карбонатного шлама для очистки обратноосмотического концентрата ТЭС / Э. Р. Зайнуллина // Энергия – 2022. Теплоэнергетика: матер. 17-й Всероссийской (9-й Международной) науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Иваново – 2022. – С. 55.

9. Зайнуллина, Э.Р. Очистка обратноосмотического концентрата сорбционным материалом на основе отхода энергетики на промышленных предприятиях / Э. Р. Зайнуллина // Матер. XXV Всерос. аспирантско-магистерского науч. семинара, посвящ. Дню энергетика. – Казань, 2022. – С. 455-457.

10. Николаева, Л. А. Технология очистки концентрата обратного осмоса с применением отхода энергетики / Л. А. Николаева, Э. Р. Зайнуллина // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования: матер. Всерос. науч. конф. – Белгород, 2022. – С. 211-215.

11. Николаева, Л. А. Очистка обратноосмотического концентрата промышленных предприятий карбонатным шламом / Л. А. Николаева, Э. Р. Зайнуллина // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: Фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: матер. Междунар. науч. конф. – Белгород, 2022. – С. 17-21.
12. Зайнуллина, Э. Р. Адсорбционный способ очистки дренажных вод обратного осмоса шламом химводоподготовки / Э. Р. Зайнуллина // Тинчуринские чтения – 2023 «Энергетика и цифровая трансформация»: матер. Междунар. молод. науч. конф. – Казань, 2023. – С. 759-761.
13. Зайнуллина, Э. Р. Использование отхода энергетики в качестве адсорбента для очистки обратноосмотического концентрата / Э. Р. Зайнуллина // Матер. XXVI Всерос. аспирантско-магистерский науч. семинара, посвященного дню энергетика. – Казань, 2023. – С. 450-452.
14. Николаева, Л. А. Адсорбция сульфат- и хлорид-ионов золошлаковыми отходами на примере обратноосмотического концентрата / Л. А. Николаева, Э. Р. Зайнуллина // Содружество научных и профессиональных сообществ: энергетика, промышленность, экология: матер. I Междунар. науч.-практ. онлайн-конф. – Казань, 2023. – С. 60-62.
15. Зайнуллина, Э. Р. Возможность использования отхода энергетики и дымовых газов ТЭЦ в технологии замкнутого цикла получения строительного гипса / Э. Р. Зайнуллина // XXVII Всероссийский аспирантско-магистерский научный семинар, посвященный Дню энергетика и 55-летию КГЭУ. – Казань, 2023. – С. 526-529.
16. Николаева, Л. А. Технология очистки дымовых газов ТЭС с получением строительного гипса / Л. А. Николаева, Э. Р. Зайнуллина // Химия и инженерная экология – XXIII: матер. Междунар. науч. конф. (школа молодых ученых), посвящ. сотрудничеству с союзными государствами. – Казань, 2023. – С. 48-50.
17. Николаева, Л. А. Технология замкнутого цикла получения строительного гипса с использованием отходов энергетики / Л. А. Николаева, Э. Р. Зайнуллина // Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения: матер. VI Всерос. науч.-практ. конф. в рамках VI Всерос. науч.-общ. форума «Экологический форсайт». – Саратов, 2024. – С. 109-111.
18. Зайнуллина, Э. Р. Лабораторное исследование адсорбционной очистки засоленных стоков от сульфат- и хлорид-ионов золошлаковыми отходами / Э. Р. Зайнуллина // Тинчуринские чтения – 2024 «Энергетика и цифровая трансформация»: матер. Междунар. молод. науч. конф. – Казань, 2024. – С. 617-619.
19. Николаева, Л. А. Очистка обратноосмотического концентрата золошлаковыми отходами ТЭС / Л. А. Николаева, Э. Р. Зайнуллина // Химия и инженерная экология – XXIV: матер. Междунар. науч. конф. (школа молодых ученых), посвящ. году науч.-технolog. развития в Республике Татарстан. – Казань, 2024. – С. 34-36.

Подписано в печать 21.10.2025 Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,16.
Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии «Вестфалика» (ИП Колесов В.Н.)
420111, г. Казань, ул. Московская, 22.
Тел. 8 (843) 292-98-92
e-mail: westfalika@inbox.ru
