

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

На правах рукописи



Зайнуллина Элеонора Райнуровна

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

2.10.2. Экологическая безопасность

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Николаева Лариса Андреевна

Казань, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 Очистка обратноосмотического концентрата ТЭС	13
1.1 Образование и характеристика обратноосмотического концентрата ТЭС	13
1.2 Методы очистки и утилизации обратноосмотического концентрата...	18
1.3 Сточные воды с содержанием сульфат- и хлорид-ионов и методы их очистки	22
1.4 Методы очистки природных и производственных сточных воды от сульфат- и хлорид-ионов	24
1.5 Образование твердых отходов энергетики	41
ГЛАВА 2 Методики проведения экспериментальных исследований	47
2.1 Определение технологических характеристик сорбционных материалов	47
2.2 Методики определения показателей качества воды	51
2.3 Определение адсорбционной емкости сорбентов	56
2.4 Определение динамической и полной сорбционной емкости	56
2.5 Определение токсичности водной вытяжки	57
2.6 Методы статистической обработки данных	60
ГЛАВА 3 Адсорбционная очистка обратноосмотического концентрата ТЭС от сульфат- и хлорид-ионов карбонатным шламом и золошлаковыми отходами	64
3.1 Характеристика обратноосмотического концентрата Казанской ТЭЦ-2	64
3.2 Технологические и физико-химические характеристики твердых отходов энергетики: карбонатного шлама и золы, образующейся при сжигании каменного угля	66

3.3 Получение сорбционных материалов на основе отходов энергетики, изучение адсорбционных свойств	69
3.4 Определение уровня токсичности водной вытяжки гранулированных сорбционных материалов с помощью биотестирования	87
3.5 Определение показателей качества водной вытяжки гранулированных сорбентов С3 и С4	90
ГЛАВА 4 Выбор технологической схемы очистки обратноосмотического концентрата и расчет основного оборудования с загрузкой разработанными сорбционными материалами	93
4.1 Описание и выбор технологической схемы очистки обратноосмотического концентрата от сульфатов и хлорид-ионов разработанным сорбционным материалом	93
4.2 Расчет адсорбционного фильтра с загрузкой гранулированного сорбента	102
4.3 Утилизация обратноосмотического концентрата методом закачки в пласты при нефтедобыче	108
ГЛАВА 5. Расчет предотвращенного экологического вреда и экономической эффективности очистки обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов гранулированными сорбционными материалами С3 и С4.....	112
5.1 Расчет инвестиционных затрат на устройства и комплектующие при изготовлении гранулированного сорбента	112
5.2 Расчет себестоимости изготовления гранулированного сорбционного материала.....	113
5.3 Расчет себестоимости очистки обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов с использованием гранулированных сорбционных материалов	116
5.4 Расчет предотвращенного экологического вреда окружающей среде при очистке обратноосмотического концентрата от сульфат и	

хлорид-ионов гранулированными	
сорбционными материалами С3 и С4.....	119
5.5 Расчет экономической эффективности.....	123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	129
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	146
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	148
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	149
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	150
ПРИЛОЖЕНИЕ 5	151

ВВЕДЕНИЕ

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 объеме 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 обратноосмотические установки.

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 объёмы 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 несколько 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 решение следующих **задач**:

1) проанализировать схему водоподготовки на ТЭС, качественный и количественный состав ООК и его образование;

2) определить технологические характеристик шлама химводоподготовки и ЗШО, разработать сорбенты на их основе для очистки ООК с целью обеспечения экологической безопасности окружающей среды;

3) 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;

4) усовершенствовать технологическую схему водоподготовки на ТЭС путем добавления блока доочистки ООК от сульфат- и хлорид-ионов разработанным сорбционным материалом. Предложить схему производства сорбционного материала;

5) разработать пути утилизации ООК, в качестве солевого раствора для повышения нефтеотдачи пластов;

6) 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 обратноосмотического концентрата 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 °С в течение 25 мин; ЗШО и жидкого натриевого стекла в соотношении 3:2 (мас.), при термообработке 300°С 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:

– по сульфат ионам: сорбентом С1 (17,9-19,16 кДж/моль), сорбентом С2 (24,11-26,24 кДж/моль);

– по хлорид-ионам: С1 (27,5-30,74 кДж/моль), С2 (21,02-22,69 кДж/моль).

Энергия Гиббса:

– по сульфат ионам: С1 (–33,26-(–28,59)) кДж/моль, С2 (–63,47-(–59,10)) кДж/моль);

– по хлорид ионам: С1 (–29,9-(–27,58)) кДж/моль, С2 (–30,96-(–30,51)) кДж/моль.

Энергия активации:

– по сульфат-ионам: С1 (74,062) кДж/моль), С2 (16,045 кДж/моль);

– по хлорид-ионам: 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 адсорбции ООК сорбционными материалами на основе шлама химводоподготовки и золошлаковых отходов с высокой эффективностью очистки относительно хлорид- и сульфат-ионов (97,3 % и 98,4 % соответственно). Высокий уровень эффективности способствует решению экологической проблемы промышленности. Сорбенты, изготовленные из отходов энергетики, отличаются низкой стоимостью, что делает их конкурентоспособными на рынке.

3. Разработана технология производства гранулированного сорбционного материала С4 на основе золошлаковых отходов.

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 ООК мембранных установок.

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

3. Исследование адсорбции сульфат- и хлорид-ионов ООК полученными сорбционными материалами на основе шлама химводо-подготовки и ЗШО, изучение кинетики и установление механизма адсорбции.

4. Усовершенствованная технологическая схема блока обратноосмотической установки (УОО), повышающая эффективность очистки концентрата.

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 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:

- 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 г., 2023 г., 2024 г.);

- 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 в себя 175 наименований цитируемых работ.

ГЛАВА 1

ОЧИСТКА ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРАТА ТЭС

1.1 Образование и характеристика обратноосмотического концентрата ТЭС

Вода является самым ценным ресурсом на Земле. В соответствии с Водным кодексом РФ [1] использование водных объектов не должно оказывать негативного воздействия на окружающую среду. Действующее законодательство предусматривает защиту от загрязнения, засорения и истощения всех водных объектов на территории страны. Вода выступает в качестве основного компонента производственного процесса независимо от его направленности. При этом в результате различных технологических процессов образуются сточные воды. Вода загрязняется примесями, под воздействием которых меняется ее химический состав и физические свойства.

Среди предприятий, оказывающих негативное воздействие на водные объекты, следует отметить производства, входящие в состав топливно-энергетического комплекса. Ежегодно они в среднем потребляют 21 км^3 и сбрасывают около 19 км^3 сточных вод разного уровня загрязненности [2]. Сброс сточных вод с высоким содержанием минералов при недостаточной их очистке, не соответствующей нормативам, ведет к усилению антропогенной нагрузки на окружающую среду, что обусловлено характером деятельности предприятия. Такой сброс может вызвать ухудшение качества водных ресурсов, снижение биоразнообразия и нарушение экологического равновесия. Загрязненная вода, попадая в природные системы, негативно сказывается на здоровье человека и живых организмов, а также может оказывать негативное влияние на использование водных ресурсов в хозяйственной деятельности. В современном мире благодаря различным технологиям стало возможным извлекать энергию из органических отходов, содержащихся в сточных водах. Это позволяет не только уменьшить

загрязнение окружающей среды, но и получать источник возобновляемой энергии, что способствует развитию устойчивых технологий и снижению зависимости от ископаемых ресурсов [3].

На ТЭС осуществляется нормирование водопотребления и водоотведения, которое, прежде всего, сводится к определению нормативных объемов свежей, оборотной, повторной или последовательно используемой, сточной, переданной другим потребителям и безвозвратно теряемой воды. Также нормируется количество и состав примесей, сбрасываемых со сточными водами [4].

Составы и количество сточных вод ТЭС действительно варьируются в зависимости от множества факторов. Так, например, у ТЭС с паротурбинными установками и котлами на угле или газе могут образовываться сточные воды с высоким содержанием солей, масел и иных загрязнителей, связанных с процессами охлаждения и водоподготовки. Водоподготовка, используемая для уменьшения содержания вредных веществ до уровня, допустимого для сброса, также влияет на состав сточных вод: чем более современная и эффективная система очистки, тем меньше загрязнений попадает в окружающую среду. Кроме того, мощность и тип оборудования определяют объемы воды, которые могут значительно различаться между ТЭС различного назначения и расположения.

Методы очистки воды выбираются в зависимости от химического состава исходного источника и требуемого качества конечной обессоленной воды. Наиболее популярными способами обессоливания добавочной воды являются ионное химическое обессоливание, электродиализ и обратный осмос. Каждый метод имеет свои преимущества и ограничения, поэтому выбор оптимального способа осуществляется с учетом специфики производства, экономической эффективности и экологических требований. Например, обратный осмос широко применяется благодаря высокой эффективности и надежности, тогда как электродиализ может быть предпочтителен для обработки воды с низким содержанием солей [5; 6].

УОО становится все более популярной в системах водоподготовки на ТЭС, постепенно заменяя традиционные методы умягчения, которые требуют значительных объемов химических реагентов.

В основу процесса обратного осмоса положено явление осмоса – самопроизвольного перехода растворителя через специальную полупроницаемую перегородку (мембрану) в раствор. Если ячейку разделить мембраной так, что слева находится чистая вода, а справа – раствор (рисунок 1.1), то наблюдается самопроизвольное перемещение молекул воды из левой части к правой. Этот процесс вызывается разницей концентраций воды в двух частях ячейки, которая действует как движущая сила. При этом уровень воды в левой части ячейки будет понижаться, а в правой – повышаться.

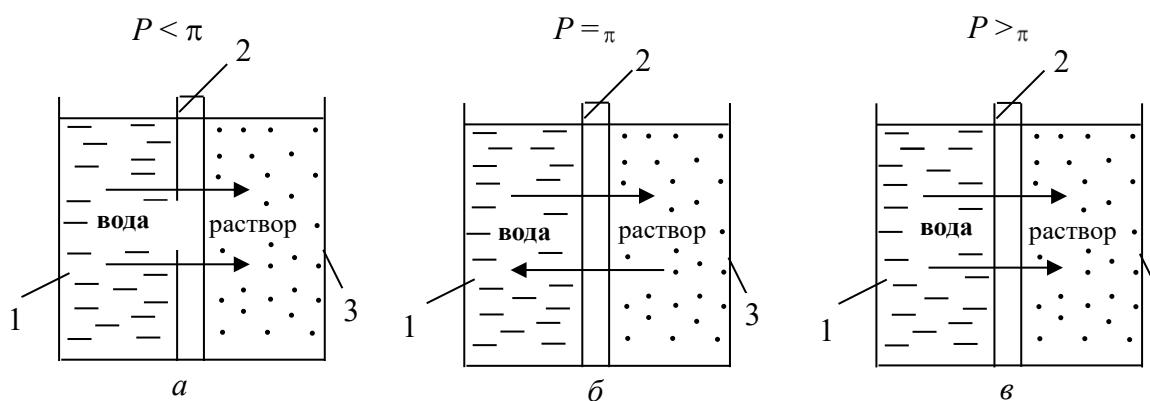


Рисунок 1.1 – Схема осмоса: а – прямой осмос; б – осмотическое равновесие; в – обратный осмос; 1 – чистая вода; 2 – мембрана; 3 – раствор; π и P – осмотическое и рабочее давление

Появление гидравлического напора из-за разницы уровней воды в общих отсеках приводит к перетеканию воды из правой ячейки в левую. При этом поток слева направо будет уменьшаться, поскольку снижается разность концентраций примесей по обе стороны мембраны, а поток справа налево будет нарастать за счёт увеличивающейся разницы уровней воды [7].

Естественно, что при определенном гидростатическом давлении наступит равновесие такой системы, когда уровни в обеих частях ячейки не будут изменяться. Гидростатическое давление, возникающее в системе при достижении равновесия и связанное с осмосом, называют осмотическим

давлением. Для обеспечения надежной работы системы обратного осмоса необходимо учитывать несколько важных характеристик мембран [8].

Основными из них являются проницаемость воды и способность задерживать соли. Это позволяет эффективно очищать воду, снижая концентрацию «нежелательных» веществ. Кроме того, мембрана должна обладать высокой прочностью, чтобы выдерживать высокие рабочие давления без повреждений. Химическая стойкость важна для длительного срока службы и сопротивляемости воздействию различных химикатов, используемых в процессах очистки воды. Устойчивость к микробиологическому загрязнению также является важным фактором для предотвращения развития бактерий и других микроорганизмов на поверхности мембраны. Это помогает обеспечить длительный срок службы мембраны и исключить риск загрязнения фильтруемой среды [9]. В противном случае это окажет негативное влияние на качество воды и эффективности фильтрации.

Основные параметры обратноосмотических мембран [10]:

1. Удельная производительность мембраны (G или J) – это показатель количества очищенной воды, проходящей через единицу площади мембраны за определённое время. Она показывает, сколько пермеата может произвести 1 м² поверхности мембраны за сутки или за час. Единицы измерения для удельной производительности обычно выражаются в объемных единицах на единицу площади за единицу времени, таких как м³/(м²·сут) или м³/(м²·ч).

2. Селективность мембраны при обратном осмосе определяется как процент растворённого вещества, задержанного мембраной, и обычно описывается через коэффициент отражения σ . Для NaCl этот коэффициент рассчитывается по формуле:

$$\sigma = 1 - \frac{C_p}{C_f},$$

где C_p – концентрация соли в пермеате, мг/дм³;

C_f – концентрация соли в подаваемом растворе, мг/дм³.

На величину σ и, соответственно, на селективность мембраны влияют следующие рабочие параметры:

- давление (с ростом давления повышается производительность установки, но слишком высокое давление может снизить селективность из-за усиления просачивания растворённых веществ);

- температура (увеличение температуры обычно повышает проницаемость воды, но одновременно способствует увеличению диффузии солей, что может уменьшать селективность);

- pH (влияет на заряд поверхности мембраны и её гидрофильность, что отражается на отталкивании или притяжении ионов Na^+ и Cl^-);

- степень отбора перемата (*Recovery*): при высоком показателе отбора концентрата растёт концентрация солей у поверхности мембраны (концентрационная поляризация), что приводит к снижению коэффициента отражения.

3. Солепроницаемость – это процентное отношение количества солей, не задержанных мембраной и «проникших» в процессе обратного осмоса в пермеат, к количеству солей в исходной воде.

4. Показатель солезадержания показывает, какую долю солей из исходной воды мембрана удерживает, выраженную в процентах от общего содержания солей. Проще говоря, это 100 % минус процент солепроницаемости мембраны. Для однокомпонентного раствора величина солезадержания совпадает с показателем селективности.

5. Доля пермеата (выход) выражается в процентах и определяется отношением объема очищенной воды к объему исходной воды. В отдельных случаях используют степень отбора концентрата, рассчитываемую как отношение объема концентрата к объему первоначальной воды [11-14].

При использовании обратного осмоса производительность мембранных элементов, энергозатраты, а также капитальные и эксплуатационные издержки почти не меняются при различном солесодержании. Концентрация солей в

сбросах примерно равна таковой во входной воде, а дополнительный вклад вносит химия для промывки мембран. В итоге суммарный объём выводимых солей прямо пропорционален их исходному количеству и при правильном расчёте и эксплуатации установки превышает его примерно на 15 %. Сбросная вода – концентрат обратного осмоса – имеет солесодержание в 2,5-4 раза больше, чем у исходной воды, и соответствующий ей состав. Например, при обессоливании поверхностных вод солесодержание концентрата превышает 3 % от предельно допустимой концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения [15].

1.2 Методы очистки и утилизации обратноосмотического концентрата

При обратном осмосе получается концентрированный поток, содержащий в 1,5-2 раза больше растворенных веществ. Такой концентрированный поток создает множество проблем для окружающей среды. Так, концентрат подвергает опасности морскую экосистему в районе его сброса: происходят различные деградации, такие как изменения pH, эвтрофикация и накопления тяжелых металлов, таких как цинк, медь, железо, хром и никель [16-20]. Наряду с этим, поток концентрата при утилизации попадает непосредственно на дно моря из-за высокой концентрации общего количества растворенных твердых веществ, что приводит к увеличению его плотности. Тяжелые металлы, присутствующие в этих растворенных твердые частицы, попадая на дно, наносят вред гидробионтам и экосистеме, включая коралловые рифы. Множество видов, таких как бентическое сообщество, обитающее на дне моря исчезают из зоны сброса [21-25].

В ранних работах [26; 27] рассмотрены методы обработки и утилизации концентратов: сброс, минимизация отходов, безвредная обработка, переработка, проанализированы перспективы утилизации концентратов.

В работе [28] представлен способ прямого сброса ООК в поверхностные воды. Этот метод считается наиболее простым, удобным и экономически выгодным. Концентрат, образующийся в системе обратного осмоса в основном, сбрасывается в поверхностные воды.

В связи с этим важно контролировать уровень минерализации сточных вод. Например, в Австралии целевые нагрузки концентрата минерализованных вод составляют 4 мг/дм^3 в виде фосфатов и 1 мг/дм^3 в виде нитрата азота, чтобы свести к минимуму воздействие, связанное с питательными веществами [29-31].

В случае опреснительной установки, расположенной вдали от моря, оптимальным вариантом является сброс концентратов в городскую канализационную систему. Тем не менее, предварительная очистка ООК необходима, так как концентрат является сточной водой с высоким уровнем минерализации. Это, в свою очередь, оказывает значительное влияние на биологическую очистную установку, расположенную ниже по течению от очистной установки.

Прямой сброс в глубокую скважину является еще одним эффективным методом утилизации ООК, если позволяют географические условия. В работе [32; 33] указано на необходимость тщательного выбора места глубокой скважины, онлайн-мониторинга окружающего грунта и предотвращения просачивания на этапе проектирования или эксплуатации. В работе [34] описан сброс концентратов, предварительно обработанных путем коагуляции, осаждения и фильтрации, в глубокий колодец в пустыне.

В работе [35] предложена минимизация отходов за счет возврата концентрата обратно в поток, что приведет к уменьшению объема концентрата. Тем не менее, если скорость обратного потока слишком высока, соответственно увеличивается соленость поступающего потока, что значительно сокращает срок службы мембраны. В работе [36] показано, что система обратного осмоса работает при скорости флегмы 60 %. В работе [37]

было определено, что восстановление воды увеличилось до 75 % за счет системы орошения концентратов на опресненной установке. Тем не менее, в работе [38] обнаружена тенденция к образованию отложений на мембране, когда применялась скорость флегмы более 70 %.

Еще из один методов утилизации предложен в работе [39], он заключается в сжигании. Если концентрат имеет высокую концентрацию органических веществ, а также неорганических загрязнителей, сжигание концентратов кажется лучшим выбором из-за почти полной минимизации неорганических солей и минерализации органических веществ. Для сжигания концентратов использовались разные печи в зависимости от их токсичности: если концентраты представляли собой высокую опасность (содержание ионов тяжелых металлов) следует использовать печь с вращающейся печью, а если не опасные предпочтительнее использовать печь с колосниковой решеткой. Кроме того, твердые отходы, оставшиеся после сжигания, также нуждаются в обработке, если они содержат ионы тяжелых металлов. Даже если высока эффективность сжигания, присущие ему ограничения (например, большое потребление энергии) требуют дальнейшей оптимизации для его широкого применения.

В трудах [40; 41] предложен метод, нулевого сброса жидкости, чтобы добиться более высокого извлечения ($> 99\%$) мембранной системы, что приведет к меньшему производству концентрата (1 %) и минимизации потока концентрата. Первая и основная проблема, которую необходимо решить при нулевом сбросе жидкости, заключается в увеличении извлечения. Единственной возможностью добиться очень высокого извлечения обратноосмотического концентрата является удаление компонентов из питательной воды. Так в работе [42] использовали фильтр, загруженный катионитом, для уменьшения потенциала масштабирования мембранной системы. Были достигнуты высокие результаты извлечения (99 %), а оставшийся поток отходов (концентрат) был сведен к минимуму (1 %).

Авторы [43] предложили использование ООК в сельском хозяйстве. Концентраты с высоким содержанием солей можно использовать для орошения солеустойчивых растений или сельскохозяйственных культур, что компенсирует затраты на предварительную обработку опреснением. В настоящее время в некоторых районах Палестины концентрат используется для орошения оливковых и ююбовых деревьев. Однако влияние на почву и грунтовые воды не оценивалось. В Австралии концентрат после надлежащей предварительной обработки, такой как смешивание с пресной водой, могут использовать в аквакультуре. Повторное использование концентрата в сельском хозяйстве сильно зависит от конкретной местности.

В работах [44; 45] применяется испаритель для обезвоживания концентрата обратного осмоса. Испарители ENCON с механической компрессией паров и тепловые испарители зарекомендовали себя, как эффективные технологии для обезвоживания ООК. Метод выпаривания, это проверенный метод уменьшения водной части отходов на водной основе. Испаритель преобразует водную часть отходов на водной основе в водяной пар, оставляя загрязняющее вещество с более высокой температурой кипения. Это значительно снизит количество отходов, которые необходимо вывозить за пределы участка.

В работе [46] представлен инновационный метод утилизации концентратов действующих установок обратного осмоса, предварительно обработанных ингибитором осадкообразования. Для удаления карбоната кальция применяется технология, описанная в предыдущих исследованиях [47; 48], основанная на осаждении CaCO_3 на «затравке», циркулирующей в системе. Известно, что присутствие ингибиторов в концентрате препятствует образованию малорастворимых солевых отложений на мембранах.

Основной недостаток технологии (схема используемой при этом экспериментальной установки представлена на рисунке 1.2) заключается в использовании циркуляционной схемы с периодическим режимом работы

установки, что ограничивает её практическое применение. Для промышленного использования авторами разработана мембранная установка непрерывного действия.

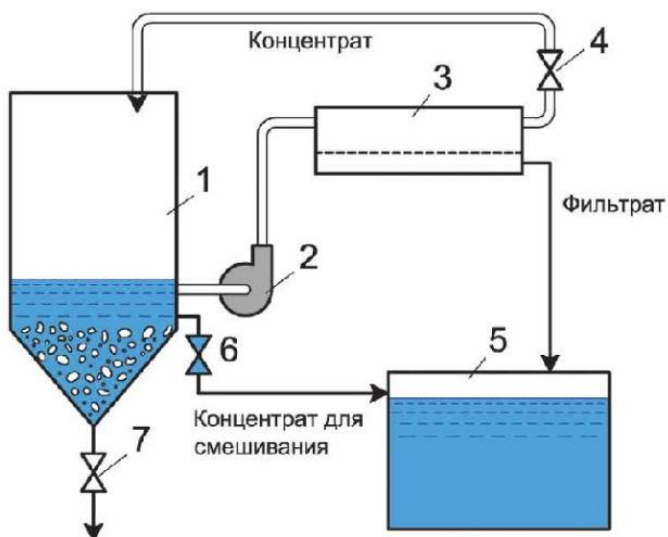


Рисунок 1.2 – Экспериментальная установка для удаления карбоната кальция из концентрата включает следующие основные узлы: 1 – бак исходной воды; 2 – рабочий насос; 3 – мембранный аппарат с «открытым» каналом; 4 – регулирующий вентиль; 5 – бак сбора фильтрата; 6 – вентиль сброса концентрата после отстаивания; 7 – вентиль сброса осадка кристаллов «затравки»

1.3 Сточные воды с содержанием сульфат- и хлорид- ионов

Естественное содержание сульфат-ионов в поверхностных и грунтовых водах формируется в первую очередь за счёт выветривания сульфатосодержащих минералов (например, гипса и ангидрита) и последующих биохимических процессов в водоносных слоях, где сульфаты могут образовываться или разлагаться под влиянием микроорганизмов. Их содержание определяет в известной мере некарбонатную жесткость воды. Содержание сульфат-ионов в водоемах может быть повышенным вследствие сброса в них сточных вод с неорганическими и органическими соединениями серы [49-51].

Сульфат-анионы в питьевой воде ухудшают её вкусовые и органолептические свойства, а при повышенных уровнях могут оказывать пагубное влияние на организм человека. Поскольку в медицине они применяются как слабительное, допустимые концентрации сульфат-ионов в питьевой воде строго регламентированы. В технической воде также необходимо контролировать их содержание. В сочетании с кальцием сульфат-анионы образуют накипь, что важно учитывать при подготовке воды для паросиловых установок.

Концентрация сульфат-ионов в промышленной и питьевой воде играет двойственную роль. В умеренных количествах сульфаты участвуют в биохимических процессах и могут улучшать вкусовые качества воды. Однако при концентрациях магнийсульфата выше 400-600 мг/дм³ и кальций сульфата выше 250-800 мг/дм³ возникают горьковатые и солоноватые привкусы. При этом ПДК сульфат-ионов для питьевой воды установлена на уровне 500 мг/дм³: превышение этого значения ухудшает органолептику и может оказывать слабительное действие. Для водоёмов рыбохозяйственного назначения более строгий предел – 100 мг/дм³, так как избыток сульфатов негативно влияет на здоровье гидробионтов и биохимический баланс [52].

Хлорид-ион присутствует во многих природных водах, но его повышенные концентрации геологического происхождения в поверхностных водах встречаются редко. Поэтому значительное содержание хлорид-ионов часто указывает на загрязнение бытовыми или некоторыми промышленными стоками. Концентрация хлорид-ионов в промышленных водах прямо связана с характером производственного процесса. Увеличение их уровня в поверхностных водах служит показателем загрязнения водоемов сбросами сточных вод. Повышенное содержание хлорид-ионов негативно отражается на вкусе воды, а при ещё более высоких уровнях делает её непригодной для питья. Для технических и хозяйственных нужд также установлены

жёсткие предельные значения содержания хлорид-анионов. В воде с избыточным количеством хлорид-ионов нежелательно проводить орошение сельскохозяйственных культур. Очищать воду от избыточного содержания хлорид-ионов необходимо еще и потому, что такая жидкость способствует:

- развитию многочисленных заболеваний у человека и домашних животных;
- раздражению кожи, глаз, слизистых оболочек и органов дыхания;
- поломке бытовых электроприборов (посудомоечных и стиральных машин, бойлеров, чайников и др.);
- нанесению вреда коммуникациям (трубам, отопительным котлам).

Предельно допустимая концентрация хлорид-анионов в питьевой воде не должна превышать 350 мг/дм^3 , в воде рыбохозяйственных водоемов – 300 мг/дм^3 [53].

1.4 Методы очистки природных и производственных сточных воды от сульфат- и хлорид-ионов

Сульфат- и хлорид-ионы в природных и производственных водах содержаться в виде анионов. Поэтому основными методами очистки воды от данных анионов являются:

- 1) от сульфат-анионов:
 - обратный осмос воды;
 - ионный обмен (анионообменные смолы);
 - биохимический метод очистки воды;
- 2) от хлорид-анионов:
 - озонирование;
 - сорбция;
 - ионный обмен (анионообменные смолы);
 - обратный осмос воды;
 - электродиализ.

Следует рассмотреть достоинства и недостатки каждого способа, чтобы определить наиболее эффективный метод очистки концентрата обратного осмоса от сульфат- и хлорид-анионов.

Обратный осмос – это наиболее прогрессивный способ, являющийся разновидностью мембранной очистки. Его эффективность обусловлена применением полупроницаемых перегородок, отделяющих фильтрат от концентрата. Под давлением вода поступает на непроницаемую мембрану, через поры и особенности её физико-химической структуры проходят лишь молекулы воды и некоторые безопасные газы, а загрязнения остаются и стекают в отстойник [54].

Метод обратного осмоса наряду с удалением сульфат- и хлорид-анионов из жидкости, способствует обессоливанию воды в целом. Данный вид очистки позволяет довести концентрацию сульфат- и хлорид-ионов до санитарных норм. Обратный осмос – это идеальный способ, представляющий собой перетекание веществ в самопроизвольном порядке через полупроницаемую мембрану, служащую для разделения двух растворов различной концентрации. К тому же возможно регулировать скорость перетекания растворов, стоит лишь создать давление, противоположное осмотическому (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Установка обратного осмоса

Основным преимуществом очистки воды от сульфат- и хлорид-ионов способом обратного осмоса является высокое качество получаемой жидкости. Не менее привлекательны и размеры самой установки, несмотря на компактность, установка показывает убедительные результаты, ничуть не хуже других методов обессоливания. Еще одно веское доказательство в пользу выбора способа обратного осмоса – его экономичность, основанная на низком потреблении энергии. Поскольку в процессе очистки от сульфат- и хлорид-анионов исключаются фазовые переходы, энергия затрачивается исключительно на создание градиента давления с помощью насоса-дозатора и регенерацию раствора. Хотя установки обратного осмоса обходятся дороже, чем ионно-обменные системы, их высокая эффективность в удалении сульфат- и хлорид-анионов, простота эксплуатации, надёжность и продолжительный срок службы в несколько месяцев делают эту разницу практически незаметной. При ионном обмене очистка от этих анионов достигается пропусканием воды через смолы сильного основания (аниониты) (рисунок 1.4).

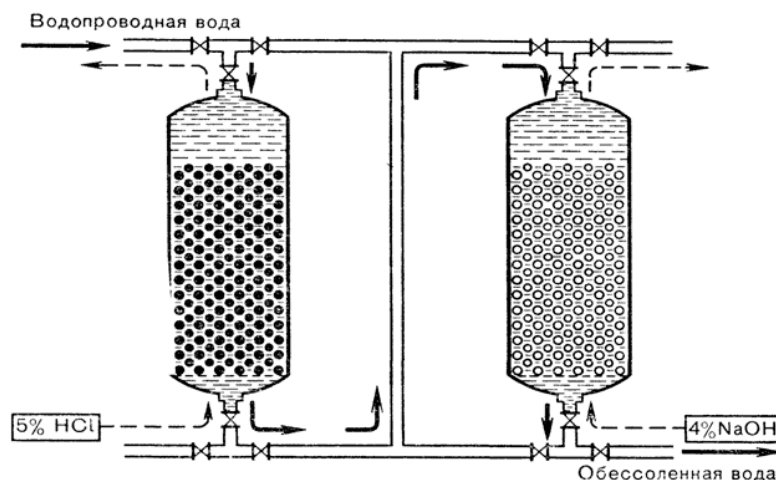


Рисунок 1.4 – Схема ионообменной установки

Для удаления сульфат-ионов из воды используются стандартные анионообменные смолы в хлоридной форме. В качестве регенерирующего вещества используется поваренная соль. Стандартные сильноосновные

аниониты – это смолы, которые характеризуются относительным сродством или избирательностью по отношению к удаляемым ионам, стоящим в таком ряду: сульфат-, нитрат-, хлорид-, карбонат-ионы. Реакция обмена будет проходить между смолой и раствором в том случае, если анион в растворе стоит в этом ряду перед анионом, который находится на смоле.

К недостаткам данного метода относят:

- необходимость повышенного контроля в связи с возможностью выброса сульфат-ионов в очищенную воду, что происходит за счет перенасыщения фильтрата;
- потребность в строгом контроле качества исходной и очищенной воды;
- ограниченную область применения – только на производстве.

Данный метод оптимален для водоподготовки при высоком содержании сульфат- и нитрат-ионов. Биохимический метод. Эксперименты биохимиков показали, что очистка воды от сульфат-анионов может проводиться с применением сульфатвосстанавливающих бактерий. В анаэробных условиях, (без доступа кислорода) микроорганизмы восстанавливают сульфат-ионы до сероводорода, который вступает в химическое взаимодействие с ионами металлов. Продуктом данной реакции является нерастворимый осадок, который легко удаляется механически. Какую систему выбрать - подскажет опытный специалист, который разбирается в вопросах очистки воды от загрязнений. Озонирование – очистка жидкости от хлорид-анионов происходит за счет мощного окислителя – озона. В результате реакции хлорид-ионы переходят в нерастворимое состояние и попросту удаляются из воды способом механической фильтрации. Озон – сильный окислитель. Очистка воды озоном основана на его способности разрушать белковые органические соединения (энзимы), присутствующие в растительных и животных организмах. Благодаря этому озон уничтожает патогенные микроорганизмы в 15-20 раз быстрее хлора, а споровые формы бактерий – в 300-600 раз быстрее. Чистый озон взрывоопасен из-за большого выделения энергии при распаде, но в озono-воздушной смеси он стабилен при

концентрации до 10 % (140 г/м³). При этом озон токсичен и может повреждать органы дыхания: предельно допустимая концентрация в воздухе рабочих помещений – 0,0001 мг/л. Доза озона для обеззараживания воды зависит от содержания органических веществ, температуры и pH. По СНиП 2.04.02-84 «Водоснабжение. Наружные сети и сооружения» рекомендуется для воды из подземных источников 0,75–1 мг/л, а для отфильтрованной – 1-3 мг/л. Помимо дезинфекции озонирование устраняет запахи и разлагает органические вещества, придающие воде цветность. Для удаления этих загрязнений потребовались бы хлорирование, коагулирование и углевание воды. Поскольку непрореагировавший озон через короткий интервал времени превращается в кислород, его дозирование не требует особой точности. Избыточное озонирование воды не приводит к появлению характерного запаха. По ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством» остаточный озон после выхода из камеры смешения должен составлять 0,1-0,3 мг/л. На практике озон вырабатывают в озонаторах (рисунок 1.5), где воздух с заданной скоростью проходит между двумя электродами, подключёнными к источнику переменного высоковольтного тока (5-20 кВ).

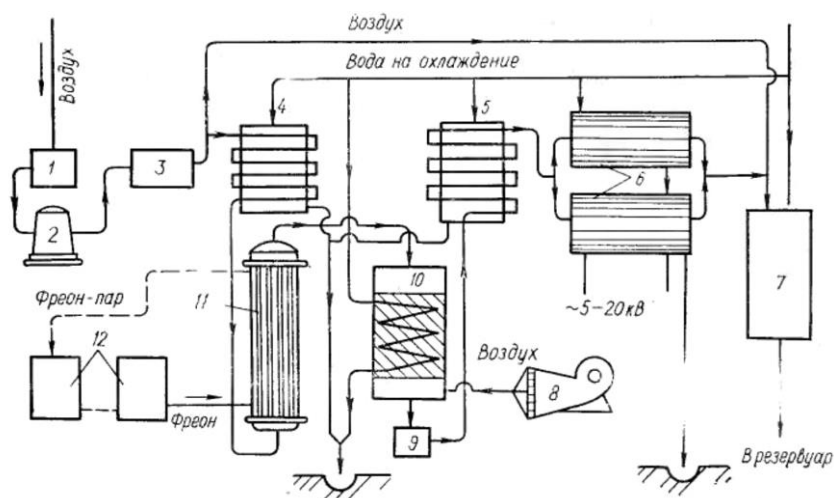


Рисунок 1.5 – Схема озонаторной установки

Сорбция – очистка воды от хлорид- и сульфат-анионов путем задержания данных ионов фильтрующей поверхностью из активированного угля с повышенной поглощающей способностью. Принцип работы метода основывается на задержании фильтрующей поверхностью твердых веществ загрязняющих молекул. Помимо хлорид-ионов, благодаря данному методу, из воды удаляются продукты нефтяного происхождения, цисты бактерий, пестициды, а также молекулы тяжелых металлов.

Сорбция из сточных вод может осуществляться в двух режимах — статическом и динамическом (рисунок 1.6). В статическом режиме частицы жидкости неподвижны относительно сорбента и перемещаются вместе с ним (аппараты с перемешивающими устройствами). При динамическом режиме частицы жидкости перемещаются относительно сорбента (фильтры, аппараты с псевдоожиженным слоем). В зависимости от этого различают статическую и динамическую сорбционную ёмкость.

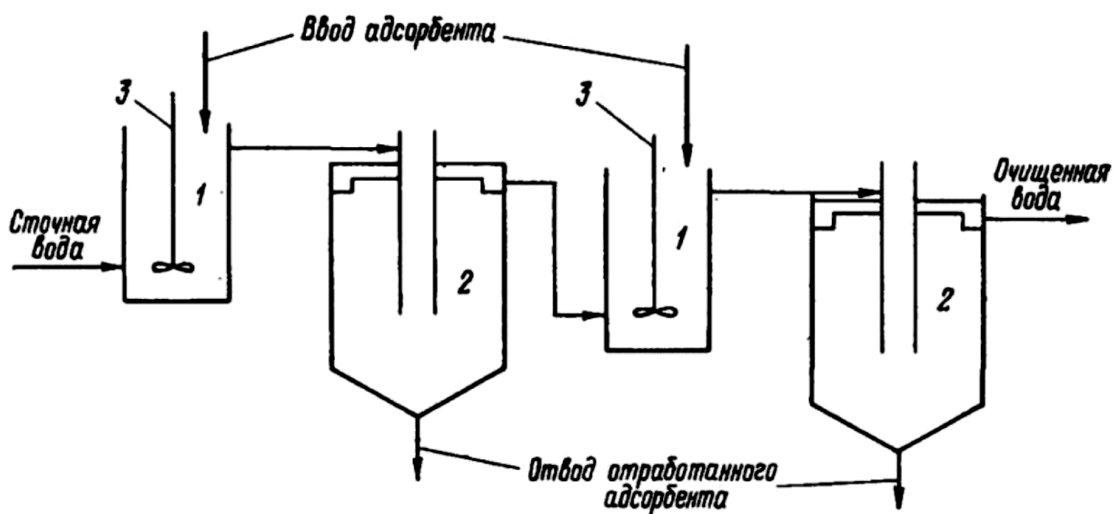


Рисунок 1.6 – Схема адсорбционной установки в статических условиях:

1 – сорбционный реактор; 2 – отстойник; 3 – мешалка

Статическая ёмкость адсорбента показывает максимальное количество вещества, которое он способен поглотить на единицу массы или объёма при достижении равновесия при постоянной температуре раствора и неизменной исходной концентрации вещества.

Динамическая емкость отражает объём или массу вещества, поглощённого до момента его появления в фильтрате при протекании жидкости через слой адсорбента; в промышленных адсорберах она обычно составляет 45-90 % от статической.

В источнике изложены разнообразные методики создания сорбентов и фильтрующих материалов для удаления из воды различных веществ. Промышленные углеродные сорбенты называют активными углями. При адсорбционной очистке от органических загрязнителей в основном применяют активные угли из-за их высокоразвитой пористой поверхности, близкой по природе к органическим молекулам.

Активные угли обладают высокой адсорбционной способностью благодаря обширной поверхности и развитой пористой структуре. Их удельная поверхность колеблется в пределах 400-900 м²/г. Характеристики пористости, такие как насыпная плотность и суммарный объём пор, позволяют оценить степень развития пор. Для промышленных образцов насыпная плотность составляет от 260 до 600 г/дм³. Микропористая структура активных углей обеспечивает объём микропор до 0,5 см³/г, а размеры пор сопоставимы с размерами сорбируемых молекул. При адсорбции из жидкой фазы важно, чтобы поры оставались доступными даже для крупных молекул.

Сорбенты – в частности, активные угли – очень дорогие материалы, использование которых для очистки воды без регенерации в большинстве случаев нереально по экономическим соображениям. Таким образом, ключевым этапом процесса сорбционной очистки является восстановление активного угля. Методы регенерации делятся на химические и термические. При химической регенерации сорбент обрабатывают жидкими или газообразными органическими или неорганическими реагентами. Низкотемпературная термическая регенерация проходит при 100-400 °С с применением пара или газа, а высокотемпературная – в условиях, близких

к технологии производства угля, что позволяет одновременно восстанавливать сорбент и удалять загрязнения. Однако все эти способы сложны и малоэффективны. Кроме того, требуется предварительная дезинфекция воды из-за риска развития микробных колоний в угольных фильтрах, а также высокая стоимость активированного угля.

Деминерализация воды электролизом (электрохимическое опреснение) основана на разделении ионов под действием постоянного электрического поля. При подаче тока катионы (например, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) движутся к катоду, где принимают электроны и могут восстанавливаться в нейтральные атомы или вступать в реакции восстановления (например, выделяется водород). Анионы (например, Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) устремляются к аноду, где отдают электроны и могут окисляться (например, выделяется кислород или хлор). В результате между электродами образуются участки с разной ионной концентрацией, что ведёт к сокращению общего солесодержания воды. Для повышения эффективности процесса часто используют ионно-избирательные мембраны, которые позволяют пропускать только катионы или только анионы, разделяя потоки обессоленной и концентрированной воды. Отделив анодное и катодное пространства от остального объема воды проницаемыми для ионов диафрагмами, в промежуточном пространстве можно получить воду со значительно меньшей степенью минерализации, чем в исходной воде. Аппарат, в котором проводят процесс минерализации с пропусканием постоянного тока называется электродиализная установка.

В электродиализных установках устанавливают селективные мембраны – анионо- и катионопроницаемые. Они обладают хорошей электропроводимостью и большим сопротивлением диффузии. Их применение позволило создать многокамерные электродиализаторы с низким расходом электроэнергии.

Селективные мембраны изготавливают из ионитовых материалов – катионитов и анионитов. Такие мембраны могут быть гомогенными, гетерогенными и пропиточными. Электропроводимость ионитовых мембран

часто выражают их поверхностной электропроводимостью. Селективность мембран характеризуют числом переноса; для идеально селективной мембраны оно равно 1. Отечественной промышленностью выпускаются катионитовые мембраны МК-40, МК-ЮО, анионитовые МА-40, МА-100 и др.

Основным элементом электрохимической опреснительной установки является многокамерный электродиализатор, обычно фильтр-прессового типа (рисунок 1.7).

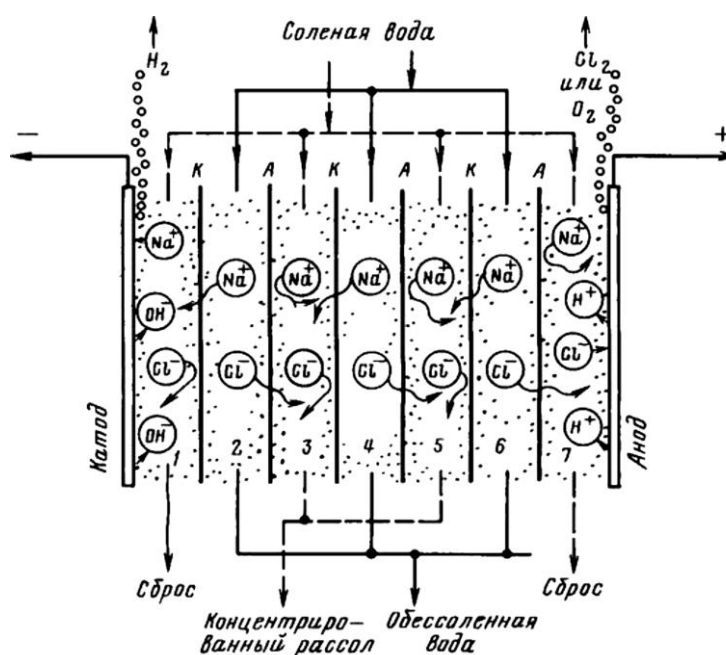


Рисунок 1.7 – Принципиальная схема многокамерного электродиализатора

В работе [56-59] выполняется определение зависимости эффективности умягчения и обессоливания вод с высоким содержанием сульфатов, хлоридов и высоким уровнем жесткости от ионного состава воды, формы ионита, условий его регенерации. Ионообменный метод очистки основан на использовании высокоосновного анионита в ОН-форме в динамических условиях.

Известен несколько способов очистки сточных вод от сульфат-ионов путем нейтрализации воды известковым молоком с введением различных алюминийсодержащих реагентов: AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, NaAlO_2 [36].

Авторами [60] предложено использовать гидроксид алюминия аморфной структуры, который извлечен из кислого раствора алюминиевой соли. Сначала сточную воду подщелачивают до pH 12,2-12,4 и проводят её очистку (осветление). Затем в осветлённую воду добавляют аморфный гидроксид алюминия. После этого при непрерывном перемешивании проводят дополнительное подщелачивание до pH 12,7-13,0 и выдерживают до полного осаждения сульфат-ионов. Данный метод позволяет удалять ионы SO_4^{2-} до нормативных значений, разрешённых для сброса в водные объекты рыбохозяйственного назначения.

В качестве реагента для очистки сульфатосодержащих сточных вод предложено использовать осадок водопроводных станций, который образуется на стадии осветления природных вод коагуляцией и содержит Al_2O_3 – 18-33 %, CaO – 0,4-24 % [60; 61].

Запатентован способ очистки сточных вод от сульфат-ионов, который включает в себя стадии нейтрализации сточной воды и введения глиноземистого цемента [62]. Сначала сточную воду обрабатывают известковым молоком $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до pH 10,5-12, затем вводят цемент в виде 5-12,5%-ной водной суспензии и добавляют флокулянт на основе высокополимеризованного полиакриламида.

Это изобретение обеспечивает более простую технологию и сокращает время обработки воды до содержания сульфат-ионов не выше 100 мг/дм^3 , что позволяет безопасно сбрасывать её в рыбохозяйственные водоёмы.

В 1999 г. Дж. Р. Смит предложил технологию удаления сульфатов осаждением в составе этtringита ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), которое получило название *SAVMIN*-процесс [63]. Подготовительный этап состоит из трёх последовательных стадий осаждения металлов в виде гидроксидов при доведении pH раствора до 12 с помощью извести. Затем путём фракционной кристаллизации удаляют образующийся гипс, после чего добавляют гидроксид алюминия для образования мало растворимого этtringита. На

заключительном этапе в систему вводят углекислый газ, понижая рН и осаждая чистый карбонат кальция. Этtringит может быть утилизирован либо растворен в серной кислоте для регенерации гидроксида алюминия

Согласно способу из [64], для одновременного устранения из сточных вод ионов тяжелых металлов, растворённых нефтепродуктов и сульфатов до показателей ниже 0,5 ПДК проводят фильтрацию через сорбент. В качестве последнего используют гранит, предварительно облучённый ионизирующим излучением при поглощённой дозе 550-600 кГр.

Гомеля Н.Д, Трус И.Н., Омельчук Ю.А., Храброва Е.А. предлагают способ очистки воды от сульфатов реагентным методом, где проводят обработку воды известью и алюмосодержащим компонентом: сначала в воду вводят известь, а потом в нее добавляют гидроксоалюминат натрия в количестве, необходимом для эффективного связывания сульфатов, и гидроксохлорид алюминия, который в щелочной среде соосаждает сульфат и гидроксоалюминат кальция. Затем воду осветляют отстаиванием и фильтрованием. Данный способ обеспечивает повышение эффективности очистки воды от сульфатов при эффективном умягчении воды, что приводит к снижению уровня минерализации воды [65].

В ООО «Межрегиональная Инженерная Экотехнологическая Компания» разработан способ [66] очистки сточных вод от сульфатов, который включает последовательную обработку сточных вод алюминийсодержащим веществом и известью, перемешивание, последующее отстаивание и отделение образующегося осадка. Данный способ отличается тем, что первоначальную обработку сточных вод проводят электрохимическим методом в электрофлотокоагуляторе с растворимыми алюминиевыми электродами, затем сточные воды с образовавшимся гидроксидом алюминия подают в реактор-смеситель, куда при перемешивании дозируют известь до значения рН не менее 12, после чего очищенные сточные воды отстаивают с отделением образующегося осадка в тонкослойных отстойниках.

В работах [67; 68] предлагается способ комплексного удаления фосфатов и сульфатов из сточных вод, заключающийся в том, что после завершения полной биологической очистки стоки поступают на двухступенчатую физико-химическую обработку: I ступень – осаждение фосфатов: в очищенную воду вводят хлорное железо $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в небольшом избытке; в последующих отстойниках этого этапа отделяют формирующийся фосфатный осадок; II ступень – осаждение сульфат-ионов: сточную жидкость предварительно подкисляют до $\text{pH} = 4$ соляной кислотой, затем вводят хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в дозировке 130-640 мг/л (при концентрации SO_4^{2-} 150-350 мг/л) вместе с активным илом (100-300 мг/л). Образующийся труднорастворимый BaSO_4 осаждается и обезвоживается, причём фильтрат содержит мельчайшие кристаллики бариевой соли. Процесс осаждения кристаллов сульфата бария ускоряют за счет ввода избыточного активного ила из сооружений биологической очистки в количестве 100-300 мг/л. Осадок из отстойников I и II ступеней направляют на фильтр-прессы, обезвоженный осадок вывозят на полигон для захоронения твердых бытовых отходов (ТБО), а фильтрат с мельчайшими кристалликами BaSO_4 возвращают в камеру осаждения II ступени. Данный метод обеспечивает повышение степени удаления сульфатов и фосфатов, снижение количества осадка, сокращение времени отстаивания, уменьшение эксплуатационных затрат. В работе [69] предложен способ очистки кислых сточных вод от сульфат-ионов комбинацией высокоосновного оксихлорида алюминия и известкового молока, при этом оксихлорид предварительно подкисляют ортофосфорной кислотой до $\text{pH}=1,4-1,8$. Это позволяет сократить время обработки с 16 ч до 30 мин без увеличения дозы алюминия, сохраняя высокую степень удаления сульфатов и не превышая ПДК для Cl^- и PO_4^{3-} .

Среди физико-химических методов особое внимание заслуживает применение искусственных геохимических барьеров. Геохимические барьеры – это зоны в земной коре, где на небольшом пространственном

участке наблюдается резкое изменение физико-химических условий (температуры, pH, окислительно-восстановительного потенциала и др.), что приводит к осаждению мигрирующих элементов и формированию минералов.

Основные характеристики геохимических барьеров [70]:

- резкие градиенты параметров среды (температура, давление, химический состав);
- условия, благоприятствующие переходу элементов из растворённой фазы в твёрдую (минеральную);
- образование концентрированных минеральных скоплений и рудных тел.
- важны для прогноза и разведки полезных ископаемых.

Геохимические барьеры могут образовываться как самопроизвольно в природных или изменённых условиях формирования химического состава вод, так и в результате специально спланированных инженерно-технологических мероприятий. В многочисленных исследованиях разрабатываются методы защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения с использованием этих барьеров. Для их создания применяют как естественные материалы (грунты, горные породы, торф и т. п.), так и искусственные, включая техногенные отходы – пиритные огарки, остатки содового производства и другие.

Максимович Н.Г. предложил использовать щелочные отходы ПО «Сода», расположенного в г. Березники, в качестве щелочного барьера для нейтрализации кислых ($\text{pH} = 2\text{--}4$) высокоминерализованных сульфатных шахтных вод Кизеловского угольного бассейна. Такой подход позволяет одновременно утилизировать промышленные отходы и уменьшить кислотность сточных вод, снижая негативное воздействие на окружающую среду. Данные сточные имеют в своем составе повышенные концентрации железа, алюминия, тяжелых металлов и сульфатов. При использовании соединений бария (гидроксид, хлорид) и дробленых карбонатных пород,

уложенных в траншеи в зоне стока, создаётся искусственный геохимический барьер. В этом барьере сульфаты связываются с барием, образуя барит (BaSO_4), который отличается высокой устойчивостью в экзогенных условиях и не токсичен.

Помимо этого, в работах [71-73] описано создание изолирующего барьера для хвостохранилищ на основе осадков муниципальных очистных сооружений, которые модифицированы анаэробными сульфатредуцирующими бактериями. Осадки сточных вод действительно содержат значительные количества органических соединений, которые служат субстратом для сульфатредуцирующих бактерий. В бескислородной среде эти микроорганизмы восстанавливают сульфат до сульфида, образуя такие соединения, как сероводород и органические кислоты, что усиливает коррозию и вызывает неприятный запах сточных вод. При фильтровании кислых вод через барьер (например, из карбонатных пород или гидроксидов) происходит нейтрализация кислоты и повышение pH. В результате тяжелые металлы и сульфаты осаждаются в виде нерастворимых гидроксидов и карбонатов, что позволяет эффективно удалять их из потока воды и улучшать её качество [74-77].

В работе [78] приведён пример эффективного применения геохимического барьера для снижения концентрации сульфатов в шахтных водах Онтарио (Канада). Барьер включал зону биологического восстановления на основе смеси гравия и компоста и обеспечивал удаление сульфатов со скоростью 14 мг/л в день на протяжении трёх лет.

Также большое распространение получили электродиализные установки с последующим удалением образовавшегося осадка. Запатентована установка для обессоливания водных растворов, которые содержат сульфат-ионы и ионы кальция с помощью электродиализа в режиме электродиалитического метатезиса. Работа установки заключается в раздельной подаче в электродиализную ячейку обессоливающего раствора и раствора хлорида натрия, проведении процесса электродиализа и последующей эвакуации из

ячейки как очищенной воды, так и концентратов хлорида кальция и сульфата натрия. При этом полученные в ходе протекаемых процессов, концентраты смешивают, отделяют выпавший осадок, а раствор, содержащий хлорид натрия, рециркулируют. Полученные результаты показали, что при использовании заявляемого изобретения позволили более чем в 5 раз сократить расход хлористого натрия. Данная установка отличается тем, что она дополнительно содержит осадитель, который представляет возможность смешивания концентратов солей, поступающих по трубопроводам из электродиализатора, и трубопровод рециркуляции, соединяющий осадитель и электродиализатор.

В работе [79] предложена технологическая схема электрохимической очистки высокоминерализованных вод от хлоридов и сульфатов с одновременным умягчением. При электролизе в кислой среде хлориды выделяются в виде газообразного активного хлора, а для улавливания хлористого водорода процесс проводится в трёхкамерном электролизёре с анионной мембраной, отделяющей катодное пространство, и катионной мембраной, отделяющей анодное. Основным недостатком схемы является образование диффузионной плёнки на катоде, что приводит к падению силы тока и замедлению процесса. Переход на электролизёр с двумя анионными мембранами позволяет увеличить силу тока и повысить эффективность очистки.

В способе, описанном в [80] обработку воды от сульфатов, фосфатов и других примесей, обуславливающих минерализацию, осуществляют гидроксидом железа (III) с влажностью 85-92 % при pH смеси 2,6-3,6. Эффект обессоливания повышается в 60-120 раз по сравнению с другими известными методами.

В Самарском государственном техническом университете создано устройство для очистки сточных вод, способное удалять из воды хром, хлориды, сульфаты, взвешенные вещества, поверхностно-активные вещества, а также снижать биохимическую (БПК) и химическую (ХПК) потребность

в кислороде. Данное устройство состоит из последовательно расположенных по спирали отстойника, флотатора, вторичного отстойника, зернистого фильтра, сорбционного фильтра, емкости очищенной воды, которые находятся под единым цилиндрическим корпусом, выполненным из стеклопластика, являющегося наиболее легким, прочным и не поддающимся агрессивному воздействию материалом. Изобретение, по словам авторов, позволяет рационально и эффективно осуществлять очистку сточных вод, а также простую конструкцию, технологическое обслуживание и мобильность устройства [81].

Также существует способ очистки сточных вод от хлоридов биохимическим методом. В работах предложен биохимический метод очистки сточных вод от взвешенных частиц, нефтепродуктов, фенолов и хлоридов до концентраций ПДК для последующего сброса в водоем. Внутреннюю поверхность фильтрующей дамбы обрабатывают бактериальной культурой *Pseudomonas fluorescens* ВКГ РСМ 00538 с титром 10-13-10-11 в количестве 30 мг/дм³ по сухому весу для создания биопленки [82; 83].

Заполняют фильтрующую дамбу очищаемой водой и выдерживают в ней воду не менее трех суток. Пропускают сточную воду через фильтрующую дамбу, которая состоит из горных пород (щебень, песчано-гравийная смесь, смесь аргиллита с алевролитом). Данное изобретение представляет собой биотехнологический способ очистки сточных вод с использованием специализированных микроорганизмов, ориентированный на удаление органических веществ и нефтепродуктов из угольных сточных и буровых вод нефтяной промышленности. Применение адаптированных микробных консорциумов обеспечивает повышение эффективности очистки, снижение уровня токсичных соединений и улучшение санитарного состояния водоёмов-приёмников при соблюдении экологических норм [84].

Наиболее предпочтительным методом очистки промышленных сточных вод, на сегодняшний день считается адсорбция [85]. Это одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод благодаря своей высокой

селективности и простоте реализации. Процесс включает использование твердого материала, который поглощает очищаемые вещества из воды, что позволяет значительно снизить уровень загрязнений. Преимуществами метода являются возможность использования различных адсорбентов [86], таких как активированный уголь, иллузии, и их высокая эффективность при низких затратных ресурсах. Однако, для достижения оптимальных результатов, важно правильно выбрать и подготовить адсорбент, а также эффективно утилизировать или регенерировать его после использования.

Одним из наиболее известных адсорбентов является активированный уголь [87; 88], который изготавливают из различных углеродсодержащих материалов, таких как уголь, кокс, древесина и скорлупа кокосовых орехов. Процесс его производства включает обработку исходного материала окисляющим газом, в результате чего формируется высокопористая структура с большой внутренней площадью поверхности. Активированный уголь выпускается в виде гранул или в виде порошка. Механизм адсорбции активированного угля достаточно сложен; он в основном основан на физическом притяжении, однако включает также химические и электростатические взаимодействия с загрязнителями [89]. В процессе адсорбции на адсорбционную способность влияют множество параметров, таких как значение pH, которое отражает концентрацию ионов $[H^+]$, время контакта, при увеличении которого адсорбционная способность увеличивается, масса адсорбируемого вещества, температура и концентрация загрязнителя. Эти параметры играют ключевую роль в эффективности процесса, поскольку влияние каждого из них может значительно изменять уровень чистоты и качество очищенной воды. Например, изменение pH может повлиять на заряд поверхности ионного обмена, а увеличение времени контакта способствует достижению равновесия, повышая степень удаления загрязнителей. Использование активированного угля для удаления неорганических загрязнителей из воды стало популярным благодаря его высокой площади поверхности, микропористости и устойчивой химической

природе, что позволяет эффективно привлекать и удерживать загрязнители, обеспечивая очистку воды в различных производственных и бытовых условиях [90].

В последние годы растет интерес к разработке экологически безопасных и эффективных адсорбентов. В качестве потенциальных материалов всё больше внимания уделяется природным и отходам промышленных предприятий, которые обладают рядом преимуществ: дешевизной, способностью возобновляться, наличием в больших объемах и возможностью модификации для повышения адсорбционной емкости. Использование промышленных отходов не только помогает решать проблему утилизации отходов, но и способствует очистке водных источников от различных загрязнителей, что делает такой подход экологически и экономически инновационным. В дальнейшем развитие исследований в этой области может привести к появлению новых адсорбентов, объединяющих высокую эффективность и экологическую безопасность [91].

1.5 Образование твердых отходов энергетики

В Российской Федерации количество отходов оказывающих негативное воздействие на окружающую природную среду, образующихся при сжигании твердо топлив на ТЭС, составляет около 40 % от общего количества производственных отходов (без учета отходов пороодообразующей промышленности) и ежегодно увеличивается примерно на 90 тысяч т. При этом объем накопленных в России ЗШО достигает около 2 млрд т, расположенных на территориях более чем в 22 000 га [92].

Золошлаковые отходы являются источниками негативного воздействия на окружающую среду и представляют опасность, как для растений, так и для населения. Загрязнение атмосферного воздуха происходит из-за распыления пылевых частиц ЗШО. Загрязнение грунтовых и поверхностных водных источников химическими веществами — загрязнение может происходить

за счёт выноса и тая воды, которые вымывают токсичные элементы из ЗШО [93]. Так же происходит загрязнение почвы, что приводит к уничтожению растительность и вызывают их загрязнение.

В настоящее время в Российской Федерации утилизируется всего около 10 % от общего объема накопленных ЗШО. Высокие экономические затраты на содержание, реконструкцию и строительство новых полигонов, на которых размещается ЗШО, а также их отрицательное воздействие на окружающую природную среду требуют рационального использования данных отходов и их утилизации с повышением экологической и экономической эффективности соответствующих технологий [94].

Золошлаковые отходы образуются при сжигании топлива на ТЭС в топочной камере при 1200-1700 °С. Выход отходов зависит от вида топлива и составляет: от сжигания бурых углей – 10-15 %; каменных углей – 40 %; сортных смесей – 50-80 %; мазута – 0,15-0,20 % [95]. На рисунке 1.8 представлена схема воздействия ЗШО на окружающую среду.

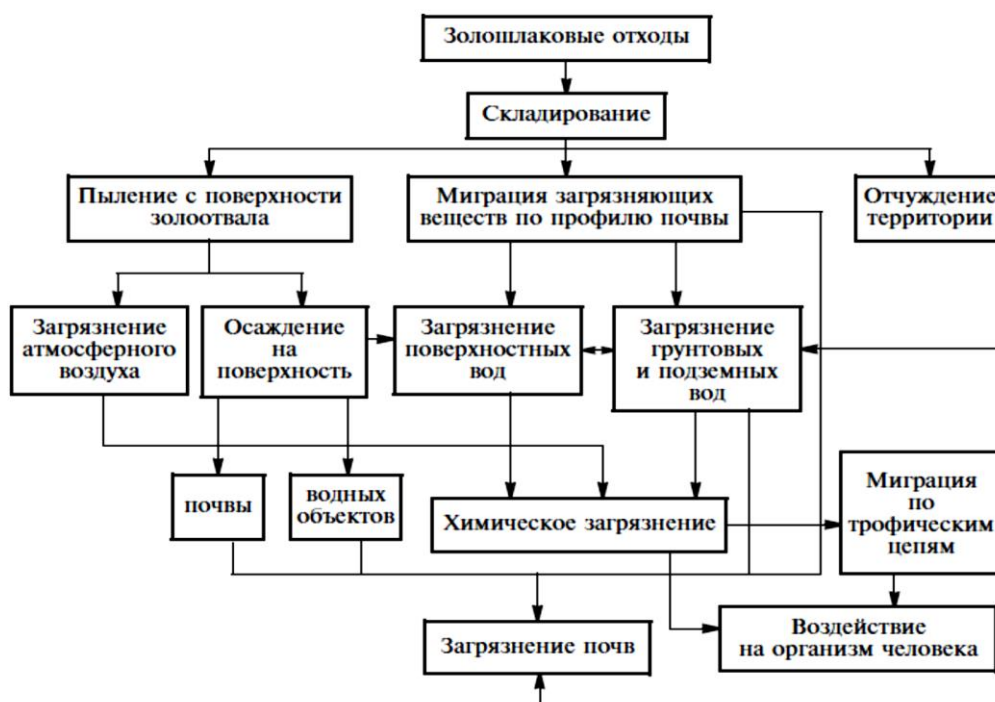


Рисунок 1.8 – Воздействие золошлаковых отходов на окружающую среду

При сжигании различных видов угля, образуются золы:

– антрацитовые, имеют плотную структуру и низкое содержание горючих веществ. Эти пеплы характеризуются высокой теплотворностью и малыми объемами отходов.

– каменные, содержат крупные частицы и несгораемые остатки, их структура рыхлая, а по цвету они обычно тёмно-серые или чёрные;

– буроугольные, имеют лёгкую пористую структуру, содержат больше остатков влаги и горючего вещества, чем другие виды пеплов.

Согласно Федеральному классификационному каталогу отходов, классификацию опасных классов веществ, образующихся при сжигании различных видов топлива (угля, древесного топлива, торфа и др.), можно отнести к IV и V классам опасности для окружающей природной среды. Это обусловлено тем, что ЗШО представляют разнообразие твердого топлива и зависят от условий его сжигания, а также от способов и методов их улавливания, такие как, физические, химические, гранулометрические и другие характеристики, позволяющие оценить степень опасности при воздействии на окружающую среду.

В работе [96] рассмотрены различные способы использования ЗШО в качестве вторичного сырья для получения продукции. Основной отраслью использования является строительная, ЗШО используют в качестве компонента для производства стеновых панелей, зольных кирпичей, силикатных кирпичей, сухие строительные смеси, и т. д. Так же используется в автомобильной, металлургической, химической, электротехнической промышленности, как одного из компонентов при производстве: шин, термоизоляционных плит. В химической промышленности ЗШО используют для получения из золы: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , U_3O_8 , V и Ge).

Практический опыт использования ЗШО на производстве рассмотрены в работах [97]. В 2010 г. 1 млн т ЗШО с золоотвалов станций ОАО «Иркутскэнерго» реорганизован в ЗАО «Иркутскзолопродукт». ЗАО «Иркутскзолопродукт» осуществляет утилизацию ЗШО в объёме отходов, поступающих с производственных предприятий, сжигая их на территориях

ТЭЦ-9, ТЭЦ-6, НЗТЭЦ, и возвращая полученный вторичный ресурс в экономику региона в качестве доступного сырья. Энергетические предприятия Красноярского края и Республики Хакасия, входящие в группу «Сибирская генерирующая компания», в 2013 г. реализовали и ввели в хозяйственный оборот 662,023 тыс. т золоотходов.

В работе [98] рассмотрена очистка сточных вод от примесей золой, образующейся при сжигании твердого топлива. Ее вещественный состав, а с этим и функциональные свойства, зависят как от вида используемого энергетического сырья, которое отличается высокой неоднородностью из-за различий в происхождении, так и условий сжигания (конструкции оборудования котельной установки, технологического режима сжигания, технологии выделения из топочных пылегазовых выбросов), а также от способов удаления на объекты складирования. Как известно, золошлаковые отходы ТЭЦ используются в промышленности в небольших объемах и до настоящего времени в основном складываются в отвалах и накопителях. Обширные скопления зольных отходов ТЭЦ, ежегодно образующихся в значительном количестве (свыше 100 млн т) при сжигании твердого топлива [99], являются источником загрязнения атмосферного воздуха, поверхностных и подземных вод. В то же время в мировой практике зольные отходы теплоэнергетики применяются вместо природного сырья в промышленном масштабе в качестве наполнителей функциональных материалов различного назначения (строительных материалов, полимерных композиционных материалов на основе термопластичных и термореактивных полимеров, огнеупорной керамики и др.) [100; 101]. К составу зольных отходов как исходного сырья для обеспечения прогнозируемости эксплуатационных свойств получаемых на их основе материалов предъявляются определенные требования. В определенном производственном процессе можно использовать лишь ту фракцию золы, которая отвечает установленным требованиям. Наибольший интерес представляют микросферы, образующиеся из золы. В ходе фракционирования зольных отходов выделяют две группы: магнитные

микросферы с высоким содержанием железа и алюмосиликатные микросферы, обладающие ценными технологическими свойствами.

Алюмосиликатные микросферы представляют собой спекшиеся стекловидные тонкостенные сферические образования правильной формы, заполненные смесью газообразных продуктов горения твердого топлива. Выделение алюмосиликатных полых микросфер из зольных отходов основано на их низкой плотности по сравнению с другими компонентами. Значения насыпной плотности алюмосиликатных полых микросфер находятся в диапазоне $0,40-0,47 \text{ г/см}^3$, истинная плотность материала оболочек $2,4 \pm 0,12 \text{ г/см}^3$. Их извлекают из зол уноса путем гравитационного разделения золы в водной среде, съема всплывшей фракции и обезвоживания. Химический состав зольных алюмосиликатных микросфер представлен, в основном, оксидами алюминия, кремния, железа, кальция, магния, определяемый в количественном соотношении компонентов в широком диапазоне [102]. Содержание токсичных элементов в зольных алюмосиликатных микросферах находится в пределах их кларков в гранитной оболочке Земли, что позволяет расширить сферу применения микросфер с учетом их низкой токсичности.

В настоящей работе [103], учитывая масштабы накопленных в золоотвалах зольных алюмосиликатных микросфер, как побочного продукта работы тепловых электростанций, сравнительную простоту процесса их выделения, высокую механическую прочность и экологическую безопасность по химическому составу, данный материал исследован в качестве сорбента для глубокой очистки технологических и производственных сточных вод от примесей различной природы.

Использованные при проведении экспериментальных исследований образцы алюмосиликатных микросфер были отобраны из пруда-осветлителя Череповецкой ГРЭС [104]. Исследованные зольные алюмосиликатные микросферы по размерам частиц в основном представлены смесью фракций $0,63-0,16 \text{ мм}$ (87,02 мас.%), имеют среднюю плотность $0,452 \text{ г/см}^3$

и следующий химический состав, мас. %: 60,4 SiO₂; 26,1 Al₂O₃; 4,7 Fe₂O₃; 2,3 CaO; 1,2 TiO₂; 0,93 · (Na₂O + K₂O); 0,69 MgO. По показателям механической прочности и химической стойкости данные микросферы соответствуют требованиям ГОСТ Р 51641-2000 «Материалы, фильтрующие зернистые. Общие технические условия». Показатели измельчаемости (0,5 %), истираемости (0,1 %) и прироста сухого остатка (не более 4 мг/дм³) находятся в пределах, установленных этим стандартом (максимально 4 %, 0,5 % и 20 мг/дм³ соответственно).

Таким образом, для утилизации и вовлечения в хозяйственный оборот ЗШО ТЭС разработано большое количество стандартов, устанавливающих требования к составу отходов, но так и не принят закон о улучшениях использования золошлаковых отходов. Ежегодно выработка и потребление электроэнергии увеличивается, возрастает и количество ЗШО. Недостаточное вовлечение в хозяйственный оборот с получением готового продукта, а также нехватка свободной земли под размещение отходов на территории ТЭС в ближайшее время приведет к отчуждению большого количества земель, прилегающим к жилым застройкам, городам. При этом из-за ветровой эрозии возможно значительное загрязнение атмосферы, а также повышение токсичных элементов в оборотных и фильтрационных водах золоотвалов.

Выводы по главе 1

Выполнен анализ литературных источников по очистке и утилизации ООК УОО. К недостаткам относится то, что в основной массе рассмотренных источников изложены лишь методы утилизации ООК. Рассмотрены твердые отходы энергетики, основными которыми являются шлам химводоподготовки и ЗШО. Представлен адсорбционный метод доочистки сточных вод.

ГЛАВА 2

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Определение технологических характеристик сорбционных материалов

Для исследования использовались отходы энергетики: шлам химводоподготовки и ЗШО, образующаяся при сжигании твердого топлива, каменного угля, обратноосмотический концентрат Казанской ТЭЦ-2.

Технологические свойства порошков.

Насыпная плотность порошка – масса единицы объема порошка при его свободной насыпке, определяется в соответствии с межгосударственным стандартом ГОСТ 19440-94 [106].

Гранулометрический состав. Анализ гранулометрического состава осуществляется с использованием навески массой $(50 \pm 0,1)$ г. Для этого применяют вибросито с стандартными размерами ячеек, пропускающими анализируемый материал, которые составляют 1,4 мм, 1 мм, 0,5 мм и 0,09 мм. При этом частота вибрации достигает 150 оборотов в минуту. [107].

Образец материала высушивается и, при необходимости, подвергается предварительному измельчению до заданной крупности. Далее происходит отсев. Для разделения зерен по размеру используется комплект сит с круглыми или квадратными отверстиями, размеры которых соответствуют заданным границам. Образец просеивают через последовательность сит с наименьшими отверстиями сверху и затем снизу, применяя вибрацию или ручную. После просеивания каждый просеянный фрагмент взвешивается, что позволяет определить долю каждой размерной фракции в общем объеме образца. Составляется градуированная кривая распределения. Полученные данные используют для оценки характеристик материала, таких как проницаемость, его текучесть, устойчивость и другие свойства.

При необходимости, для определения состава крупнозернистых или пылеватых материалов могут применяться дополнительные методы например, лазерное диффузионное анализирование или оптическое исследование.

Зольность. Для определения зольности карбонатного шлама применяется методика испытаний [108]. Основная идея метода заключается в измерении массы исследуемой пробы навески после ее сгорания в муфельной печи при температуре $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$, а затем – в последующем высушивании до достижения постоянной массы. Зольность сорбционного материала рассчитывается как разница между массой навески до помещения в печь и массой после, выраженная в процентах потери массы.

Перед началом анализа навеску около одной минуты тщательно перемешивают, затем при комнатной температуре помещают в тигель или лодочку и загружают в печь. В первые 60 мин температуру повышают до 500°C и затем поддерживают на этом уровне ещё 30 мин. После этого продолжают нагрев до температуры $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ и выдерживают при ней еще 60 мин. В некоторых случаях используют две печи: после первого этапа нагрева навеску переносит во вторую печь, где нагревают до $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ и держат в течение 60 мин. После этого тигель извлекают, охлаждают в течение 10 мин на толстостенной керамической плите, а затем помещают в эксикатор для полного охлаждения.

При анализе в печи с температурой $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ навеску высушивают около 15 мин. Если разница в массе превышает 1 мг, процедуру высушивания повторяют, а затем повторно взвешивают. Количество повторных процедур зависит от изменений в массе пробы.

Для определения *суммарного объема пор* сорбционного материала по отношению к воде применяется следующий метод, основанный на практике, описанной в [109].

Вначале в коническую плоскодонную колбу объемом 100 см^3 заливают воду, отмечают уровень жидкости. После этого осуществляется кипячение содержимого в течение 15 мин. Если в процессе кипячения наблюдается

уменьшение объема воды, добавляют дистиллированную воду до первоначальной отметки. После этого колбу охлаждают под проточной водой до комнатной температуры, чтобы исключить изменение объема из-за температуры.

Для определения суммарного объема пор собирают систему из воронки Бюхнера, водоструйного насоса и приемной колбы. Внутри воронки подбирают подходящий размер бумажного фильтра или подгоняют его по размеру. Перед использованием фильтр смачивают дистиллированной водой. Затем через систему создают разрежение (60 ± 5) мм рт. ст., чтобы обеспечить фильтрацию.

Процесс фильтрации заключается в том, что навеску с водой из конической колбы через 3 мин пропускают через фильтр Бюхнера. После этого свежий сорбционный материал, находящийся в порошкообразном виде, высыпают в бюксы и взвешивают с точностью не более 0,01 г. Объем пор рассчитывается исходя из количества вещества и времени фильтрации, что позволяет определить его сумму.

Для определения *механической прочности* сорбционного материала согласно [110] проводится следующий комплекс подготовительных и испытательных процедур.

Первоначально материал промывают дистиллированной водой для удаления загрязнений и сушат его до постоянной массы при температуре, рекомендуемой в методике. После сушки материал рассеивают на ситах № 2 и № 0,5 для сортировки по фракциям. Для оценки прочности на истирание выбирают пробы, прошедшие через сито № 2 и оставшиеся на сите № 0,5, что обеспечивает выделение соответствующих размеров частиц.

Взвешиваются навески каждого образца по 100 г – конкретно по 100 г каждой, что позволяет стандартизировать условия испытаний. Эти навески далее используют в тестах на истирание или другие применяемые методики по инструкции, закрепленной в [111], чтобы определить, насколько стойким является материал при механическом воздействии. Итоговые показатели дают

количественную характеристику механической прочности сорбционного материала.

Влагоемкость сорбционного материала определяют по выполняемым следующим процедурам. В емкость помещают 5 г высушенного материала. Вода добавляется так, чтобы слой адсорбента в воде составлял 1-2 мм, что обеспечивает достаточный контакт воды с поверхностью материала для насыщения влагой. После этого материалы оставляют находиться в воде на определенное время, чтобы адсорбент мог впитать влагу.

Для определения массы влаги сначала взвешивают на аналитических весах чистый стакан. После контакта с водой из емкости извлекают адсорбент, помещают его в стакан и оставляют контактировать с водой в течение 3 часов. После этого взвешивают стакан с адсорбентом. Разница между массой влажного адсорбента и предварительно взвешенного (сухого) показывает, сколько влаги он впитал. Это значение и есть влагоемкость W_A .

Наличие органических соединений в шламе и ЗШО, определяли с помощью метода хромато-масс-спектрометрии [113]. Исследования выполнялись в лаборатории Института органической и физической химии имени Арбузова. В сосуд объемом 200 см³ помещали шлам, затем добавляли 90 см³ хлористого метилена, и оставляли смесь на три дня. После этого брали 2,5 см³ полученного экстракта, упаривали его при комнатной температуре, затем добавляли 10 см³ хлористого метилена. Для анализа использовали 1 см³ этого экстракта. Анализ проводили методом газовой хроматографией с масс-спектрометрией и электронной ионизацией на массовом спектрометре фирмы «*Thermo Fisher Sci*». Для контроля состава примесей экстракцию повторяли для использованного растворителя (60 см³). Для анализа используется колонка DB-1 длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм. Время анализа – 46 мин, температура термостата – от 120 °C до 280 °C с нагревом 6 °C/мин и выдержкой при 280 °C 20 мин; температура

инжектора – 280 °С; температура интерфейса – 280 °С; скорость потока – 1 см³/мин; диапазон масс – 50-500 а.е.м.; скорость сканирования – 1 с.

Дифрактометр D8 ADVANCE фирмы «*Bruker*» предназначен для количественного и качественного рентгенофазового анализа. Он измеряет зависимость интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных порошкообразными образцами, плёнками, стёклами, ориентированными монокристаллами и т. д., от угла дифракции 2θ при температурах от 130 К до 720 К.

Функциональные возможности прибора включают определение состава и параметров кристаллической решётки образца с помощью рентгеновской дифракции, поиск структур органических, неорганических и металлоорганических соединений из порошка, уточнение параметров кристаллической решётки по прототипу методом Ритвельда, а также исследование эпитаксиальных плёнок, включая параметры ячеек, преимущественную ориентацию и размеры кристаллитов.

2.2 Методики определения показателей качества воды

Определение концентрации сульфат и хлорид ионов определялась на ионном хроматографе *Metrohm Eco IC* (Швейцария). Ионный хроматограф *Eco IC* предназначен для измерений массовой концентрации катионов и анионов в питьевых, поверхностных, сточных, минеральных, технологических и других видах вод, а также растворов органических и неорганических веществ.

Принцип действия ионного хроматографа заключается в том, что анализируемая проба разделяется в хроматографических колонках, а затем детектируются ионы с помощью кондуктометрического детектора.

Методика определения сульфат-ионов титриметрическим методом осуществлялась в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:3.108-97 «Методика измерений массовой концентрации сульфатов в пробах природных и сточных вод титриметрически методом с нитратом свинца» [114]. В основе метода лежит способность сульфатов образовывать с ионами свинца слабо растворимый осадок.

В пробу 100 см³ добавляют катионит в Н⁺-форме от 5 до 10 г, дают катиониту осесть, затем отбирают 10 см³ воды и помещают ее в коническую колбу вместимостью 100 см³ и прибавляют к пробе 30 см³ этилового спирта (или ацетона) и индикатор – смесь дитизона и бензойной кислоты в таком количестве, чтобы раствор приобрел сине-зеленый окрас. Пробу титруют раствором нитрата свинца до перехода окраски в красно-фиолетовый.

Массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды при измерениях находят по формуле:

$$X = \frac{96,06 \cdot V \cdot C_{\text{Pb}} \cdot 1000}{V_1} \quad (2.1)$$

где X – массовая концентрация сульфат-ионов (SO_4^{2-}) в исследуемой воде, мг/дм³;

V – объем раствора нитрата свинца, израсходованного на титрование пробы, см³;

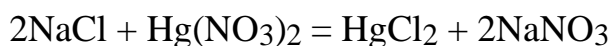
C_{Pb} – молярная концентрация раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, моль/дм³;

V_1 – объем пробы воды, взятой для титрования после прохождения через катионит, см³;

96,06 – молярная масса аниона SO_4^{2-} , г/моль.

Концентрацию хлорид-ионов в модельных растворах определяют по методике ПНДФ 14.1:2.111-97 [115].

Суть метода состоит во взаимодействии хлорид-ионов с двухвалентным ртутным катионом Hg^{2+} , в результате чего образуется малодиссоциированное соединение HgCl_2 . Титрование проводят раствором нитрата ртути. Реакция протекает по уравнению



При определении хлорид-ионов отбирают 100 см^3 анализируемой пробы добавляют 10 капель 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазида и титруют 0,05 н раствором азотнокислой ртути. Точка эквивалентности определяется по изменению цвета раствора до фиолетового.

Концентрацию хлорид-ионов рассчитывают по формуле

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot 1000}{V} \quad (2.2)$$

где C_{Cl^-} – концентрация хлорид-ионов, мг-экв/дм³;

$C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ – концентрация раствора азотнокислой ртути, равная 0,05 н;

$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ – объем раствора азотнокислой ртути, затраченного на титрование, см³;

V – объем пробы, взятой для анализа, см³.

Определение pH проводилось на анализаторе жидкости «Эксперт-001». Измерение pH производится потенциометрическим методом. Метод заключается в измерении ЭДС электродной системы – разности потенциалов измерительного электрода и электрода сравнения, погружённых в раствор. Зависимость ЭДС от pH иона без применения термокомпенсации описывается уравнением Нернста:

$$E = E_o + S \cdot pX,$$

где E – разность потенциалов между измерительным и вспомогательным электродами (ЭДС), мВ;

E_o – стандартное значение ЭДС электродной системы, мВ;

S – угловой коэффициент наклона электродной функции, величина которого зависит от температуры раствора (теоретическое значение при 20 °С – 58,16 мВ/рХ для однозарядных ионов).

Определение массовой концентрации ионов натрия в воде проводилось с помощью прибора «Анион 4100» по методике РД 52.24.365-2008 [116]. Суть метода заключается в измерении потенциала ионселективного электрода, который изменяется в зависимости от активности натриевых ионов в растворе.

Методика фотокolorиметрического анализа содержания кремния на спектрофотометре «КФК-2» в соответствии с РД 52.24.433-2018 «Измерения фотометрическим методом через образование желтой формы молибдокремниевой кислоты» [117]. К 50 мл пробы, профильтрованной через плотный беззольный фильтр (голубая лента), прибавляют в платиновой чашке 1 мл 20 % раствора едкого натра и смесь нагревают на кипящей водяной бане 20 мин. После охлаждения раствор нейтрализуют серной кислотой до рН = 4-5, используя в качестве индикатора γ - динитрофенол. Готовый раствор помещают в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Далее к раствору добавляют 2 мл раствора молибдата, который взаимодействует с кремнеземом, образуя комплекс. После перемешивания добавляют 1 мл соляной кислоты для стабилизации комплекса и проводят повторное перемешивание. Через 5 мин добавляют 1,5 мл раствора щавелевой кислоты, который способствует образованию окрашенного комплекса. После этого измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 410 нм на спектрофотометре КФК-2. Концентрация кремнезема определяется по градуированному графику, построенному на основе оптических плотностей

при известных концентрациях. Определение концентрации кремнезема (мг/дм³) выполняется по формуле, в которую вводятся данные спектрофотометрического анализа и объем исследуемого образца:

$$x = \frac{c \cdot 50}{V}, \quad (2.3)$$

где c – кремнесодержание, найденное по градуированному графику, мг/дм³,

V – объем пробы, см³.

Определение взвешенных веществ определяется по ПНД Ф 14.1:2:4.254-09 [118].

В сушильный шкаф помещают две бюксы и высушивают два бумажных фильтра при температуре 105 °С в течение 10 мин. Взвешивают бюксы с фильтрами по отдельности на аналитических весах. В воронки объемом 250 мл помещают фильтры. Отобранную пробу 250 мл профильтровывают, сушат фильтры в сушильном шкафу при 105 °С до постоянного веса. Бюксы охлаждают и взвешивают на аналитических весах.

Содержание взвешенных веществ определяется по формуле:

$$C = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V} \quad (2.4)$$

где m_2 – масса бюкса с фильтром после фильтрования, мг;

m_1 – масса бюкса с фильтром до фильтрования, мг;

V – объем профильтрованной пробы через каждый фильтр.

Определение удельной электропроводности» Измерение производилось на приборе: кондуктометр *WT Hi 98308*.

2.3 Определение адсорбционной емкости сорбентов

Изучена адсорбция сульфат и хлорид- ионов сорбентами на основе шлама химводоподготовки (С1) и ЗШО (С2).

Эксперименты проводились на модельных растворах. Экспериментально величину адсорбции A , мг/г изучают, измеряя молярную концентрацию раствора до контакта с адсорбентом c_0 и после наступления адсорбционного равновесия c по формуле:

$$A = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} \quad (2.5)$$

где A – количество адсорбционного вещества, приходящееся на 1 г адсорбента, моль/г;

m – масса адсорбента, г;

V – объем раствора, из которого идет адсорбция, л.

2.4 Определение динамической и полной сорбционной емкости

Динамическая сорбционная емкость (ДСЕ) отражает количество ионов, которое способна захватить единица массы ионообменного материала при пропускании через него раствора до момента появления сорбируемых ионов в фильтрате. Она выражается в миллиграммах иона на грамм ионита и вычисляется по формуле

$$ДСЕ = \frac{V_{\Pi} C}{m}, \quad (2.6)$$

где V_{Π} – объем очищенной воды после пропускания через колонку, который вышел от начала адсорбции до появления растворенного вещества, дм³;

C – равновесная концентрация раствора, мг/дм³;

m – навеска сорбента, г.

Полная сорбционная емкость (ПСЕ) характеризует массу ионов, которая может быть сорбирована одним граммом ионообменного материала при фильтрации раствора до того момента, когда концентрация иона в фильтрате достигает его исходной концентрации в растворе. Единица измерения – миллиграммы иона на грамм ионита. Расчёт ведётся по формуле

$$\text{ПСЕ} = \frac{(VC - \sum V_{\text{п}} C_{\text{п}})}{m}, \quad (2.7)$$

где V – общий объём фильтрата (дм³) до появления в нём ионов рабочего раствора;

C – концентрация ионов в рабочем растворе (мг·моль/дм³);

m – масса сорбента, г;

V – общий объём фильтрата (дм³) в момент уравнивания его состава с рабочим раствором;

$V_{\text{п}}$ и $C_{\text{п}}$ – объём и концентрация порций фильтрата (дм³ и мг·моль/дм³) после появления в них ионов рабочего раствора.

2.5 Определение токсичности водной вытяжки

Оценку токсичности водной вытяжки проводили согласно методике «Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний» [119].

Данная методика представляет собой оценку выживаемости и репродуктивных показателей дафний (*Daphnia magna* Straus, *Cladocera*, *Crustacea*) при воздействии токсичных веществ в анализируемой воде по сравнению с контрольной культурой, где отсутствуют токсические соединения.

Острое токсическое действие растворов отдельных химических веществ, исследуемой воды или водного экстракта почв, осадков сточных вод и отходов на дафний определяется по проценту летально погибших организмов за определённый период экспозиции. В качестве критерия острой токсичности принимают гибель 50 % и более дафний в течение 96 часов при условии, что в контрольном опыте смертность не превышает 10 %.

В кратковременных испытаниях для оценки острого токсического эффекта устанавливают две основные величины:

1) ЛК50-96 – концентрация вещества (или кратность разбавления водной среды, почвенного экстракта, стоков и отходов), при которой погибает 50 % тест-организмов;

2) БК10-96 – концентрация, не вызывающая острого токсического эффекта, при которой погибает не более 10 % особей.

В описанном эксперименте оценивали острую токсичность водной вытяжки по выживаемости дафний в течение 96 часов. В опытных сосудах содержалось 100 см³ водной вытяжки, в контроле – фильтрованная вода из тех же резервуаров, где культивировались дафнии. Каждая группа (опыт и контроль) имела трёхкратную повторность, в каждом сосуде находилось по 10 дафний, которых не кормили на протяжении всего теста.

По завершении биотестирования визуально подсчитывали число живых дафний, а затем вычисляли среднее арифметическое значение:

$$\bar{X}_{k(on)} = \frac{\sum_{i=1}^J X_{k(on)i}}{J}, \quad (2.8)$$

где $\bar{X}_{k(on)}$ – результат i -го измерения числа живых дафний в контроле (или опыте);

i – порядковый номер измерения, $i = 1, \dots, I$;

I – общее число параллельных измерений числа живых дафний, $J = 3$.

Количество погибших дафний в опыте по отношению к контролю A (%) рассчитывают по формуле

$$A = \frac{\bar{x}_k - \bar{x}_{on}}{\bar{x}_k} \cdot 100. \quad (2.9)$$

Методика с тест-объектом *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Breb основана на сравнении скорости роста водорослей в анализируемой пробе (опыт) и в культуральной среде (контроль). По результатам подсчёта клеток в каждой капле рассчитывают их концентрацию в обеих пробах (кл/см³) с помощью специальной формулы:

$$X_{k(on)ij} = \frac{m_{k(on)ij}}{nV}, \quad (2.10)$$

где $m_{k(on)ij}$ – количество подсчитанных клеток водорослей в камере в контроле (опыте) для i -той капли и j -го параллельного определения, шт.;

i – номер капли суспензии;

j – номер параллельного определения;

V – объем части камеры, имеющей площадь маленького квадрата, см³;

n – количество подсчитанных квадратов, шт.

В каждом повторном измерении в опытной и контрольной группах определяли среднее арифметическое численности водорослевых клеток в 1 см³ (кл/см³) по соответствующей формуле

$$\bar{X}_{k(on)ij} = \frac{\sum_{i=1}^I X_{k(on)ij}}{I}, \quad (2.11)$$

где I – количество капель суспензии, шт.

Среднее арифметическое численности клеток водорослей в контрольном и опытном образцах (кл/см³) вычисляли на основе трёх параллельных определений по формуле

$$\bar{X}_{k(on)} = \frac{\sum_{j=1}^J \bar{X}_{k(on)j}}{J}, \quad (2.12)$$

где J – количество параллельных определений численности клеток водорослей в контроле (опыте), $J = 3$.

Рассчитали численность клеток водорослей в опыте $\bar{X}_{k(on)}$, %, от их численности в контроле по формуле

$$\bar{X}_{k(on)} = \frac{\bar{x}_{on}}{\bar{x}_k} \cdot 100, \quad (2.13)$$

где \bar{x}_{on} – среднее арифметическое численности клеток водорослей в опыте, кл/см³;

\bar{x}_k – среднее арифметическое численности клеток водорослей в контроле, кл/см³.

2.6 Методы статистической обработки данных

Статистика – это раздел науки, занимающийся сбором, систематизацией, анализом данных и формированием выводов на основе выборок. Для её правильного применения необходимо правильное планирование исследования, правильный отбор образцов и выбор подходящих статистических методов обработки данных. Статистические техники, используемые в исследовании, охватывают этапы планирования, организации, сбора информации, анализа, интерпретации результатов

и составления отчетов. Точность полученных выводов зависит от правильного применения соответствующих статистических тестов. Основная цель статистики – ответить на поставленные вопросы или проверить гипотезы. *Гипотеза* – это предположительное объяснение изучаемого явления. Поэтому тесты гипотез служат инструментами для принятия обоснованных решений относительно истинности наблюдаемых эффектов.

Меры центральной тенденции включают среднее, медиану и режим. Среднее, или арифметическое, рассчитывается как сумма всех значений, разделённая на их количество. Однако на значение среднего могут оказывать значительное влияние экстремальные значения, что может исказить представление о характере данных. Экстремальные значения называются выходами. Формула для среднего:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + \dots + x_i + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.14)$$

где x_1, x_i, x_n – значения, полученные при измерениях;

n – количество измерений.

Медиана определяется как значение, делящее распределение пополам: половина данных находится ниже нее, а другая половина – выше. Она хорошо подходит для описания центра распределения, особенно при наличии экстремальных значений. *Режим* – это наиболее часто встречающееся значение в наборе данных. Диапазон показывает диапазон значений и указывает на степень разброса данных, определяясь минимальными и максимальными значениями. Если данные сгруппировать по процентиям после их ранжирования, то можно получить более подробную информацию о распределении переменных. Процентиль делит данные на 100 равных частей, а, например 25 %, 50 % и 75 % – это квартилы, где медиана

является 50-м процентилем, а межквартильный диапазон показывает интервал между 25-м и 75-м процентилями, охватывая центральные 50 % наблюдений.

Затем необходимо получить среднеквадратичное отклонение $S_{\bar{x}}$, которое вычисляется по формуле

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \tilde{x})^2}{n(n-1)}}. \quad (2.15)$$

Поскольку измерения были выполнены трижды, для определения доверительных интервалов использовалось распределение Стьюдента. Согласно исследованию Уильяма Сили Госсета, работавшего под псевдонимом «Стьюдент», этот метод стал одним из ключевых инструментов в области науки о данных, выходя за рамки своего начала в начале XX века. Он широко применяется для проверки нулевой гипотезы о том, что между средними значениями двух измерений нет разницы. Существует три основных типа t -теста Стьюдента, каждый из которых наиболее подходит для определённых экспериментальных условий:

- независимый двухвыборочный t -тест используется для сравнения средних значений двух отдельных групп;
- парный t -тест подходит для сравнения средних значений в одном объекте или условии (например, до и после воздействия);
- t -тест с одной выборкой используется для проверки, соответствует ли среднее значение выборки известному стандарту.

Осознание различных типов и связанных с ними предположений является важнейшим условием правильного использования метода, поскольку это гарантирует точность и надёжность полученных в результате анализа данных выводов.

Значение t отражает, насколько сильно отличаются средние значения в единицах стандартной погрешности. Затем это значение сравнивается с критическим значением из t -распределения, чтобы определить вероятность (p -значение) получить такую разницу при условии, что нулевая гипотеза о равенстве средних верна. В данном случае наблюдаемое значение $t = 4,302$.

Определяется доверительный интервал $\Delta_{\bar{x}}$ – погрешность серии многократных измерений:

$$\Delta_{\bar{x}} = t_{an} S_{\bar{x}}. \quad (2.16)$$

Результат статистической обработки данных представляются в виде таблицы (Приложение 1).

Выводы по главе 2

Рассмотрены гостированные методики для определения технологических характеристик твердых отходов энергетической отрасли, а также методы оценки показателей качества воды, адсорбционной емкости и полной, а также динамической адсорбционной емкости сорбентов, изготовленных из энергетических отходов. Описан метод статистической обработки полученных данных.

ГЛАВА 3

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРАТА ТЭС ОТ СУЛЬФАТ- И ХЛОРИД-ИОНОВ КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ И ЗОЛОШЛАКОВЫМИ ОТХОДАМИ

3.1 Характеристика обратноосмотического концентрата Казанской ТЭЦ-2

В качестве источника водоснабжения для химводоподготовки Казанской ТЭЦ-2 используется река Волга. Это обеспечивает постоянный приток воды, необходимый для процесса очистки и поддержки технологических требований станции.

При подборе методов очистки воды учитывались исходные параметры водного источника, требования к чистоте готового продукта, экологические нормативы и экономическая целесообразность. В рамках проекта реализованы передовые технологические решения – микрофльтрация, обратный осмос и противоточный ионный обмен. Эти методы обеспечивают более высокую эффективность очистки, позволяют сократить использование химических реагентов и минимизировать вредные отходы, что способствует экологической устойчивости и снижению затрат эксплуатации.

Мембрана обратноосмотического концентрата представляет из себя технологическую перегородку, которая имеет свойство пропускать через себя компоненты жидких сред [120].

На этапе обессоливания применяют блок установки обратного осмоса. *Обратный осмос* – это баромембранный метод разделения водных растворов, при котором под действием давления вода проходит через полупроницаемую мембрану, а растворённые соли, неорганические и органические вещества с молекулярной массой свыше 100 дальтон задерживаются. Из названия очевидно, что это процесс, обратный естественному осмосу. Механизм

процесса заключается в прохождении через мембрану молекул воды под действием давления, которое превышает осмотическое. Таким образом, через мембрану проходит только чистый раствор – пермеат [121].

Для современных обратноосмотических мембранных элементов степень извлечения растворенных в воде солей (селективность) составляет 99,8 %.

При номинальном режиме работы установки обратного осмоса (УОО) объем сбрасываемого концентрата не превышает 25 % объема поступающей исходной воды, т. е. при производительности 60 м³/ч сброс концентрата составляет 20 м³/ч. Сброс ООК с высокой концентрацией сульфат- и хлорид-ионов в водоемы недопустима. В таблице 3.1. приведен химический состав ООК Казанской ТЭЦ-2 [122].

Таблица 3.1 – Химический состав обратноосмотического концентрата Казанской ТЭЦ-2

Показатели	Единицы измерения	Исходная	Химический состав		ПДК*
			Концентрат	Пермеат	
pH	мг/дм ³	7,9	7,62	6,1	6,5-7,5
Na ⁺		17,6	79,7±0,2	1,313±0,2	120
Cl ⁻		36	312±1,5	1,118±1,5	300
SO ₄ ²⁻		14	132±2,0	0,039±2,0	100
SiO ₃ ²⁻		5,6	7,3±0,4	0,068±0,4	1,0
Взвешенные вещества		8,7	1022±61	< 5	30
Окисляемость	мгО ₂ /дм ³	11,8	27,52±0,2	< 0,25	–
Удельная электропроводность	мкСМ/см	–	1748	9,8	–
* ПДК вредных веществ в водоемах рыбохозяйственного назначения.					

Показатель качества ООК говорит о том, что концентрация сульфат- и хлорид-ионов составляет (SO₄²⁻ – 132 мг/дм³; Cl⁻ – 312 мг/дм³), которая

превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (SO_4^{2-} – 100 мг/дм³; Cl^- – 300 мг/дм³).

Поэтому обратноосмотический концентрат предлагается доочищать до соответствующей концентрации для обеспечения экологической безопасности окружающей среды [123].

С этой целью предлагается использование отходов энергетики для обессоливания обратноосмотического концентрата адсорбционным методом.

На основе многотоннажных отходов энергетики, шлама химводоподготовки и ЗШО, были получены сорбционные материалы для очистки обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов:

- сорбент (C1) на основе шлама химводоподготовки;
- сорбент (C2) на основе ЗШО;
- гранулированный сорбционный (C3) материал на основе шлама химводоподготовки;
- гранулированный сорбционный (C4) материал на основе ЗШО.

В работе в качестве таких отходов энергетики использован карбонатный шлам Казанской ТЭЦ-1 и ЗШО Казанской ТЭЦ-2.

3.2 Технологические и физико-химические характеристики твердых отходов энергетики: карбонатного шлама и золошлаковых отходов

Объем отходов энергетики, образующихся ежегодно в России в результате производства электрической и тепловой энергии, напрямую зависит от масштабов энергетической деятельности. Чем выше объем производства, тем больше образуется отходов. Многотоннажными отходами энергетики являются золошлаковые отходы и шлам химводоподготовки. Золошлаковых отходов ежегодно образуется 22 млн т, а всего в России на начало 2021 г. было накоплено от 1,4 до 1,8 млрд т. Шлама химводоподготовки ежегодно образуется от 6,5 до 7 тыс. т [124].

Шлам образуется на этапе предварительной очистки воды, включающем осветление через известкование и коагуляцию, а также последующее снижение щелочности и частичное умягчение.

Для повышения качества воды сначала вводят известковое молоко, которое превращает растворимые бикарбонаты кальция и магния в осадимые карбонаты. После этого используют сульфат железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (или алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) – коагулянт, который способствует осаждению взвешенных частиц и примесей в виде коллоидной массы. Во время коагуляции двухвалентное железо окисляется, образуя гидроксид железа (III). Эти осадки объединяются в цепочки, на поверхности которых происходит адсорбция коллоидных загрязнений, что способствует очистке воды. Таким образом, образуется шлам ХВО, в составе которого содержится выше 97 % воды. Шлам подвергается предварительному обезвоживанию. Высушенный шлам представляет собой мелкодисперсный порошок от светло-желтого до бурого цвета [125; 126].

Образовавшийся шлам химводоподготовки является одним из отходов производства, который складывается в накопителях, в результате чего увеличивается экологическая нагрузка на прилегающие территории предприятия.

В процессе исследования проведен рентгенографический фазовый анализ карбонатного шлама на дифрактометре *D 8 ADVANCE* фирмы «Bruker». Фазовый и химический состав карбонатного шлама 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 % [127].

Образец шлама был исследован методом газовой хроматомасс-спектрометрии с электронной ионизацией на масс-спектрометре *DFS* производства *Fisher Scientific*. Анализ показал, что на поверхности шлама присутствуют следующие функциональные группы гуминовых веществ:

гидроксильные ($-\text{OH}$), аминогруппы ($-\text{NH}$), метильные ($-\text{CH}_3$) и метиленовые ($-\text{CH}_2-$) фрагменты, ароматические $\text{C}=\text{C}$ -связи, карбоксильные ($-\text{COOH}$) и спиртовые (OH) группы [128].

Определены значения технологических характеристик шлама химводоподготовки (сорбент С1) как сорбционного материала. В экспериментальных исследованиях использован шлам фракцией 0,09-0,5 мм и влажностью ($3 \pm 0,2$) %. Технологические характеристики шлама химводоподготовки Казанской ТЭЦ-1:

- насыпная плотность – 560 кг/м^3 ;
- зольность сухого шлама – 89 %;
- органический углерод – 11 %;
- влагоемкость шлама – 57 % мас.;
- $\text{pH} = 8,53$ (слабощелочная);
- гранулометрический состав: $> 1,4 \text{ мм}$ (26,9 %); $1,0-1,4 \text{ мм}$ (5,7 %); $0,5-10 \text{ мм}$ (8,7 %); $0,09-0,5 \text{ мм}$ (49,8 %); $< 0,09 \text{ мм}$ (8,9 %).

В работе рассматриваются золошлаковые отходы, образующиеся при сжигании Кузнецкого угля марки ТРОК-1 на Казанской ТЭЦ-2 (сорбент С2) [129].

Зола имеет следующий химический состав: SiO_2 – 59 %; 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 %; C – 1 %. Насыпная плотность золы составляет – 800 кг/м^3 .

Технологические характеристики золы:

- размер частиц – $0,5-2,25 \text{ мм}$;
- влажность – 5 %;
- $\text{pH} = 6,6-6,8$;
- суммарный объем пор – $0,79 \text{ см}^3/\text{г}$;
- насыпная плотность – 800 кг/м^3 ;
- удельная поверхность – $150 \text{ м}^2/\text{г}$.

3.3 Получение сорбционных материалов на основе отходов энергетики, изучение адсорбционных свойств

Учитывая химический состав и технологические характеристики сорбционных материалов сорбентов С1 и С2 проводился эксперимент в статических условиях по очистке обратноосмотического концентрат от сульфат- и хлорид- ионов.

Для оценки эффективности адсорбции [130] сульфат- и хлорид-ионов выполняли лабораторные эксперименты с модельными растворами Na_2SO_4 (150 мг/дм^3) и NaCl (350 мг/дм^3), применяя метод переменных навесок при поддержании постоянной концентрации [131].

Одновременно в пять конических колб поместили 100 см^3 модельного раствора Na_2SO_4 ($C_{\text{исх}} = 150 \text{ мг/дм}^3$) и в семь конических колб 100 см^3 модельного раствора NaCl ($C_{\text{исх}} = 350 \text{ мг/дм}^3$), добавили различные навески сорбционных материалов в количестве от 0,01 до 2 г, перемешивали в течение 24 часов на лабораторной магнитной мешалке, затем сорбционный материал отделяли от раствора с помощью бумажного фильтра и определяли остаточную концентрацию сульфат- и хлорид-ионов в фильтрате. Величину адсорбции A , мг/г, рассчитывали по формуле (2.5).

После исследования полученные данные использовались для построения изотермы адсорбции сульфат- и хлорид- ионов сорбентами С1 и С2 в статическом режиме (рисунки 3.1-3.4).

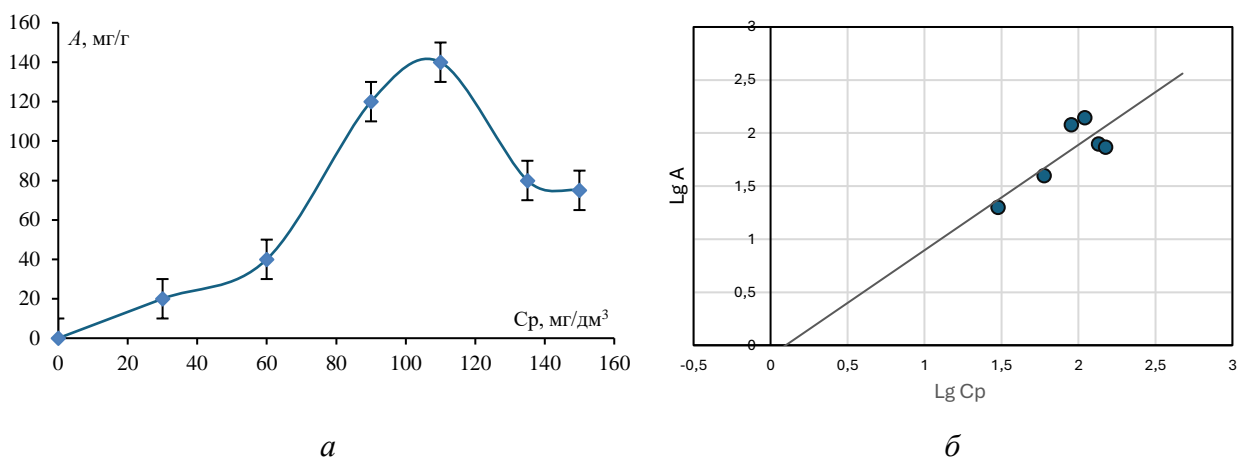


Рисунок 3.1 – Изотерма адсорбции сульфат-иона сорбентом С1 в линейных (а) и логарифмических (б) координатах: A – количество адсорбированного вещества, мг/г; C_p – концентрация сульфат-ионов в растворе, мг/дм³

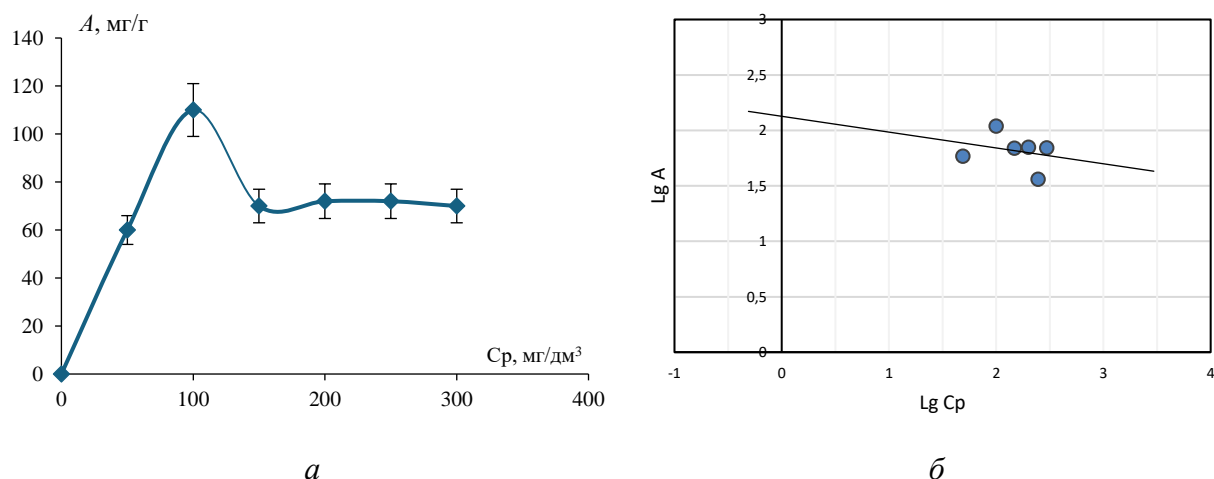


Рисунок 3.2 – Изотерма адсорбции хлорид-иона сорбентом С1 в линейных (а) и логарифмических (б) координатах: A – количество адсорбированного вещества, мг/г; C_p – концентрация сульфат-ионов в растворе, мг/дм³

По классификации Смита изотермы адсорбции относятся к V типу и описывают протекание процесса хемосорбции. V тип характерен для веществ с высоким коэффициентом аффинности (т. е. высоким значением отношения мольных объемов $V/V_{ст}$, где V и $V_{ст}$ – мольные объемы исследуемого соединения и стандартного вещества), у которых значительная сорбционная емкость достигается при очень малых концентрациях [132].

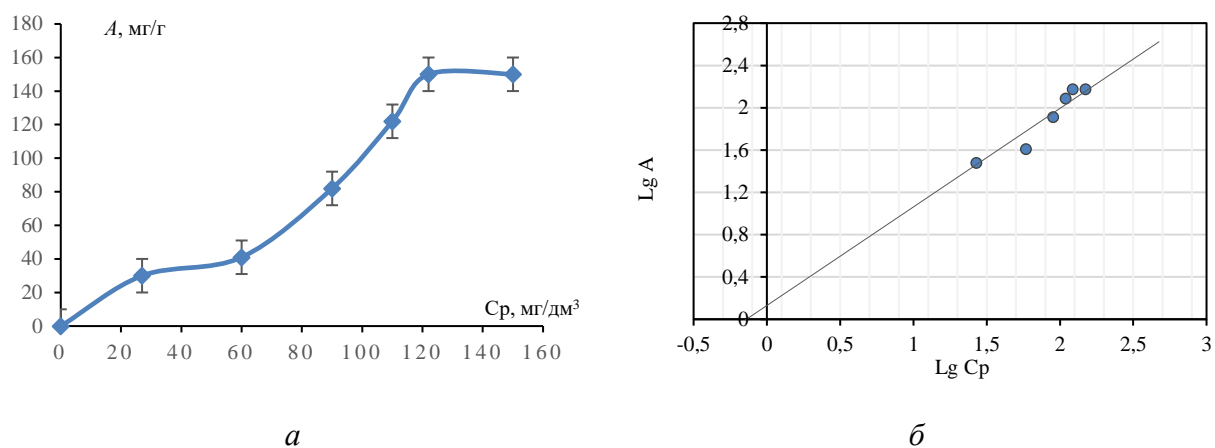


Рисунок 3.3 – Изотерма адсорбции хлорид-иона сорбентом С2 в линейных (а) и логарифмических (б) координатах

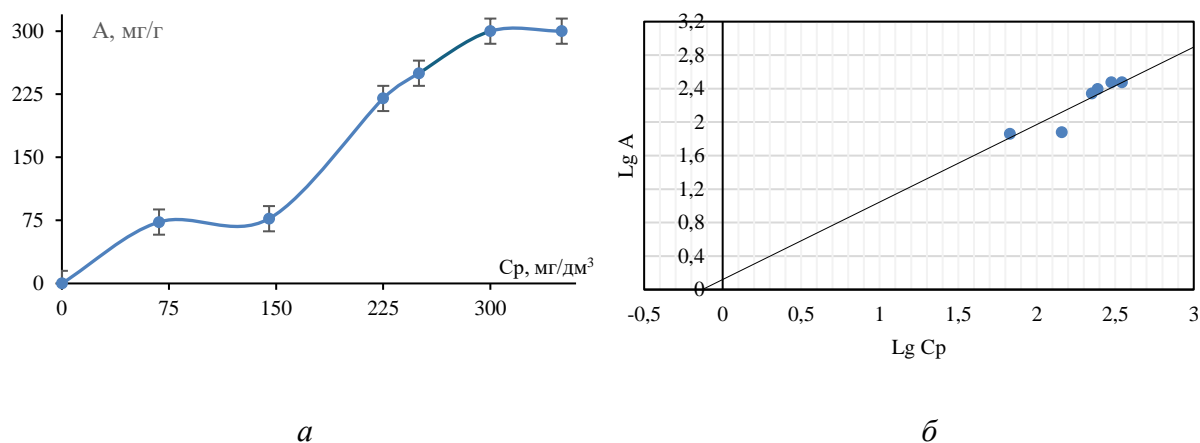


Рисунок 3.4 – Изотерма адсорбции сульфат-иона сорбентом С2 в линейных (а) и логарифмических (б) координатах

Данная изотерма по своей форме относится к изотермам адсорбции IV типа по классификации Смита [133-135].

В рамках исследования изучался механизм адсорбции путём проведения экспериментов при различных температурах 293 К, 313 К, 323 К и 333 К.

Изотермы и изостеры адсорбции сульфат-ионов и хлорид-ионов из модельных растворов сорбентом С1 и С2 приведены на рисунках 3.5-3.8.

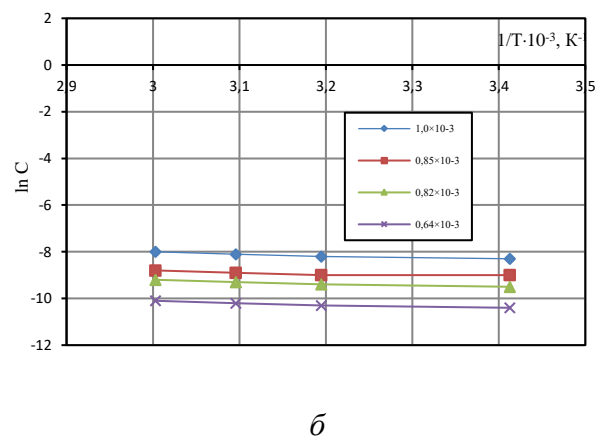
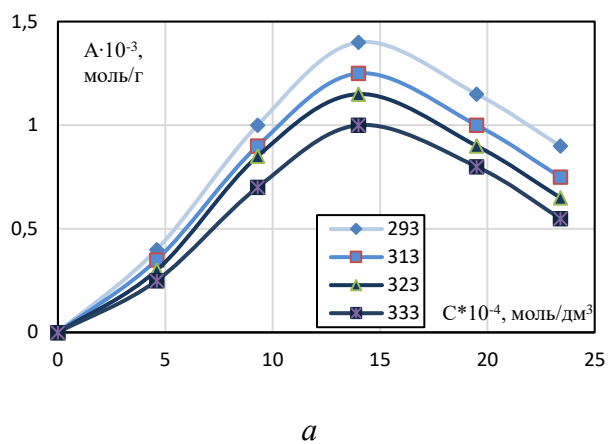


Рисунок 3.5 – Изотермы (а) и изостеры (б) адсорбции сульфат-ионов при различных температурах сорбентом С1

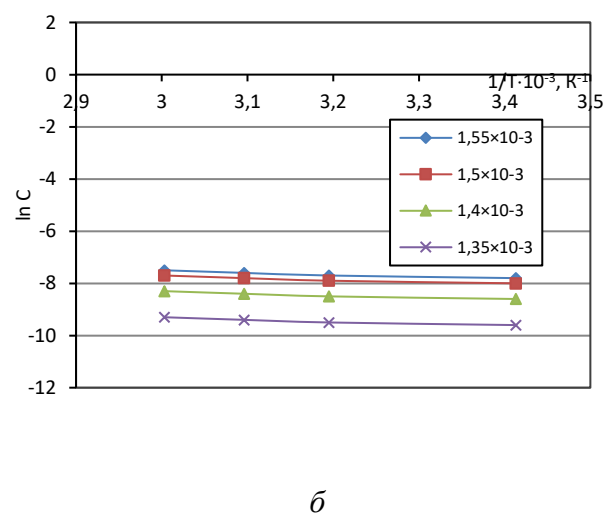
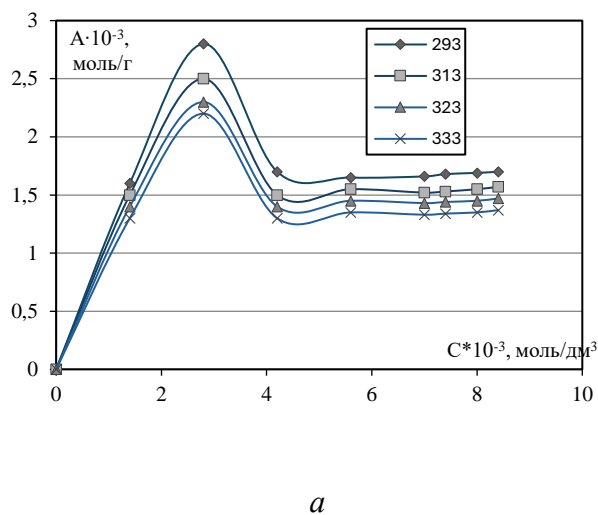


Рисунок 3.6 – Изотермы (а) и изостеры (б) адсорбции хлорид-ионов при различных температурах сорбентом С1

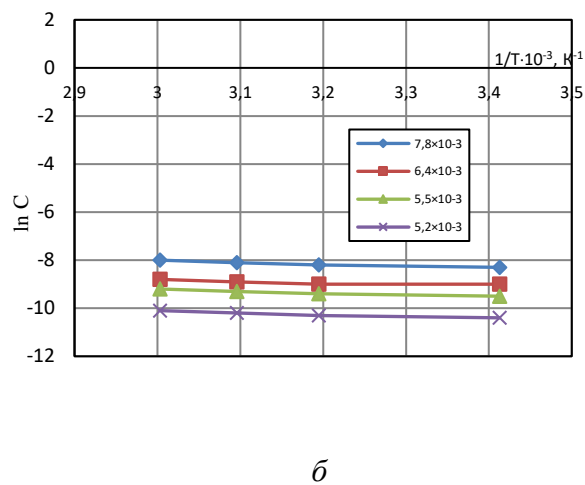
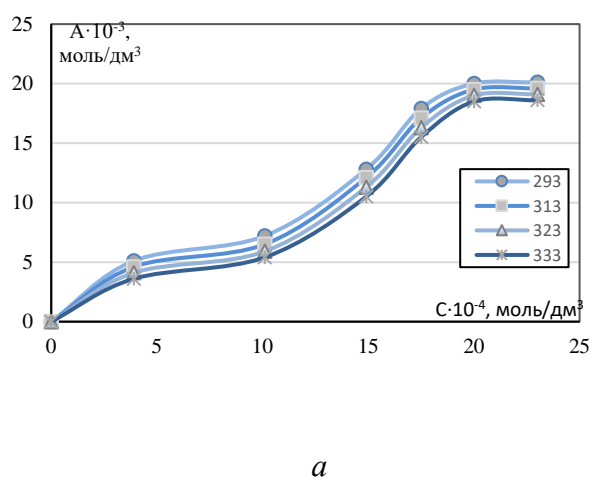


Рисунок 3.7 – Изотермы (а) и изостеры (б) адсорбции сульфат-ионов при различных температурах сорбентом С2

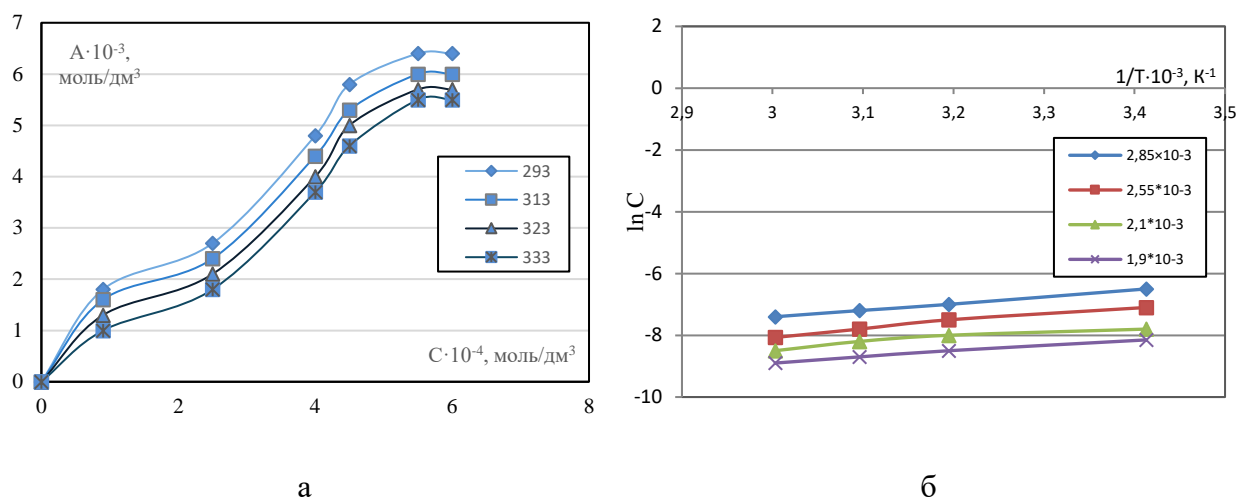


Рисунок 3.8 – Изотермы (а) и изостеры (б) адсорбции хлорид-ионов при различных температурах сорбентом С2

Теплота адсорбции определяется из уравнения Клаузиуса – Клапейрона в виде зависимости:

$$\frac{\Delta \ln C}{\Delta(1/N)} = -\frac{Q}{R}, \quad (3.1)$$

где C – равновесная концентрация сульфат- ионов (хлорид-ионов) в растворе, моль/дм³;

Q – изостерическая дифференциальная теплота адсорбции, Дж/моль;

R – молярная газовая постоянная, $R = 8,341$ Дж/(моль · К).

Изостерическая дифференциальная теплота адсорбции определяется уравнением:

$$Q = -R \frac{\Delta \ln C}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}, \quad (3.2)$$

где T – температура, К.

По углам наклона изостер в соответствии с уравнением (3.2) рассчитаны дифференциальные теплоты адсорбции сульфат- и хлорид-ионов сорбентами С1 и С2 (таблицы 3.2 и 3.3).

Таблица 3.2 – Дифференциальные теплоты адсорбции сульфат-ионов сорбентами С1 и С2

Температура, К	Сорбент С1	
	Дифференциальная теплота сорбции Q , кДж/моль	Адсорбционная емкость $A \cdot 10^{-3}$, моль/г
293	19,16	1,0
313	19,05	0,85
323	18,9	0,82
333	17,9	0,64
Температура, К	Сорбент С2	
	Дифференциальная теплота сорбции Q , кДж/моль	Адсорбционная емкость $A \cdot 10^{-3}$, моль/г
293	26,24	7,8
313	26,0	6,4
323	25,62	5,5
333	24,11	5,2

Таблица 3.3 – Дифференциальные теплоты адсорбции хлорид-ионов сорбентами С1 и С2

Температура, К	Сорбент С1	
	Дифференциальная теплота сорбции Q , кДж/моль	Адсорбционная емкость $A \cdot 10^{-3}$, моль/г
293	30,74	1,55
313	29,93	1,5
323	29,22	1,4
333	27,5	1,35
Температура, К	Сорбент С2	
	Дифференциальная теплота сорбции Q , кДж/моль	Адсорбционная емкость $A \cdot 10^{-3}$, моль/г
293	22,69	2,85
313	22,33	2,55
323	22,14	2,1
333	21,02	1,9

Энергия Гиббса ΔG (кДж/моль) вычислена по формуле

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln \cdot K_{\text{Л}}, \quad (3.3)$$

где $K_{\text{Л}}$ – константа адсорбционного равновесия Ленгмюра;

T – температура, К.

Результаты определения энергии Гиббса представлены в таблицах 3.4 и 3.5.

Таблица 3.4 – Влияние температуры на постоянные Ленгмюра и энергии Гиббса при адсорбции сульфат-ионов сорбентами С1 и С2

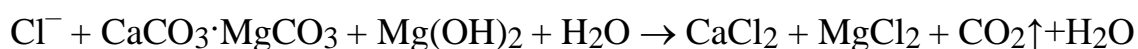
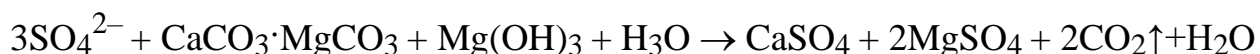
Температура, К	Сорбент С1		
	$K_{\text{Л}} \cdot 10^{-3}$	$A_{\text{м}} \cdot 10^3$, моль/г	ΔG , кДж/моль
293	3,9	1,4	–33,26
313	3,5	1,25	–32,70
323	5,0	1,8	–43,36
333	2,8	1,0	–28,59
Температура, К	Сорбент С2		
	$K_{\text{Л}} \cdot 10^{-3}$	$A_{\text{м}} \cdot 10^3$, моль/г	ΔG , кДж/моль
293	11,23	20,0	–59,10
313	11,06	19,7	–62,74
323	10,05	17,9	–62,16
333	9,83	17,5	–63,47

Таблица 3.5 – Влияние температуры на постоянные Ленгмюра и энергии Гиббса при адсорбции хлорид-ионов сорбентами С1 и С2

Температура, К	Сорбент С1		
	$K_{\text{Л}} \cdot 10^{-3}$	$A_{\text{м}} \cdot 10^3$, моль/г	ΔG , кДж/моль
293	3,4	2,8	–29,9
313	2,9	2,5	–27,79
323	2,8	2,3	–27,73
333	2,7	2,2	–27,58

Температура, К	Сорбент С2		
	$K_L \cdot 10^{-3}$	$A_M \cdot 10^3$, моль/г	ΔG , кДж/моль
293	3,55	6,5	–30,96
313	3,27	6,0	–30,93
323	3,16	5,8	–30,99
333	3,0	5,5	–30,51

Высокие значения энтальпии адсорбции свидетельствуют об образовании связи между SO_4^{2-} и Cl^- ионами и функциональными группами сорбционного материалом С1, в результате чего протекает следующая химическая реакция:



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.

Определена кинетика адсорбции сульфат- и хлорид- ионов сорбентами С1 и С2. Для определения времени адсорбции равновесия, проводилось исследование на модельных растворах ($C_{исх}=150$ мг/дм³, $C_{исх}=350$ мг/дм³). На лабораторных магнитных мешалках устанавливали 6 колб с объемом модельного раствора 100 см³, навеска сорбционных материалов в каждой колбе – 0,1 г перемешивали в течении 0, 20, 40, 120, 240 и 360 мин, затем по истечению времени сорбционный материал отделяли от раствора с помощью бумажного фильтра и определяли остаточную концентрацию

сульфат- и хлорид-ионов в фильтрате. Величину адсорбции A , мг/г, рассчитывали по формуле (2.5).

Результаты исследования кинетики адсорбции сульфат и хлорид-ионов сорбентами С1 и С2 после обработки при разных температурах представлены на рисунках 3.9-3.13.

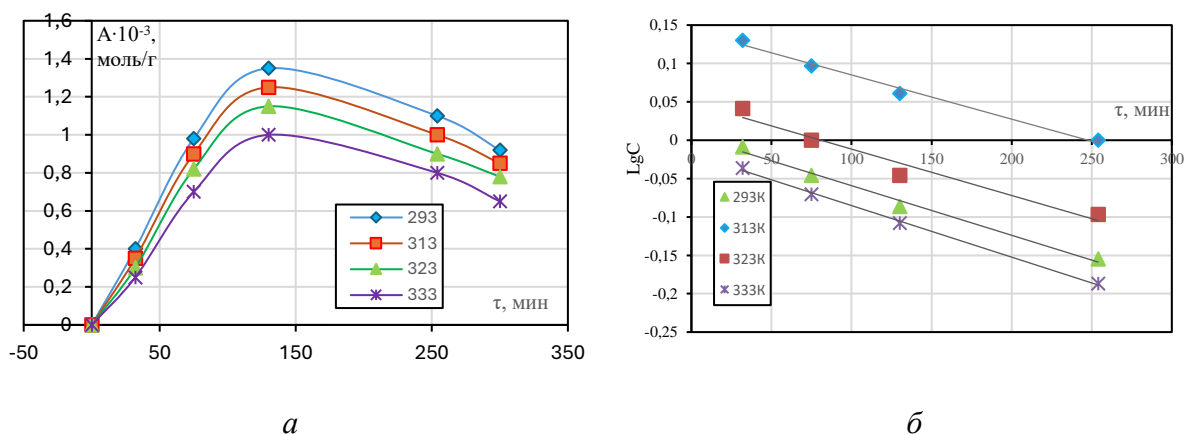


Рисунок 3.9 – Кинетические кривые сульфат-ионов сорбентом С1 при разных температурах (а) и их логарифмический вид (б)

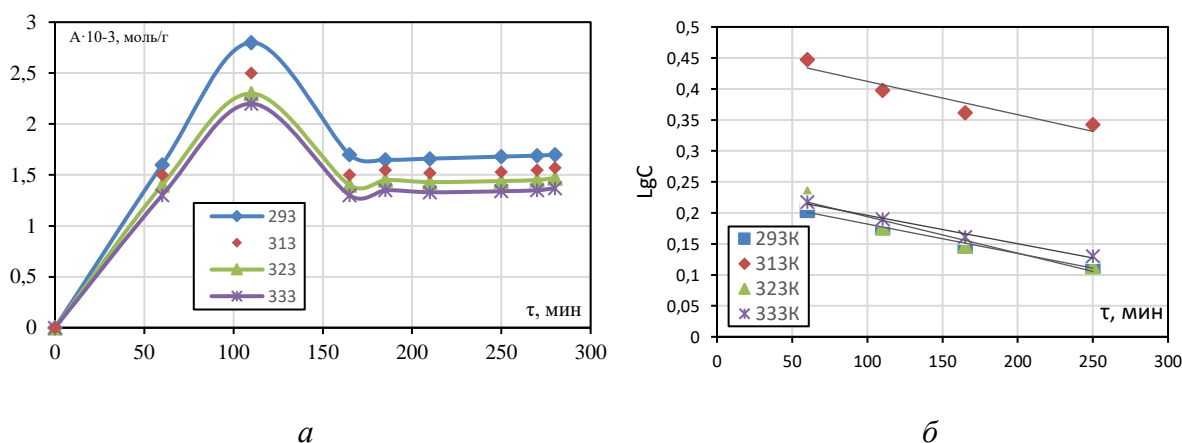
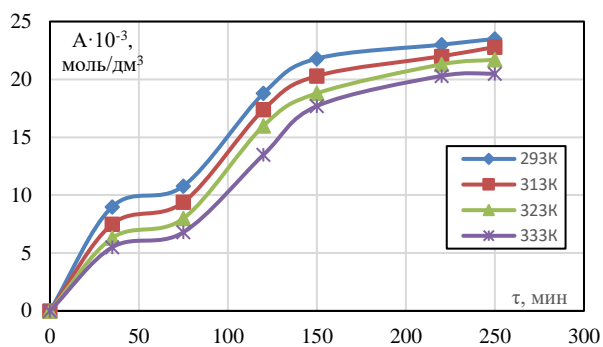
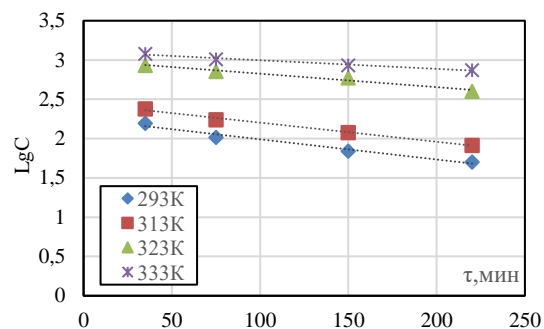


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые хлорид-ионов сорбентом С1 при разных температурах (а) и их логарифмический вид (б)

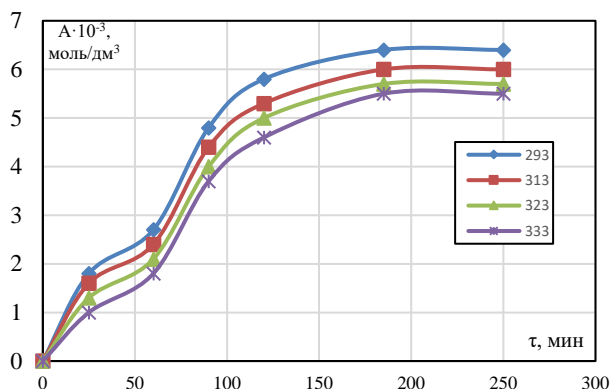


a

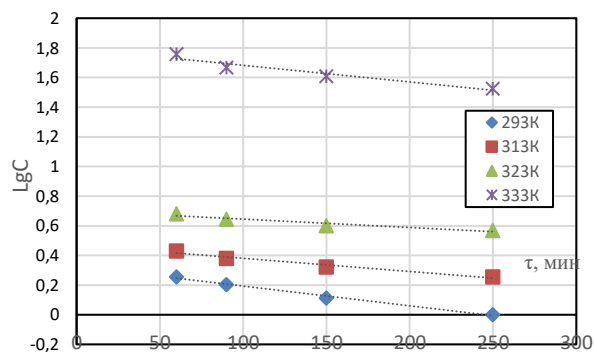


б

Рисунок 3.11 – Кинетические кривые сульфат-ионов сорбентом С2 при разных температурах (*a*) и их логарифмический вид (*б*)



a



б

Рисунок 3.12 – Кинетические кривые хлорид-ионов сорбентом С2 при разных температурах (*a*) и их логарифмический вид (*б*)

Как видно по кривым с сорбентом С1, равновесие по сульфат-ионам наступает примерно в 130 мин, при этом равновесная концентрация равна 21,3 мг/дм³; а равновесие по хлорид-ионам наступает в 100 мин, при этом равновесная концентрация равна 149,1 мг/дм³. По отношению к сорбенту С2 равновесие по сульфат-ионам наступает 150 мин, при этом равновесная концентрация 19,6 мг/дм³, а равновесие по хлорид ионам наступает 135 мин при концентрации 138,7 мг/дм³ [136-138].

Адсорбция рассматривается как псевдохимическая реакция, протекающая на поверхности раздела фаз. Расчет константы скорости адсорбции проводили по кинетическому уравнению, используя экспериментальные данные.

Уравнение скорости адсорбции сульфат- и хлорид-ионов представлено в дифференциальной форме:

$$\frac{dC}{d\tau} = \kappa(C_0 - C), \quad (3.3)$$

где κ – константа скорости адсорбции, с^{-1} ;

C_0 – исходная концентрация сульфат-ионов (хлорид-ионов), моль/дм^3 ;

C – текущая концентрация сульфат-ионов (хлорид-ионов), моль/дм^3 ;

τ – время адсорбции, с^{-1} .

Уравнение скорости адсорбции в интегральной форме:

$$\kappa = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (3.4)$$

Константа скорости адсорбции определена по углу наклона прямой в соответствии с уравнением (3.4). Результаты расчета константы скорости представлены в таблицах 3.6 и 3.7.

Таблица 3.6 – Влияние температуры на константу скорости адсорбции сульфат- ионов сорбентами С1 и С2

Температура, К	$\kappa \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	
	Сорбент С1	Сорбент С2
293	0,74	0,31
313	0,71	0,29
323	0,65	0,24
333	0,61	0,22

Таблица 3.7 – Влияние температуры на константу скорости адсорбции хлорид-ионов сорбентами С1 и С2

Температура, К	$k \cdot 10^3, c^{-1}$	
	Сорбент С1	Сорбент С2
293	0,46	0,44
313	0,24	0,42
323	0,22	0,36
333	0,20	0,31

С повышением температуры константа скорости адсорбции сульфат- и хлорид-ионов уменьшается, что характерно для неактивированной адсорбции [139].

При адсорбции не все молекулы могут проникать в поры, а лишь те, которые обладают энергией активации E_a (рисунок 3.13-3.14). Расчет производится по уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (3.5)$$

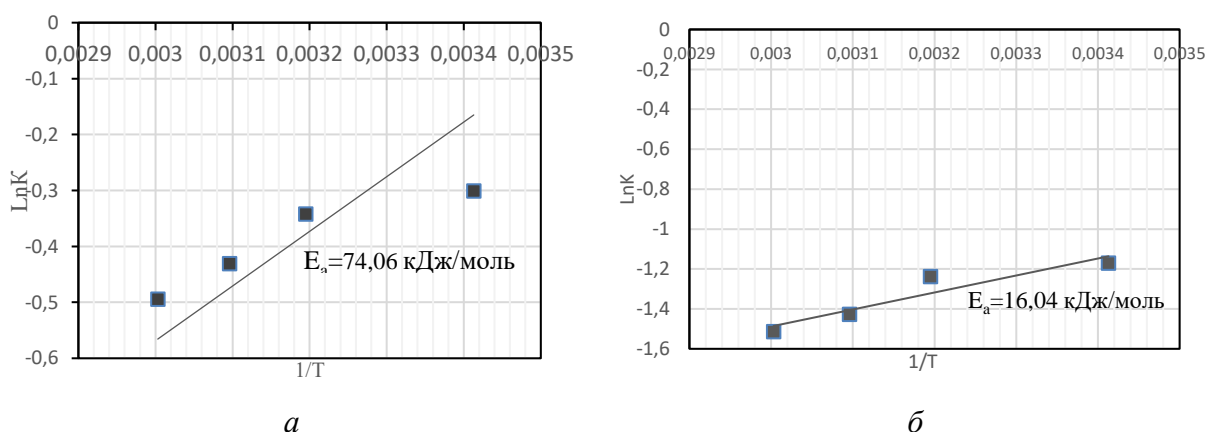


Рисунок 3.13 – Графический метод расчета энергии активации процесса адсорбции сульфат-ионов: а – сорбентом С1; б – сорбентом С2

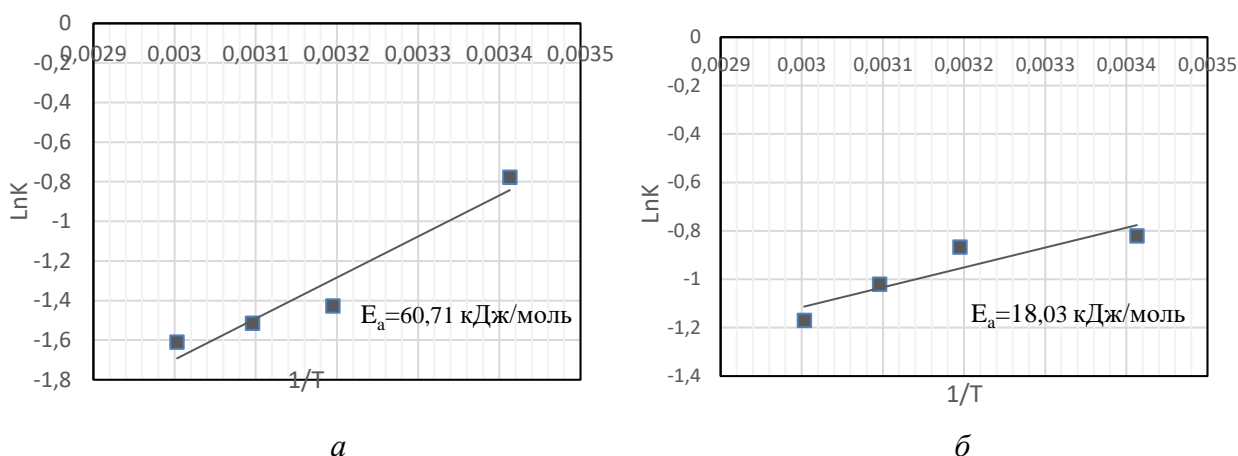


Рисунок 3.14 – Графический метод расчета энергии активации процесса адсорбции сульфат-ионов: *а* – сорбентом С1; *б* – сорбентом С2

Из полученных значений кажущейся энергии активации [140] следует, что на сорбенте С1 происходит химическая адсорбция сульфат- и хлорид-ионов, тогда как на сорбенте С2 наблюдается физическая адсорбция.

В производстве особенно важно исследовать адсорбцию в динамических режимах, поскольку она обеспечивает ряд технологических, эксплуатационных и экономических преимуществ по сравнению со статической адсорбцией.

Процесс динамической адсорбции сульфат- и хлорид-ионов проводился с гранулами полученными путем перемешивания сорбента С1 или сорбента С2 со связующим жидким натриевым стеклом. Соотношение подбирается экспериментальным путем. При соотношении, когда жидкое натриевое стекло добавляется в меньшем количестве, происходит неполная пропитка сорбента С1 (С2) связующим. При соотношении, когда жидкое натриевое стекло добавляется в большем количестве, происходит перерасход связующего [141; 142].

После соединения сорбента С1 (С2) со связующим жидким натриевым стеклом в целях улучшения требуемых характеристик гранулы на основе шлама (С3), на основе ЗШО, Кузнецкого угля (С4) подвергались тепловой обработке. При увеличении температуры обработки наблюдается увеличение

удельной поверхности гранул. Для измерения удельной поверхности гранул применялся компактный автоматизированный порометр «Сорби-М».

Кинетическая зависимость удельной поверхности от температуры обработки представлена в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Зависимость удельной поверхности сорбентов С3 и С4 от температуры обработки

№ п/п	Температура обработки t , °С	Удельная поверхность С3, $S_{уд}$, м ² /г	Удельная поверхность С4, $S_{уд}$, м ² /г
1	20	18,5	141,2
2	200	49,8	145,5
3	300	66,7	149,1
4	400	74,1	149,2
5	500	76,1	149,6
6	600	76,0	149,7

Наиболее эффективные значения удельной поверхности материала, со связующим материалом достигаются при использовании:

– гранулированного сорбционного материала С3, изготовленного на основе шлама химводоподготовки КТЭЦ-1 и жидкого натриевого стекла в соотношении 2:1 (мас.) при термообработке 500 °С продолжительностью 25 мин;

– гранулированного сорбционного материала С4, изготовленного на основе ЗШО и жидкого натриевого стекла в соотношении 3:2 (мас.) при термообработке 300 °С продолжительностью 25 мин.

В таблице 3.9 представлены технологические характеристики гранулированных сорбентов С3 и С4.

Процесс адсорбции [143] сульфат- и хлорид-ионов гранулированными сорбентами С3 и С4 проводился на лабораторной установке, представляющей собой стеклянную колонку диаметром 2,5 см, высота слоя загрузки при этом не должна превышать 20 см, масса – 56 г, через которую затем пропускают

равные объемы модельных растворов следующих концентраций: Na_2SO_4 – 150 мг/дм³, NaCl – 350 мг/дм³. Скорость фильтрования составляет 3,5 м/ч. Схема лабораторной установки представлена на рисунке 3.15.

Таблица 3.9 – Технологические характеристики гранулированных сорбентов С3 и С4

№ п/п	Технологические характеристики	Сорбент С3	Сорбент 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

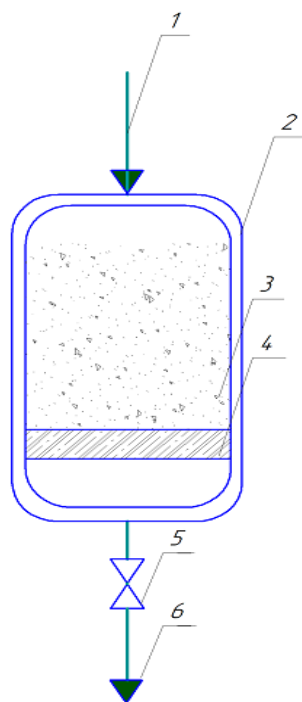


Рисунок 3.15 – Фильтровальная колонка: 1 – подвод модельной смеси;
2 – стеклянная колонка; 3 – С3 (С4); 4 – перфорированное дно;
5 – кран регулирования расхода жидкости; 6 – патрубок отвода фильтрата

Установлен объем пропущенного раствора до полного насыщения сорбентов С3 и С4. Произведен расчет динамической (ДСЕ) и полной (ПСЕ) обменных ёмкостей сорбентов С3 и С4 по отношению к сульфат- и хлорид-ионам (таблицы 3.10 и 3.11).

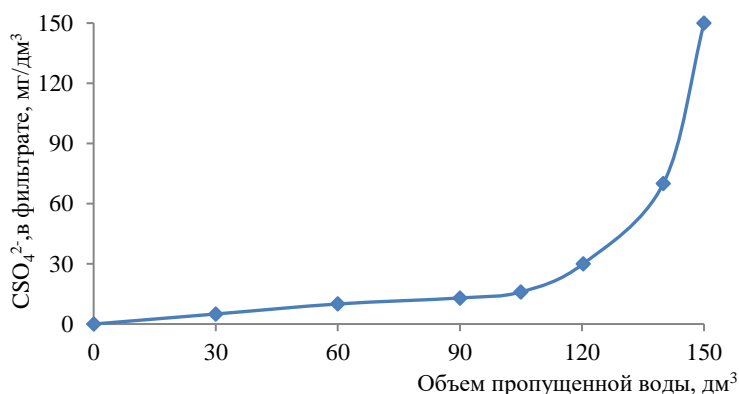
Таблица 3.10 – Значение обменной емкости поглощения сульфат-ионов сорбентами С3 и С4

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

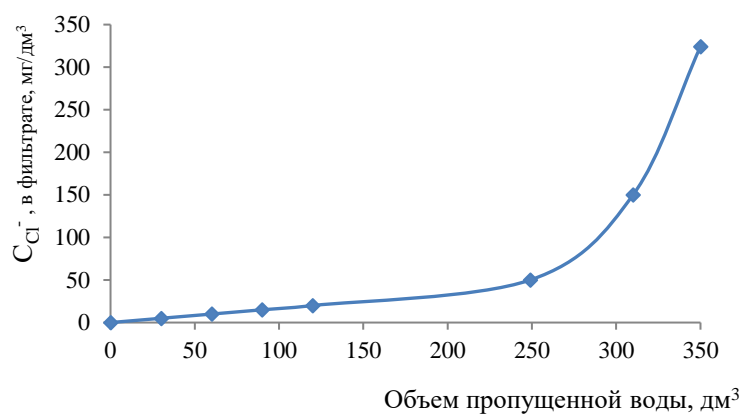
Таблица 3.11 – Значение обменных емкостей поглощения хлорид-ионов сорбентами С3 и С4

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

Кривые адсорбции сульфат- и хлорид-ионов сорбентами С3 и С4 в динамических условиях представлены на рис. 3.16.

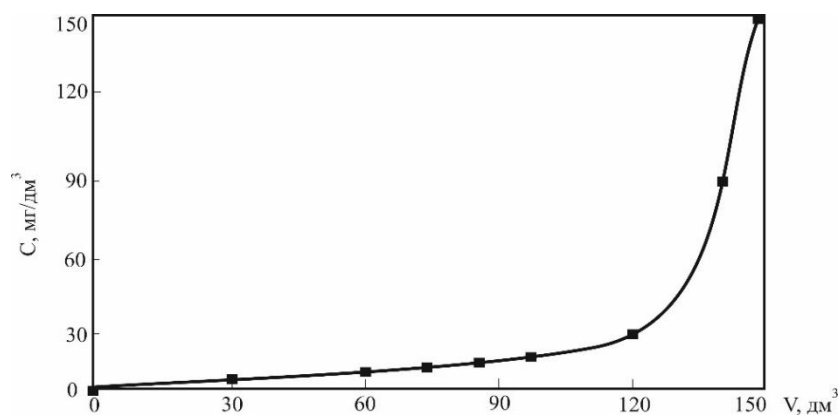


a

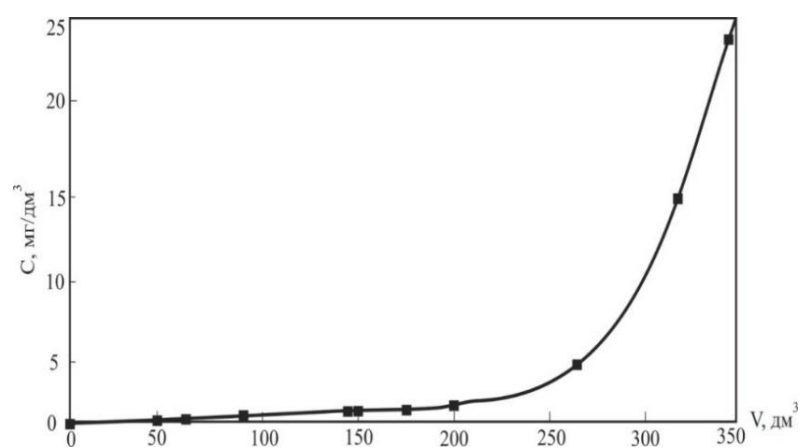


б

Рисунок 3.16 – Выходная кривая адсорбции сульфат- (*а*) и хлорид-ионов (*б*) сорбентом С3 в динамических условиях: C – концентрация сульфат-ионов в растворе после адсорбции, mg/dm^3 ; V – объем раствора, пропущенного через колонку, dm^3



а



б

Рисунок 3.17 – Выходная кривая адсорбции сульфат- (*а*) и хлорид- (*б*) ионов сорбентом С4 в динамических условиях (C – концентрация хлорид-ионов в растворе после адсорбции, mg/dm^3 ; V – объем раствора, пропущенного через колонку, dm^3).

По уравнению Шилова Н.А. рассчитаны время и коэффициент защитного действия слоя загрузки гранулированных сорбционных материалов С3 и С4.

$$\tau = K \cdot L - \tau_0, \quad (3.6)$$

где τ – время защитного действия слоя, ч;

K – коэффициент защитного действия, ч/м;

L – высота слоя, м;

τ_0 – потеря времени защитного действия, ч.

Коэффициент защитного действия K , ч/м, рассчитывается по формуле

$$K = \frac{ДСЕ}{v \cdot C_0}, \quad (3.7)$$

где ДСЕ – динамическая сорбционная емкость в единице объема сорбента, мг/дм³;

v – скорость фильтрации, м/ч;

C_0 – исходная концентрация сульфат и хлорид-ионов, мг/дм³.

Таблица 3.12 – Параметры динамического процесса адсорбции гранулированными сорбентами С3 и С4 по сульфат-ионам

Показатель	С3	С4
Время защитного действия, ч	69,2	74,5
Коэффициент защитного действия слоя, ч/м	354,8	613,4

Таблица 3.13 – Параметры динамического процесса адсорбции гранулированными сорбентами С3 и С4 по хлорид-ионам

Показатель	С3	С4
Время защитного действия, ч	130,4	142,8
Коэффициент защитного действия слоя, ч/м	707,3	452,7

Определена эффективность очистки ООК от сульфат- и хлорид-ионов сорбентами (таблица 3.14):

- С1 и С3 на основе шлама химводоподготовки;
- С2 и С4 на основе ЗШО.

Таблица 3.14 – Эффективность адсорбции сульфат- и хлорид-ионов разработанными сорбционными материалами

Марка сорбционного материала	Концентрация сульфат-ионов, мг/дм ³		Эффективность, %
	до адсорбции	после адсорбции	
С1	150	21,8	85,4
С2	150	15,9	89,4
С3	150	4,1	97,3
С4	150	5,7	96,2°
Марка сорбционного материала	Концентрация хлорид ионов, мг/дм ³		Эффективность, %
	до адсорбции	после адсорбции	
С1	350	40,8	88,3
С2	350	33,2	90,5
С3	350	12,8	96,3
С4	350	5,7	98,4

По результатам таблицы 3.14 можно сделать вывод, что эффективность очистки обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид- ионов составляет более 90 % гранулированными сорбентами С3 и С4 в динамических условиях.

3.4 Определение уровня токсичности водной вытяжки гранулированных сорбционных материалов с помощью биотестирования.

Для выявления или исключения возможности вторичного загрязнения сточных вод при доочистке с помощью гранулированных сорбентов было проведено определение уровня токсичности водной вытяжки гранул. Для оценки токсичности по методике [144] используют различные тест-

объекты, в частности рачков *Daphnia magna* Straus и одноклеточные пресноводные водоросли *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Breb. Методики, основанные на использовании этих организмов в биотестировании, включены в ряд руководств и рекомендаций по определению токсичности сточных вод. Поскольку рачки и водоросли являются бетамезосапробами, их применяют в качестве индикаторов токсичности сточных вод.

Результаты биотестирования для определения токсичного эффекта водной вытяжки гранулированных сорбентов С3 и С4 на ракообразных вида *Daphnia magna* Str. приведены в таблице 3.15. На основе того, что число погибших ракообразных составляет менее 50 %, можно сделать вывод о ненаступлении токсичного воздействия водной вытяжки гранулированных сорбентов.

Таблица 3.15 – Результаты оценки острой токсичности водной вытяжки сорбционных материалов для *Daphnia magna*

Концентрация водной вытяжки в растворе, мг/дм ³	Количество <i>Daphnia magna</i> в начале эксперимента, шт.	Количество выживших <i>Daphnia magna</i> через 96 часов, шт.			Средние арифметические количества живых <i>Daphnia magna</i> в контроле (опыте)	Количество погибших <i>Daphnia magna</i> по отношению к контролю, %
		Повторения				
		1	2	3		
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Сорбционный материал С3						
Контроль (0)	10	10	10	9	9,66	3,4
0,1	10	10	9	9	9,33	6,7
10	10	9	8	9	8,66	13,4
50	10	8	8	9	8,33	16,7
70	10	7	8	7	7,33	26,7
150	10	6	8	7	7,0	30,0

1	2	3	4	5	6	7
Сорбционный материал С4						
Контроль (0)	10	10	10	10	10,0	–
0,1	10	10	9	10	9,66	3,4
10	10	8	8	9	8,33	16,7
50	10	8	9	9	8,66	13,4
70	10	8	8	7	7,66	23,4
150	10	7	6	7	6,66	33,4

Аналогично, результаты биотестирования по оценке токсичности водной вытяжки гранулированных сорбентов С3 и С4 относительно рыб вида *Poesillia reticulata* Pet, представлены в таблице 3.16, показывают, что снижение численности клеток водорослей за 72 часа не превысило 50 % по сравнению с контролем.

Таблица 3.16 – Результаты определения острой летальной токсичности водной вытяжки С3 и С4 для рыб вида *Poesillia reticulata* Pet.

Время от начала опыта, ч	Количество выживших рыб, шт.													
	Культивационная вода				Кратность разбавления 1:1				% выживших рыб	Неразбавленная вода				% выживших рыб
	Повторность			X	Повторность			X		Повторность			X	
	1	2	3		1	2	3			1	2	3		
96	10	10	10	10	10	10	10	10	100	10	10	10	10	100

Следовательно, можно заключить, что водная вытяжка гранулированного сорбента не обладает острой токсичностью и не вызывает сильного токсического эффекта у тестируемых объектов. В результате, использование гранул сорбента в качестве адсорбента не представляет опасности для выбранных организмов при остро-токсикологическом тестировании.

3.5 Определение показателей качества водной вытяжки гранулированных сорбентов С3 и С4

Для определения показателей качества воды, пропущенной через слой загрузки сорбента использовался макет фильтра. В качестве макета брали фильтровальную колонку диаметром 2,5 см с краном на выходе. Колонка устанавливалась на штативе. Объем загрузки гранулированного сорбента С3 или С4 составлял 50 см³. Сквозь слой загрузки сверху вниз пропускали дистиллированную воду. Через каждые 200 см³ отбирали пробу воды для анализа. Отобранные пробы анализировали на содержание общего железа, кремнесодержание, общую жесткость, общую щелочность. Результаты измерения показателей качества фильтрата приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Показатели качества фильтрата при пропускании различных объемов воды через сорбционные материалы в динамических условиях

Объем пропущенного обратноосмотического концентрата, дм ³	Ж _{общ} , мг-экв/дм ³ (ПДК ≤ 7 мг-экв/дм ³)	Щ _{общ} , мг-экв/дм ³ (ПДК ≤ 0-400 мг-экв/дм ³)	Fe _{общ} , мг/дм ³ (ПДК ≤ 0,05-0,1 мг/дм ³)	SiO ₂ , мг/дм ³ (ПДК ≤ 10 мг/дм ³)
Сорбционный материал С3				
Исходная вода	5,7	10,8	0,58	9,8
0,2	5,0	10,5	0,6	9,75
0,4	5,2	10,2	0,58	9,63
0,6	5,9	10,1	0,57	8,75
1,0	5,8	10,1	0,56	8,1
10,1	5,7	9,9	0,5	7,4
Сорбционный материал С4				
Исходная вода	5,7	10,8	2,47	0,043
0,2	4,8	10,5	1,28	0,05
0,4	4,5	10,2	1,05	0,047
0,6	4,5	10,1	0,61	0,049
1,0	4,5	10,1	0,54	0,048
10,1	4,2	9,9	0,58	0,04

Из таблиц видно, что показатели качества дистиллированной воды, пропущенной через загрузку гранулированными сорбционными материалами, указывают на отсутствие вторичного загрязнения фильтрата компонентами сорбентов С3 и С4.

Выводы по главе 3

Были исследованы технологические параметры шлама химводоподготовки и ЗШО для получения гранулированных сорбентов. Разработаны два состава:

– С3 на основе шлама и жидкого натриевого стекла в соотношении 2:1(мас.), гранулы диаметром 0,5-2,5 мм, термообработка при 500 °С в течение 25 мин;

– С4 на основе ЗШО и жидкого натриевого стекла в соотношении 3:2 (мас.), гранулы того же размера при термообработке 300 °С в течение 25 мин.

Изучены изотермы адсорбции сульфат- и хлорид-ионов: для сорбента С1 они относятся к V типу, для С2 – к IV типу по классификации Смита. Механизмы адсорбции различаются: шлам обеспечивает химическую адсорбцию обеих групп ионов, ЗШО – преимущественно физическую.

Проведен расчет термодинамических и кинетических параметров.

Дифференциальная теплота адсорбции составляет:

– сульфат-ионов:

а) С1 – 17,9-19,16 кДж/моль;

б) С2 – 24,11-26,24 кДж/моль;

– хлорид-ионов:

а) С1 – 27,5-30,74 кДж/моль;

б) С2 – 21,02-22,69 кДж/моль.

Изменение энергии Гиббса по:

– сульфат-иону:

а) С1 – от $-33,26$ до $-28,59$ кДж/моль;

б) С2 – от $-63,47$ до $-59,10$ кДж/моль;

– хлорид-иону:

а) С1 – от $-29,9$ до $-27,58$ кДж/моль;

б) С2 – от $-30,96$ до $-30,51$ кДж/моль.

Энергия активации адсорбции:

– сульфат-ионов: С1 – $74,06$ кДж/моль, С2: $16,04$ кДж/моль;

– хлорид-ионов: С1 – $60,71$ кДж/моль, С2 – $18,03$ кДж/моль.

ГЛАВА 4

ВЫБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРАТА И РАСЧЕТ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ С ЗАГРУЗКОЙ РАЗРАБОТАННЫМИ СОРБЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

4.1 Описание и выбор технологической схемы очистки обратноосмотического концентрата от сульфатов и хлорид-ионов разработанным сорбционным материалом

В диссертационной работе предлагается очищать обратноосмотический концентрат Казанской ТЭЦ-2 от сульфат- и хлорид- ионов гранулированными сорбентами изготовленными из отходов энергетики на основе шлама химводоподготовки Казанской ТЭЦ 1 (С3) и из ЗШО (С4) Казанской ТЭЦ-2.

В современном производстве обессоленной воды на тепловых электростанциях доминирует использование химических методов. Такой подход связан с высокими затратами и негативным воздействием на водные источники, так как требует большого количества химических реагентов и ионообменных смол, а отработанные растворы регенерации сбрасываются в водоемы, вызывая их загрязнение. В связи с этим особенно важной и актуальной становится задача поиска более экономичных и экологически безопасных технологий подготовки воды, которые смогли бы снизить объемы сбросов солей [145].

Уже в 2006 году после анализа работы существующих систем и водно-химического режима на тепловых электростанциях было рекомендовано провести реконструкцию водоподготовительных установок с использованием современных технологий. В июне 2010 года началось строительство новой системы химводоочистки на Казанской ТЭЦ-2.

На Казанской ТЭЦ-2 обновили систему химводоподготовки, внедрив микрофильтрацию, обратный осмос и противоточный ионный обмен.

При выборе технологии учитывались параметры исходной воды, требования к качеству готового продукта, экологические нормы и экономическая эффективность проекта (рисунок 4.1) [146; 147].

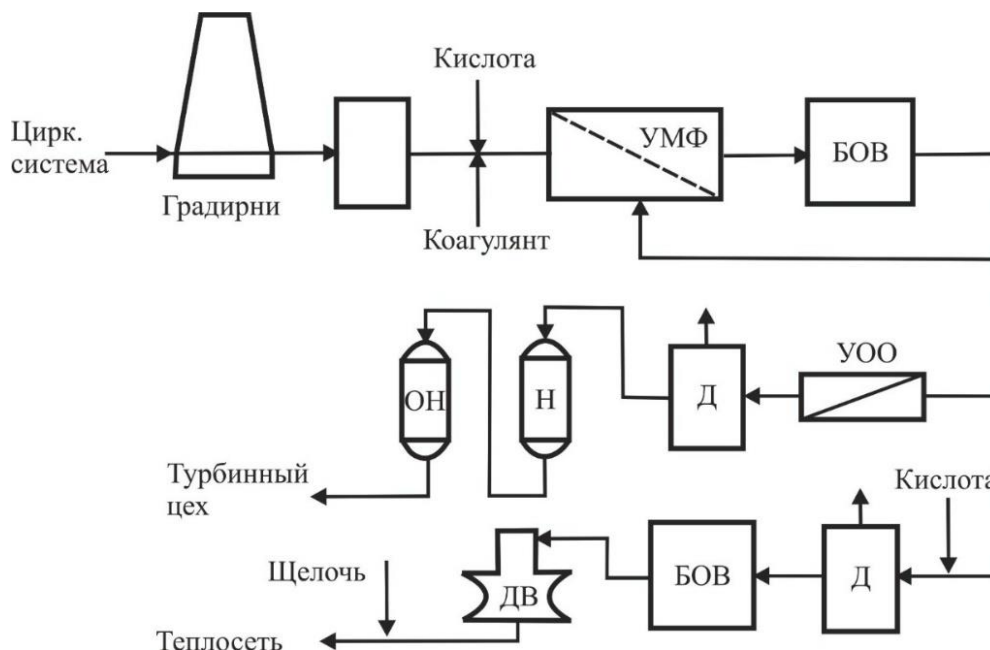


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема подготовки воды на Казанской ТЭЦ-2:

СФ – сетчатые фильтры; УМФ – установка микрофильтрации;

БОВ – бак осветленной воды; УОО – установка обратного осмоса; Д – декарбонизатор;

ДВ – вакуумный деаэратор, Н – фильтры, ОН – фильтры

Была разработана технологическая схема опреснения воды для подпитки котлов и теплосети (по 300 м³/ч), включающая следующие этапы:

- 1) очистка исходной воды от грубодисперсных примесей на сетчатых фильтрах с автоматической промывкой (поры 200 мкм);
- 2) коагуляция алюминиевым оксихлоридом;
- 3) микрофильтрация для удаления взвешенных веществ, железа, снижения цветности и органических соединений, а также удаления патогенных микроорганизмов;
- 4) частичное обессоливание на установке обратного осмоса;
- 5) декарбонизация;

б) глубокое обессоливание методом ионного обмена (H–OH) с противоточной регенерацией.

Мембранные технологии обеспечивают высокую автоматизацию, компактность оборудования и сокращение трудозатрат, но требуют значительных инвестиций в мембраны и рассчитаны на срок службы около 5 лет [148-150].

Исходная сырая вода с температурой в диапазоне 20-30 °С подается на СФ. Сразу после СФ в трубопровод добавляется раствор коагулянта – оксихлорида алюминия (доза коагулянта составляет от 10 до 24 мг/дм³), который подвергается гидролизу в кислой среде. Для достижения необходимого уровня рН (6-6,9) дополнительно вводится серная кислота. Далее исходная вода подается на установку микрофильтрации. УМФ включает в себя девять модулей, каждый из которых способен обрабатывать 100 м³/ч. Использование технологии микрофильтрации дает возможность задерживать взвешенные и коллоидные частицы, размер которых превышает 0,1 мкм, что обеспечивает высокую эффективность очистки воды. Мембранная фильтрация ведется в «тупиковом режиме». Очищенная вода направляется в БОВ. С БОВ вода подается на УОО, часть воды направляется на установку подпитки теплосети.

УОО состоит из шести параллельных модулей, и производительность одного модуля составляет 60 м³/ч. Фильтрационные модули работают по принципу тангенциальной фильтрации, в ходе которой осветленная вода под давлением делится на два потока: чистый пермеат (60 м³/ч) и концентрат (20 м³/ч). Чтобы избежать формирования отложений из малорастворимых солей кальция, магния и органических соединений на мембранах обратного осмоса, в исходную воду перед системой добавляются специальные вещества – антискалянты. Далее, частично обессоленная вода поступает в декарбонизаторы.

Для получения обессоленной воды, которая соответствует стандартам ПТЭ для питания энергетических котлов, требуется дополнительная очистка

на установке ионного обмена. Эта установка предназначена для доочистки воды, полученной после процесса обратного осмоса, с целью достижения необходимых качественных характеристик обессоленной воды. Установка ионного обмена включает систему, состоящую из параллельно работающих противоточных фильтров с Н-катионитом и аналогичных фильтров с ОН-анионитом [151-155].

Система подготовки подпиточной воды для теплосети работает следующим образом: часть осветленной воды из накопительного бака направляется на обработку в декарбонизаторы для удаления избытка углекислоты. Одновременно в напорный трубопровод насосов добавляется серная кислота для регулировки кислотности. После декарбонизации вода собирается в БОВ. Затем насосами её подают в вакуумные деаэраторы, где происходит удаление остатков свободной углекислоты и растворенного кислорода. Однако, после деаэрации уровень рН воды составляет всего (6,5-7,5), что ниже допустимого для теплосети (8,3-9,5). Поэтому перед подачей воды в теплосеть, в поток перед подпиточными насосами добавляется щелочь для повышения рН до требуемых значений (8,3-9,5). Таким образом, обеспечивается защита оборудования теплосети от коррозии.

Обратноосмотическая установка (размер пор мембраны 0,0001 мкм) на стадии частичного обессоливания воды предназначена для эффективного удаления растворенных примесей, которая состоит из 6 параллельно включенных модулей «Шарья П-70 00» (рисунок 4.2) [156]. Производительность одного модуля 60 м³/ч.

Фильтрующие модули работают в режиме тангенциальной фильтрации. Осветленная в ООУ вода под давлением разбивается на два потока: чистый пермеат (60 т/ч) и концентрат (20 т/ч).

После ООУ частично обессоленная вода направляется через декарбонизаторы в баки частично обессоленной воды.



Рисунок 4.2 – Блоки обратного осмоса на Казанской ТЭЦ-2

Анализ химического состава обратноосмотического концентрата Казанской ТЭЦ-2 показал, что концентрация сульфат- и хлорид-ионов достигает 132 мг/дм^3 , 312 мг/дм^3 соответственно, что превышает уровень ПДК сульфат- и хлорид-ионов в водных объектах рыбохозяйственного значения: $C_{\text{ПДКСO}_4^{2-}} = 100 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\text{ПДКСI}^-} = 300 \text{ мг/дм}^3$.

Для снижения уровня концентрации сульфат- и хлорид-ионов в обратноосмотическом концентрате предлагается добавить один из блоков доочистки гранулированными сорбентами [157], изготовленными на основе шлама химводоподготовки или ЗШО.

Предложен блок адсорбции в динамических условиях (рисунок 4.3), так как эффективность очистки обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов при использовании гранулированных сорбентов С3 и С4 составила более 90 %.

Производство гранулированных сорбентов С3 и С4 (рисунок 4.4) состоит из следующих стадий: порошкообразный сорбционный материал С1 или С2 смешивается со связующим жидким натриевым стеклом в грануляторе смесителе ТЛГ-080, далее производится прокаливание гранулированного материала в камерной печи типа СПО160/1250.

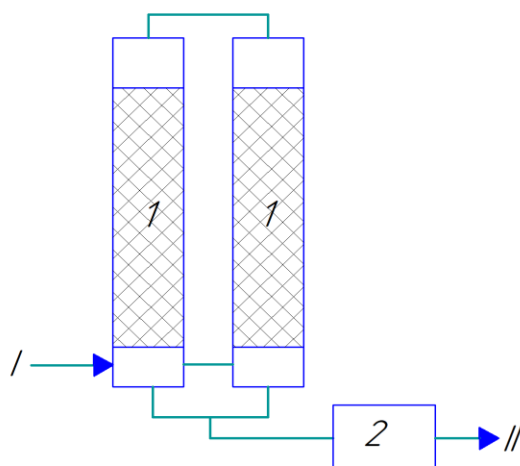


Рисунок 4.3 – Блок адсорбционной доочистки от сульфат- и хлорид-ионов:
 ООК Казанской ТЭЦ-2 в динамических условиях: 1 – адсорбционный фильтр;
 2 – сборная емкость очищенного концентрата; I – концентрат УОО;
 II – очищенный концентрат

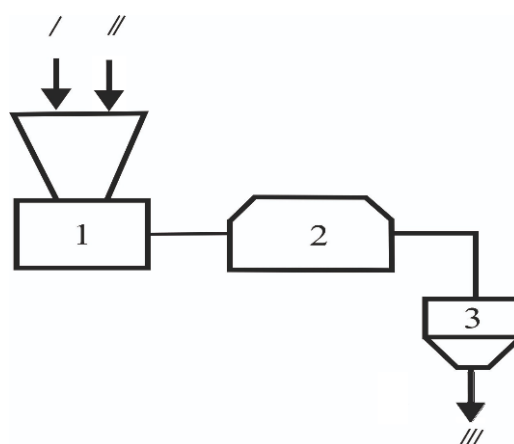


Рисунок 4.4 – Принципиальная схема производства гранулированных сорбентов С3 и С4:
 1 – гранулятор- смеситель ТЛГ-080; 2 – камерная печь типа СНО160/1250;
 3 – бункер для хранения готового материала; I – порошкообразный сорбент;
 II – связующее жидкое натриевое стекло; III – сорбционный материал

Для Казанской ТЭЦ-2 предлагается принципиальная схема очистки обратноосмотического концентрата в динамическом режиме, которая включает в себя производство гранулированных сорбционных материалов и адсорбционную доочистку (рисунок 4.5).

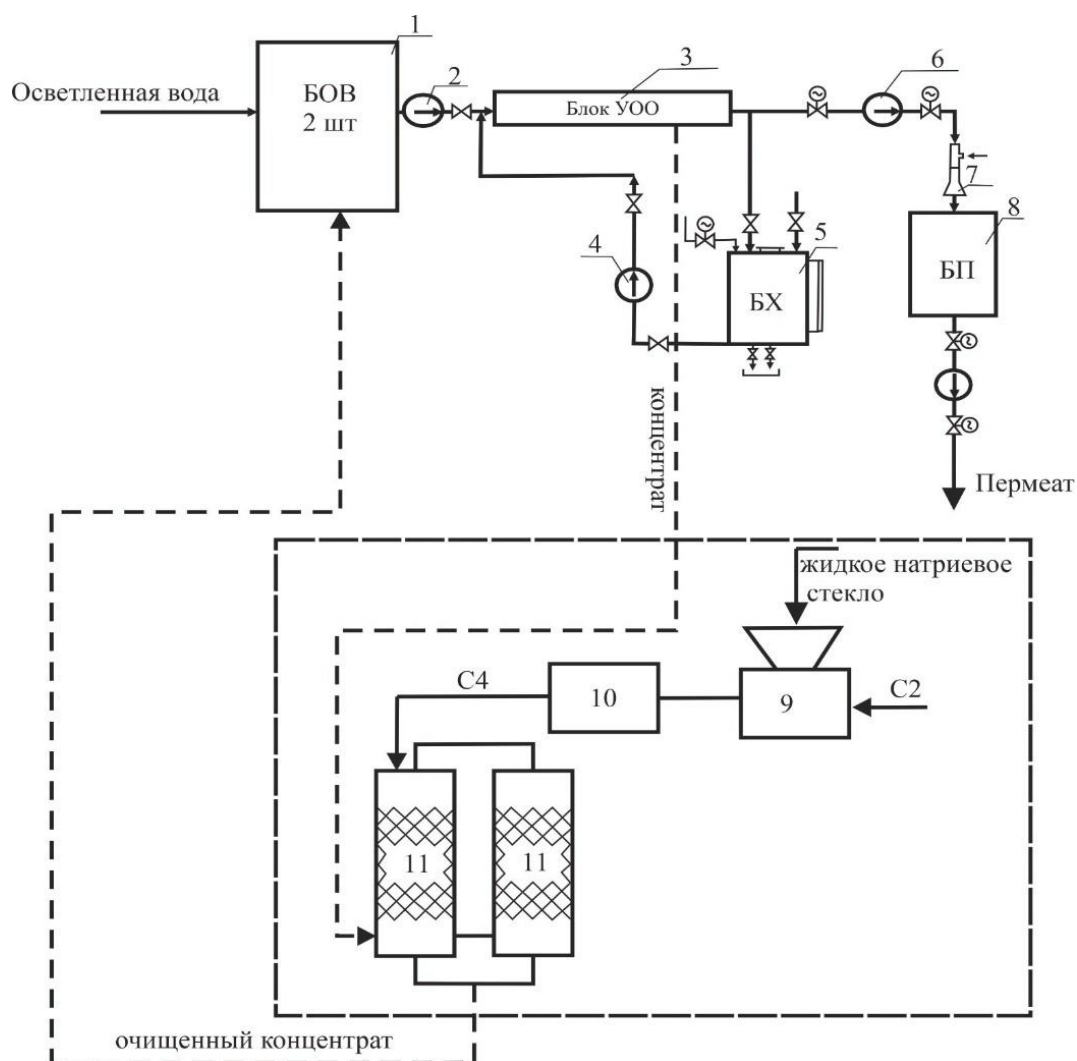


Рисунок 4.5 – Принципиальная технологическая схема водоподготовки:

- 1 – БОВ; 2 – насос высокого давления; 3 – блок УОО; 4 – насос химической промывки;
 5 – бак химической промывки мембранного блока; 6 – насосная станция подачи воды
 на декарбонизацию; 7 – декарбонизатор; 8 – баки пермеата;
 9 – гранулятор-смеситель ТЛГ-080; 10 – камерная печь СНО 160/1250;
 11 – адсорбционный фильтр

Осветленная вода из БОВ 1 (2 шт.), подается насосами 2 на УОО 3. Осветленная вода обратноосмотической установки разбивается на два потока, пермеат (60 т/ч) и концентрат (20 т/ч). Пермеат перед баком пермеата 8 направляется насосами на декарбонизатор 7. Концентрат направляется в адсорбционные фильтры 11 на доочистку разработанным гранулированным сорбционным материалом С4. Также схема включает в себя линию

производства гранулированного сорбционного материала С4. Порошкообразный сорбционный материал С2 смешивается с жидким натриевым стеклом в грануляторе-смесителе 9 и проходит термообработку в камерной печи 10. Очищенный концентрат возвращается в бак осветленной воды перед установкой обратного осмоса.

В технологической схеме для очистки обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов в адсорбционную колонну 11 предлагается загружать гранулированный сорбционный материал С4.

Для адсорбции в динамических условиях целесообразно использовать адсорбер. Технологические характеристики адсорбционного фильтра ФСУ-0,3-0,6:

- производительность $Q_{\text{пр}} - 20 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- внутренний объем – $26,4 \text{ м}^3$;
- высота корпуса с трубопроводом – 5470 мм;
- температура рабочей среды – $40 \text{ }^\circ\text{C}$;
- пробное гидравлическое давление – 0,9 Мпа;
- рабочее давление – 06 Мпа;
- диаметр корпуса – 3020 мм.

Сорбционный угольный фильтр, предназначенный для очистки конденсата, загрязнённого маслом и нефтепродуктами в тонкодисперсной (эмульсия), грубодисперсной и капельножидкой форме. Применяется на водоподготовительных установках электростанций всех типов, промышленных и отопительных котельных. В качестве фильтрующей загрузки используют в основном используют активированный уголь. Рабочая среда для нашего фильтра – загрузка гранулированные сорбционные материалы С4. Пропускаем через фильтр обратноосмотический концентрат.

Адсорбционный фильтр включает следующие основные компоненты: люки и пробоотборные приспособления, цилиндрический корпус с арматурной обвязкой, эллиптическое днище и распределительные устройства

(верхнее и нижнее). Для крепления на фундаменте к корпусу и нижнему днищу привариваются три опоры, обеспечивающие стабильность установки. Фланцы для подсоединения труб монтируются в центральных зонах верхнего и нижнего эллиптических днищ.

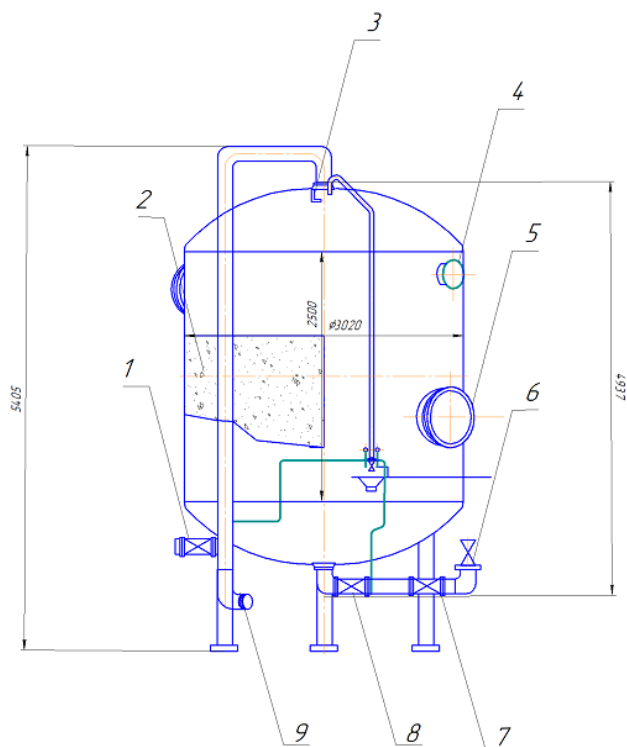


Рисунок 4.6 – Вертикальный адсорбционный фильтр типа ФСУ-3-0,6:

- 1, 6 – трубопроводы для подачи воды на очистку и промывочной воды соответственно;
 2 – слой зернистого фильтрующего материала; 3 – верхнее распределительное устройство;
 4 – трубопроводы для отвода первого фильтрата; 5 – контрольный эллиптический
 и круглый лазы соответственно; 7 – трубопроводы для отвода первого фильтрата;
 8 – трубопроводы для отвода первого фильтрата; 9 – трубопроводы для отвода первого
 фильтрата, очищенной и промывочной воды соответственно

Принцип работы фильтра ФСУ-3,0-0,6 включает четыре основных этапа.

1. *Фильтрация.* Загрязнённая вода под давлением подаётся по трубопроводу 1 сверху, равномерно распределяется распределительным устройством 3 и проходит через слой зернистого сорбента 2.

2. *Взрыхление и обратная промывка.* Для удаления задержанных частиц в сорбент вводят промывную воду по трубопроводу 6, которая потом отводится трубопроводом 9.

3. *Сброс первого фильтрата.* При достижении критических показателей качество фильтрата сбрасывают: вода направляется по тому же трубопроводу 6 и выводится трубой 8.

4. *Замена фильтрующего материала.* После исчерпания сорбента или при превышении допустимого перепада давления более 0,3 МПа (или при выходе фильтрата за нормативные значения) рабочий цикл считается завершённым, и сорбент обновляют.

4.2 Расчет адсорбционного фильтра с загрузкой гранулированного сорбента

Произведен расчет адсорбционного фильтра ФСУ-3,0-0,6 [158] с загрузкой гранулированного сорбционного материала на основе ЗШО С4. В таблице 4.1 представлены исходные данные для расчета.

Таблица 4.1 Исходные данные для расчета адсорбционного фильтра с загрузкой С4

Параметр, единицы измерения	Значение
Удельный свободный объём (порозность) ε	0,407
Плотность сточной воды $\rho_{с.в.}$, кг/м ³	1000
Коэффициент, учитывающий форму частиц Φ	0,9
Высота загрузки H , м	2,5
Кинематический коэффициент вязкости воды ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) μ	$1,004 \cdot 10^{-3}$
Число фильтров n , шт.	1
Производительность фильтра $Q_{пр}$, м ³ /ч (м ³ /с)	20(0,005)
Площадь сечения фильтра $S_{адс}$, м ²	7,1
Насыпная плотность С4 ρ_n , кг/м ³	668
Скорость фильтрования, м/ч	3,5

Расчет фиктивной скорости потока $\omega_{\text{фик}}$, м/с:

$$\omega_{\text{фик}} = \frac{Q_{\text{пр}}}{S_{\text{ф}}} = \frac{0,005}{7,1} = 0,0007 \text{ м/с.} \quad (4.1)$$

Расчет истинной скорости потока $\omega_{\text{ист}}$, м/с:

$$\omega_{\text{ист}} = \frac{\omega_{\text{фик}}}{\varepsilon} = \frac{0,0007}{0,407} = 0,0017 \text{ м/с.} \quad (4.2)$$

Кажущаяся плотность адсорбента $\rho_{\text{каж}}$, кг/м³:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{\rho_{\text{сорб}}}{1 - \varepsilon} = \frac{668}{1 - 0,407} = 1126,47 \text{ кг/м}^3. \quad (4.3)$$

Частицы адсорбента для расчета принимаются: $d_{\text{ч}} = 0,0005$ м.

Удельная поверхность a_v , м²/м³, рассчитывается для определения площади контакта сорбционного материала С4 с обратноосмотическим концентратом по формуле:

$$a_v = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{d_{\text{ч}}} = \frac{6 \cdot (1 - 0,407)}{0,0005} = 7116 \text{ м}^2/\text{м}^3. \quad (4.4)$$

Для определения режима течения в слое используют безразмерное число Рейнольдса, которое показывает соотношение инерционных и вязких сил:

$$Re_M = \frac{\omega_{ист} d_{ч} \rho_{ООК}}{\mu} = \frac{0,0017 \cdot 0,0005 \cdot 1000}{1,004 \cdot 10^{-3}} = 0,84. \quad (4.5)$$

Режим течения потока определяет характер движения потока в аппарате, из чего далее находят коэффициент трения [134-135]:

$$1) Re < 50: \lambda = \frac{220}{Re};$$

$$2) Re = 50-7200: \lambda = \frac{11,6}{Re^{0,25}};$$

$$3) Re > 7200: \lambda = 1,26.$$

$$\text{Расчет коэффициента трения: } \lambda = \frac{220}{0,84} = 261,9.$$

Перепад давления насыпного слоя ΔP , Па:

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{H}{d_{ч}} \cdot \frac{\rho_{ООК} \cdot \omega_{ист}^2}{2} = 261,9 \cdot \frac{2,5}{0,0005} \cdot \frac{1000 \cdot 0,0017^2}{2} = 0,189 \text{ кПа}. \quad (4.6)$$

Расчет массы СЗ для загрузки одного адсорбционного фильтра m_c , кг:

$$m_c = \rho_n \cdot S_{адс} \cdot H = 668 \cdot 7,1 \cdot 2,5 = 11857 \text{ кг} \quad (4.7)$$

Проникновение адсорбата в гранулы адсорбента описывается как процесс диффузии, в котором молекулы или ионы адсорбата перемещаются из внешней среды внутрь пористой структуры адсорбента.

В промышленных процессах коэффициент диффузии D , м²/с, определяют по приближённой зависимости:

$$D = \frac{K \cdot r^2}{\pi^2 \cdot \tau_{0,5}}, \quad (4.8)$$

где r – радиус гранулы С4; K – коэффициент зависящий от формы гранул; $\tau_{0,5}$ – время полуотработки адсорбционной ёмкости, адсорбирование адсорбата

в определенный промежуток времени от начала опыта до достижения адсорбционной способности.

Коэффициент частиц для расчета коэффициента диффузии равен $K = 0,308$ (для шарообразной формы частиц).

По усреднённым сульфат- и хлорид-ионам время полуотработки сорбционной ёмкости для С4 $\tau_{0,5} = 85$ ч.

Расчет значения коэффициента диффузии молекул сульфат- и хлорид-ионов в гранулах С4, $\text{м}^2/\text{с}$:

$$D = \frac{0,308 \cdot 0,001^2}{3,14^2 \cdot 95} = 3,28 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Расчет кинематического коэффициента вязкости ν , $\text{м}^2/\text{с}$:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} = \frac{1,004 \cdot 10^{-3}}{1000} = 1,004 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (4.9)$$

Расчет диффузионного критерия Прандтля $Pr_{\text{диф}}$:

$$Pr_{\text{диф}} = \frac{\nu}{D} = \frac{1,004 \cdot 10^{-6}}{3,28 \cdot 10^{-10}} = 3060,97. \quad (4.10)$$

Расчет приведённого диаметра гранул $d_{\text{пр}}$, м:

$$d_{\text{пр}} = \sqrt[3]{\frac{6 \left(\frac{\pi \cdot d_{\text{ч}}^2}{4} \right) \cdot l_{\text{ч}}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{6 \left(\frac{3,14 \cdot 0,0005^2}{4} \right) \cdot 0,0005}{3,14}} = 0,00083 \text{ м}. \quad (4.11)$$

Расчет длины загрузки адсорбционного слоя L , м:

$$L = \frac{\pi \cdot d_{\text{пр}}}{2} = \frac{3,14 \cdot 0,00083}{2} = 0,0013 \text{ м.} \quad (4.12)$$

Коэффициент массоотдачи β , м/с:

$$\begin{aligned} \beta &= 0,62 \cdot \left(\frac{\Delta P \cdot \varepsilon \cdot v}{a_v \cdot H \cdot L \cdot \rho} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot 1930^{-\left(\frac{2}{3}\right)} = \\ &= 0,62 \cdot \left(\frac{189 \cdot 0,407 \cdot 1,004 \cdot 10^{-6}}{7116 \cdot 2,5 \cdot 0,0013 \cdot 1000} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot 1930^{-\left(\frac{2}{3}\right)} = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ м/с.} \end{aligned} \quad (4.13)$$

Объёмный коэффициент массоотдачи β_y , с⁻¹:

$$\beta_y = \beta \cdot a_v = 6,7 \cdot 10^{-6} \cdot 7116 = 0,047 \text{ с}^{-1} \quad (4.14)$$

Результаты расчета адсорбционного фильтра показаны в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты расчёта адсорбционного фильтра с загрузкой адсорбционного материала С4

Параметр	Значение
I	2
Фиктивная скорость потока $\omega_{\text{фик}}$, м/с	0,0007
Истинная скорость потока $\omega_{\text{ист}}$, м/с	0,0017
Кажущаяся плотность адсорбента $\rho_{\text{каж}}$, кг/м ³	1126,47
Удельная поверхность a_v , м ² /м ³	7116
Число Рейнольдса	0,84
Коэффициент трения λ	261,9
Перепад давления насыпного слоя, кПа	0,189
Масса С4 для загрузки одного адсорбционного фильтра, кг	11857
Коэффициент диффузии D , м ² /с	$3,28 \cdot 10^{-10}$

<i>1</i>	<i>2</i>
Кинематический коэффициент вязкости ν , м ² /с	$1,004 \cdot 10^{-6}$
Диффузионный критерий Прандтля	2735,69
Приведенный диаметр $d_{пр}$, м	0,0023
Коэффициент массоотдачи β , м/с	$6,7 \cdot 10^{-6}$
Объемный коэффициент массоотдачи β_v , с ⁻¹	0,047

Предлагается установить на шесть модулей обратноосмотической установки производительностью 60 м³/ч (концентрат 20 м³/ч), на каждый модуль по одному адсорбционному фильтру производительностью 20 м³/ч.

Отработанный сорбент С4 предлагается регенерировать очищенным концентратом путем пропускания интенсивного потока через загрузку в обратном направлении (промывные воды сливаются в голову очистных сооружений).

Произведена сравнительная характеристика (таблица 4.3) гранулированных сорбционных материалов с промышленными адсорбентами для очистки обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов.

Таблица 4.3 – Сравнительная характеристика гранулированных сорбционных материалов

АН-31	Вофатит	Варион	Амберлайт	Гранулированный сорбционный материал С3	Гранулированный сорбционный материал С4
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Удельная поверхность, м ² /г					
–	–	–	–	46,2	–
Размер гранул, мм					
0,35-1,25	0,63-2,0	0,5-1,2	0,3-085	1,0-2,5	0,5-2,25
Насыпная плотность, кг/м ³					
750-680	730-500	620-560	570-400	660	668

Окончание таблицы 4.3

1	2	3	4	5	6
Адсорбционная емкость по сульфат-ионам, кг/кг					
0,3	0,34	0,28	0,35	0,13	0,12
Адсорбционная емкость по хлорид-ионам, кг/кг					
0,5	0,52	0,47	0,46	0,116	0,255
Эффективность адсорбции по сульфат-ионам, %					
до 99,7	до 98,8	до 99,4	до 99,5	до 97,3	96,2
Эффективность адсорбции по хлорид-ионам, %					
до 99,8	до 98,4	до 99,2	до 99,3	до 96,3	98,4
Прочность на истирание, %					
92	85	82	85	78	75
Стоимость 1 кг сорбента, руб.					
251	421	378	356	35,0	25,74

4.3 Утилизация обратноосмотического концентрата методом закачки в пласты при нефтедобыче

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

С целью снижения негативного воздействия стоков на природные водоемы предлагается использовать ООК для закачивания в нефтяные пласты.

В настоящее время проводится много исследований по изучению влияния минерализации закачиваемой воды на проницаемость глиносодержащих пород. Авторами [159; 160] исследовано влияние степени минерализации на процесс вытеснения высоководных нефтей. Максимальное влияние на проницаемость пласта оказывает вода с минерализацией до 30 г/дм³. Более высокие значения солесодержания в воде не приводят к значительному повышению проницаемости [161; 162].

Проведены фильтрационные исследования по определению эффективности вытеснения нефти Ярактинского месторождения пресной водой (дистиллированной) и обратноосмотическим концентратом.

Физико-химический анализ скважины № 243 Ярактинского горизонта показал:

1) низкое содержание серы (0,115 %) указывает на экологическую безопасность нефти и меньшие затраты на переработку;

2) низкая парафинистость (1,95 % твердых парафинов) снижает риск образования парафиновых отложений в добывающих скважинах и трубопроводах;

3) низкая вязкость ($11,67 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 20°C) облегчает добычу и транспортировку;

4) минимальное количество смол (1,78 % силикагелиевых смол) позитивно сказывается на технологических процессах;

5) невысокая плотность ($0,833 \text{ г/см}^3$ при 20°C) соответствует лёгкой нефти.

Молекулярная масса исходной нефти составила $229,59 \text{ г/моль}$, что классифицирует её как лёгкую нефть. Низкая температура замерзания (-29°C) расширяет возможности транспортировки и переработки в холодных климатических условиях. Минимальное содержание асфальтенов (0,12 %) указывает на меньшую вероятность коксования и засорения оборудования при переработке. Разгонка нефти по методу Энглера показала температуру начала кипения $53,5^\circ\text{C}$, а доля фракций до 300°C составила 43 %. Это свидетельствует о преобладании лёгких фракций в нефти, что делает её ценным сырьём для получения бензинов и других лёгких нефтепродуктов. К основным характеристикам нефти относятся: давление насыщения, равное $20,8 \text{ МПа}$, коэффициент сжимаемости – $61,4 \cdot 10^{-4} \text{ 1/МПа}$, плотность – 850 кг/м^3 и вязкость – $0,74 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.

В таблице 4.4 показано, как минерализация воды сказывается на проницаемости и нефтеотдаче коллекторов при извлечении нефти с использованием метода заводнения [163-165].

Таблица 4.4 – Влияние минерализации воды на проницаемость и нефтеотдачу коллекторов (объект – Ярактинское месторождение)

Характеристики линейных моделей пласта			Основные результаты		
Пористость, %	Проницаемость по воздуху, $\times 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$	Начальная нефтенасыщенность, %	Коэффициент вытеснения, д.ед.	Остаточная нефтенасыщенность, %	Прирост коэффициента вытеснения, п.п.
Агент воздействия – пресная вода					
10,3	8,3	82,0	0,395	49,61	–
Агент воздействия – минерализованная вода					
17,4	8,9	82,0	0,398	49,36	0,3

Для определения степени количественных параметров, выполнены лабораторные исследования с имитацией пластовых условий. Проводились стандартные исследования образцов керна на установке СМП-ФЕС2А – это полностью автоматизированная лабораторная установка для комплексного проведения экспериментов по двухфазной фильтрации в пластовых условиях в соответствии с ОСТ 39-235-89 и ОСТ 39-195-86 [166].

При определении коэффициента вытеснения нефти водой на визуальном сепаратор-измерителе в потоковом режиме в пластовых условиях производит разделение выходящей водогазонефтяной смеси и измеряется объем вышедшего флюида для расчета текущей насыщенности образца керна.

Технические характеристики:

- Максимальное рабочее давление – 40 МПа;
- Время работы под давлением не лимитировано;
- Рабочий объем – 50 или 100 см³;
- Материал – сапфир, 316Ti.

Для сравнения эффективности пресной воды и обратноосмотического концентрата принято значение прироста коэффициента вытеснения нефти, получаемое разницей полученной величины и базовым значением коэффициента. В качестве базовой величины коэффициент вытеснения нефти принято значение, полученное при вытеснении нефти обратноосмотического концентрата, как минерализованной водой. 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 катиониты Ca^{2+} и Mg^{2+} [167; 168].

Выводы по главе 4

Представлена усовершенствованная технологическая схема блока обратного осмоса на Казанской ТЭЦ-2 путем добавления блока доочистки, который включает в себя адсорбционные фильтры, загруженные гранулированным сорбционным материалом С3 и С4 для очистки обратноосмотического концентрата установки от сульфат- и хлорид- ионов. Доочистка рассмотрена в динамическом режиме эффективность гранулированного сорбента С3 составила: по сульфат-ионам – 97,3 %, по хлорид-ионам – 96,3 %. Эффективность гранулированного сорбента С4: по сульфат-ионам – 96,2 %, по хлорид-ионам – 98,4 %. Рассмотрена утилизация обратноосмотического концентрата методом закачки в нефтяные пласты при нефтедобыче на Ярактинском горизонте.

ГЛАВА 5

РАСЧЕТ ПРЕДОТВРАЩЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕДА И ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРАТА ОТ СУЛЬФАТ- И ХЛОРИД- ИОНОВ ГРАНУЛИРОВАННЫМ СОРБЦИОННЫМ МАТЕРИАЛОМ С4

5.1 Расчет инвестиционных затрат на устройства и комплектующие при изготовлении гранулированного сорбента

Стоимость оборудования должна учитывать рыночную стоимость потребительского оборудования, инвентаря и комплектующих, транспортные расходы, установку и монтаж.

Дополнительные расходы рассчитываются из расчета 3 % от стоимости оборудования, контроллеров, доставки и установки, 3-5 % от транспортных и закупочных затрат и 5-15 % от затрат на установку оборудования [169]. Смета стоимости оборудования представлена в таблиц 5.1.

Таблица 5.1 – Стоимость основного оборудования

Наименование	Кол- во	Цена, тыс. руб. за ед.	Сумма, тыс. руб.	Транспортно- заготовительные расходы (4 %)	Затраты на монтаж (10 %)	Всего капитальных затрат Кз, тыс. руб.
Гранулятор смеситель ТЛГ-080 ООО «Урал ДробСервис»	1	365	365	14,6	36,5	416,1
Камерная печь СНО 160/1250 ООО «ЗМК»	1	412	412	16,48	41,2	469,68
Итого						885,78

Итоговая сумма стоимости основного оборудования для очистки обратноосмотического концентрата от сульфат и хлорид ионов сорбентом С4 в динамических условиях составляет 885,78 тыс. руб. Стоимость основного оборудования K_1 рассчитывается как 10 % от общей суммы технического оборудования, которое является долговсужающим и дорогостоящим. В общую стоимость закладываются расходы на монтаж, транспортировку и приобретение оборудования.

$$K_1 = 0,1 \cdot K_3 = 0,1 \cdot 885,78 = 88,578 \text{ тыс. руб.} \quad (5.1)$$

Для расчета приобретенного хозяйственного инвентаря K_2 , необходимо вложить сумму, равную 3 % от стоимости оборудования [140]:

$$K_2 = 0,03 \cdot K_3 = 0,03 \cdot 885,78 = 26,57 \text{ тыс. руб.} \quad (5.2)$$

Капитальные инвестиции по участку включают в себя: производственный и хозяйственный инвентарь – 26,57 тыс. руб., дорогостоящие и долговсужающие инструменты – 88,578 тыс. руб., технологическое оборудование – 885,78 тыс. руб.

Инвестиции на приобретение основного оборудования и его комплектующих для изготовления гранулированного сорбционного материала С4 составляет 1000,928 тыс. руб.

5.2 Расчет себестоимости изготовления гранулированного сорбционного материала С4

Инвестиционная способность в основные материалы M , руб., рассчитывается как суммарная стоимость всех материальных ресурсов, участвующих в производстве гранулированного сорбционного материала. Формула имеет вид [170;171]:

$$M = H_M \cdot C_M \cdot K_{Т.З}, \quad (5.3)$$

где $K_{Т.З}$ – коэффициент, учитывающий транспортные издержки $K = 1,05$;
 H_M – норма расхода материалов на одну единицу продукции; C_M – цена за 1 кг используемого материала, тыс. руб.

Расчет инвестиционной способности на основные материалы при производстве гранулированного сорбционного материала С4 представлен в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Инвестиции на основные материалы

Материал	Норма расхода, т	Транспортно-заготовительные работы, руб.	Цена материала, руб./т	Затраты на материал, руб.
ЗШО	0,856	1000	–	2000
Связующая жидкость «Жидкое натриевое стекло»	0,0322	2000	16600	14600
Итого				16600

Инвестиционная способность на материалы при производстве гранулированного сорбционного материала С4 составляет 16600 руб.

Амортизационные отчисления [172] A (в рублях) представляют собой расходы, направленные на возмещение стоимости основных производственных средств. Их рассчитывают по формуле

$$A = \Sigma K_i \cdot \frac{H_{ai}}{100}, \quad (5.4)$$

где H_{ai} – норма амортизационных отчислений: для оборудования $H_{ai} = 10$, для дорогостоящих инструментов $H_{ai} = 20$; K_i – инвестиционные затраты.

$$A = 1000,928 \frac{10}{100} + 1000,928 \frac{20}{100} = 100,09 + 200,18 = 300,27 \text{ тыс. руб.}$$

При учете применения в производства основного оборудования годовой объем производства гранулированных сорбентов составляет 600 т, а сумма годовой амортизации равна:

$$A_{\text{экс}} = \frac{A}{600} = \frac{300,27}{600} = 0,50 \text{ тыс.руб.} \quad (5.5)$$

Расчет средств для потребления электроэнергии. Следует учитывать основные технологические стадии в производственной схеме с учетом производительности и электропотребления оборудования для расчета эксплуатационных затрат. Промышленные объекты потребляют электроэнергию согласно тарифу – 5,73 руб./(кВт·ч). Расчет потребляемой электроэнергии при производстве гранулированного сорбента представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Инвестиции при потреблении электроэнергии

Технологические процессы	Затрачиваемая энергия, кВт	Продолжительность, ч	Затраты на электроэнергию, руб.
Изготовление гранул	25	2	286,5
Сушка изготовленных гранул	2,5	10	143,25
Итого			429,75

Затраты потребления электроэнергии составили 429,75 руб. для производства 600 кг готовой продукции. Необходимая сумма затрат составляет $Z_{\text{эл.эн}} = 2578$ руб.

Для определения совокупных затрат на потребление электроэнергии и амортизационных отчислений по оборудованию применяется следующая формула:

$$З_{\text{экс}} = A_{\text{экс}} + З_{\text{эл.эн.}} = 0,5 + 2,578 = 3,078 \text{ тыс. руб.} \quad (5.6)$$

Расчет себестоимости гранулированных сорбентов представлен в табл. 5.4.

Таблица 5.4 – Расчет калькуляция себестоимости гранулированных сорбентов

Наименование	Сумма, тыс. руб.	Процент по отношению к итогу
Приобретение материалов и комплектующих изделий	16,600	98,2
Расходы на техническое обслуживание, эксплуатацию оборудования и транспортных средств	0,375	2,2
Итого	16,975	100

Себестоимость производства 1 т сорбционного материала С4 в год составляет 16975 руб./т.

5.3 Расчет себестоимости очистки обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов с использованием гранулированных сорбционных материалов

Произведен расчет себестоимости очистки 1 м³ обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов гранулированным сорбционным материалом С4.

Время защитного действия слоя адсорбента τ , ч, рассчитывается с учетом 8 ч рабочей смены по формуле:

– по сульфат-ионам:

$$\tau = \frac{ДСЕ_{C4} \cdot m_c \cdot n}{C_0 \cdot Q_{ж}} = \frac{322,2 \cdot 1 \cdot 11857}{132 \cdot 0,8} = 36,11 \text{ ч}; \quad (5.7)$$

– по хлорид-ионам:

$$\tau = \frac{ДСЕ_{C4} \cdot m_c \cdot n}{C_0 \cdot Q_{ж}} = \frac{1,338 \cdot 1 \cdot 11857}{312 \cdot 0,8} = 42,09 \text{ ч.}$$

где $ДСЕ_{C4}$ – динамическая сорбционная емкость, г/кг; n – число адсорбционных фильтров очистки обратноосмотического концентрата; C_0 – начальная концентрация сульфат-ионов (хлорид-ионов) в ООК, г/м³; $Q_{ж}$ – расход жидкости в объемных долях, м³/ч; m_c – масса необходимая для загрузки адсорбционного фильтра, кг.

Расход гранулированного сорбционного материала, кг/год, рассчитывается по формуле

$$P_{C4} = m_c \cdot n \cdot \frac{t_{\text{раб}}}{\tau} = 11857 \cdot 1 \cdot \frac{365 \cdot 24}{39,095} = 2656792 \text{ кг} = 2656,79 \text{ т}, \quad (5.8)$$

где $t_{\text{раб}}$ – фонд рабочего времени в год, ч.

Расчет себестоимости очистки 1 м³ обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов производится по результатам лабораторных испытаний очистки гранулированным сорбционным материалом. В расчете определяется составная часть себестоимости очистки 1 м³ ООК на адсорбционных фильтрах.

Расход сорбционного материала С4 составил 2656,79 т в год.

Средства для производства сорбционного материала 3, тыс. руб.:

$$З_{C4} = Ц \cdot P = 16975 \cdot 2656,79 = 45099010 \text{ руб.}, \quad (5.9)$$

где Ц – цена сорбционного материала С4 тыс. руб.; Р – расход гранулированного сорбционного материала С4, кг/ год.

Удельный расход сорбента $P_{уд}$, кг/м³:

$$P_{удC4} = \frac{P}{Q} = \frac{2656792}{175200} = 15,16 \text{ кг/м}^3, \quad (5.10)$$

где Q – объемный расход обратноосмотического концентрата, м³/год.

Удельные затраты на очистку 1 м³ обратноосмотического концентрата гранулированным сорбционным материалом С4 $З_{1м^3}$ рассчитываются по формуле

$$З_{1м^3} = \frac{З}{Q} = \frac{45099010}{175200} = 25,74 \text{ руб./м}^3. \quad (5.11)$$

В качестве образца для сравнения взяли промышленно выпускаемый активированный уголь марки ДАК, широко используемый в адсорберах. При учёте производительности фильтра и изменений концентраций сульфат- и хлорид-ионов годовой расход угля марки ДАК (РАУ) составит 156,52 т. Средняя рыночная стоимость активированного угля (АУ) $Ц_{АУ}$ равна 149 тыс. руб./т.

Соответственно, при использовании в адсорбере очистной системы УОО угля марки ДАК в год будет затрачено

$$З_{АУ} = Ц_{АУ} \cdot P_{АУ} = 149\,000 \cdot 156,52 = 23321480 \text{ руб.} \quad (5.12)$$

Для расчета стоимости очистки 1 м³ сточной воды на адсорбере с АУ марки ДАК З_{1м³}, руб., применяется формула 5.11:

$$З_{1м^3} = \frac{3}{Q} = \frac{23321480}{175200} = 133 \text{ руб.}$$

5.4 Расчет предотвращенного экологического вреда окружающей среде при очистке обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид- ионов гранулированными сорбционным материалом С4

Оценка предотвращённого ущерба окружающей среде и связанных с этим экологических последствий выполнена в соответствии с [173].

Предотвращённый ущерб проявляется в снижении концентраций токсичных веществ, что способствует улучшению состояния природного объекта. В случае водных ресурсов это достигается через комплекс финансовых, технологических и организационных мер, которые уменьшают вредное воздействие на водную среду и одновременно сокращают экономические затраты предприятия.

В технологиях очистки обратноосмотического концентрата от сульфат и хлорид-ионов рассматривается гранулированный сорбент С4 как твердый отход производства. Таким образом, для утилизации ТБО на предприятии следует выделить объект складирования или захоронения данного отхода.

Размер годового вреда $У$, тыс. руб., наносимого водным объектам, определяется по формуле:

$$У = K_{\text{вг}} \cdot K_{\text{в}} \cdot K_{\text{ин}} \cdot \sum_{i=1}^n H_i m_i \cdot K_{\text{из}} \quad (5.13)$$

где $У$ – размер вреда, тыс. руб.; $K_{\text{вг}}$ – климатический фактор в зависимости от времени года; $K_{\text{в}}$ – экологический коэффициент, учитывающий состояние

водоёма; $K_{ин}$ – индекс-дефлятор, отражающий инфляцию; H_i – такса за сброс i -го загрязняющего вещества, тыс. руб./т; m_j – масса сброшенного вещества i -го типа т; $K_{из}$ – коэффициент, пропорциональный превышению концентрации сброса над фоновым уровнем.

Индекс-дефлятор КИН рассчитывают как произведение годовых индексов-дефляторов по строке «инвестиции», накопленных к текущему периоду. Коэффициент КИЗ равен рассчитанной кратности превышения фактической концентрации над фоновым значением.

По данным предприятия:

- годовой объем сброшенного ООК $Q_{год} = 1750200$ т/год;
- начальная концентрация $C_{SO_4^{2-}} = 132$ мг/дм³, $C_{Cl^-} = 312$ мг/дм³;
- конечная концентрация $C_{SO_4^{2-}} = 5,7$ мг/дм³, $C_{Cl^-} = 98,4$ мг/дм³.

Расчет массы сульфат и хлорид-ионов в воде до и после доочистки $m_{1,2}$, т/год, осуществляется по формуле

$$m_{1,2} = Q_{год} C_{н,к} \cdot 10^{-6}, \quad (5.14)$$

где Q – расход сточных вод, м³/час; C_n – средняя фактическая концентрация сульфат-ионов (хлорид-ионов) в сбрасываемых сточных водах, мг/дм³; C_k – допустимая концентрация катионов сульфат-ионов (хлорид-ионов), мг/кг.

$$m_{SO_4^{2-}} = 1750200 \cdot 132 \cdot 10^{-6} = 231,02 \text{ т/год};$$

$$m_{SO_4^{2-}} = 1750200 \cdot 5,7 \cdot 10^{-6} = 9,9 \text{ т/год};$$

$$m_{Cl^-} = 1750200 \cdot 312 \cdot 10^{-6} = 546,06 \text{ т/год};$$

$$m_{\text{Cl}^-} = 1750200 \cdot 98,4 \cdot 10^{-6} = 172,219 \text{ т/год.}$$

Массовые показатели предотвращения вреда водным объектам при очистке обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов, т/год:

– сульфат-ионы:

$$m = m_1 - m_2 = 231,02 - 9,9 = 221,12 \text{ т/год;}$$

– хлорид-ионы:

$$m = m_1 - m_2 = 546,06 - 172,219 = 373,841 \text{ т/год,}$$

$$У_{\text{СЗ}} = 1,15 \cdot 1,41 \cdot 1 \cdot 16 \cdot 594,961 \cdot 1 = 15435,66 \text{ тыс. руб./год.}$$

Расчет в денежном выражении ущерба, наносимого почвам как объекту природоохранной деятельности (УЩ), производится по следующей формуле

$$\text{УЩ} = \text{УЩ}_{\text{загр}} + \text{УЩ}_{\text{отх}} + \text{УЩ}_{\text{перекр}} + \text{УЩ}_{\text{сн}} + \text{УЩ}_{\text{уничт}}, \quad (5.15)$$

где $\text{УЩ}_{\text{загр}}$ – размер вреда в результате загрязнения почв, руб.; $\text{УЩ}_{\text{отх}}$ – размер вреда в результате порчи, возникшего при складировании на поверхности почвы или почвенной толще отходов производства и потребления, руб.; $\text{УЩ}_{\text{перекр}}$ – размер вреда в результате порчи почв при перекрытии ее поверхности, искусственными покрытиями и (или) объектами (в том числе линейными), руб.; $\text{УЩ}_{\text{сн}}$ – размер вреда в результате

порчи почв при снятии плодородного слоя почвы, руб.; $УЩ_{уничт}$ – размер вреда в результате уничтожения плодородного слоя почвы, руб.

Расчет размера вреда в стоимостном выражении при загрязнении почвенного покрова производится по формуле

$$УЩ_{загр} = C_3 \cdot S \cdot K_r \cdot K_{исп} \cdot T_x, \quad (5.16)$$

где C_3 – степень загрязнения почвы; S – площадь загрязненного участка, m^2 ; K_r – показатель глубины загрязнения; $K_{исп}$ – показатель, учитывающий категорию земель и вид разрешенного использования земельного участка; T_x – такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды.

Коэффициенты для расчета вреда при загрязнении почвы принимаются согласно [174].

Степень загрязнения почвы зависит от соотношения фактического содержания i -го загрязняющего вещества в почве X_i , мг/кг, к нормативу качества окружающей среды для почв X_n , мг/кг:

$$C = \frac{X_i}{X_n}. \quad (5.17)$$

В случае если отношение $C \leq 1$, то данное отношение не включается в формулу расчета.

При значении C в интервале от 5 до 10 C_3 принимается равным 2.

$$УЩ_{загр} = 2,0 \cdot 142 \cdot 3 \cdot 1,8 \cdot 600 = 920160 \text{ руб./год.}$$

Таким образом, предотвращенный экологический вред при внедрении адсорбционной технологии очистки обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов гранулированным сорбентом С4 оценено

$$920160 + 15435,66 = 935\,595 \text{ руб./год.}$$

5.5 Расчет экономической эффективности

Капитальные вложения (К) представляют собой совокупность средств, направленных на покупку оборудования, обеспечивающего полный ход технологического процесса. Их расчет выполнен в табличном виде (табл. 5.5), где для каждого наименования оборудования указаны количество, единичная стоимость и итоговая сумма затрат.

Таблица 5.5 – Расчет капитальных вложений

Статьи затрат	Всего, тыс. руб.
Основное оборудование:	
Резервуар хранения высушенного ЗШО	350
Дезинтегратор	400
Ленточная сушилка	450
Разбрасыватель	250
Вспомогательное оборудование:	
Питатель со шнеком (3 шт.)	250
Проектно-изыскательские работы (7 % от оборудования)	119
Транспортные издержки (доставка и страховка) (2 % от оборудования)	34
Экспертиза проекта (5 % от оборудования)	85
Пуско-наладочные работы (6 % от оборудования)	102
Монтаж оборудования (8 % от оборудования)	136
Строительно-монтажные работы (13 % от оборудования)	221
Непредвиденные расходы (3 % от строительных работ)	51
Итого	2448

При используемой технологии ЗШО перевозка осуществляется грузовым транспортом, вследствие чего основные расходы приходятся на топливо и горюче-смазочные материалы. Стоимость транспортных услуг определяется по следующей формуле:

$$Tr = \frac{M}{B_M} \cdot Ц_{ГСМ} + Д = \frac{438}{14} \cdot 700 = 21,8 \text{ тыс.руб./год.} \quad (5.18)$$

где $M_{вл}$ – масса влажного ЗШО, $M_{вл} = 438$ т; B_M – грузоподъемность автомобиля, $B_M = 14$ т; $Ц_{ГСМ}$ – стоимость горючесмазочных материалов, $Ц_{ГСМ} = 700$ тыс. руб.; $Д$ – дополнительные расходы, тыс. руб.

Для вычисления амортизации воспользуемся формулой

$$АО = 0,12 \cdot КЗ = 0,12 \cdot 2726,8 = 327,2 \text{ тыс. руб./год.} \quad (5.19)$$

Общая годовая стоимость расходов, связанных с внедрением технологии очистки обратноосмотического концентрата от сульфат и хлорид-ионов в динамических условиях сорбционным материалом С4 рассчитывается по формуле

$$З_{общ} = Tr + АО + СЭ_{С4} = 21,8 + 327,2 + 2448 = 2\,797 \text{ тыс. руб. /год.} \quad (5.20)$$

Сокращение расходов на охрану водных ресурсов осуществляется путем внедрения новых экономически эффективных технологий очистки обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов, способствующих снижению сбросов загрязняющих веществ.

Расчет годовых приведенных затрат:

$$З_{год} = E \cdot К + З_{общ}, \quad (5.21)$$

где E – коэффициент нормативного показателя, $E = 0,12$.

$$З_{\text{год}} = 0,12 \cdot 2448 + 2797 = 3\,090,76 \text{ тыс. руб./год.}$$

Чистый экономический эффект за год определяется как разница между экономической выгодой от внедрения водоохраных мероприятий и суммой приведённых затрат:

$$\text{Эф}_{\text{ч}} = \text{Э}_{\text{охр}} - З_{\text{год}}. \quad (5.22)$$

Годовой экономический эффект от программ по охране водных объектов определяется как сумма предотвращённого экологического ущерба и упущенной прибыли.

$$\text{Э}_{\text{охр}} = Y_{\text{п}} + \Pi. \quad (5.23)$$

Размер упущенной прибыли составляет 10 % от величины предотвращенного экологического ущерба:

$$\Pi = 0,1 \cdot 935\,595 = 93\,559,5 \text{ руб./год.}$$

Экономическая эффективность внедрения технологий для реализации мероприятий по охране вод:

$$\text{Э}_{\text{охр}} = 935\,595 + 93\,559,5 = 1\,029\,154,5 \text{ руб./год.}$$

Чистый экономический эффект внедрения технологий для реализации мероприятий по охране вод:

$$\text{Эф}_{\text{ч}} = 1\,029\,154,5 - 3\,090,76 = 1\,026\,063,74 \text{ руб./год.}$$

Срок окупаемости:

$$T = \frac{K}{\text{Эф}_q} = 1,5 \text{ г.}$$

Рентабельность представляет собой оценку эффективности получаемой прибыли к затратам на внедрение технологии очистки обратноосмотического концентрата:

$$P = \frac{\text{Э}_p}{KЗ} \cdot 100 \% = 20 \%$$

Выводы по главе 5

При внедрении на Казанской ТЭЦ-2 технологии очистки ООК от сульфат- и хлорид-ионов гранулированным сорбционным материалом С4 в динамических условиях были получены следующие результаты: величина выбросов загрязняющих веществ составляет 594,96 т год; предотвращенный экологический вред оценивается в 935595 руб. год; экономическая эффективность внедрения технологии составляет 1026063,74 руб./год; 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/дм^3 и 312 мг/дм^3 , 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 (–27,58–(–29,9)) кДж/моль; С2 (–30,96–(–30,51) кДж/моль).

Энергия активации:

– сульфат-ионов: С1 – 74,06 кДж/моль; С2 – 16,04 кДж/моль);

– хлорид-ионов: С1 – 60,71 кДж/моль; С2 – 18,03 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 пласты при нефтедобыче. Результаты фильтрационных исследований показывают, что применение ООК 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 – 16975 руб./т. Предотвращенный экологический вред водоему составил 935 595 руб./год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водный кодекс Российской Федерации [Электронный ресурс] : [федер. закон: принят Гос. Думой 12 апр. 2006 г. : по состоянию на 31 июля 2025 г.]. – Режим доступа : https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_60683/.
2. Региональный глобальный кризис водопотребления : учебное пособие / А. Л. Суздалева [и др.]. – М. : Изд-во МЭИ, 2019. 52 с.
3. Show Waste to bioenergy: a review on the recent conversion technologies / Sze Ying Lee [et al.]. DOI: <https://doi.org/10.1186/s42500-019-0004-7> // BMC Energy. – 2019. – Vol. 1, Iss. 4.
4. Об утверждении методики разработки нормативов допустимых сбросов загрязняющих веществ в водные объекты для водопользователей [Электронный ресурс] : [приказ Министерства природных ресурсов экологии Рос. Федерации от 29 дек. 2020 г. № 1118]. – Режим доступа : <https://docs.cntd.ru/document/573275596?ysclid=mgjktd339y427927514>.
5. Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовке / А.А. Пантелеев [и др.]. – М. : ДеЛи плюс, 2012. – 429 с.
6. Орлов, К.А. Основы оптимизации химико-технологических процессов обработки воды на ТЭС: учебное пособие по курсу «Оптимизация химико-технологических процессов» по направлению «Теплоэнергетика и теплотехника» / К. А. Орлов. – М. : Изд-во МЭИ, 2013. – 47 с.
7. Тверской, В. А. Мембранные процессы разделения. Полимерные мембраны: учебное пособие / В. А. Тверской. – М. : ИПЦ МИТХТ, 2008. – 59 с.
8. Мембраны и мембранные процессы / А. Боттино [и др.] ; под общ. ред. Ю. Т. Панова, Н. С. Попова. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2011. – 148 с.

9. Моделирование процесса мембранного разделения жидкой смеси в среде Aspen HYSYS / А. В. Малыгин [и др.] // Тонкие химические технологии. – 2025. – № 1. – С. 75-88.
10. Оценка основных показателей технологии обратного осмоса / М.Х. Умарова [и др.] // Заметки ученого. – 2019. – № 8 (42). – С. 48-55.
11. Маргулова, Т. Х. Водные режимы тепловых и атомных электростанций / Т. Х. Маргулова, О. И. Мартынова. – М. : Высшая школа, 2007. – 319 с.
12. Зильберглейт, М. А. Физико-химические методы в технологии водоподготовки и очистки сточных вод / М. А. Зильберглейт, М. В. Попова. – Минск : БГТУ, 2023. – 124 с.
13. Алексеев, Л.С. Контроль качества воды / Л. С. Алексеев. – М. : Инфра-М, 2004. – 154 с.
14. Ивлеева, А. М. Современные методы очистки воды : учебное пособие / А. М. Ивлеева, С. В. Образцов, А. А. Орлов. – Томск : Изд-во Томского политехн. ун-та, 2010. – 78 с.
15. Беляев, С.Д. Технологические нормативы и целевые показатели качества поверхностных вод / С.Д. Беляев // Водное хозяйство России, 2015. – №6. – С.18–27.
16. Stability of treatment for anterior open-bite malocclusion: a meta-analysis / Geoffrey M. Greenlee [et al.] // American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthoped. – 2011. – Vol. 139. – Pp. 154-169.
18. Zakiya, Tabassum. Treatment and Disposal Methods of Concentrate Stream of Seawater Reverse Osmosis: A Review / Zakiya Tabassum, Rajalakshmi Mudbidre // Nature Environment and Pollution Technology. – 2021. – Vol. 20, Iss. 4. – Pp. 1403-1414.
19. Occlusal and functional conditions after surgical correction of anterior open bite deformities / T. J. Hoppenreijds [et al.] // Int. J. Adult. Orthod. Orthognath. Surg. – 1996. – Vol. 11. – Pp. 29-39.

20. Akkaya, S. Post-retention results of spring-loaded posterior bite-block therapy / S. Akkaya, S. Haydar // *Aust. Orthod. J.* – 1996. – Vol. 14, Iss. 3. – Pp. 179-83.
21. Tapley, B. D. GRACE measurements of mass variability in the Earth system / B. D. Tapley // *Science*. – 2004. – Vol. 305, Iss. 5683. – Pp. 503-505.
22. Sakumura, C. Ensemble prediction and intercomparison analysis of GRACE time-variable gravity field models / C. Sakumura, S. Bettadpur, S. Bruinsma // *Geophysical Research Letters*. – 2014. – Vol. 41, Iss. 5. – Pp. 1389-1397.
23. An overview of plant responses to soil waterlogging / C. Parent [et al.] // *Plant Stress*. – 2008. – Vol. 2, Iss. 1. – Pp. 20-27.
24. Excessive rainfall leads to maize yield loss of a comparable magnitude to extreme drought in the United States / Li Yan [et al.] // *Glob Change Biol*. – 2019. – Pp. 1–13.
25. Stability of anterior open bite nonextraction treatment in the permanent dentition / G. Janson [et al.] // *Am. J. Orthod. Dentofacial. Orthop.* – 2003. – Vol. 124. – Pp. 265-76.
26. Geochemical barriers for environmental protection and of recovery of nonferrous metals / V. Chanturiya [et al.] // *J. Environmental Sci. & Health, Part A*. – 2014. – Vol. 49, Iss. 12. – Pp. 1409-1415.
27. Geochemistry of a permeable reactive barrier for metal and acid mine drainage / S. G. Benner [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 1999. – Vol. 33, Iss. 16. – Pp. 2793-2799.
28. Sanza, M. A. Fujairah reverse osmosis plant: 2 years of operation / M. A. Sanza, V. Bonnélyea, G. Cremerb // *Desalination*. – 2007. – Vol. 203, Iss. 1-3. – Pp. 91-99.
29. Michaela, Petersková. Extraction of valuable metal ions (Cs, Rb, Li, U) from reverse osmosis concentrate using selective sorbents / Michaela Petersková, César Valderrama, Oriol Gibert, José Luis Cortina // *Desalination*. – 2012. – Vol. 286. – Pp. 316-323.

30. Phillips D. H. Uranium removal from contaminated groundwater by synthetic resins / D. H. Phillips, B. Gu, D. B. Watson, C. S. Parmele // *Water Res.* – 2008. – Vol. 42. – Pp. 260-268.
31. Sung, Hee Joo. Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: A review / Hee Joo Sung, Tansel Berrin // *Journal of Environmental Management.* – 2015. – Vol. 150. – Pp. 322-335.
32. Гольдберг, В. М. Подземное захоронение промышленных сточных вод / В. М. Гольдберг. – М. : Недра, 1994. – 282 с.
33. Белицкий, Р. С. Охрана природных ресурсов при удалении жидких отходов в недра земли / Р. С. Белицкий. – М. : Недра, 1976. – 145 с.
34. Воронов, В. Н. Водно-химические режимы ТЭС и АЭС: учебное пособие / В. Н. Воронов, Т. И. Петрова ; под ред. А. П. Пильщикова. – М. : Издательский дом МЭИ, 2009. – 240 с.
35. РД 34.37.102-92. Методические указания по проектированию обессоливающих установок с противоточными фильтрами. – М. : НИИ им. Ф. Э. Дзержинского, 1992. – 22 с.
36. Высоцкий, С. П. Совершенствование обратноосмотического обессоливания воды / С. П. Высоцкий, А. А. Печенога // *Научный вестник НИИГД Респиратор.* – 2020. – № 2 (57). – С. 82-89.
37. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly / D. Banks [et al.] // *Environmental Geology.* – 1997. – Vol. 32, Iss. 3. – Pp. 157-174.
38. Рябчиков, Б. Е. Современная водоподготовка / Б. Е. Рябчиков. – М. : ДеЛи плюс, 2013. – 680 с.
39. Ning, R. Y. Random reverse osmosis process for zero-liquid discharge / R. Y. Ning, T. L. Troyer // *Desalination.* – 2009. – Vol. 237, Iss. 1-3. – Pp. 238-242.
40. Rajat K. Chakraborti. Bays natural treatment of high-strength reverse osmosis concentrate by constructed wetlands for reclaimed water use / Rajat K. Chakraborti, S. James // *Water.* – 2020. – Vol. 12, Iss. 158. – Pp. 22.

41. A Pilot Study of a Subsurface Flow Constructed Wetland Treating Membrane Concentrate Produced from Reclaimed Water / R. K. J. Chakraborti [et al.] // Water Sci. Technol. – 2015. – Vol. 72. – Pp. 260-268.

42. Extraction of valuable metal ions (Cs, Rb, Li, U) from reverse osmosis concentrate using selective sorbents / Michaela Petersková [et al.] // Desalination. – 2012. – Vol. 286. – Pp. 316-323.

43. Uranium removal from contaminated groundwater by synthetic resins / D. H. Phillips [et al.] // Water Res. – 2008. – Vol. 42. – Pp. 260-268.

44. Sung, Hee Joo. Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: a review / Sung Hee Joo, Berrin Tansel // Journal of Environmental Management. – 2015. – Vol. 150. – Pp. 322-335.

45. Способ очистки сточных вод от сульфат-ионов: пат. 2323164 Рос. Федерация № 2006134811/15; заявл. 02.10.2006; опубл. 27.04.2008.

46. Способ очистки сульфатсодержащих сточных вод: а. с. 1330078 СССР № 3944627/23-26; заявл. 08.07.1985; опубл. 15.08.1987, Бюл. № 30.

47. Способ очистки сточных вод от сульфат-ионов: пат. 2559489 Рос. Федерация № 2014115384/05; заявл. 16.04.2014; опубл. 10.08.2015.

48. Smit J.P. The purification of polluted mine water // Proc. Intern. Symp. on Mine Water & Environment for the 21st Century. Seville, Spain. 1999.

49. Способ очистки воды от сульфатов реагентным методом: пат. 2641930 Рос. Федерация № 2015129315; заявл. 16.07.2015; опубл. 23.01.2018.

50. Способ очистки сточных вод от сульфат-ионов: пат. 2011136331 Рос. Федерация № 2011136331/05; заявл. 31.08.2011; опубл. 10.03.2013.

51. Способ очистки кислых сточных вод от сульфат-ионов: пат. 2071451 Рос. Федерация № 92 5021703; заявл. 10.01.1992; опубл. 10.01.1992.

52. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и безвредности для человека факторов среды обитания [Электронный ресурс]: утв. постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 28 янв. 2021 г. № 2. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/573500115?ysclid=mgjeeob2d6945857470>.

53. Апельцин, И. Э., Клячко В.А. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения / И. Э. Апельцин, В. А. Клячко. – М. : Стройиздат, 1962. – 340 с.

54. Об утверждении Методических указаний по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 22 декабря 2016 г.) // Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти. М., 2009. 69 с.

55. Очистка воды от хлоридов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://sistemyochistkivody.ru/ochistka-vodyiotxloridov.html?ysclid=mgjekpg6oy570104469>.

56. Mattila K., Zaitsev G., Langwaldt J. Biological removal of nutrients from mine waters. Biologinen ravinteiden poisto kaivosvedesta. Final report – loppuraportti. 2007. 99 p.

57. Jenssen, P. D. Potential use of constructed wetlands for wastewater treatment in northern environments / P. D. Jenssen, T. Maehlum, T. Krogstad // Water Science Techniques. – 1993. – Vol. 28, Iss. 10. – Pp. 149-157.

58. Установка для обессоливания воды: пат. 152195 Рос. Федерация № 2014133020/05; заявл. 11.08.2014; опубл. 10.05.2015.

59. Электрохимическая очистка воды от сульфатов и хлоридов в присутствии ионов жесткости / Ю.А. Омельчук [и др.] // Вода: химия и экология. – 2015. – № 8. – С. 30-37.

60. Способ очистки минерализованных стоков: пат. 2056366 Рос. Федерация № 5051541/26; заявл. 06.07.1992.

61. Устройство для очистки сточных вод: пат. 2617156 Рос. Федерация № 2015153614; заявл. 14.12.2015; опубл. 21.04.2017.

62. Способ очистки сточных вод: пат. 2490216 Рос. Федерация № 2011147884/10; заявл. 24.11.2011; опубл. 20.08.2013.

63. Кульский, Л. А. Технология очистки природных вод / Л. А. Кульский, П. П. Строкач. – Киев : Вища школа, 1986. – 352 с.
64. Стахов, Е. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов / Е. А. Стахов. – Л.: Недра, 1983. – 263 с.
65. Колышкин, Д. А. Активные угли. Свойства и методы испытаний: справочник / Д. А. Колышкин. – Л.: Химия, 1972. – 56 с.
66. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А. М. Когановский [и др.]. – М. : Химия, 1983. – 288 с.
67. Микробиологические исследования сточных карьерных вод с целью разработки технологии их очистки от загрязняющих веществ группы азота (нитрит-ионов, нитрат-ионов, ионов аммониевых соединений) до утвержденных нормативов допустимых концентраций : отчет по договору № 27-3-12 от 1 октября 2012 г. – ИППЭС КНЦ РАН, 2013. – 29 с.
68. Riddhi, Dhumal. Bioadsorbents for the removal of salt ions from saline water: a comprehensive review / Riddhi Dhumal, Parag Sadgir // Journal of Engineering and Applied Science. – 2023. – Pp. 2-21.
69. Максимович, Н. Г. Использование геохимических барьеров для очистки изливов кислых вод Кизеловского угольного бассейна / Н. Г. Максимович // Инженерная геология. – 2011. – С. 20–25.
70. Максимович, Н. Г. Теоретические и прикладные аспекты использования геохимических барьеров для охраны окружающей среды / Н. Г. Максимович // Инженерная геология. – 2010. – № 3. – С. 20-28.
71. Thermogravimetric analysis of the catalytic effect of metallic compounds on the combustion behaviors of coals / K. Yin [et al.] // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2012. – Vol. 106. – Pp. 369-377.
72. Study on brown coal pyrolysis and catalytic pyrolysis / G. W. Zhao [et al.] // Adv. Mater. Res. – 2011. – Vol. 236. – Pp. 660-663.
73. Larionov K.B., Mishakov I.V., Slyusarskiy K.V., Bolgova D.A., Lavrinenko S.V. Influence of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Initiation Additive in Two-Stage Mode

Conditions of Coal Pyrolytic Decomposition // MATEC Web of Conferences. – 2017. – V. 141. – P. 1-26.

74. Mattila K., Zaitsev G., Langwaldt J. Biological removal of nutrients from mine waters. Biologinen ravinteiden poisto kaivosvedesta. Final report – loppuraportti. 2007. 99 p.

75. Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles for enhanced removal of Bisphenol A and natural organic matter / H. Park [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2015. – Vol. 286. – Pp. 315-324.

76. Adsorption of phenolic compounds onto the activated carbons synthesized from pulp and paper mill sludge: equilibrium isotherm, kinetics, thermodynamics and mechanism studies / M. Masomi [et al.] // International Journal of Engineering, Transactions A: Basic. 2014. – Vol. 27, Iss. 10. – Pp. 1485-1494.

77. Способ очистки кислых сточных вод от сульфатов тяжелых металлов: пат. 2448054 Рос. Федерация № 2010128360/05; заявл. 08.07.2010; опубл. 20.04.2012.

78. Милованов, Л. В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии / Л. В. Милованов. – М. : Металлургия, 1971. – 384 с.

79. Effects of Catalysts on Combustion Reactivity of Anthracite and Coal Char with Low Combustibility at Low / C. Zou [et al.] // High Heating Rate J. Therm. Anal. Calorim. – 2016. – Vol. 126. – Pp. 1469-1480.

80. Стерман, Л. С. Физические и химические методы обработки воды на ТЭС : учебник для вузов / Л. С. Стерман, В. Н. Покровский. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 328 с.

81. Application of permanganate in the oxidation of micropollutants: a mini review / X. Guan, [et al.] // Frontiers of Environmental Science & Engineering. – 2010. – Vol. 4, Iss. 4. – Pp. 405-413.

82. Combustion of bituminous coal and semicoke with copper salts / K. B. Larionov [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2021. – Vol. 213. – Pp. 106-116.

83. Устройство для очистки сточных вод: пат. 2617156 Рос. Федерация № 2015153614; заявл. 14.12.2015; опубл. 21.04.2017.

84. Способ очистки сточных вод: пат. 2490216 Рос. Федерация № 2011147884/10; заявл. 24.11.2011; опубл. 20.08.2013.

85. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – 2-е изд. – М. : Химия, 1984. – 592 с.

86. Николаева, Л. А. Сорбционные свойства шлама осветлителей при очистке сточных вод электростанций от нефтепродуктов / Л. А. Николаева, Е. Н. Бородай, М. А. Голубчиков // Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. – 2011. – № 1-2. – С. 132-137.

87. Пайгамов, Р. А. Исследование структуры и состава углеродных адсорбентов, полученных на основе Ангренского угля / Р. А. Пайгамов, И. Д. Эшметов // Фундаментальные и практические проблемы физической и коллоидной химии и их инновационные решения: сб. ст. Междунар. науч.-практ. конф. – Наманган, 2024. – С. 579-581.

88. Park, J. M. Melamine/polyaniline-derived carbons with record-high adsorption capacities for effective removal of phenolic compounds from water [Электронный ресурс] / J. M. Park, C. M. Kim, S. H. Jung // Chemical Engineering Journal. 2021. Vol. 420. Pp. 127627. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127627>.

89. Николаева Л.А., Бородай Е.Н., Голубчиков М.А. Сорбционные свойства шлама осветлителей при очистке сточных вод электростанций от нефтепродуктов // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2011. № 11. С. 7-9.

90. Смирнов, А. Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 169 с.

91. Домрачева, В. А. Теоретическое обоснование и разработка технологий получения углеродных сорбентов для извлечения ценных компонентов из сточных вод и техногенных образований : дис. ... д-ра техн. наук / В. А. Домрачева. – Иркутск, 2006. – 284 с.

92. Соловьев, Л. П. Утилизация зольных отходов тепловых электростанций / Л. П. Соловьев, В. А. Пронин // Современные наукоемкие технологии. – 2011. – № 3. – С. 40-42.

93. Geochemistry of a permeable reactive barrier for metal and acid mine drainage / S.G. Benner [et al.] // Environmental Science & Technology. – 1999. – Vol. 33, Iss. 16. – Pp. 2793-2799.

94. Капустин, Ф. Л. Российские стандарты по использованию золошлаков теплоэнергетики в производстве строительных материалов / Ф. Л. Капустин, В. М. Уфимцев // Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование: матер. II Междунар. науч.-практ. семинара. – 2019. – С. 57-64.

95. Эрназаров, Мухаммад-тохир. Исследование по переработки золошлаков ангренской ТЭС / Мухаммад-тохир Эрназаров, Севара Кенжаева // Цифровые технологии в промышленности. – 2024. – № 2. – С. 25-32.

96. Пугин, К. Г. Строительство автомобильной дороги с использованием техногенных материалов / К. Г. Пугин, В. С. Юшков // Транспорт. транспортные сооружения. Экология. – 2011. – № 1. – С. 35-43.

97. Гусев, К. П. Перспективы использования золошлаковых отходов для рекультивации земель, нарушенных горными работами / К. П. Гусев, В. В. Ларичкин, Н. И. Ларичкина // Фундаментальная наука и технологии – перспективные разработки: сб. матер. конф. – М., 2016. – С. 118-121.

98. Варданян, М. А. Золошлаковые отходы как вторичные материальные ресурсы / М. А. Варданян // Труды Братского государственного университета. Серия: Естественны и инженерные науки. – 2006. – № 1. – С. 12-17.

99. Прокопец, В. С. Использование золошлаковых отходов Омской ТЭЦ для освоения пойменных территорий / В. С. Прокопец // Ориентированные фундаментальные и прикладные исследования – основа модернизации и инновационного развития архитектурно-строительного

и дорожно-транспортного комплексов России: матер. Междунар. 66-й науч.-практ. конф. – Омск, 2012. – С. 174-176.

100. Физико-химические свойства алюмосиликатных полых микросфер / Т. Н. Теряева [и др.] // Вестник КузГТУ. – 2013. – № 5. – С. 86-90.

101. Промпродукты селективного отбора высококальциевых летучих зол и получение на их основе специальных цементов и магнитных микросфер / О. М. Шаронова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – № 18. – С. 405-416.

102. Получение ценосфер из энергетических зол стабилизированного состава и их свойства / Т. А. Верещагина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 379-391.

103. Адеева, Л. Н. Зола ТЭЦ – перспективное сырье для промышленности / Л. Н. Адеева, В. Ф. Борбат // Вестник Омского ун-та. – 2009. – № 2. – С. 141-151.

104. Фоменко, А. И. Характеристика микросфер золы уноса для их использования в качестве сорбента // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19, № 6. – С. 696-702.

105. ГОСТ Р 51641-2000. Материалы, фильтрующие зернистые. Общие технические условия. – М., 2001. – 14 с.

106. ГОСТ 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта. – М., 1995. – 13 с.

107. Конончук, П. Ю. Адаптация метода оптической счетной микроскопии для определения гранулометрического состава почв: автореф. дис. ... канд. с.-х. наук / П. Ю. Конончук. – СПб., 2009. – 44 с.

108. ГОСТ 10847-2019. Метод определения зольности. – М., 2020. – 9 с.

109. Гаврилова, Н. Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных : учебное пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – М. : РХТУ имени Д.И. Менделеева, 2015. – 132 с.

110. ГОСТ 16188-70. Сорбенты. Метод определения прочности при истирании. – М., 1971. – 11 с.
111. ASTM D4058. Стандартный метод испытаний на истирание и абразивную устойчивость катализаторов и носителей катализаторов.
112. ГОСТ 12597-67 Адсорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе. – М., 1989. – 6 с.
113. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды / А. Т. Лебедев. – М., 2013. – 632 с.
114. ПНД Ф 14.1:2:3.108-97. Методика измерений массовой концентрации сульфатов в пробах природных и сточных вод титриметрически методом с нитратом свинца. – М., 2016. – 23 с.
115. ПНДФ 14.1:2.111-97. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод меркуриметрическим методом. – М., 2011. – 18 с.
116. РД 52.24.365-2008. Массовая концентрация натрия в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом. – Ростов-на-Дону, 2008. – 30 с.
117. РД 52.24.433-2018. Методика измерений фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты. – Ростов-на-Дону, 2018. – 30 с.
118. ПНД Ф 14.1:2:4.254-09. Методика измерений массовых концентраций взвешенных и прокаленных взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом. – М., 2012. – 14 с.
119. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. – М. : РЭФИА, НИА-Природа, 2002. – 119 с.
120. Дытнерский, Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю. И. Дытнерский. – М. : Химия, 1978. – 352 с.

121. Копылов, А. С. Водоподготовка в энергетике: учебное пособие для вузов / А. С. Копылов, А. М. Лавыгин, В. Ф. Очков. – М. : Издательский дом МЭИ, 2006. – 309 с.

122. Модернизация водоподготовительной установки на Казанской ТЭЦ-2 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.tatgencom.ru/gencom/expo-2011/dowland/water_preparation_08.pdf.

123. Широков, Ю. А. Экологическая безопасность на предприятии : учебное пособие для вузов / Ю. А. Широков. – 3-е изд. – СПб.: Лань, 2022. – 360 с.

124. Шкорб, М. С. Водоподготовка и водный режим паротурбинных электростанций / М. С. Шкорб, Ф. Г. Прохоров. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961. – 471 с.

125. Кот, А. А. Водоподготовка и водный режим атомных электростанций / А. А. Кот. – М. : Атомиздат, 1964. – 343 с.

126. Николаева, Л. А. Исследование утилизации шлама водоподготовки ТЭС в качестве сорбента при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, Р. Я. Недзвецкая // Вода: химия и экология. – 2012. – № 8. – С. 80-84.

127. Применение шлама, образующегося на водоподготовительной установке ТЭС, в качестве сорбента при биологической очистке сточных вод: пат. 2443636 Рос. Федерация № 2010122769/10; заявл. 03.06.2010; опубл. 27.02.2012.

128. Николаева, Л. А. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод модифицированным карбонатным шламом: дис. по специальности 03.02.08 Экология (в химии и нефтехимии) д-ра техн. наук / Л. А. Николаева. – Казань, 2017. – 267 с.

129. Худякова, Л. И. Решение проблемы утилизации золошлаковых отходов / Л. И. Худяков, О. В. Войлошников // Безопасность жизнедеятельности. – 2016. – № 3. – С. 39-41.

130. Остапенко, Г. И. Коллоидная химия: практикум по адсорбции / Г. И. Остапенко. – Тольятти: ТГУ, 2010. – 71 с.
131. Сальников, Е. В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов : учебное пособие / Е. В. Сальников, Е. А. Кудрявцева. – Оренбург: ОГУ, 2012. – 220 с.
132. Карнаухов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск : Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с
133. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М. : Мир, 1979. – 564 с.
134. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. – М. : Мир, 1986. – 488 с.
135. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг ; пер. с англ. канд. физ.-мат. наук В. А. Эльтекова и канд. хим. наук Ю. А. Эльтекова ; под ред. чл.-кор. АН СССР К. В. Чмутова. – М. : Мир, 1984. – 306 с.
136. Николаева, Л. А. Очистка обратноосмотического концентрата золошлаковыми отходами ТЭС / Л. А. Николаева, Э. Р. Зайнуллина, Р. И. Саяхов // Экология и промышленность России. – 2024. – Т. 28, № 9. – С. 10–15.
137. 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.
138. Зайнуллина, Э. Р. Изучение процесса очистки обратноосмотического концентрата ТЭС отходом энергетики / Э. Р. Зайнуллина // Тинчуринские чтения – 2022 «Энергетика и цифровая трансформация»: матер. Междунар. молодежная науч. конф. – Казань, 2022. – С. 695-697.

139. Лаптев, А. Г. Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов / А. Г. Лаптев. – Казань : Изд-во Казанск. ун-та, 2007. – 500 с.
140. Шумяцкий, Ю. И. Адсорбционные процессы : учебное пособие / Ю. И. Шумяцкий. – М. : Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2005. – 164 с.
141. Николаева, Л. А. Исследование зависимости сорбционной емкости шлама осветлителей ТЭС от гранулометрического состава / Л. А. Николаева, Д. Р. Гараев, М. А. Голубчиков // Тинчуринские чтения: матер. V Междунар. молодежной науч. конф. – Казань, 2010. – Т. 2. – С. 153-154.
142. Зайнуллина, Э. Р. Очистка обратноосмотического концентрата сорбционным материалом на основе отхода энергетики на промышленных предприятиях / Э. Р. Зайнуллина // XXV Всерос. аспирантско-магистерский науч. семинар, посвящ. Дню энергетика. – Казань, 2022. – С. 455-457.
143. Маслов, С. Г. Термодинамика адсорбции соединений на гуминовых кислотах / С. Г. Маслов, Л. И. Тарновская // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 1. – С. 98–103.
144. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. – М. : РЭФИА, НИА-Природа, 2002. – 119 с.
145. Мазо, А. А. Обессоливание воды ионитами / А. А. Мазо, В. Д. Гребенюк. – М. : Химия, 1980. – 256 с.
146. Изотов, А. А. Способы снижения воздействия дренажных вод на окружающую среду в горнодобывающих районах / А. А. Изотов, О. Н. Ковердяев, О. О. Вершинина // Горн. журн. – 2006. – № 10. – С. 103-106.
147. Compacted sewage sludge as a barrier for tailing impoundment / B. Wang [et al.] // Environmental Earth Sci. – 2010. – Vol. 61. – Pp. 931-937.
148. Иониты. Каталог / под ред. А.Б. Пашкова. – Черкассы, 1975. – 36 с.
149. Макаренко, И. Н. Ионообменное обессоливание и умягчение вод с повышенными уровнями минерализации и жесткости / И. Н. Макаренко,

И. Н. Трус, В. Н. Грабитченко // Труды одесского политехнического университета. – 2014. – № 1. – С. 235-241.

150. Теоретические основы деминерализации пресных вод / М. М. Сенявин [и др.]. – М. : Наука, 1975. – 324 с.

151. Прохоров, Ф. Г. Руководящие указания по химическому обессоливанию воды ионитами / Ф. Г. Прохоров. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1957. – 192 с.

152. Справочник химика-энергетика / под ред. С. М. Гурвича. – М. : Энергия, 1972. – Т. I. – 455 с.

153. Апельцин, И. Э. Иониты и их применение / И. Э. Апельцин. – М. : Стандартгиз, 1949. – 819 с.

154. Канализация населенных мест и промышленных мероприятий. Справочник проектировщика // под ред. В.Н. Самохина. – М. : Стройиздат, 1981.

155. Питатель типа «P126-P741» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://press-torf.m-b.ru/products/index.php?cid=41&ID=441>.

156. Салдадзе, К. М. Химические активные полимеры / К. М. Салдадзе, Б. Я. Кельман. – М. : Химия, 1969. – С. 188–193.

157. Пичугин, Е. А. Аналитический обзор накопленного в Российской Федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанции / Е. А. Пичугин // Проблемы региональной экологии. – 2019. – № 4. – С. 77-87.

158. Романков, П. Г. Массообменные процессы химической технологии / П. Г. Романков, В. Ф. Фролов. – Л. : Химия, 1990. – 384 с.

159. Кязимов, Ф. К. Исследование процесса вытеснения нефти различными минерализованными водами / Ф. К. Кязимов // Вектор ГеоНаук. – 2019. – № 2 (3). – С. 25-29.

160. Коновальцева, Е. С. Нефтегазовая геология : учебник / Е. С. Коновальцева. – М. : Недра, 2010. – 360 с.

161. Конторович, А. Э. Геология нефти и газа Сибирской платформы : учебник / А. Э. Конторович, В. С. Сурков, А. А. Трофимук. – М. : Недра, 1981. – 552 с.
162. Лурье, Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод / под. ред. д-ра хим. наук Ю.Ю. Лурье. – 2-е изд., испр. – М. : Химия, 1973. – 376 с.
163. Воробьев, А. Е. Ресурсовоспроизводящие технологии горных отраслей / А. Е. Воробьев. – М. : Изд-во МГГУ, 2001. – 150 с.
164. Бортникова, С. Б. Геохимия техногенных систем / С. Б. Бортникова, О. Л. Гаськова, Е. П. Бессонова. – Новосибирск: Гео, 2006. – 169 с.
165. Гудков, Н. О. Выбор воды для заводнения нефтяных пластов месторождений Ставропольского Края / Н. О. Гудков, И. А. Бурлаков, Т. Ф. Корягина // Нефтепромысловое дело. – 1965. – № 2. – С. 23-27.
166. Ступоченко, В. Е. Научное обоснование методов интенсификации разработки глиносодержащих коллекторов и усовершенствованных полимерных технологий с целью повышения нефтеотдачи пласта: дис. по специальности 25.00.17 Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых меторождений д-ра техн. наук / В. Е. Ступоченко. – М., 2000. – 438 с.
167. МаксUTOва, Р. А. Технология и техника для повышения производительности скважин и нефтеотдачи пластов / Р. А. МаксUTOва. – М., 1991. – 191 с.
168. Галеев, Р. Г. Повышение выработки трудноизвлекаемых запасов углеводородного сырья / Р. Г. Галеев. – М., 1997. – 352 с.
169. Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды [Электронный ресурс] : [приказ Министерства природных ресурсов и экологии Рос. Федерации от 8 июля 2010 г. № 238 : с изменениями на 18 ноября 2021 г.]. – Режим доступа: <http://pravo.gov.ru/>.
170. Об утверждении критериев отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду

[Электронный ресурс] : [приказ Министерства природы Рос. Федерации от 4 декабря 2014 г. № 536]. – Режим доступа: <https://law.tks.ru/document/25319>.

170. Об утверждении Положения о Министерстве природных ресурсов и экологии Российской Федерации и об изменении и признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации [Электронный ресурс] : [постановление Правительства РФ от 11 ноября 2015 г. № 1219]. – Режим доступа: <http://pravo.gov.ru>.

171. Семенов, В. М. Экономика предприятия: учебное пособие / М. Семенов. – М. : Центр экономики и маркетинга, 1996. – 184 с.

172. Ушакова, Е. О. Методика определения экономической эффективности затрат на природоохранные мероприятия / Е. О. Ушакова // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2006. – С. 185-190.

173. Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства [Электронный ресурс] : [приказ Минприроды от 13 апреля 2009 г. № 87]. – Режим доступа: <https://base.garant.ru/12167365/?ysclid=mgjntc0jes955613430>.

174. Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды [Электронный ресурс] : [приказ Минприроды России от 8 июля 2010 г. № 238]. – Режим доступа : https://enradm.gosuslugi.ru/netcat_files/424/3479/16.pdf.

175. ГОСТ Р 57074-2016. Оценка эффективности водоохранной деятельности. – М., 2019. – 23 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Статистическая обработка данных

Результат статистической обработки данных сорбционной емкости сорбентов С1, С2, С3, С4 по сульфат- и хлорид-ионам

Время, мин	Сорбционный материал С1	Сорбционный материал С2	Сорбционный материал С3	Сорбционный материал С4
	Модельный раствор Na ₂ SO ₄			
10	9,1±0,01	10,5±0,01	8,7±0,01	8,4±0,01
120	9,5±0,02	10,6±0,03	9,1±0,04	8,7±0,04
180	9,7±0,01	10,2±0,02	9,4±0,02	8,9±0,02
240	9,8±0,03	10,3±0,03	9,6±0,03	9,3±0,03
300	9,8±0,02	10,4±0,04	9,7±0,04	9,3±0,04
360	9,8 ±0,04	10,4±0,04	9,7 ±0,03	9,3 ±0,03
	Модельный раствор NaCl			
10	175,2±0,01	172,2±0,01	174,2±0,01	170,0±0,01
120	175,0±0,04	172,1±0,04	174,7±0,04	170,1±0,04
180	175,2±0,02	172,0±0,02	174,5±0,02	170,1±0,02
240	175,1±0,03	172,1±0,03	174,5±0,03	170,2±0,03
300	175,2±0,04	172,1±0,04	174,7±0,04	170,0±0,04
360	175,2 ±0,03	172,1 ±0,03	174,8 ±0,03	170,1 ±0,03

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Режимная карта котла БКЗ-210/140 ст. № 11 при работе на Кузнецком каменном угле Казанской ТЭЦ-2

№ п/п	Наименование		Обозначение	Размерность	Паропроизводительность котла (приведенная)		
					160	190	210
1.1	Давление перегретого пара		$P_{пп}$	кгс/см ²	140		
1.2	Температура перегретого пара		$t_{пп}$	°C	560		
1.3	Температура питательной воды		$t_{пг}$	°C	230		
2	Количество работающих горелок			шт.	8	8	8
2.1	Тонина помола			%	11-14		
3	Давление воздуха за воздухоподогревателем р			кгс/см ² шт	80	90	130
3.1	Дутьевой вентилятор	в работе А/Б	n	шт.	2		
		Токовая загрузка А/Б	I	А	38/48	39/50	47/52
		Степень открытия А/Б	УП	%	37	44	82
4	Температура газов в поворотной камере			°C	440	480	500
4.1	Температура уходящих газов		U_{yx}	°C	113	114	115
4.2	Разрежение вверху топки			кгс/см ²	1-2		
4.3	Содержание O ₂ за ВЗ-II ст.		O ₂	%	1,5	1,3	1,1
4.4	Коэффициент избытка воздуха за ВЗ-1 ст.		a	—	1,07	1,06	1,05
4.5	Дымосос	В работе	n	шт.	2		
		Токовая загрузка А/Б	I	А	52	53	54
		Степень открытия А/Б	УП	%	28	31	35

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Акт об использовании результатов диссертационной работы ООО «КПЭИ»



Общество с ограниченной ответственностью «Компания ПроектЭнергоИнжиниринг»

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Зайнуллиной Элеоноры Райнуровны
«Очистка обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид- ионов сорбентами на основе отходов энергетики»

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационной работы Зайнуллиной Э.Р. выполненной в ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», имеют существенное значение для дальнейших разработок проектных решений будущих объектов проектирования, выполняемых ООО «КПЭИ».

Зайнуллиной Э.Р. разработан способ очистки обратноосмотического концентрата ТЭС от сульфат- и хлорид- ионов сорбционными материалами, изготовленными на основе отходов энергетики. Полученные результаты позволяют применять оптимальные технические решения при проектировании энергетических объектов.

Руководитель ОП г. Казани



Н.Ф. Локтев

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Акт об использовании результатов диссертационной работы ФЛ АО «ТАТЭНЕРГО» – Казанская ТЭЦ-1



СПРАВКА

Об использовании результатов диссертационного исследования
Зайнуллиной Э.Р. «Очистка обратноосмотического концентрата ТЭС от сульфат- и хлорид-ионов сорбентами на основе отходов энергетики»
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Зайнуллиной Э.Р. разработана технология очистки обратноосмотического концентрата ТЭС от сульфат- и хлорид-ионов сорбционными материалами на основе отходов энергетики. Данные технические решения являются актуальными, так как позволяют проводить эффективную очистку до требуемых значений нормативно допустимого сброса или возврата в технологический цикл, что способствует снижению антропогенной нагрузки на окружающую природную среду.

Данные технические решения актуальны для внедрения, результаты диссертационного исследования Зайнуллиной Э.Р. имеют научно-практическую ценность и могут применяться при разработке технических решений на ФЛ АО «Татэнерго» – «Казанская ТЭЦ-1».

Главный инженер



Р.Р. Хайбуллин

КАЗАНСКАЯ ТЭЦ-1

Филиал АО «ТАТЭНЕРГО» ул. Тукая, д. 125, г. Казань, Республика Татарстан, индекс 420054
«ТАТЭНЕРГО» АЖ ФИЛИАЛЫ Тукай ур., 125 нче йорт, Казан шәһәре, Татарстан Республикасы, индекс 420054
+7 843 202-48-59, +7 843 202-47-65 (факс) E-mail: office@ktec1.tatenergo.ru www.tatenergo.ru,
ИНН 1657036630, КПП 165902001, р/сч 40702810643240000050 в Филиале Банка ВТБ (ПАО) в г. Нижнем Новгороде к/сч 30101810200000000837 БИК 042202837

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Акт об использовании результатов диссертационной работы АО «ТАТЭНЕРГО»

АО «ТАТЭНЕРГО»

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ТЕХНИЧЕСКОГО
ДИРЕКТОРА - НАЧАЛЬНИК
УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО
НАДЗОРА

Республика Татарстан, 420107
г. Казань, ул. М. Салимжанова, 1
Телефон +7 (843) 2918695

10.10.2025 № 398-18/3520

На № _____ от _____

СПРАВКА

Об использовании результатов диссертационного исследования
Зайнуллиной Э.Р. «Очистка обратноосмотического концентрата ТЭС от
сульфат- и хлорид-ионов сорбентами на основе отходов энергетики»
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Результаты диссертационной работы Зайнуллиной Э.Р., выполненной в
ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», имеют
существенное значение для научно-технических разработок и внедрений АО
«Татэнерго».

В диссертационной работе Зайнуллиной Э.Р. предложено применять
адсорбционные фильтры, загруженные разработанными ею сорбционными
материалами на основе отходов энергетики: шлама химводоподготовки и
золошлаковых отходов для очистки обратноосмотического концентрата ТЭС.
Разработанные материалы имеют научно-практическую ценность и могут быть
использованы при проектировании и модернизации в практической
деятельности АО «Татэнерго».

При внедрении предлагаемых технологий очистки обратноосмотического
концентрата происходит не только повышение экономической эффективности,
но и снижение антропогенной нагрузки на водоем.



П.В. Смирнов