

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

На правах рукописи



Сафронова Альбина Зульфатовна

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

2.10.2. Экологическая безопасность

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Николаева Лариса Андреевна

Казань – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Сточные воды тепловых электростанций	11
1.1. Образование и характеристика сточных вод ТЭС	11
1.2. Методы очистки сточных вод.....	13
1.2.1. Сточные воды ТЭС с содержанием нефтепродуктов и фосфатов	14
1.2.2. Адсорбционная очистка сточных вод от нефтепродуктов и фосфатов .	19
1.3. Образование твердых отходов теплоэнергетики.....	26
ГЛАВА 2. Методики проведения экспериментальных исследований	32
2.1. Определение технологических характеристик сорбционных материалов	32
2.2. Методики определения показателей качества воды	38
2.3. Оценка токсичности водной вытяжки.....	43
ГЛАВА 3. Биосорбционная и адсорбционная очистка сточных вод Кармановской ГРЭС золошлаковыми материалами	46
3.1. Характеристика сточных вод Кармановской ГРЭС	46
3.2. Изучение адсорбционных свойств сорбентов на основе золошлакового отхода.....	48
3.3. Исследование биосорбционной очистки сточных вод с применением сорбента С1 на основе золошлаковых отходов	60
3.4. Оценка сорбционной способности сорбента С2 по отношению к нефтепродуктам и фосфат-ионам в динамических условиях	66
3.5. Оценка токсичности водных вытяжек сорбентов на основе золошлаковых отходов методом биотестирования	71
3.6. Оценка показателей качества водных вытяжек сорбционных материалов	75
3.7. Утилизация отработанного сорбционного материала С2	78
ГЛАВА 4. Модернизация технологической схемы очистных сооружений Кармановской ГРЭС.....	83

4.1. Описание и выбор технологической схемы очистных сооружений Кармановской ГРЭС	83
4.2. Расчет адсорбционного фильтра гранулированным сорбентом С2	89
4.3. Математическое моделирование процесса адсорбции	94
ГЛАВА 5. Расчет предотвращенного экологического вреда и экономической эффективности очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат- ионов разработанными сорбционными материалами.....	105
5.1. Расчет инвестиционных затрат на реализацию предложенных мероприятий по модернизации очистных сооружений.....	105
5.2. Расчет себестоимости изготовления гранулированного сорбента С2	109
5.3. Расчет себестоимости очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат- ионов с использованием сорбционных материалов.....	112
5.4. Расчет предотвращенного экологического вреда окружающей среде при очистке сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов разработанными сорбционными материалами	114
5.5. Расчет платы за сверхнормативный сброс загрязняющих веществ	117
5.6. Расчет экономической эффективности.....	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	125
Приложение А.....	145
Приложение Б	155

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Значительное воздействие на состояние окружающей среды оказывает деятельность промышленных предприятий. Одним из основных факторов негативного воздействия на окружающую среду является загрязнение водных объектов ввиду сброса недостаточно очищенных сточных вод в водоемы. В связи с этим, существует необходимость разрабатывать технические решения, которые позволят повысить эффективность работы очистных сооружений до достижения нормативных показателей с минимальными эксплуатационными и инвестиционными затратами. Объекты теплоэнергетики, транспортная инфраструктура и предприятия нефтепереработки ежегодно образуют значительные объёмы сточных вод, загрязнённых нефтепродуктами и биогенными элементами, в частности соединениями фосфора. Нефтепродукты образуют на поверхности воды плотную плёнку, которая серьёзно затрудняет газообмен между водоёмом и атмосферой, что приводит к резкому снижению концентрации растворённого кислорода в воде и критически опасно для аэробных организмов. Кроме того, нефть и её компоненты токсичны для гидробионтов, а тяжёлые фракции могут накапливаться в донных отложениях. Фосфаты (соединения фосфора), попадая в водоёмы со сточными водами или сельскохозяйственными удобрениями, выступают как биогенный элемент. Их избыток стимулирует бурное развитие фитопланктона, других водных растений и снижает прозрачность воды, что ещё больше ограничивает проникновение солнечного света, необходимого для фотосинтеза. После отмирания фитопланктона его разложение бактериями потребляет огромное количество кислорода, что может приводить к гипоксии в придонных слоях. Превышение предельно допустимых концентраций по нефтепродуктам и фосфатам по данным Государственного доклада за 2024 год «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации» наблюдается на большей части контролируемых водовыпусков, что свидетельствует о недостаточной эффективности очистных сооружений промышленных объектов.

Существующие методы очистки сточных вод от нефтепродуктов и соединений фосфора характеризуются высокими эксплуатационными затратами, образованием вторичных отходов, недостаточной глубиной очистки при совместном присутствии загрязнителей. Перспективным и экономически обоснованным направлением является применение сорбционных методов очистки сточных вод с использованием сорбентов, изготовленных из многотоннажных отходов теплоэнергетики.

На угольных ТЭС Российской Федерации ежегодно образуется более 20 млн т золошлаковых отходов (ЗШО), при этом степень их утилизации не превышает 10-15 %. Основная масса ЗШО размещается в золошлакоотвалах, которые занимают существенные площади и представляют собой источник вторичного загрязнения окружающей среды. Хранение ЗШО оказывает значительное воздействие на состояние окружающей среды и благополучие населения, и, для снижения негативного воздействия, требуется применение технологических решений, требующих постоянных эксплуатационных затрат. Одним из вариантов решения данной проблемы является поиск практического применения ЗШО ТЭС в хозяйственной деятельности промышленных предприятий для формирования спроса на её приобретение.

Степень разработанности.

Вопросам очистки сточных вод от нефтепродуктов и соединений фосфора, а также разработке сорбционных материалов на основе техногенных отходов посвящены работы отечественных и зарубежных учёных – А. И. Фоменко, С. А. Бушумова, Н. В. Попадько, М. Hermassi и др. В указанных работах рассматриваются вопросы очистки от нефтепродуктов либо от биогенных элементов, при этом вопросы совместной адсорбционной очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов золошлаковыми материалами ТЭС изучены недостаточно, что определяет научную задачу настоящего исследования.

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

Предмет исследования – очистка сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов с помощью сорбентов на основе ЗШО.

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

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

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

Научная новизна.

1. Разработаны и получены сорбционные материалы на основе ЗШО:

– порошкообразный сорбент С1, полученный путём промывки исходного материала и термообработки при 150 °С. Размер гранул 0,01-0,25 мм;

– гранулированный сорбент С2, полученный методом окатывания сорбента С1 с жидким натриевым стеклом в соотношении 3:2 (мас.) с последующей термообработкой при 350 °С в течение 15 мин. Размер гранул 0,5–2,5 мм.

2. Разработанные сорбенты обеспечивают эффективность очистки от нефтепродуктов до 99,23 % и от фосфат-ионов до 94,16 %. Предложена биосорбционная и адсорбционная очистка сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентами С1 и С2 до значений нормативно допустимого сброса. Показано преимущество биосорбционной очистки над биологической по нефтепродуктам и фосфат-ионам на 28 % и 17 % соответственно.

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

Теоретическая и практическая значимость работы.

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

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

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

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

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

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

Методология и методы исследования.

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

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования состава сточных вод, загрязнённых нефтепродуктами и фосфат-ионами.

2. Результаты исследования физико-химических и технологических характеристик золошлаковых отходов и сорбционных материалов, получаемых на основе ЗШО.

3. Исследование адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов из сточных вод сорбционными материалами на основе ЗШО, изучение кинетики и установление механизма адсорбции.

4. Усовершенствованная технологическая схема очистки сточных вод, основанная на комбинировании процессов биологического окисления и

сорбционной доочистки, обеспечивающая повышение эффективности удаления нефтепродуктов до 99 % и фосфат-ионов до 94 %.

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

Личный вклад автора.

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

Степень достоверности результатов исследования.

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

Апробация результатов.

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

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

Публикации.

По теме диссертационной работы опубликовано 8 работ, из них: 2 статьи в рецензируемом научном издании, входящем в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по специальности диссертации, 1 статья в научном издании, индексируемом в международной базе данных Scopus, 5 работ в материалах конференций различного уровня.

Структура и объем диссертации.

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

ГЛАВА 1. Сточные воды тепловых электростанций

1.1. Образование и характеристика сточных вод ТЭС

Загрязнение водных ресурсов в настоящее время является одной из самых острых экологических проблем XXI века [1]. Стремительный рост промышленности, увеличение численности населения и активное использование химических веществ в производственных целях привели к масштабному сбросу загрязняющих веществ в водные системы. Данные загрязняющие вещества не только ухудшают качество водных ресурсов, но и представляют угрозу для устойчивости экосистем и здоровья человека.

Согласно Конституции Российской Федерации, помимо права гражданина на благоприятную окружающую среду, на каждого возлагается обязанность по сохранению природной среды и природных ресурсов [2]. Одной из важнейших задач современного человека является ведение хозяйственной и иной деятельности, отвечающей критериям устойчивого развития. Данный подход обеспечивает сохранение баланса между экономическими интересами и обеспечения благополучия будущих поколений [3].

Предприятия топливно-энергетического комплекса занимают лидирующие позиции в части негативного воздействия на водные объекты. Данные предприятия выступают одновременно и как крупные водопользователи, и как основные источники загрязнения водных ресурсов [4]. Эксплуатация тепловых электростанций (ТЭС) связана с использованием больших объемов воды. Водное хозяйство ТЭС включает в себя несколько контуров водопользования: система технического водоснабжения для охлаждения конденсаторов и вспомогательного оборудования, установку водоподготовки для котлов и тепловых сетей, системы гидрозолаудаления (для ТЭС на твердом топливе), мазутное и масляное хозяйство, а также системы отвода хозяйственно-бытовых сточных вод [5, 6].

Сточные воды систем охлаждения образуются в ходе охлаждения конденсаторов турбин и воздухоохладителей и в части негативного воздействия на окружающую среду несут тепловое загрязнение – разница с температурой

водоисточника достигает 5-10 °С. Во избежание негативного воздействия на биоценоз природных вод внедряется замкнутое охлаждение. Также в случае нарушения герметичности оборудования существует риск попадания нефтепродуктов [7].

При регенерации ионообменных фильтров, используемых для обессоливания и умягчения добавочной воды, образуются высокоминерализованные кислые и щелочные стоки с повышенным содержанием сульфатов, хлоридов и остаточной жёсткости. Такие стоки собираются в баки-нейтрализаторы перед сбросом или повторным использованием [8].

Значительный объем сточных вод образуются в процессе удаления золы и шлака из топок котлов тепловых электростанций, работающих на твердом топливе. Золошлаковая пульпа характеризуется повышенным содержанием взвешенных веществ, щелочной реакцией среды и присутствием микропримесей тяжёлых и токсичных элементов (мышьяк, селен, ванадий, ртуть и др.). [9-11].

Сточные воды, загрязненные нефтепродуктами, образуются в мазутном хозяйстве станции в ходе сливо-наливных операций, хранения и разогрева мазутного топлива, от систем смазки и регулирования турбин, при эксплуатации маслonaполненного электротехнического оборудования, уборке замазученных поверхностей резервуаров и площадок. Замасленные и нефтесодержащие стоки характерны не только для предприятий нефтепереработки и машиностроения, но и для объектов теплоэнергетической отрасли. Нефтепродукты в сточных водах могут находиться в виде свободно плавающих капель (диаметр более 150 мкм), диспергированной фазы (20–150 мкм), эмульгированной фазы (менее 20 мкм) и растворенной формы (менее 5 мкм) [12]. Эмульгированная и растворенная формы нефтепродуктов не поддаются очистки традиционными гравитационными методами и обуславливают применение методов доочистки [13].

Ливневые и талые воды, стекающие с территории угольных складов, мазутного хозяйства и открытых площадок, выносят взвешенные вещества, угольную пыль и нефтепродукты и по составу близки к производственным нефтесодержащим стокам [14]. Стоки бытового происхождения от персонала

станции по составу не отличаются от типовых хозяйственно-бытовых стоков и отводятся на биологическую очистку [15].

По составу загрязнителей такие стоки представляют собой сочетание органических веществ биогенного происхождения (белки, жиры, углеводы и продукты их распада), биогенных элементов – соединений азота и фосфора, синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ), взвешенных веществ, а также патогенной микрофлоры [16]. При поступлении в водный объект эти вещества подвергаются микробиологическому окислению, на которое расходуется растворённый в воде кислород и чем выше показатель биохимического потребления кислорода (БПК) сбрасываемых стоков, тем интенсивнее развивается кислородный дефицит в водоёме. Хозяйственно-бытовые стоки выносят в водные объекты значительные количества соединений азота и фосфора, которые не окисляются и не разрушаются, а лишь меняют форму, стимулируя рост фитопланктона [17].

1.2. Методы очистки сточных вод

Под очисткой сточных вод принимают комплекс инженерных решений, направленных на удаление из воды взвешенных, коллоидных и растворенных примесей до уровня предельно-допустимых концентраций (ПДК). Очищенная сточная вода в последствии сбрасывается в водный объект, передается в систему центрального водоотведения или повторно используется в производственном цикле.

В отечественной практике методы очистки сточных вод принято разделять на четыре группы: механические, физико-химические, химические и биологические. Механическая очистка сточных вод является наиболее дешевым способ обработки и применяется как предварительная стадия удаления грубодисперсных и взвешенных примесей. Механическая очистка сточных вод представлена процессами процеживания, отстаивания, фильтрации и центрифугирования [18].

Вещества, которые находятся в эмульгированном, коллоидном, растворенном состоянии, и не могут задерживаться механическими способами, проходят очистку физико-механическими методами – коагуляции, флокуляции, флотации, сорбции, экстракции, ионного обмена, мембранного разделения и др.

Химические методы (нейтрализация, реагентное осаждение, окисление, восстановление) применяются для перевода растворённых загрязнений в малорастворимые, нерастворимые или безвредные соединения.

Биологические методы (аэробная и анаэробная очистки с участием микроорганизмов) используются главным образом для окисления органических загрязнений и для глубокого удаления биогенных элементов, в том числе соединений фосфора [19].

Сточные воды ТЭС представляют собой комплекс потоков различного происхождения, поэтому на практике применяют комбинированные схемы, последовательно сочетающие механическую, физико-химическую и биологическую ступени.

1.2.1. Сточные воды ТЭС с содержанием нефтепродуктов и фосфатов

В Российской Федерации содержание нефтепродуктов, фосфатов в водных объектах нормируется в зависимости от категории водопользования. Для водных объектов рыбохозяйственного значения предельно допустимая концентрация (ПДК) нефтепродуктов составляет 0,05 мг/дм³, фосфатов (в перерасчете на фосфор) в зависимости от типа водоёма: для олиготрофных – 0,05 мг/дм³, мезотрофных – 0,15 мг/дм³, эвтрофных – 0,2 мг/дм³ [20]. Для водных объектов иного хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения для нефтепродуктов более мягкий норматив – 0,1 мг/дм³, согласно СанПиН 1.2.3685-21 [21]. В США требования к сбросу сточных вод тепловых электростанций устанавливаются Агентством по охране окружающей среды (EPA) в рамках *Effluent Limitations Guidelines (ELG)* для категории «*Steam Electric Power Generating*» нормативы периодически пересматриваются и ужесточаются по мере развития доступных технологий

очистки [22]. Также существуют международные стандарты, систематизирующие требования к очистке и повторному использованию сточных вод ТЭС [6].

Очистка сточных вод от нефтепродуктов представлена различными методами. Метод *отстаивания* основан на самопроизвольном разделении воды и нефтепродуктов вследствие разности плотностей. Под действием сил поверхностного натяжения частицы нефтепродуктов приобретают сферическую форму. От размера сформировавшихся частиц зависит скорость их всплытия и эффективность отстойных сооружений (нефтеловушек). Отстаивание используют как первую ступень очистки замасленных и замазученных сточных вод. Перед этим воду усредняют в буферных емкостях, где попутно осаждается наиболее крупная фракция загрязнителей.

Флотационный метод основан на отделении нефтепродуктов от сточных вод за счет их прилипания к пузырькам газа (воздуха). Затем эти комплексы всплывают, а образующийся пенный слой удаляют механически. Такой метод наиболее эффективен для загрязнителей гидрофобной природы. Если же загрязнители гидрофобностью не обладают, приходится применять специальные реагенты-собиратели, которые регулируют степень гидрофобности загрязняющих веществ [23, 24].

Метод *коагуляции* применяется для эмульгированных нефтепродуктов. Он разрушает устойчивые эмульсии и укрупняет капли под действием реагентов-коагулянтов. Классическими коагулянтами для нефтепродуктов считаются неорганические соединения: сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$, оксихлорид алюминия (ОХА), хлорид железа $FeCl_3$, железный купорос $FeSO_4$. Оксиды алюминия и железа имеют положительно заряженную поверхность и взаимодействуют с отрицательно заряженными частицами нефти. Реагенты нейтрализуют заряд коллоидных частиц и способствуют их слипанию в хлопья.

Коагуляция также широко применяются и для дефосфатизации сточных вод, что объясняется схожей физико-химической природой процессов. Данный метод представляет собой дестабилизацию коллоидных систем загрязнений и состоит в нейтрализации электрического заряда, присутствующего на поверхности частицы,

что способствует слипанию коллоидов. Эффективность коагуляции при удалении фосфатов зависит от выбора реагента и соблюдения оптимальных технологических параметров, например, при использовании алюмосодержащих коагулянтов, максимальная степень извлечения фосфат-ионов достигается в слабокислой среде (рН 5,5–6,5). В данных условиях формируются малорастворимые соединения, например, $AlPO_4$, который выпадает в осадок и удаляется на стадии отстаивания или фильтрации [25].

Альтернативным методом является *электрокоагуляция*, которая позволяет одновременно воздействовать на разные группы загрязнителей. В отличие от традиционной реагентной схемы, в данном методе коагулянты (гидроксиды металлов) генерируются непосредственно в процессе электролиза. Преимуществом данного метода является простота управления, отсутствие потребности в реагентах, малая чувствительность к изменению исходных параметров очищаемых сточных вод, но ограничивается в применении из-за повышенного расхода металла и электроэнергии [26].

Исследования на очистных сооружениях города Самара показали, что применение флокулянтов позволяет ускорить агрегацию частиц и сократить время отстаивания. Основным технологическим параметром при этом служит оптимальная доза коагулянта, которую устанавливают экспериментально для каждого конкретного источника воды [27, 28]. В качестве органических флокулянтов применяют также полиакриламид и другие полимерные реагенты. Они связывают частицы в крупные флокулы, что ускоряет осаждение и улучшает захват при флотации [29].

Наиболее распространённым способом удаления фосфатов из больших объёмов сточных вод остаётся *реагентный* метод [30]. Его сущность заключается во взаимодействии растворённых фосфатов с ионами вводимых реагентов с образованием труднорастворимого осадка солей ортофосфорной кислоты [31]. В качестве реагентов-осадителей чаще всего применяют соли трёхвалентного железа (хлорид или сульфат железа), сульфат алюминия, а также известь (оксид кальция). Наряду с осаждением фосфатов реагенты подвергаются гидролизу с образованием

гидроксокомплексов, например, сульфат алюминия образует гидроксокомплексы алюминия, а хлорид железа гидроксокомплексы железа. Соотношение образующихся форм зависит от pH среды и общего ионного состава воды. На поверхности образовавшихся хлопьев дополнительно адсорбируются не вступившие в реакцию соединения фосфора и поверхностно-активные вещества, что повышает общую эффективность очистки [31].

Практический интерес представляют технические решения, использующие для осаждения фосфатов побочные алюмосодержащие продукты смежных производств. Так, известен способ очистки фосфорсодержащих сточных вод алюмохлоридным раствором – отходом производства этилбензола, который перед дозированием в очищаемую воду частично нейтрализуется щёлочью. Осаждение фосфатов проводится в слабокислой-нейтральной среде. Подобные схемы позволяют не только получить осветлённую воду хорошего качества, но и утилизировать отход смежного химического производства [32].

Аналогичный принцип осаждения фосфатов многовалентными металлами лежит в основе зарубежной практики: соли алюминия, железа и кальция рассматриваются как основные реагенты первичного удаления фосфатов, а известь при доведении $pH > 10$ переводит фосфаты в малорастворимый гидроксиапатит [33].

Коагуляция с металлами является основным способом удаления фосфора, применяемым в подавляющем большинстве систем очистки сточных вод, тогда как более сложные методы (электродиализ, обратный осмос и другие мембранные и физические процессы) ограничены высокой стоимостью и применяются в лабораторном или пилотном масштабе [34].

В качестве развития реагентного метода зарубежные обзоры рассматривают применение природных и модифицированных коагулянтов взамен традиционных солей алюминия и железа [34]. Например, редкоземельные коагулянты (например, на основе церия), характеризующихся высокой степенью удаления фосфатов, с последующей регенерацией и повторным использованием, что снижает эксплуатационные затраты и объём образующегося осадка [35].

Биологическая очистка применяется для глубокого удаления фосфатов, основанная на последовательном пребывании сточной воды с чередующимися анаэробными и аэробными зонами. Пребывание стока в анаэробной зоне способствует накоплению летучих жирных кислот, которые далее используются фосфораккумулирующими микроорганизмами как субстрат. Анаэробный метод обеспечивает более глубокое удаление соединений фосфора. На практике реагентную обработку и биологическую очистку нередко комбинируют, что позволяет устойчиво выдерживать нормативные требования к содержанию фосфатов [31]. Согласно зарубежной практике реагентное осаждение, применяемое как предварительная ступень перед биологической доочисткой, позволяет заметно повысить общую степень удаления фосфора при ограниченном влиянии на удаление взвешенных и биогенных элементов [36].

Главная задача очистки замазученных сточных вод – отделение от воды не только свободных, но и растворенных нефтепродуктов, которые не задерживаются отстаиванием и не удаляются флотацией. Для их выделения используют коагуляцию (разрушение эмульсии с укрупнением капель под действием реагентов-коагулянтов) в сочетании с последующей сорбцией остаточных нефтепродуктов на активированных углях и других сорбционных материалах [37]. Фильтрование через зернистые загрузки применяется как заключительная ступень очистки, обеспечивающая доведение остаточного содержания нефтепродуктов до нормативных значений перед сбросом или повторным использованием воды [38].

Зарубежные исследователи выделяют схожие подходы к разрушению нефтяных эмульсий, объединяя их в физические, химические и биологические методы деэмульгирования, физические методы (гравитационное отстаивание, центрифугирование, циклонирование, термическое воздействие) обеспечивают разрушение границы раздела фаз, укрупнение и последующее гравитационное разделение капель нефти, но отличаются повышенным энергопотреблением [39].

Отдельное направление, получившее развитие прежде всего в зарубежной практике – применение мембранных технологий для доочистки нефтесодержащих стоков. По оценкам зарубежных обзоров, мембранное разделение рассматривается

как один из наиболее эффективных методов очистки эмульгированных нефтесодержащих вод по показателям селективности и качества очищенной воды. Его применение ограничивается проблемой заиливания (фаулинга) мембран и необходимостью модификации их поверхности [40]. Для стоков тепловых электростанций показана высокая эффективность мембранных биореакторов (МБР), позволяющих достигать степени очистки по органическим примесям, соответствующей действующим нормативам сброса [37]. Мембранные технологии дополняют традиционную схему, включающую процессы отстаивания, флотации, коагуляции, сорбции, фильтрования и рассматриваются как перспективное направление модернизации очистных сооружений ТЭС, в том числе для повторного использования очищенной воды в качестве подпиточной воды котлов или охлаждающих систем [41].

1.2.2. Адсорбционная очистка сточных вод от нефтепродуктов и фосфатов

Нефтепродукты и биогенные элементы относятся к числу наиболее распространенных загрязнителей сточных вод, и сброс недостаточно очищенных сточных вод от данных поллютантов регламентируются жёсткими нормативными требованиями. Нормирование сброса фосфатов в водоёмы рыбохозяйственного значения и переход на технологии, основанные на принципах наилучших доступных технологий (НДТ), требуют глубокого извлечения фосфатов из сточных вод, а не просто снижения его концентрации до умеренных значений [42]. Аналогично для нефтепродуктов: после механической и физико-химической стадий очистки, удаляющих основную массу нерастворённых и эмульгированных частиц, в воде остаются эмульгированные и растворённые формы углеводородов, для доочистки от которых сорбционный метод признаётся наиболее эффективным [43].

Адсорбционная очистка занимает важное место среди методов доочистки сточных вод, поскольку позволяет достигать глубокого извлечения загрязнителя. Адсорбционный метод работает при обычных температурах и давлении, не требует

сложного аппаратного оформления и допускает как реагентный, так и безреагентный вариант реализации [44]. Адсорбция рассматривается как физико-химический метод доочистки наряду с коагуляцией, флотацией и ионным обменом. Достижение нормативных показателей по трудноудаляемым примесям на биологических и механических стадиях невозможно без дополнительной сорбционной ступени [42]. Тем не менее, данные поллютанты (нефтепродукты и фосфаты) принципиально различаются по механизму взаимодействия с сорбентом. Нефтепродукты представляют собой смесь гидрофобных углеводородов, удерживаемых на поверхности сорбента преимущественно за счёт Ван-дер-Ваальсовых сил [43]. Фосфат-ион – устойчивый гидрофильный анион (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$), удаление которого адсорбентом происходит по механизмам ионного обмена, обмена гидроксогрупп поверхности, электростатического притяжения и образования труднорастворимых элементов непосредственно на поверхности или в объёме пор сорбента [45, 46]. Для нефтепродуктов определяющим является гидрофобность поверхности и олеофильность, а для фосфатов способность материала образовывать с ионами PO_4^{3-} (или их комплексами) прочные координационные связи.

Все сорбенты для очистки сточных вод можно классифицировать по следующим признакам: по происхождению (природные минеральные, природные органические, синтетические неорганические, синтетические органические, отходы производства), по механизму сорбции (физическая адсорбция, хемосорбция, ионный обмен) и по агрегатному состоянию исходного сырья [44, 47]. Применительно к очистке от нефтепродуктов Е. Е. Сироткина и Л. Ю. Новоселова в своём обзоре материалов для адсорбционной очистки воды от нефти выделяют минеральные (глины, цеолиты, диатомиты, вермикулит, перлит), органические природные (торф, лигнин, целлюлозосодержащие отходы, шерсть, шелуха зерновых) и синтетические (пенополиуретаны, полипропиленовое волокно) сорбенты [47].

Основными технологическими показателями качества, по которым сравнивают сорбенты, являются: сорбционная ёмкость, удельная поверхность и

пористость, кинетика сорбции (время достижения равновесия), возможность и глубина регенерации, стоимость сырья и доступность в необходимых объёмах, а также экологическая безопасность утилизации отработанного материала [43, 48]. Наибольшей сорбционной ёмкостью среди традиционных материалов обладают активированные угли, однако их существенным недостатком является высокая стоимость и необходимость последующей регенерации. Данный факт обуславливает практический интерес к более дешёвым природным и техногенным сорбентам [43].

При оценке сорбентов учитывают риск вторичного загрязнения очищенной воды компонентами самого материала. Согласно патентным данным, применение торфа и немодифицированных древесных опилок сопровождается вымыванием лигнотуголеводного комплекса, гуминовых кислот и продуктов гидролиза. По этой причине использование указанных сорбентов без предварительной обработки имеет существенные ограничения [43].

Активированные угли являются эталонным сорбентом для глубокой очистки воды от органических примесей. Благодаря развитой микро- и мезопористой структуре с удельной поверхностью, которая может достигать сотен и более квадратных метров на грамм [44]. В работе [48] подтверждается высокая эффективность активных углей именно на стадии доочистки, после предварительного удаления основной массы нефтепродуктов другими методами. Основным практическим недостатком активированных углей является высокая стоимость и необходимость регенерации после исчерпания сорбционной ёмкости. Данный недостаток является ключевым сдерживающим фактором их широкого промышленного применения [43].

Торф является одним из самых распространённых гидрофобных сорбентов нефти благодаря высокой пористости, доступности и низкой стоимости сырья. На его основе разработан ряд отечественных сорбентов и патентов, включая гранулированный торф. *Природный сорбент «Версойл»*, разработанный для снижения нефтяных загрязнений, представляет собой ещё один пример минерально-органического сырья под задачи нефтесорбции [49]. Ограничением

применения торфяных сорбентов является вымывание органических соединений в очищенную воду, а также ограниченная механическая прочность гранул при многократном использовании [43].

Экономически перспективным сорбентом являются многотоннажные отходы деревообработки, целлюлозно-бумажного и энергетического производства. В патенте [43] сорбент на основе древесной золы, образующейся при сжигании отходов переработки измельчённой древесины, имеет следующий химический состав (масс. %): 9,5–10 % SiO_2 , 2,2–2,6 % Al_2O_3 , 38–40 % CaO , 12–13 % MgO , 3,5–4 % Fe_2O_3 и др. Физическая адсорбция углеводородов на кремнезёмной составляющей усиливается за счёт взаимодействия оксидов кальция и магния с водой с образованием объёмного вяжущего вещества повышенной сорбционной ёмкости. При фильтровании производственных сточных вод с исходной концентрацией нефтепродуктов 2,31 мг/дм³ через слой этого сорбента (скорость фильтрования 1 м/ч, лабораторная колонка диаметром 16 мм) остаточная концентрация в фильтрате составила от 0,02 до 0,05 мг/дм³, что соответствует эффективности очистки 97,8–99,1% и удовлетворяет нормативу ПДК_{р.х.} по нефтепродуктам [43]. Результаты сорбции зависят не только от природы материала, но и от условий эксперимента и исходной нагрузки по загрязнителю.

Преимуществом золы и аналогичных отходов является низкая себестоимость сырья, отсутствие необходимости регенерации, ввиду расчёта на однократное применение, и возможность утилизации отработанного сорбента в качестве сырьевой добавки при производстве строительных материалов, дорожных покрытий, что снижает экологическую нагрузку от образующихся вторичных отходов.

Традиционные методы и сорбенты для удаления фосфатов. Глубокое удаление фосфатов из сточных вод чаще всего реализуется путём перевода их в нерастворимые соединения с использованием традиционных реагентов (солей алюминия, железа, извести) с последующим осаждением и утилизацией. Данный метод привлекателен доступностью для внедрения на существующих очистных сооружениях без значительных капитальных вложений и эксплуатационных затрат

[46]. Установлено, что практически весь фосфор осаждается при pH выше 9,5, тогда как при более низких значениях pH фосфор способен адсорбироваться на карбонате кальция, что фактически представляет собой пограничный случай между осадительным и сорбционным механизмом удаления. Использование сорбционных материалов на реальных сточных водах требует тщательной предварительной подготовки стока: взвешенные вещества и сопутствующие органические и минеральные примеси заметно снижают сорбционную ёмкость материалов по фосфатам и усложняют технологический процесс [45]. Монография [44] относит сорбцию на гидроксидах алюминия и железа, а также на высокодисперсных глинистых минералах и активированном угле к числу базовых физико-химических способов перевода растворённых примесей в связанное состояние [44]. Экспериментально установлено, что степень адсорбции фосфатов из сточных вод кальций-силикатсодержащими сорбентами достигает 99,8 % при удельной поверхности сорбента 88 м²/г и удельном объёме пор 0,126 см³/г, а максимальная сорбционная ёмкость по фосфатам в пересчёте на фосфор составляет 79,6 мг/г. Фазовый состав такого сорбента представлен соединениями CaO, SiO₂, CaO·SiO₂ и CaO·Al₂O₃·2SiO₂, а химический состав включает около 54 % SiO₂, 33 % CaO и 6 % Al₂O₃. Высокая сорбционная ёмкость обеспечивается именно наличием активных кальциевых центров, связывающих фосфат-ион в малорастворимый гидроксилпатит или иные фосфаты кальция [50]. Керамзит также применяется в модифицированном виде для удаления фосфатов из сточных вод благодаря доступности сырья и приемлемой механической прочности гранул.

Также для извлечения фосфат-ионов из сточных вод применяются ионообменные смолы. Ионообменные смолы допускают многократную регенерацию, что выгодно отличает их от сорбентов однократного использования. Их применение в масштабах очистных сооружений ограничивается высокой стоимостью, чувствительностью к присутствию конкурирующих анионов (сульфатов, хлоридов, нитратов) и необходимостью организовывать реагентное хозяйство [42].

Одним из направлений последних лет является применение биоугля, который совмещает низкую себестоимость сырья (отходы сельского и лесного хозяйства) с возможностью модификации поверхности под конкретный загрязнитель. Микросферы биоугля, полученные из отходов бамбука и модифицированные лауриновой кислотой с прививкой на поверхность и вторичным пиролизом. Магнитные липофильные микросферы ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{L-PRO}_{500}$) обеспечили максимальную сорбционную ёмкость по органическим веществам 889 мг/г при степени удаления загрязнения 86,06 % за 30 минут контакта [51]. Присутствие магнетита решает практическую проблему отделения отработанного сорбента от очищенной воды, так как материал можно извлекать магнитным полем без дополнительной фильтрации или центрифугирования [51].

Адсорбционная емкость цеолитов, модифицированных лантаном, доходит до 80,8 мг/г при pH 6,6. После обработки раствором NaOH (0,5 моль/л) материал сохраняет 75,8 % своей способности поглощать фосфаты. Он хорошо работает при разных значениях pH (от 4 до 10) и почти не теряет эффективность из-за других анионов (хлоридов, сульфатов, нитратов). Лантан-модифицированный природный цеолит для связывания и иммобилизации фосфора из воды и донных отложений демонстрирует сорбционную ёмкость до 122,7 мг/г, что на порядок превышает показатели немодифицированных природных цеолитов и керамзитовых материалов. Максимальная сорбционная ёмкость по фосфату получены для церий/железо-модифицированного цеолита на основе золы-уноса и достигает 172,0 мг/г, а по фториду – 45,68 мг/г, при сохранении эффективности в широком диапазоне pH и высокой регенерационной способности.

Согласно данным работы [52], температура положительно влияет на сорбцию фосфатов цеолитами: при повышении температуры с 25 до 60 °C сорбционная ёмкость природного цеолита *NaPI* возрастает с 10,5 до 16,2 мг/г, а модифицированного лантаном *LaPI* с 57,7 до 63,9 мг/г. Это свидетельствует об эндотермическом характере процесса сорбции на модифицированных цеолитных матрицах [52].

Применение разработанных современных сорбентов в настоящее время ограничено ввиду того, что большинство разработок протестировано только на модельных растворах с постоянным составом загрязнителей и не учитывают конкурирующее действие за активные центры на поверхности сорбента. [52]. Кроме того, сложность многостадийного синтеза удорожает материал и затрудняет его масштабирование до промышленных объёмов, а поведение сорбентов в динамических условиях при длительной эксплуатации остаётся исследованным существенно слабее, чем в статических лабораторных экспериментах.

Активированные угли обеспечивают наиболее эффективную очистку от органических примесей, но их широкое применение ограничено высокой стоимостью и необходимостью термической регенерации [43, 48]. Альтернативой является применение отходов производства, например древесной золы, опилок, шелухи зерновых. Отходы производства отличаются экономической доступностью, пригодностью для однократного применения без регенерации и сопоставимы с промышленными аналогами по эффективности очистки. При этом, применение сорбентов на основе отходов производства ограничивается нестабильностью состава исходного сырья [52].

Реагентное осаждение фосфат-ионов известью и солями металлов остаётся наиболее доступной технологией, но связано с образованием значительных объёмов осадка и высокими эксплуатационными затратами [53]. Природные и синтетические цеолиты без модификации показывают умеренную сорбционную ёмкость, но металл-модифицированные цеолиты (на основе La, Ce/Fe) выходят на уровень 80–172 мг/г, кратно превосходя традиционные материалы, ценой удорожания сорбента [45, 52]. Кальций-силикатные сорбенты на основе доступного минерального сырья демонстрируют один из лучших показателей среди традиционных материалов (до 99,8 % степени очистки, 79,6 мг/г) при относительно простом составе, что делает их удобным ориентиром для промышленного внедрения без модификаторов [54].

Проведённый обзор позволяет выделить два направления развития адсорбционной очистки от нефтепродуктов и фосфатов. Первое связано с

совершенствованием традиционных и экономически доступных материалов. В рамках этого направления основной задачей остаётся поиск компромисса между сорбционной ёмкостью, стоимостью и способом утилизации отработанного материала. Второе направление охватывает функционально модифицированные материалы: магнитный биоуголь, цеолиты, модифицированные лантаном и церием с железом, наноструктурированные композиты. Целенаправленное изменение химии поверхности обеспечивает кратный рост ёмкости по сравнению с исходными материалами: до 172 мг/г по фосфат-ионам (Ce/Fe-модифицированный цеолит на основе золы-уноса) и до 889 мг/г по органическим примесям (магнитные липофильные микросферы на биоугле) [45, 51, 52]. Внедрение таких материалов сдерживается рядом обстоятельств. Ограничением являются высокая стоимость масштабируемого производства, снижение ёмкости в реальных сточных и дефицит данных о длительной работе материалов в проточных схемах.

1.3. Образование твердых отходов теплоэнергетики

Ежегодный объём образования золошлаковых отходов на угольных электростанциях России оценивается в диапазоне от 20 до 35 млн тонн [54–56]. По данным профильных ведомств, на предприятиях угольной генерации ежегодно образуется порядка 20 млн тонн ЗШО [55]. Накопленный объём отходов в золоотвалах ТЭС превышает 1,5 млрд тонн, а занимаемая ими площадь достигает порядка 2000 км² [57]. По другим оценкам, с учётом отходов, накопленных за весь период эксплуатации угольных электростанций и предприятий угледобычи, суммарный объём золошлаковых отходов приближается к 1,8 млрд тонн и увеличивается примерно на 40 млн тонн ежегодно [58]. При сохранении текущего уровня переработки к 2030 году накопленный объём ЗШО, по прогнозным оценкам, может превысить 2 млрд тонн [54].

Уровень переработки золошлаковых отходов в России остаётся невысоким и составляет порядка 10 % от годового объёма образования. Для сравнения, в Германии уровень утилизации золошлаковых отходов приближается к 100 %, а в

Индии превышает 50 % [57]. Низкий уровень вовлечения ЗШО во вторичный оборот в Российской Федерации способствует непрерывному росту площади и объёма золоотвалов.

Региональные данные подтверждают масштаб проблемы. За период эксплуатации энергосистемы Иркутской области на золоотвалах теплоэлектроцентралей накоплено около 80 млн тонн золошлаковых отходов, а суммарный годовой выход ЗШО по региону составляет около 1,7 млн тонн. Золоотвалы данного региона территориально расположены в границах нескольких муниципальных образований – Иркутска, Ангарска, Братска, Усолья-Сибирского, что усиливает их влияние на условия проживания населения [59].

Совокупность золы и шлака, образующихся в топках тепловых электростанций (ТЭС), теплоэлектроцентралей (ТЭЦ) и котельных при сжигании угля, горючего сланца, торфа или мазута, обозначается термином «золошлаковые отходы» (ЗШО) [56].

Золошлаковые отходы представляют собой минеральную негорящую часть угля, состоящую из золы-уноса и топливного шлака [60]. Действующая классификация выделяет семь подтипов ЗШО с учётом исходного сырья, агрегатного состояния и особенностей процесса их образования [56].

Процесс сжигания угля на современных крупных ТЭС протекает при температурах от 1500 до 1800 °С. Конкретное значение температуры зависит от качества угля и способа его сжигания. Перед подачей в топку уголь измельчается до тонкой пыли с размером частиц менее 0,3–0,5 мм. Пылевидное топливо в смеси с воздухом (аэропыль) поступает в котёл через горелочные устройства.

При указанных температурах минеральные компоненты угля претерпевают термическое разложение либо плавление. Органическая масса топлива выгорает, а негорючий минеральный остаток образует золу и шлак [61]. Часть образующейся золы уносится из топки потоком дымовых газов, эта фракция называется золой-уноса. Другая часть минерального остатка выпадает в нижнюю часть топки котла в виде расплава, который при охлаждении спекается или сплавляется в шлак. Дымовые газы, содержащие взвешенные частицы золы-уноса, проходят очистку в

золоуловителях: циклонах и электрофилтрах, после чего уловленная зола отводится в системы золошлакоудаления [62].

Минеральная часть угля, вступающая в реакции при высокотемпературном сжигании, представлена главным образом алюмосиликатами, карбонатами, сульфидами и оксидами железа. Установлено, что при сжигании углей с кислым составом минеральной части в золошлаках образуется несколько групп компонентов: породообразующие минералы, прошедшие термическую обработку в топке котла; алюмосиликаты кальция, оксиды железа, образующиеся в результате выгорания и термической трансформации железосодержащих минералов – пирита, пирротина, сидерита, лимонита; ангидрит (CaSO_4), формирующийся при взаимодействии кальция золы с серой топлива [59]. Карбонаты кальция, присутствующие в минеральной части топлива, влияют на температуру плавления золы и шлака, что учитывается при проектировании и эксплуатации котельных агрегатов.

Шлакующие свойства минеральной части топлива и характер отложений на поверхностях нагрева котла определяются, помимо химического состава золы, конструктивными особенностями камеры сгорания. Экспериментально установлено, что при уменьшении диаметра и увеличении длины камеры сгорания доля золы, сепарируемой в шлак, может достигать 85 %; это приводит к перераспределению химического состава между минеральной частью исходного топлива и золой-уноса [63]. К значительным загрязнителям атмосферы относят часть серы топлива, которая в процессе горения переходит в форму оксидов серы, выбрасываемых с дымовыми газами в атмосферу. Сжигание твёрдого топлива на ТЭС одновременно формирует два вида отходов производства – твёрдые золошлаковые отходы, подлежащие складированию, и газообразные выбросы, поступающие в атмосферу.

Одним из наиболее крупных объектов образования золошлаковых отходов в России является Рефтинская ГРЭС. В качестве основного топлива станция использует Экибастузский каменный уголь [64]. Экибастузский угольный бассейн относится к числу крупнейших месторождений каменного угля, содержание

минеральной части превышает 40% [65]. Каменный уголь Экибастуза слабоспекающийся, многозольный (зольность от 21 до 41%), с большим содержанием серы, обладает средней теплотворной способностью (4000-4500 ккал [66]. Действующими техническими нормами предельная зольность угля для условий пылевидного сжигания установлена на уровне 45 %. Для Экибастузских углей допустимый предел зольности на уровне 53 %, что отражает специфику данного месторождения как топливной базы тепловой энергетики [67].

Сжигание Экибастузского угля на Рефтинской ГРЭС сопровождается образованием золошлаковых отходов в объёме от 4 до 6 млн тонн ежегодно [68, 69]. Раньше зола транспортировалась в золоотвалы гидравлическим способом, что требовало значительных объёмов воды и площадей для складирования отходов. Переход станции на систему сухого золошлакоудаления позволило сократить расход воды и предотвратить отчуждение лесных территорий под новые золоотвалы [70].

Летучая зола Экибастузского угля представляет собой источник алюмосиликатных полых микросфер, образующихся при плавлении минеральной части угля в процессе горения. Исследование состава и строения оболочки алюмосиликатных микросфер золы-уноса Рефтинской ГРЭС методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии показало, что стенки ценосфер имеют слоистое строение и включают кристаллические фазы муллита и кварца, распределённые в алюмосиликатном стекле [71].

Уголь, как и другие виды органического топлива, содержит природные радионуклиды уранового и ториевого рядов, а также изотоп калия-40. Наибольшие концентрации урана характерны для лигнитов Испании до 298 г/т; в бурых углях Турции достигает 64 г/т, в углях Среднего Запада США 40,4 г/т. Повышено содержание тория в бурых углях Австралии (до 17 г/т) и каменных углях Канады (до 11 г/т). При сжигании органическая масса выгорает, и радионуклиды концентрируются в золе и шлаке [72].

Эколого-технологические исследования золошлаковых отходов теплоэлектростанций Восточного Забайкалья, выполненные на объектах

Читинской ТЭЦ-1, ТЭЦ-2 и Приаргунской ТЭЦ, обосновали необходимость учёта двух дополнительных экологических показателей при классификации ЗШО: класса опасности отходов для окружающей природной среды и эффективной активности естественных радионуклидов (Аэфф) [73].

Проблема образования и накопления золошлаковых отходов актуальна для большинства стран с развитой угольной энергетикой. Обзор методов исследования состава летучей золы тепловых электростанций систематизирует применяемые аналитические подходы: от классических химических методов до современных инструментальных методов количественной минералогии. Состав и свойства золы существенно варьируют в зависимости от происхождения угля, конструкции топочного устройства и режима сжигания, что затрудняет разработку универсальных методик характеристик золошлаковых отходов [74].

Рост объёмов образования отходов в мировом масштабе обуславливает необходимость изучения их вещественного состава. Полученные данные служат основой для разработки технологических решений по переработке и вовлечению отходов в хозяйственный оборот. Показана перспективность переработки летучей золы бурых углей Канско-Ачинского бассейна в гипсовые композиты повышенной прочности [75], что свидетельствует об интересе зарубежных исследователей к российским золошлаковым отходам как объекту изучения.

Современные научные публикации всё чаще рассматривают золошлаковые отходы как ресурс, требующий детального изучения состава уже на стадии образования для последующего эффективного вовлечения в переработку, в том числе для извлечения редкоземельных элементов [76]. Данный подход согласуется с принципами экономики замкнутого цикла и определяет актуальность дальнейшего изучения процессов и факторов образования золошлаковых отходов теплоэнергетики.

Выводы. Таким образом, анализ литературы подтверждает актуальность разработки эффективных и экономически обоснованных сорбционных материалов для очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов и фосфатов, в том числе с использованием многотоннажных отходов теплоэнергетики и смежных

производств в качестве сырьевой базы. Перспективным направлением является получение сорбентов на основе золошлаковых отходов, что позволяет одновременно решить две задачи: снизить техногенную нагрузку от накопления ЗШО и обеспечить очистные сооружения ТЭС доступным сорбционным материалом.

ГЛАВА 2. Методики проведения экспериментальных исследований

2.1. Определение технологических характеристик сорбционных материалов

Объектами исследования являются отходы энергетики, образующиеся при сжигании каменного угля на Рефтинской ГРЭС, сточные воды, образующиеся в результате хозяйственной деятельности Кармановской ГРЭС и хозяйственно-бытовые сточные воды с. Энергетик.

Технологические характеристики сорбционного материала определяют его пригодность для использования в процессах очистки воды. Для сорбентов основными технологическими характеристиками являются гранулометрический состав, насыпная плотность, зольность, суммарный объём пор, механическая прочность, влагоёмкость сорбционного материала, наличие органических соединений, сорбционная ёмкость в статических условиях, динамическая и полная сорбционная ёмкость [77-84].

При исследовании ЗШО ТЭС первостепенным является определение физических характеристик. Исходный материал представляет собой вещество с широким распределением частиц по размерам – в основном мелкодисперсной фракции. Использование мелкодисперсной фракции в фильтрационных аппаратах затруднено из-за возможного уноса мелких частиц и повышения гидравлического сопротивления, поэтому при получении гранулированного сорбента необходимо оценивать свойства исходного и модифицированного материалов [85].

Гранулометрический состав позволяет получить данные по распределению частиц по размерам и оценить массовую долю отдельных фракций. Однородность фракционного состава играет важную роль для гранулированных сорбентов, поскольку размер частиц влияет на гидравлическое сопротивление слоя и продолжительность контакта воды с сорбентом [78, 79, 86, 87].

Гранулометрический состав золошлакового отхода и материала определяли ситовым методом [88]. 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, 1,0 мм, 0,5 мм и 0,09 мм. При этом частота вибрации достигает 150 оборотов в минуту.

Насыпная плотность определяется как отношение массы сорбента к занимаемому им объёму. Полученное значение используют при расчете объёма загрузки фильтра и массы сорбента.

Насыпную плотность определяют следующим методом. Порошок засыпают в воронку и дают ему свободно заполнить мерную ёмкость. Затем выравнивают поверхность без уплотнения и взвешивают содержимое. Для малотекучих порошков, не проходящих через отверстие диаметром 5 мм, используют волюмометр Скотта, который обеспечивает контролируемое заполнение ёмкости. Объём порошка фиксируют по вместимости мерного сосуда, а массу определяют с точностью до 0,05 г. Итоговую насыпную плотность рассчитывают как среднее арифметическое трёх параллельных определений и указывают с округлением до 0,01 г/см³ [89].

Суммарный объём пор. Для определения суммарного объёма пор сорбционного материала по отношению к воде используют методику, описанную в [91]. Образец сорбента выдерживают в кипящей воде для заполнения пор, после чего избыточную влагу удаляют под вакуумом и по разнице масс рассчитывают объём порового пространства.

В коническую плоскодонную колбу вместимостью 100 см³ наливают воду, отмечают уровень воды. Содержимое колбы кипятят в течение 15 минут. Если в процессе кипячения уровень жидкости снижается, в колбу доливают дистиллированную воду до исходной отметки. Затем колбу охлаждают под струёй водопроводной воды до комнатной температуры, чтобы исключить температурное влияние на объём жидкости.

Для проведения фильтрации собирают установку, состоящую из воронки Бюхнера, водоструйного насоса и приёмной колбы. В воронку помещают бумажный фильтр соответствующего размера, который предварительно смачивают дистиллированной водой. Через систему создают разрежение (60±5) мм рт. ст. для обеспечения фильтрации.

Навеску сорбента вместе с водой из конической колбы через 3 минуты переносят на фильтр Бюхнера. Избыток воды удаляют под вакуумом, а влажный сорбционный материал в порошкообразном виде помещают в бюксы и взвешивают с точностью не менее 0,01 г. Суммарный объём пор рассчитывают по количеству поглощённой воды, определяя разность между массой влажного и сухого сорбента с учётом плотности воды.

Механическая прочность является другой важной характеристикой гранулированного сорбента. При прохождении воды через фильтрующий слой гранулы испытывают механическое воздействие, что приводит к разрушению частиц и образованию мелкодисперсного материала. Мелкодисперсный материал может увеличить гидравлическое сопротивление и вызвать вынос сорбента с очищенной водой.

Для определения устойчивости сорбентов к истиранию применяется ГОСТ 16188-70 «Сорбенты. Метод определения прочности при истирании» [92]. Данная технологическая характеристика позволяет сравнивать исходные и модифицированные материалы по способности сохранять структуру при механическом воздействии. Сущность метода заключается в механическом истирании навески сорбента стальным стержнем во вращающемся стальном барабане со скоростью 75 об/мин. Прочность характеризуется отношением массы отсеянного нераспыленного сорбента после истирания к первоначальной массе навески, выраженным в процентах.

Влагоёмкость сорбционного материала. Определение влагоёмкости сорбционного материала проводят в соответствии с методикой, указанной в [93].

Отбирают навеску высушенного материала массой 5,00 г и помещают её в ёмкость. Затем добавляют воду таким образом, чтобы толщина слоя адсорбента под водой составляла 1 – 2 мм. Далее материал выдерживают в воде для обеспечения достаточного влагопоглощения.

Для количественной оценки поглощённой влаги сначала на аналитических весах определяют массу чистого стакана. После завершения этапа насыщения адсорбент извлекают из ёмкости и переносят в этот стакан, оставляя в контакте с

водой на 3 часа. По истечении указанного времени стакан вместе с адсорбентом вновь взвешивают.

Влагоёмкость (WA) рассчитывают по разности между массой влажного адсорбента и исходной массой сухого материала. Полученная величина отражает количество влаги, удержанной сорбционным материалом в ходе эксперимента.

Влажность сорбционного материала определяют как массу влаги, содержащейся в материале, отнесённую к массе материала в абсолютно сухом состоянии. Для этого навеску сорбента сушат до постоянной массы.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре. Прибор регистрирует зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения для порошкообразных, плёночных, стеклянных и монокристаллических образцов в интервале температур 130–720 К. Также данным прибором определяют фазовый состав и параметр кристаллической решётки, идентификацию органических, неорганических и металлоорганических соединений, уточнение структуры по методу Ритвельда, а также исследование эпитаксиальных плёнок с определением параметров элементарной ячейки, текстуры и размеров кристаллитов.

Адсорбционная ёмкость является одной из ключевых характеристик сорбционного материала, и отражает максимальное количество адсорбата, которое способен поглотить единичный объём или масса сорбента при заданных условиях. Величина ёмкости служит основным критерием при подборе сорбента для конкретной задачи очистки и во многом определяет технологические параметры процесса – расход материала, габариты фильтрационного оборудования, продолжительность защитного действия слоя [94-96].

Количественно адсорбционную ёмкость выражают как отношение массы (или количества вещества) поглощённого компонента к массе (или объёму) сухого сорбента. В научной практике приняты размерности в мг/г и моль/г. В инженерных расчётах часто используют г/м³, что удобно для проектирования аппаратов.

Статическая сорбционная ёмкость характеризуется количеством адсорбата, поглощённого единицей массы сорбента к моменту установления адсорбционного равновесия при заданных концентрации, температуре и рН и определяется по

разности начальной и равновесной концентраций адсорбата в жидкой фазе. Равновесная ёмкость не является постоянной величиной – она зависит от концентрации адсорбата и растёт с её увеличением вплоть до насыщения поверхности. Навеску сорбента массой m помещают в контакт с модельным раствором фиксированного объёма V , начальная концентрация загрязнителя в котором составляет C_0 . Смесь выдерживают до достижения сорбционного равновесия. По завершении контакта определяют остаточную (равновесную) концентрацию загрязнителя C_p . Величину адсорбции A рассчитывают по уравнению материального баланса [97, 98]:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2.1)$$

где A – величина адсорбции, мг/г; C_0 – начальная концентрация примеси, мг/дм³; C_p – равновесная концентрация, мг/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г.

Данный метод позволяет не только определить адсорбционную емкость, но и построить изотермы адсорбции, по форме которых судят о механизме процесса [99, 100].

Динамическая сорбционная емкость (ДСЕ) отражает количество вещества, поглощаемого единицей объема или массы загрузки в условиях протока жидкости через неподвижный слой сорбента. Данный параметр имеет первостепенное значение для промышленной эксплуатации адсорбционных фильтров, так как моделирует реальные условия работы [97, 101].

Определение ДСЕ проводится на лабораторной фильтровальной колонке, через которую с постоянной скоростью пропускают модельные растворы с заданной концентрацией поллютанта [102, 103]. Фиксация момента «проскока», то есть появления в фильтрате концентрации поллютанта, превышающей нормативное значение, позволяет определить объём очищенной воды до исчерпания защитного действия слоя. Расчет ДСЕ ведется по формуле [104]:

$$\text{ДСЕ} = \frac{V_n \cdot C_p}{m}, \quad (2.2)$$

где V_n – объем очищенной воды после пропускания через колонку, который вышел от начала адсорбции до появления растворенного вещества, дм³; C_p – равновесная концентрация раствора, мг/дм³; m – навеска сорбента, г.

Динамическая емкость уступает статической, что объясняется диффузионными ограничениями, неравномерностью распределения потока и конечной скоростью массопереноса [101, 105]. Для гранулированных сорбентов на основе отходов энергетики доля ДСЕ от статической составляет, как правило, 60–80 %, что необходимо учитывать при проектировании фильтров [106, 107].

Полная сорбционная емкость (ПСЕ) характеризует предельную поглотительную способность сорбента в динамических условиях, соответствующую полному насыщению всей массы загрузки. ПСЕ определяется по достижении равновесной концентрации загрязнителя на выходе из колонки, равной его концентрации на входе, что свидетельствует об исчерпании ресурса сорбента. Количество поглощенного вещества рассчитывают интегрированием выходной кривой или по разности масс загрязнителя на входе и выходе за весь фильтроцикл [108, 109]:

$$\text{ПСЕ} = \frac{(V \cdot C_0 - \sum V_n \cdot C_n)}{m}, \quad (2.3)$$

где V – общий объем фильтрата, собранного до момента проскока, дм³; C_0 – концентрация вещества в рабочем растворе мг/дм³; m – навеска сорбента, г; V_n – объем отдельной порции фильтрата, отобранной после момента проскока, дм³; C_n – концентрация вещества в соответствующей порции фильтрата после проскока.

Отношение ДСЕ к ПСЕ служит важным критерием, характеризующим эффективность использования рабочей емкости сорбента до момента регенерации или замены [101, 108].

Для расчета времени защитного действия фильтра в динамических условиях применяется уравнение Н.А. Шилова, связывающее продолжительность работы слоя с его высотой [104]:

$$\tau = K \cdot L - \tau_0, \quad (2.4)$$

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 через ДСЕ [97, 104]:

$$K = \frac{ДСЕ}{v \cdot C_0}, \quad (2.5)$$

где ДСЕ – динамическая сорбционная емкость в единице объема сорбента, мг/дм³; v – скорость фильтрации, м/ч; C_0 – исходная концентрация вещества в растворе, мг/дм³.

Данная зависимость позволяет масштабировать лабораторные данные на промышленные аппараты [110].

Статическая, динамическая и полная сорбционная емкости представляют собой характеристики, использование которых обеспечивает корректный выбор сорбционного материала для определенных технологических условий. Статические испытания дают информацию о термодинамической эффективности адсорбента и позволяют идентифицировать механизм взаимодействия [99, 101], тогда как динамические параметры (ДСЕ и ПСЕ) являются основой для расчета фильтроцикла, массы загрузки и периодичности регенерации, что в совокупности определяет технико-экономическую целесообразность внедрения технологии [97, 108].

2.2. Методики определения показателей качества воды

Определение массовой концентрации растворенных нефтепродуктов в водных пробах проводилось с использованием метода инфракрасной (ИК) спектрофотометрии в соответствии с аттестованной методикой ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000 «Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод методом ИК-спектрофотометрии на концентратомере КН-2» [111]. Данный метод допущен для целей государственного экологического контроля и широко применяется в

лабораторной практике для количественного анализа содержания углеводов в водных объектах.

В основе метода лежит способность молекул углеводов (алифатических, алициклических и ароматических) поглощать инфракрасное излучение в области спектра $2700\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, что обусловлено валентными колебаниями связей С–Н в метильных (CH_3) и метиленовых (CH_2) группах [112]. Массовая концентрация нефтепродуктов в пробе пропорциональна аналитическому сигналу, регистрируемому на концентратомере КН-2.

На первом этапе из анализируемой пробы воды проводят экстракцию нефтепродуктов органическим растворителем – четыреххлористым углеродом (CCl_4). Экстракцию выполняют в делительной воронке при интенсивном встряхивании для количественного перевода углеводов из водной фазы в органическую. После разделения фаз органический экстракт отделяют и подвергают дальнейшей очистке.

На втором этапе для удаления сопутствующих полярных органических соединений (спиртов, кислот, эфиров, поверхностно-активных веществ), которые могут создавать положительные помехи при ИК-детектировании, экстракт пропускают через хроматографическую колонку, заполненную оксидом алюминия (Al_2O_3). В результате полярные компоненты задерживаются на сорбенте, а неполярные углеводороды проходят через колонку и собираются в приемную емкость. Элюат, содержащий нефтепродукты, помещают в кювету концентратомера и измеряют оптическую плотность.

Градуировка прибора выполняется с использованием стандартных образцов раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде. В Российской Федерации применяются государственные стандартные образцы (ГСО), приготовленные путем растворения трехкомпонентной смеси: н-гексадекана (цетана), 2,2,4-триметилпентана (изооктана) и бензола в массовом соотношении 37,5:37,5:25,0. По градуировочной зависимости рассчитывают массовую концентрацию нефтепродуктов в анализируемой пробе.

Диапазон измерений по данной методике составляет от 0,02 до 2,00 мг/дм³ [111]. При превышении указанной концентрации допускается разбавление органического экстракта, но не более чем в 50 раз.

Определение массовой концентрации фосфат-ионов (PO_4^{3-}) в пробах природных и очищенных сточных вод выполняли в соответствии с аттестованной методикой ПНД Ф 14.1:2.112-97 «Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой» [113]. Методика допущена для целей государственного экологического контроля и предназначена для анализа проб с массовой концентрацией фосфат-ионов от 0,05 до 1,0 мг/дм³ [113].

Основой метода является способность фосфат-ионов вступать в реакцию с молибдатом аммония в кислой среде с образованием фосфорно-молибденовой гетерополикислоты. Восстановление образовавшегося комплекса осуществляют аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмяно-виннокислого калия, выполняющего функцию катализатора. В результате формируется фосфорно-молибденовый комплекс, характеризующийся интенсивной голубой окраской. Максимум светопоглощения окрашенного комплекса соответствует длине волны $\lambda = 690$ нм. Оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряют на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 или 50 мм [113].

Массовую концентрацию фосфат-ионов определяют по предварительно построенному градуировочному графику, используя государственные стандартные образцы с аттестованным содержанием фосфат-ионов [113]. При проведении анализа учитывают возможные мешающие влияния: присутствие в пробе сульфидов, сероводорода, хроматов, арсенатов, нитритов и железа может искажать результаты, поэтому их устраняют специальной подготовкой пробы к анализу. Если концентрация фосфат-ионов в исследуемой пробе превышает верхнюю границу диапазона измерений, допускается разбавление пробы дистиллированной водой. Методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не

превышающей установленных значений: для диапазона концентраций от 0,05 до 0,50 мг/дм³ показатель точности (границы относительной погрешности) составляет $\pm 15 \%$, для диапазона от 0,5 до 1,0 мг/дм³ $\pm 10 \%$.

Измерение *величины pH* анализируемых водных проб выполняли на анализаторе жидкости «Эксперт-001». Использованный метод основан на потенциометрическом принципе, сущность которого заключается в регистрации электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической ячейки, образованной измерительным электродом и электродом сравнения, погруженными в исследуемый раствор. Величина ЭДС связана с активностью ионов водорода в растворе логарифмической зависимостью, описываемой уравнением Нернста.

Определение массовой концентрации *алюминия* в анализируемых водных пробах проводили фотометрическим методом с хромазуолом S в соответствии с аттестованной методикой ПНД Ф 14.1:2:4.161-2000 «Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации алюминия в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом с хромазуолом» [114].

В основе метода лежит способность ионов алюминия образовывать в уксуснокислой среде при значении pH 5,7–5,8 окрашенное комплексное соединение с хромазуолом S. Оптическую плотность полученных растворов измеряют при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 30 мм. В оптимальных условиях окраска развивается в течение 10 минут и устойчива во времени.

Определение массовой концентрации *общего железа* в водных пробах проводили фотометрическим методом с о-фенантролином в соответствии с аттестованной методикой ПНД Ф 14.1:2:3.2-95 «Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенантролином».

Метод основан на восстановлении трёхвалентного железа до двухвалентного аскорбиновой кислоты в слабокислой среде с последующим образованием окрашенного в оранжево-красный цвет комплексного соединения с о-

фенантролином. Оптическую плотность полученного раствора измеряли на спектрофотометре или фотоколориметре при длине волны $\lambda = 510$ нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10–50 мм [115].

Кремнесодержание определяли фотоколориметрическим методом на спектрофотометре «КФК-2» в соответствии с РД 52.24.433-2018, основанным на измерении желтой формы молибдодокремниевой кислоты [116]. Анализируемую пробу объемом 50 см³ предварительно фильтровали через плотный беззольный фильтр «голубая лента». Затем в платиновой чашке к фильтрату прибавляли 1 см³ 20 %-ного раствора гидроксида натрия и выдерживали смесь на кипящей водяной бане в течение 20 минут. По завершении нагрева раствор охлаждали и нейтрализовали серной кислотой до pH 4–5, используя в качестве индикатора γ -динитрофенол. Подготовленную пробу переносили в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводили дистиллированной водой до метки. Далее в колбу вносили 2 см³ раствора молибдата, который реагируя с кремнеземом, образует комплексное соединение. После перемешивания добавляли 1 см³ соляной кислоты для стабилизации комплекса, повторно перемешивали, спустя 5 минут вводили 1,5 см³ раствора щавелевой кислоты, способствующего формированию окрашенного комплекса. Оптическую плотность полученного раствора измеряли на спектрофотометре «КФК-2» при длине волны 410 нм.

Содержание *взвешенных веществ* в пробах определяли в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.254-09 [117]. Для этого в сушильный шкаф помещали две бюксы с двумя бумажными фильтрами и выдерживали при температуре 105 °С в течение 10 минут. После высушивания бюксы с фильтрами по отдельности взвешивали на аналитических весах. Фильтры устанавливали в воронки вместимостью 250 см³. Затем отбирали пробу объёмом 250 см³, фильтровали её, а фильтры с осадком вновь помещали в сушильный шкаф и высушивали при 105 °С до достижения постоянной массы. По окончании высушивания бюксы охлаждали и повторно взвешивали на аналитических весах.

Количественное определение содержания *ионов натрия* в воде осуществляли на приборе «Анион 4100» в соответствии с РД 52.24.365-2008. Принцип измерения

основан на регистрации потенциала ионселективного электрода, величина которого функционально связана с активностью ионов натрия в анализируемом растворе. Метод позволяет проводить прямое потенциометрическое определение без предварительного разделения компонентов пробы [118].

2.3. Оценка токсичности водной вытяжки

Токсичность водной вытяжки оценивали в соответствии с методикой, изложенной в [119], которая основана на регистрации показателей выживаемости и размножения дафний (*Daphnia magna* Straus, *Cladocera*, *Crustacea*) при их экспозиции в анализируемой воде в сравнении с контрольной культурой, не содержащей токсичных соединений.

Острое токсическое действие исследуемых растворов, воды или водных экстрактов на дафний устанавливали по доле особей, погибших за определённый период экспозиции. Критерием острой токсичности считали смертность 50 % и более дафний в течение 96 часов при условии, что в контрольном опыте погибло не более 10 % организмов.

В рамках краткосрочных экспериментов по оценке острого действия определяли:

- среднюю летальную концентрацию (или кратность разбавления) отдельных веществ и их смесей, вызывающую гибель 50 % и более тест-организмов (ЛК₅₀₋₉₆, ЛКР₅₀₋₉₆);
- безвредную концентрацию (или кратность разбавления), при которой погибает не более 10 % тест-организмов (БК₁₀₋₉₆, БКР₁₀₋₉₆).

В данном эксперименте оценивали острую токсичность водной вытяжки по выживаемости дафний в течение 96 часов. В опытные сосуды помещали по 100 см³ водной вытяжки, в контрольные – фильтрованную воду из тех же резервуаров, где культивировали дафний. Каждую группу (опыт и контроль) испытывали в трёх повторениях, по 10 дафний в каждом сосуде, которых в течение всего теста не кормили.

По завершении биотестирования подсчитывали число живых дафний визуально. Затем вычисляли среднее арифметическое значение $\bar{X}_{k(on)}$ по формуле:

$$\bar{X}_{k(on)} = \frac{\sum_{i=1}^J X_{k(on)i}}{J}, \quad (2.6)$$

где $\bar{X}_{k(on)}$ – среднее арифметическое количество живых дафний; $X_{k(on)i}$ – результат i -го измерения количества живых дафний в опыте; J – количество параллельных измерений количества живых дафний в контроле (опыте); $J = 3$.

Долю погибших дафний в опыте по отношению к контролю A , %, рассчитывали по формуле (2.7):

$$A = \frac{\bar{x}_k - \bar{x}_{on}}{\bar{x}_k} \cdot 100, \quad (2.7)$$

где $\bar{x}_k$ – среднее арифметическое количество живых дафний в контроле; $\bar{x}_{on}$ – среднее арифметическое количество живых дафний в опыте, шт.

Методика с использованием тест-объекта *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Breb основана на сравнении интенсивности роста водорослей в анализируемой пробе (опыт) и в культуральной среде (контроль).

По результатам подсчёта клеток в каждой капле определяли их численность в контроле и опыте $X_{k(on)ij}$, кл/см³, по формуле (2.8):

$$X_{k(on)ij} = \frac{m_{k(on)ij}}{nV}, \quad (2.8)$$

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.

Для каждого параллельного определения в опыте и контроле вычисляли среднее арифметическое число клеток водорослей в 1 см³ по формуле (2.9):

$$\bar{X}_{k(on)ij} = \frac{\sum_{i=1}^I X_{k(on)ij}}{I}, \quad (2.9)$$

где I – количество капель суспензии, шт.

На основе трёх параллельных определений численности клеток водорослей в контроле и опыте находили средние арифметические значения $\bar{X}_{k(on)}$, кл/см³, по формуле (2.10):

$$\bar{X}_{k(on)} = \frac{\sum_{i=1}^J \bar{X}_{k(on)j}}{J}, \quad (2.10)$$

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

Рассчитывали численность клеток водорослей в опыте $\bar{X}_{k(on)}$, выраженную в процентах от их численности в контроле, по формуле (2.11):

$$\bar{X}_{k(on)} = \frac{\bar{x}_{on}}{\bar{x}_k} \cdot 100, \quad (2.11)$$

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.

Выводы. Определено методическое обеспечение экспериментальных исследований, позволяющее проводить оценку сорбционных материалов на основе отходов энергетики и эффективности очистки сточных вод ТЭС. В методическое обеспечение включены методики определения технологических характеристик сорбентов: гранулометрический состав, насыпная плотность, суммарный объём пор, механическая прочность, влагоёмкость, рентгенофазовый анализ. Сорбционную способность материалов оценивают по показателям статической, динамической и полной ёмкости. Контроль качества воды осуществляют с применением аттестованных методик определения нефтепродуктов, фосфатов, pH, алюминия, железа, кремния, взвешенных веществ и натрия. Оценка токсичности водной вытяжки предусмотрена с использованием двух тест-объектов – дафний, водорослей и рыб вида гуппи. Предложенные методики обеспечивают сопоставимость результатов, пригодных для масштабирования на промышленные аппараты.

ГЛАВА 3. Биосорбционная и адсорбционная очистка сточных вод

Кармановской ГРЭС золошлаковыми материалами

3.1. Характеристика сточных вод Кармановской ГРЭС

Объектом исследования являются очистные сооружения Кармановской ГРЭС - конденсационной электростанции в Республике Башкортостан. В производственной деятельности станция использует природный газ как основное топливо и мазут в качестве резервного. На очистные сооружения поступают хозяйственно-бытовые стоки села «Энергетик», Кармановской ГРЭС, ливневые, производственные сточные воды, загрязненные нефте- и маслопродуктами, воды из систем охлаждения, конденсатосборников, промышленных площадок и промывок оборудования. В состав очистных сооружений входят блоки механической, биологической очистки и блок обеззараживания. Производительность сооружений составляет 3000 м^3 в сутки. Технологическая схема приведена на рисунке 3.1.

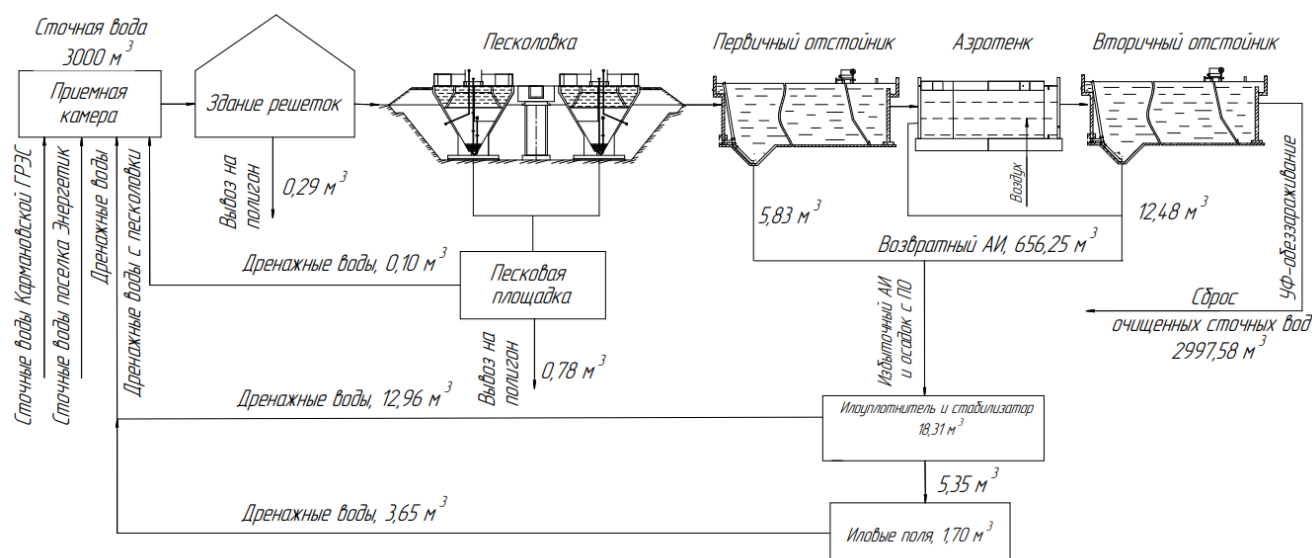


Рисунок 3.1 – Технологическая схема очистных сооружений Кармановской ГРЭС.

Сточные воды Кармановской ГРЭС и села «Энергетик» поступают в приемную камеру, затем проходят этап механической очистки на механизированных решетках и песколовках. Собранный мусор из механизированных решеток отправляется в контейнеры сбора мусора, а песчаная пульпа, образовавшаяся в ходе осаждения в песколовке, собирается на песковой

площадке, дренажные воды которой возвращаются снова в приемную камеру. Затем в первичном отстойнике происходит доосаждение взвешенных веществ, которые после поступают в иловую камеру. После первичного отстойника сточные воды проходят аэробную биологическую очистку в аэротенке. Затем сточные воды со смесью ила поступают во вторичный отстойник. Осажденный активный ил поступает в иловую камеру, возвратный активный ил поступает обратно в аэротенк, избыточный активный ил вместе с осадком первичных отстойников направляется в стабилизатор, уплотняется и вывозится на иловые поля, где происходит обезвоживание в ходе естественного испарения и отвода дренажных вод в приемную камеру. Отделенная от активного ила сточная вода поступает в камеру смешения, затем проходит блок УФ-обеззараживания и сбрасывается в Кармановское водохранилище. Для оценки эффективности очистки был выполнен количественно-качественный анализ сточных вод до и после очистки. Результаты анализа приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Фактические концентрации загрязняющих веществ в сточных и очищенных водах Кармановской ГРЭС

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

ХПК, мгО ₂ /дм ³	163,0±0,3	29,0±0,3	25,00	1,2
--	-----------	----------	-------	-----

Анализ качества очищенных сточных вод Кармановской ГРЭС показал, что по ряду показателей сохраняется превышение нормативов допустимого сброса. Наибольшая кратность превышения зафиксирована по нефтепродуктам (142,0) и фосфат-ионам (15,5). Поскольку именно нефтепродукты и фосфат-ионы представляют наибольшую экологическую опасность для водного объекта рыбохозяйственного назначения, дальнейшие исследования были направлены на разработку технологии их удаления сорбционными методами.

В качестве сорбента рассматривается золошлаковые отходы (ЗШО) Рефтинской ГРЭС, образующиеся при сжигании каменного угля Экибастузского месторождения [120].

На основе ЗШО, были получены сорбционные материалы для очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов:

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

3.2. Изучение адсорбционных свойств сорбентов на основе золошлакового отхода

В работе рассматриваются золошлаковые отходы, образующиеся при сжигании Экибастузского угля Рефтинской ГРЭС. Определен химический состав ЗШО Рефтинской ГРЭС рентгенофлуоресцентным методом (мас. %): SiO₂ – 60,58; Al₂O₃ – 27,12; Fe₂O₃ – 7,14; TiO₂ – 1,12; CaO – 2,54; MgO – 0,60; Na₂O – 0,23; K₂O – 0,62; SO₃ – 0,05. Материал характеризуется удельной поверхностью 285–355 м²/кг, средней плотностью 1980–2000 кг/м³, насыпной плотностью 680–750 кг/м³, влажностью 0,1–0,2% и размером частиц 0,01–0,25 мм, при этом преобладающей

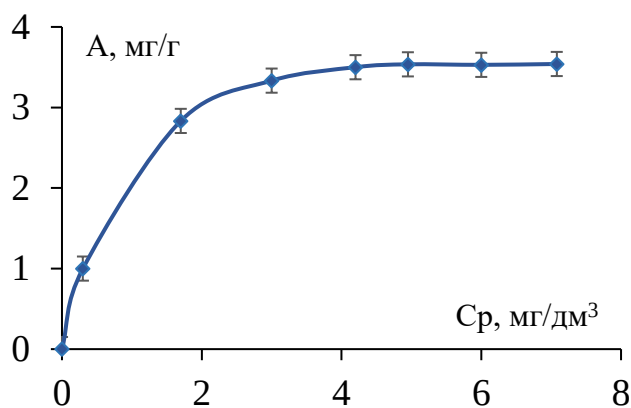
является фракция около 0,08 мм. Поскольку суммарная доля оксидов SiO_2 и Al_2O_3 достигает порядка 85 масс. %, данная зола отнесена к 5 классу опасности, т.е. практически неопасным отходам. Удельная эффективная активность ЕРН составляет 94 – 98,2 Бк/кг и не превышает 370 Бк/кг, что свидетельствует об отсутствии радиоактивного воздействия ЗШО ТЭС на организм человека и окружающую среду.

Исходный золошлаковый отход Рефтинской ГРЭС для получения сорбента С1 подвергали предварительной промывке дистиллированной водой в промывочной емкости, затем подвергали сушке при температуре 150 °С до установления постоянной массы. Сорбент С1 обладает следующими технологическими характеристиками: размер частиц 0,01-0,25 мм, удельная поверхность 292-360 м²/кг.

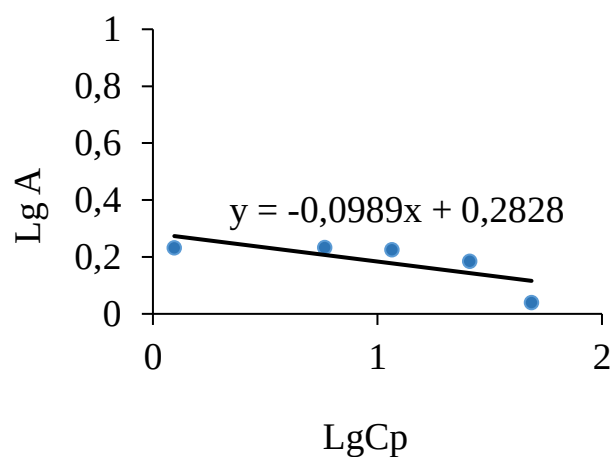
Для оценки эффективности адсорбции [121] нефтепродуктов и фосфат-ионов выполняли лабораторные эксперименты с модельными растворами нефтепродуктов (7,1 мг/дм³) и фосфат-ионов (3,1 мг/дм³), применяя метод переменных навесок при поддержании постоянной концентрации [121].

Для модельного раствора нефтепродуктов использовали нефть Шийского месторождения, модельные растворы фосфат-ионов готовили на основе Na_3PO_4 . Одновременно в восемь конических колб поместили 100 см³ модельного раствора нефтепродуктов ($C_{\text{исх}} = 7,1$ мг/дм³) и в семь конических колб 100 см³ модельного раствора фосфат-ионов ($C_{\text{исх}} = 3,1$ мг/дм³), добавили различные навески сорбента С1 в количестве от 0,01 до 2 г, перемешивали в течение 24 часов на лабораторной магнитной мешалке, затем сорбент С1 отделяли от раствора с помощью бумажного фильтра и определяли остаточную концентрацию нефтепродуктов и фосфат-ионов в фильтрате. Величину адсорбции A , мг/г рассчитывали по формуле [122] (2.1).

После исследования полученные данные использовались для построения изотермы адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентом С1 в статическом режиме (рисунок 3.2, 3.3)

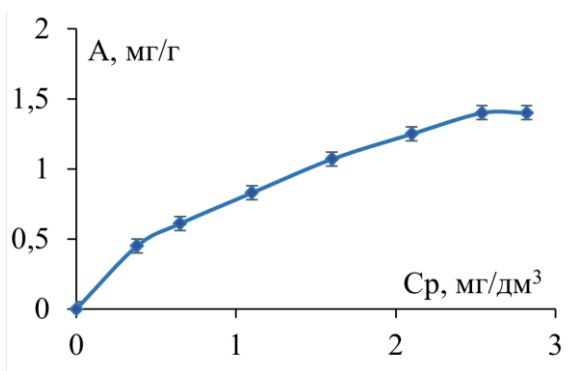


а)

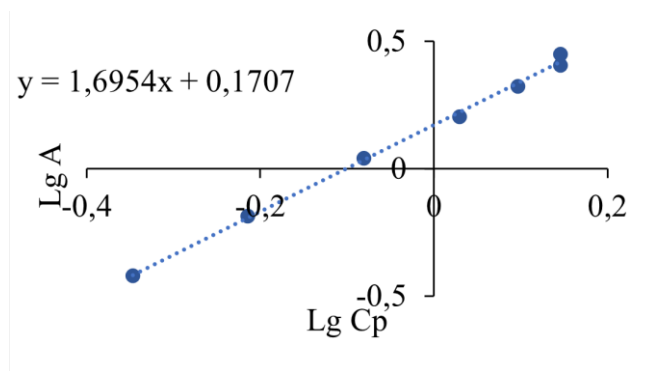


б)

Рисунок 3.2 – Изотерма адсорбции нефтепродуктов сорбентом С1 в линейных (а) и логарифмических (б) координатах: A – количество адсорбированного вещества, мг/г; C_p – концентрация нефтепродуктов в растворе после адсорбции, мг/дм³.



а)



б)

Рисунок 3.3 – Изотерма адсорбции фосфат-ионов сорбентом С1 в линейных (а) и логарифмических (б) координатах: A – количество адсорбированного вещества, мг/г; C_p – концентрация фосфат-ионов в растворе после адсорбции, мг/дм³.

Таблица 3.2 – Сравнение моделей изотерм адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентом С1.

Параметры модели		Значение	
Уравнение	Константа	Для нефтепродуктов	Для фосфат-ионов
Модель Ленгмюра			
$A = \frac{a_m \cdot K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}$	K_L , дм ³ /мг	1,4	0,58
	a_m , мг/г	3,98	2,28
	R^2	0,997	0,982
Модель Фрейндлиха			
$A = K_F \cdot C_p^{\frac{1}{n}}$	K_F	1,33	0,79
	$\frac{1}{n}$	-0,099	0,588
	R^2	0,549	0,997
Модель Дубинина-Радushкевича			
$A = q_s \exp(-K_{DR} \varepsilon^2)$	q_s , мг/г	27,4	24,0
	K_{DR} , (моль/Дж) ²	$2,82 \cdot 10^{-9}$	$4,36 \cdot 10^{-9}$
	E , кДж/моль	13,3	10,7
	R^2	0,936	0,996

Примечание. R^2 - коэффициент корреляции.

Изотерма адсорбции нефтепродуктов с высокой достоверностью ($R^2 = 0,997$) описывается уравнением Ленгмюра: $A = \frac{5,57C_p}{1+1,40C_p}$. Изотерма адсорбции фосфат-ионов наилучшим образом описывается моделью Фрейндлиха с достоверностью $R^2 = 0,997$: $A = 0,79C_p^{0,588}$.

В рамках исследования изучался механизм адсорбции путём проведения экспериментов при различных температурах 293, 313, 323 и 333 К [122].

Изотермы и изостеры адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов из модельных растворов сорбентом С1 приведены на рисунках 3.4-3.5.

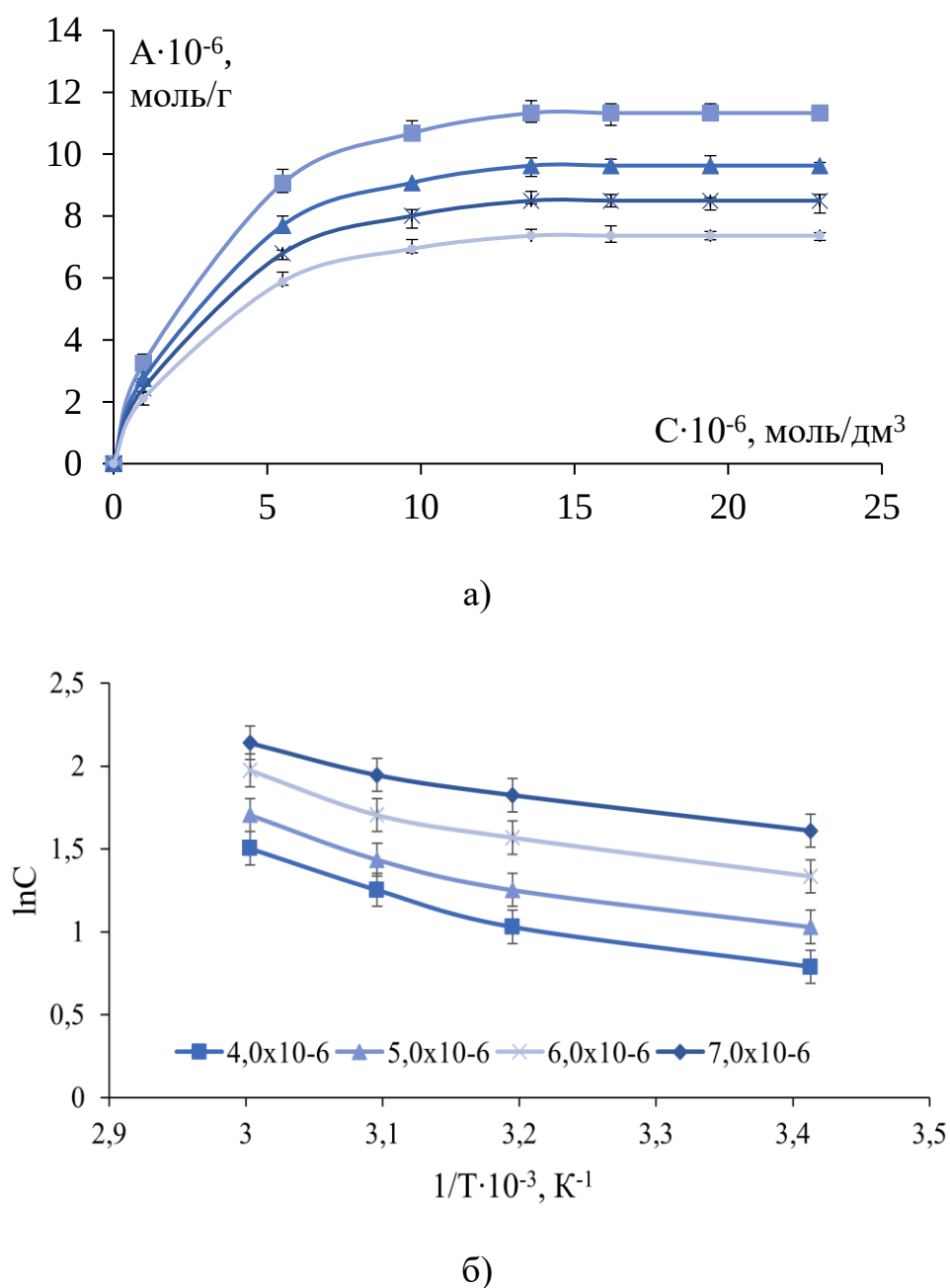
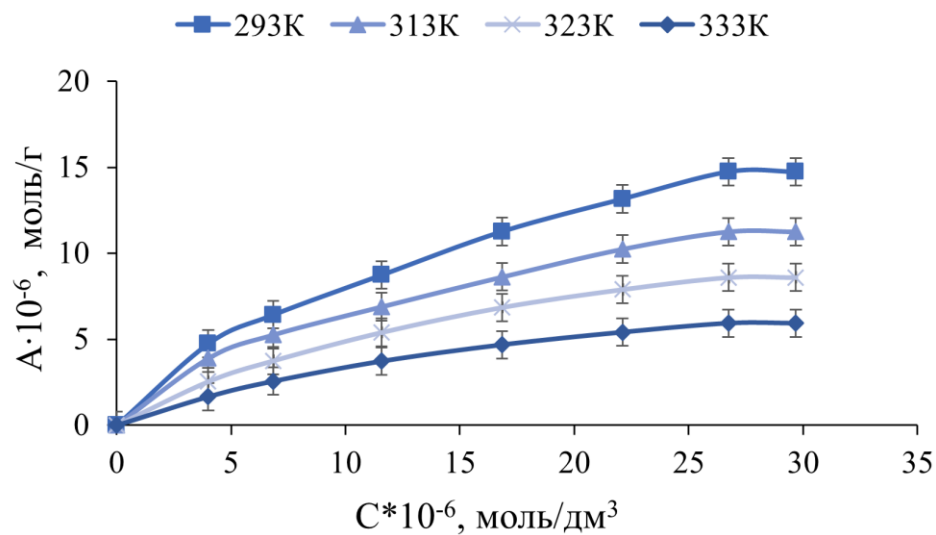
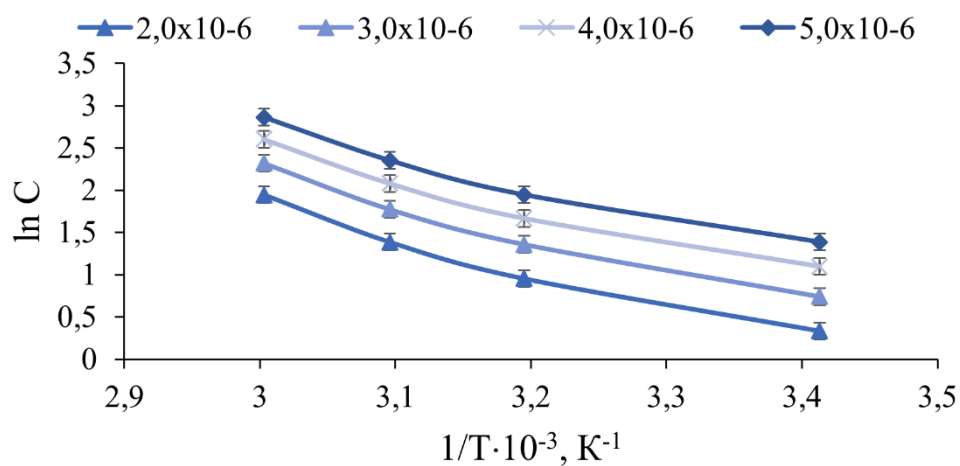


Рисунок 3.4 – Изотермы (а) и изостеры (б) адсорбции нефтепродуктов при различных температурах сорбентом С1.



а)



б)

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

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

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

где C – равновесная концентрация нефтепродуктов (фосфат-ионов) в растворе, моль/дм³; T – температура, К; Q – изостерическая дифференциальная теплота адсорбции, Дж/моль; R – молярная газовая постоянная, равна 8,314 Дж/(моль·К).

Изостерическая дифференциальная теплота адсорбции определяется уравнением:

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

По углам наклона изостер в соответствии с уравнением (3.2) рассчитаны дифференциальные теплоты адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентом С1 (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Дифференциальные теплоты адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентом С1.

Адсорбция нефтепродуктов сорбентом С1		Адсорбция фосфат-ионов сорбентом С1	
Дифференциальная теплота сорбции Q , кДж/моль	Адсорбционная емкость $A \cdot 10^{-6}$, моль/г	Дифференциальная теплота сорбции Q , кДж/моль	Адсорбционная емкость $A \cdot 10^{-6}$, моль/г
16,65	4,0	32,64	2,0
16,12	5,0	32,05	3,0
12,96	6,0	30,50	4,0
10,76	7,0	29,93	5,0

Энергия Гиббса ΔG (кДж/моль) вычислена по следующей формуле:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln \cdot K_d, \quad (3.3)$$

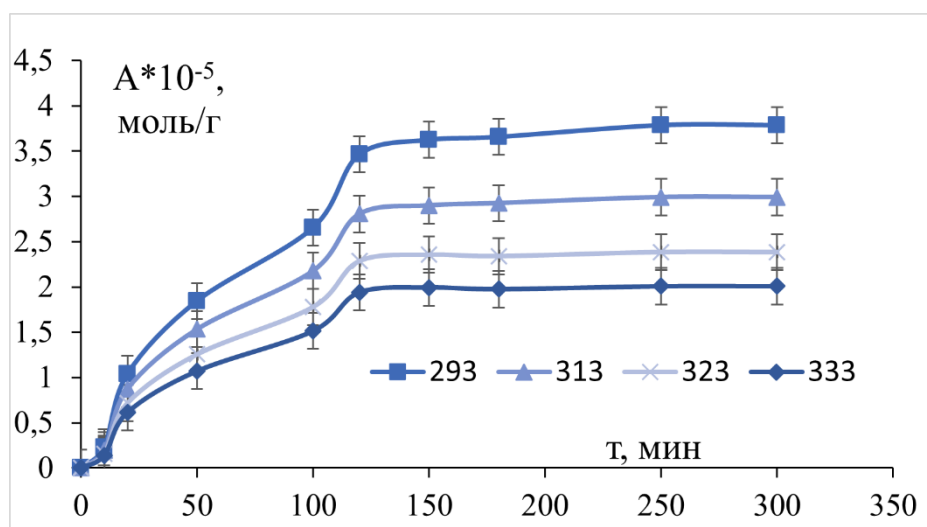
где K_L – константа адсорбционного равновесия Ленгмюра, T – температура, К. Результаты определения энергии Гиббса представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Влияние температуры на постоянные Ленгмюра и энергии Гиббса при адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентом С1.

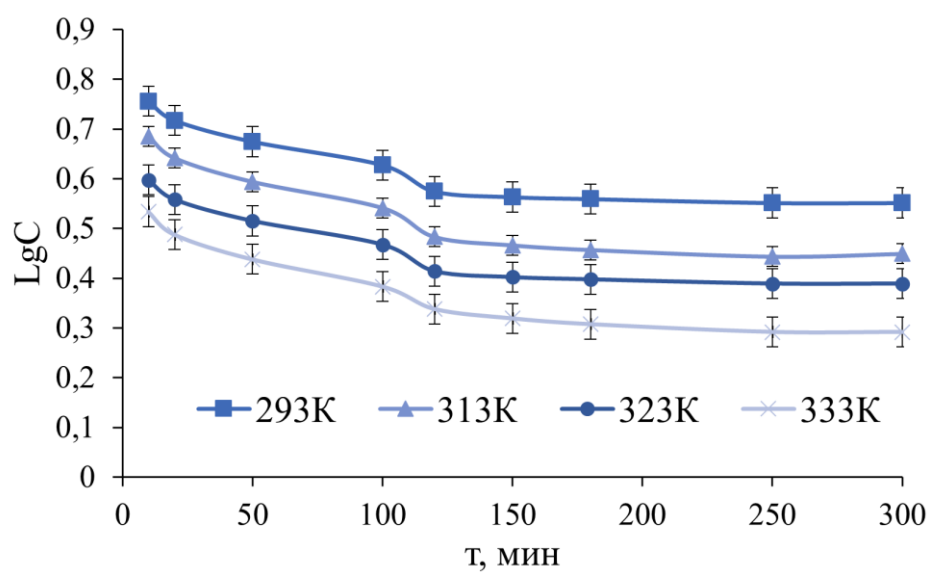
Температура, К	Адсорбция нефтепродуктов сорбентом С1			Адсорбция фосфат-ионов сорбентом С1		
	$K_L \cdot 10^{-6}$	$A_m \cdot 10^{-6}$, моль/г	ΔG , кДж/моль	$K_L \cdot 10^{-6}$	$A_m \cdot 10^{-6}$, моль/г	ΔG , кДж/моль
293	3,09	13,61	-36,40	0,07	20,88	-27,19
313	2,63	11,57	-36,01	0,08	15,13	-27,60
323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

Определена кинетика адсорбции нефтепродуктов и фосфат - ионов сорбентом С1. Для определения времени адсорбции равновесия, проводилось исследование на модельных растворах ($C_{исх}=18$ мг/дм³, $C_{исх}=7,9$ мг/дм³). На лабораторных магнитных мешалках устанавливали 6 колб с объемом модельного раствора 100 см³, навеска сорбционных материалов в каждой колбе – 0,6 г. перемешивали в течение 0, 20, 40, 120, 240 и 360 минут, затем по истечению времени сорбционный материал отделяли от раствора с помощью бумажного фильтра и определяли остаточную концентрацию нефтепродуктов и фосфат-ионов в фильтрате. Величину адсорбции A , мг/г рассчитывали по формуле [123, 124] (2.1).

Результаты исследования кинетики адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентом С1 после обработки при разных температурах представлена на рисунках 3.6-3.7.

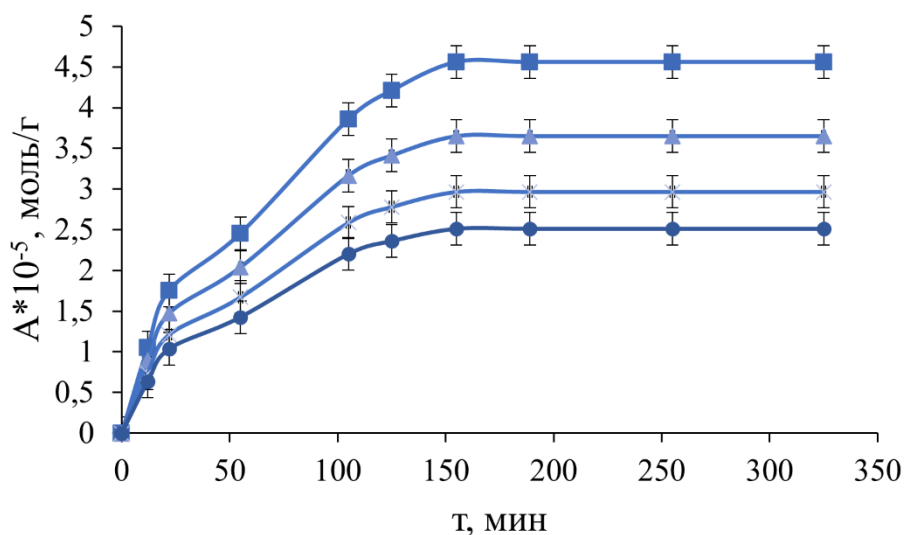


а)

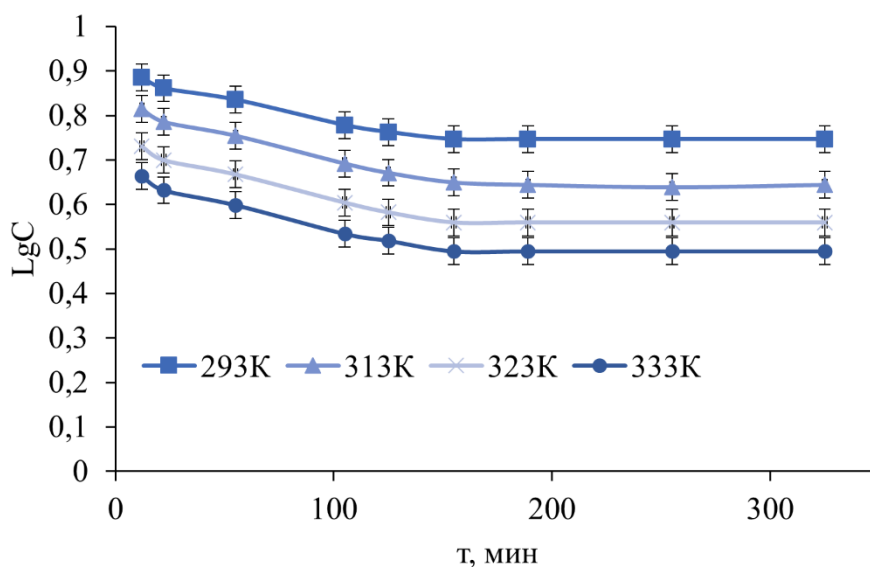


б)

Рисунок 3.6 – Кинетические кривые адсорбции нефтепродуктов сорбентом С1 при разных температурах (а) и их логарифмический вид (б).



а)



б)

Рисунок 3.7 – Кинетические кривые адсорбции фосфат-ионов сорбентом С1 при разных температурах (а) и их логарифмический вид (б).

Как видно по кривым, с сорбентом С1, равновесие по нефтепродуктам наступает примерно в 120 мин, при этом равновесная концентрация равна 11,6 мг/дм³; а равновесие по фосфат-ионам наступает в 155 мин, при этом равновесная концентрация равна 5,3 мг/дм³.

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

Построены графические зависимости $\lg C = f(\tau)$, представленные на рисунках 3.6-3.7 (б).

Уравнение скорости адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов представлено в дифференциальной форме:

$$\frac{dC}{d\tau} = \kappa(C_0 - C) \quad (3.4)$$

где κ – константа скорости адсорбции, с^{-1} ; C_0 – исходная концентрация нефтепродуктов (фосфат-ионов), моль/дм^3 ; C – текущая концентрация нефтепродуктов (фосфат-ионов), моль/дм^3 ; τ – время адсорбции, с^{-1} .

Уравнение скорости адсорбции в интегральной форме:

$$\kappa = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (3.5)$$

где κ – константа скорости адсорбции, с^{-1} ; C_0 – исходная концентрация нефтепродуктов (фосфат-ионов), моль/дм^3 ; C – текущая концентрация нефтепродуктов (фосфат-ионов), моль/дм^3 ; τ – время адсорбции, с^{-1} .

Константа скорости адсорбции определена по углу наклона прямой в соответствии с уравнением (3.4). Результаты расчета константы скорости представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Влияние температуры на константу скорости адсорбции нефтепродуктов сорбентом С1

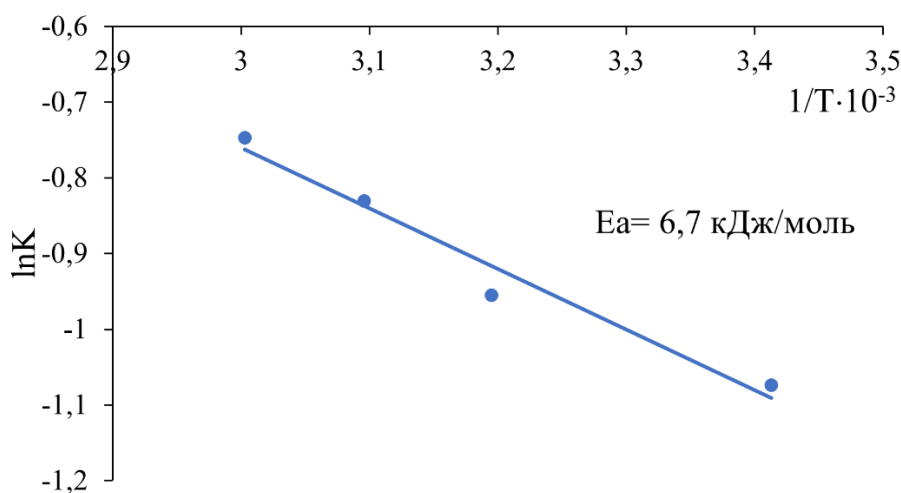
Температура, К	Адсорбция нефтепродукта сорбентом С1	Адсорбция фосфат-ионов сорбентом С1
	$\text{К} \cdot 10^{-3}, \text{с}^{-1}$	$\text{К} \cdot 10^{-3}, \text{с}^{-1}$
293	0,34	0,32

313	0,38	0,34
323	0,43	0,35
333	0,47	0,36

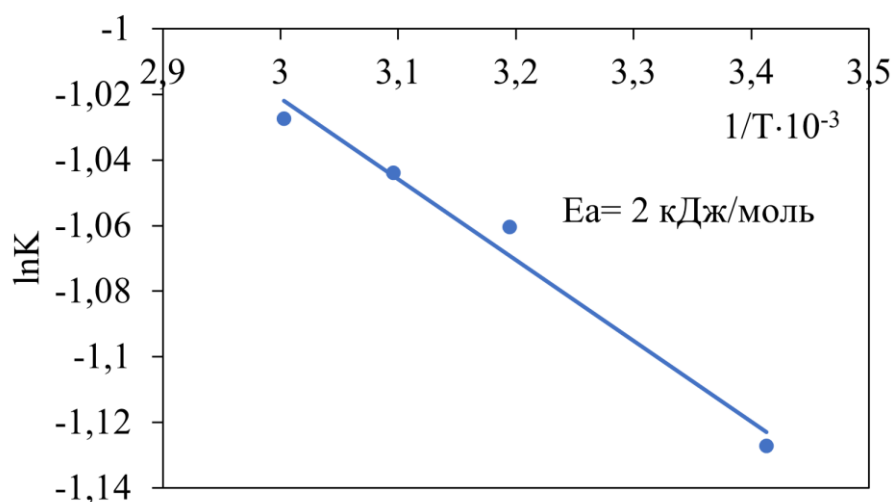
С повышением температуры константа скорости адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов увеличивается. Данная зависимость описывается уравнением Аррениуса: при адсорбции не все молекулы могут проникать в поры, а лишь те, которые обладают энергией, достаточной для преодоления диффузионного сопротивления. Низкие значения кажущейся энергии активации (6,7 кДж/моль для нефтепродуктов и 2 кДж/моль для фосфат-ионов) подтверждают физический механизм адсорбции [122-125].

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

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.6)$$



а)



б)

Рисунок 3.8 – Графический метод расчета энергии активации процесса адсорбции сорбентом С1: а) нефтепродуктов; б) фосфат-ионов.

Из полученных значений кажущейся энергии активации [126, 127] следует, что на сорбенте С1 происходит физическая адсорбция нефтепродуктов и фосфат-ионов.

3.3. Исследование биосорбционной очистки сточных вод с применением сорбента С1 на основе золошлаковых отходов

Одним из направлений повышения эффективности биологической очистки сточных вод является применение ЗШО ТЭС в качестве вторичного материального ресурса [128]. Совмещение сорбционного и биологического процессов очистки, называемое биосорбцией, позволяет одновременно решать задачу интенсификации очистки сточных вод и задачу утилизации отхода теплоэнергетики.

Совмещение адсорбции и биологического окисления в одном сооружении реализовано и за рубежом. В технологии *PACT (Powdered Activated Carbon Treatment)* порошок активированный уголь вводят непосредственно в аэротенк совместно с активным илом. В такой системе уголь обеспечивает адсорбцию

трудноразлагаемых соединений. Микрофлора, закреплённая на его поверхности, осуществляет их последующее биохимическое окисление [129, 130].

Отдельным направлением зарубежных исследований является применение алюмосиликатных носителей (природных цеолитов) в качестве каркаса для иммобилизации фосфор-аккумулирующих бактерий. В работе [131] продемонстрирована способность природного цеолитизированного туфа удерживать бактерию *Acinetobacter junii* и обеспечивать удаление фосфатов из реальных городских стоков на уровне 40–50 % [131, 132].

Эксперименты проводились с использованием золошлакового отхода, подвергнутого многократной промывке дистиллированной водой и последовательному высушиванию при температуре (140-150 °С) (сорбент С1).

Определение эффективной дозы сорбента С1 ($D_3^{\text{эф}}$), мг/дм³, проводилось на лабораторной установке, имитирующей биологические очистные сооружения Кармановской ГРЭС (рисунок 3.9), и модельных растворах нефтепродуктов и фосфат-ионов, значения которых превышают НДС (таблица 3.1).

Исходная концентрация каждого модельного раствора соответствует показателям сточных вод Кармановской ГРЭС, поступающих в приемную камеру. Концентрация активного ила (1,5-2,0 г/дм³), растворенного кислорода (2-4 мг О₂/дм³) и время выдержки (12 ч в аэротенке и 2 ч во вторичном отстойнике) соответствуют параметрам существующих очистных сооружений. Результаты проведенного эксперимента представлены на рисунке 3.10.

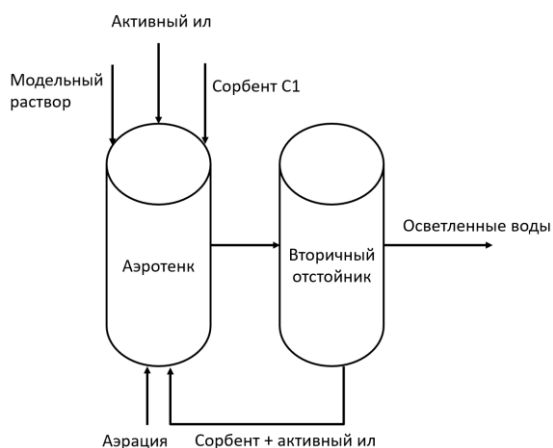
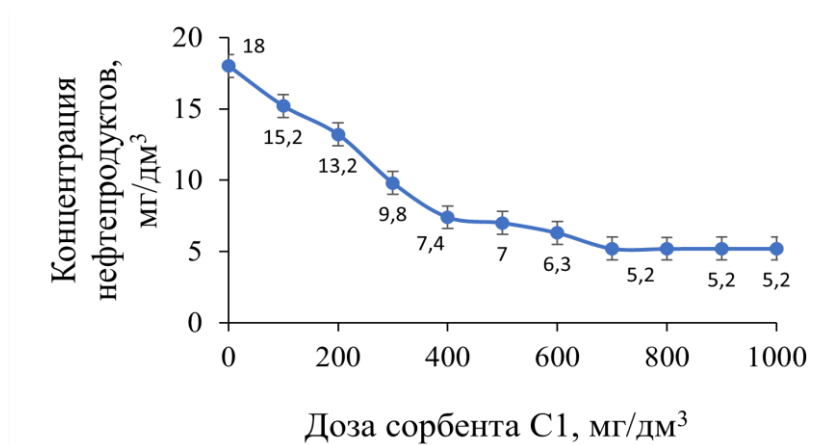
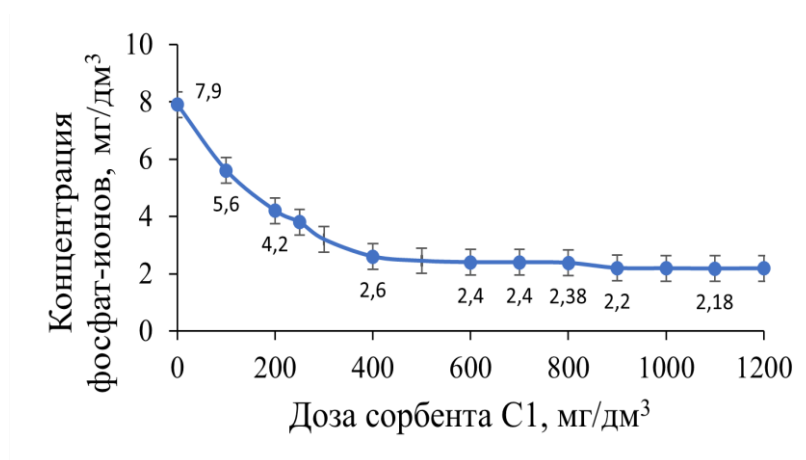


Рисунок 3.9 – Лабораторная установка биологической очистки сточных вод.



а)



б)

Рисунок 3.10 – Результаты определения эффективной дозы сорбента С1 для очистки сточных вод: а) от нефтепродуктов; б) от фосфат-ионов.

Анализ зависимостей остаточной концентрации загрязнителей от дозы сорбента С1 показал, что для нефтепродуктов и фосфат-ионов характерно закономерное снижение концентрации с увеличением дозировки.

Для нефтепродуктов снижение концентрации наблюдается в интервале доз от 400 до 700 мг/дм³: остаточная концентрация уменьшается с 9,2 до 5,2 мг/дм³. При дозе 700 мг/дм³ и выше кривая выходит на плато, стабилизируясь на уровне 5,18 мг/дм³. Дальнейшее увеличение дозы не приводит к существенному изменению концентрации раствора.

Для фосфат-ионов аналогичная закономерность проявляется в диапазоне доз 250–600 мг/дм³: концентрация снижается с 3,8 до 2,4 мг/дм³. Начиная с дозы 600 мг/дм³ остаточная концентрация стабилизируется на уровне 2,4–2,18 мг/дм³.

Оптимальной дозой сорбента С1, обеспечивающей эффективную очистку от обоих загрязнителей, принята доза в 700 мг/дм³. При этой дозе достигается практически предельное снижение концентрации нефтепродуктов (5,2 мг/дм³) и фосфат-ионов (2,4 мг/дм³), дальнейшее увеличение дозировки нецелесообразно, поскольку не даёт значимого эффекта и ведёт к перерасходу сорбента.

Для дальнейшего исследования адсорбционной способности ЗШМ ТЭС необходимо определить время достижения равновесной концентрации загрязняющих веществ в модельном растворе при адсорбционной очистке. Для проведения данного исследования взяты модельные растворы, имитирующие концентрацию загрязняющих веществ сточных вод Кармановской ГРЭС до очистки. Доза ЗШМ ТЭС - 0,7 г/дм³.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 3.11.

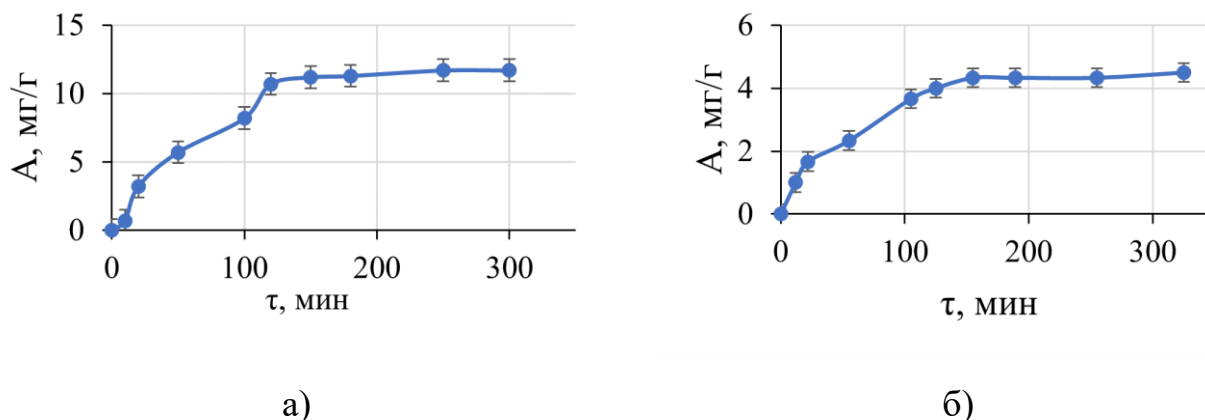
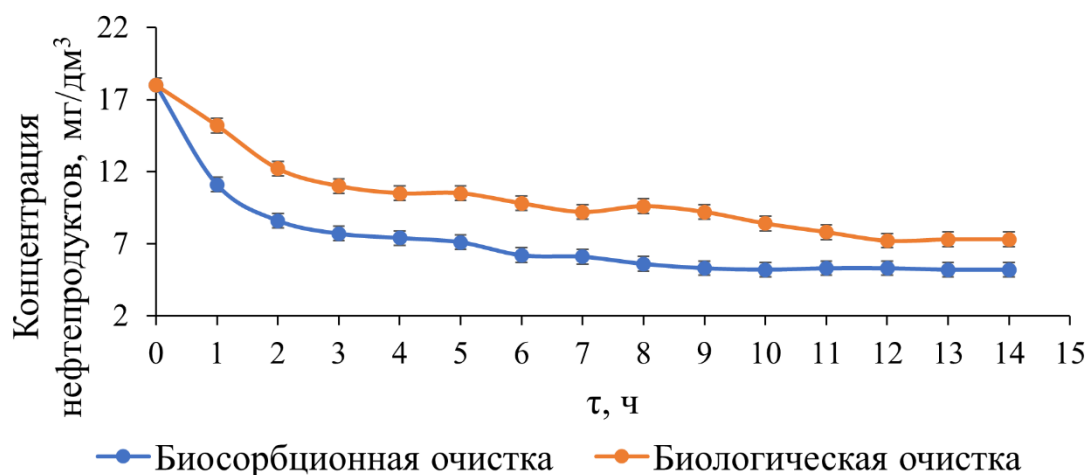


Рисунок 3.11 – Кинетические зависимости адсорбции а) нефтепродуктов б) фосфат-ионов золошлаковым материалом.

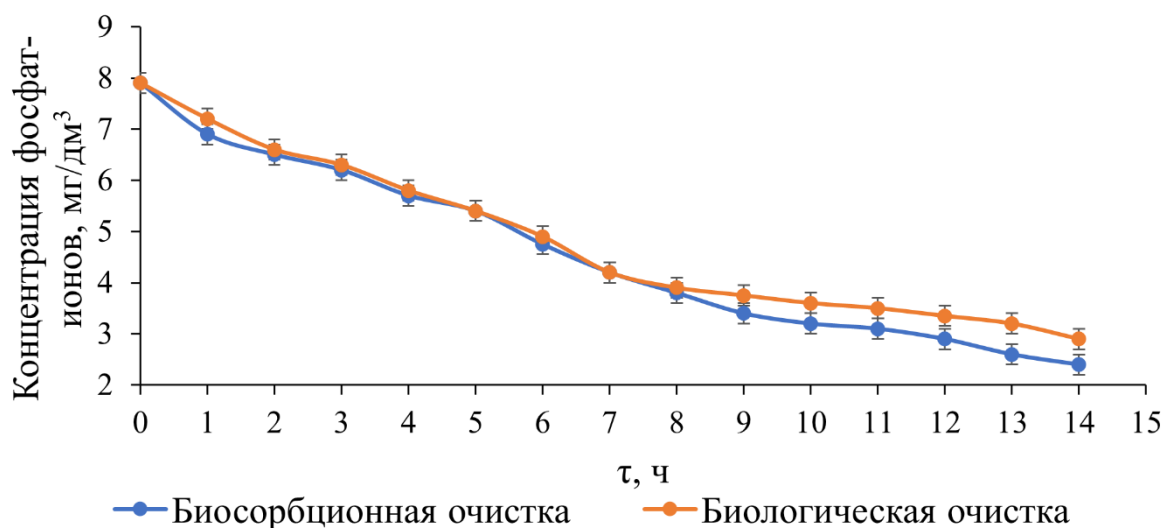
Адсорбционное равновесие для нефтепродуктов устанавливается в течение 120 мин, для фосфат-ионов в течение 155 минут, что в среднем составляет 2,5 часа.

Для дальнейшего исследования комплексной адсорбционной и биологической очистки от нефтепродуктов и фосфат-ионов проведен эксперимент на модельных растворах со следующими исходными данными - концентрация нефтепродуктов 18 мг/дм³, фосфат-ионов 7,9 мг/дм³, концентрация активного ила

1,5-2,0 г/дм³, растворенного кислорода 2-4 мг О₂/дм³, время выдержки 12 ч в аэротенке и 2 ч во вторичном отстойнике, доза сорбента С1 для биосорбционной очистки 0,7 г/дм³. Результаты проведения биосорбционной и биологической очистки на модельных растворах представлены на рисунке 3.12.



а)



б)

Рисунок 3.12 – Кинетические кривые изменения: а) концентрации нефтепродуктов; б) концентрации фосфат-ионов.

Вид кинетической кривой изменения концентрации нефтепродуктов в процессе биосорбционной очистки объясняется интенсификацией процесса очистки ввиду благоприятной адсорбционной активности сорбента по отношению к нефтепродуктам, а также образованием биопленки на поверхности сорбента, из-

за которой повышается эффективность очистки в первые часы взаимодействия [133]. Динамика изменения концентрации фосфат-ионов свидетельствует об умеренной биосорбционной активности. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о преимуществе биосорбционной очистки над биологической по нефтепродуктам и фосфат-ионам на 28% и 17% соответственно. Экспериментальные данные позволили снизить кратность превышения НДС по нефтепродуктам до 104, фосфат-ионов до 12.

Для оценки влияния порошкообразного сорбента С1 на седиментационные свойства активного ила [134] были проведены эксперименты на лабораторной установке, имитирующей работу азротенка Кармановской ГРЭС. В качестве модельной среды использовали иловую смесь с концентрацией активного ила 1,5–2,0 г/дм³. Доза сорбента варьировалась от 0 до 1100 мг/дм³. Продолжительность контакта составляла 24 часа при постоянном перемешивании и аэрации.

Результаты исследования зависимости илового индекса от дозы сорбента С1 представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Зависимость илового индекса активного ила от дозы сорбента С1

Доза сорбента С1, мг/дм ³	Иловый индекс, см ³ /г
0 (контроль)	98
100	96
200	93
400	86
600	85
700	83
800	80
900	78

1000	76
1100	75

Иловый индекс определяли стандартным методом: пробу иловой смеси объёмом 1000 см³ отстаивали в мерном цилиндре в течение 30 минут, измеряли объём осевшего ила и рассчитывали индекс как отношение объёма ила к его сухой массе.

Установлено, что при введении отработанного сорбента в дозе 700 мг/дм³ значение илового индекса составляет 83 см³/г, что не превышает нормативного значения и свидетельствует об удовлетворительных седиментационных свойствах активного ила [135, 136].

3.4. Оценка сорбционной способности сорбента С2 по отношению к нефтепродуктам и фосфат-ионам в динамических условиях

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 нефтепродуктов и фосфат-ионов проводился с гранулами, полученными путем перемешивания сорбента С1 со связующим жидким натриевым стеклом. Соотношение подбирается экспериментальным путем. При соотношении, когда жидкое натриевое стекло добавляется в меньшем количестве, происходит неполная пропитка сорбента связующим. При соотношении, когда жидкое натриевое стекло добавляется в большем количестве, происходит перерасход связующего [137, 138].

После соединения сорбента С1 со связующим жидким натриевым стеклом в целях улучшения требуемых характеристик гранулы подвергались тепловой обработке. При увеличении температуры обработки наблюдается увеличение

удельной поверхности гранул. Для измерения удельной поверхности гранул применялся компактный автоматизированный порометр «Сорби-М» [139].

Кинетическая зависимость удельной поверхности от температуры обработки представлена в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Зависимость удельной поверхности сорбента С2 от температуры обработки.

№	Температура обработки, t °С	Удельная поверхность С2, $S_{уд}$, м ² /г
1	20	209,2
2	200	210,2
3	300	212,1
4	350	218,1
5	400	218,6
6	500	218,6
7	600	218,8

Для получения гранул мелкодисперсный сорбент С1 с размерами частиц 0,01 – 0,25 мм смешивали с жидким натриевым стеклом при массовом и объемном соотношении 3:2. При меньшем соотношении не обеспечиваются полное пропитывание сорбента С1 жидким натриевым стеклом и достаточная механическая прочность гранул. Далее сформированные гранулы подвергались термообработке при температуре 350 °С в течение 15 минут. Термообработка способствует повышению механической прочности гранул и снижению их гидрофильности. В результате получены гранулы со следующими технологическими характеристиками: размер частиц 0,5-2,5 мм, насыпная плотность ρ_n 668 кг/м³, влажность 1,8 %, удельная поверхность 218,1 м²/г, суммарный объем пор 0,98 см³/г [140].

Процесс динамической адсорбции нефтепродуктов и фосфат- ионов гранулированным сорбентом С2 проводились на лабораторной установке, которая

представляющей собой стеклянную колонку диаметром 2,5 см, высота слоя загрузки при этом не должна превышать 20 см, масса – 65,6 г, через которую пропускают равные объемы модельных растворов порциями по 1 дм³. Концентрация модельных растворов соответствует концентрации модельных растворов после вторичного отстойника: нефтепродукты 5,2 мг/дм³, фосфаты 2,4 мг/дм³. Скорость фильтрования составляет 3,5 м/ч. Схема лабораторной установки представлена на рисунке 3.13.

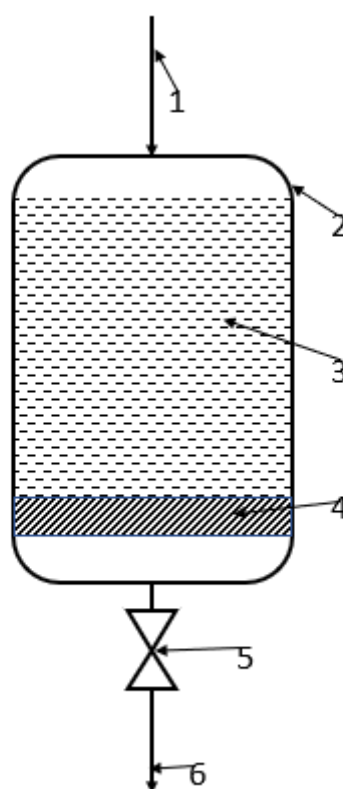


Рисунок 3.13 – Фильтровальная колонка: 1 – подвод модельной смеси; 2 – стеклянная колонка; 3 – сорбент С2; 4 – перфорированное дно; 5 – кран регулирования расхода жидкости; 6 – патрубок отвода фильтрата.

Установлен объём пропущенного раствора до полного насыщения сорбента С2. Проскок принят на уровне нормативов допустимого сброса (НДС): 0,05 мг/дм³ для нефтепродуктов и 0,2 мг/дм³ для фосфат-ионов. Произведён расчёт

динамической (ДСЕ) и полной (ПСЕ) обменных ёмкостей сорбента С2 по отношению к нефтепродуктам и фосфат-ионам (табл. 3.8, 3.9).

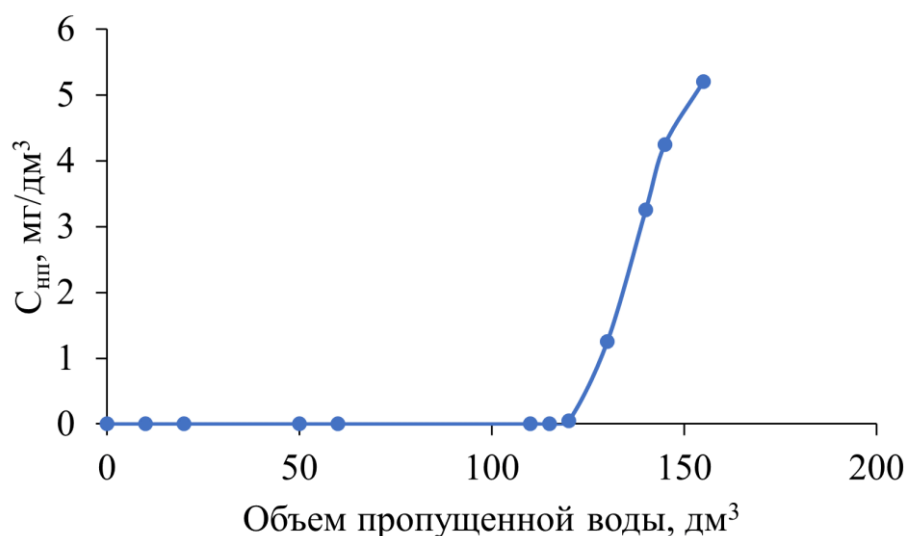
Таблица 3.8 – Значение обменной емкости поглощения нефтепродуктов гранулированным сорбционным материалом С2.

Показатель	Значение, мг/г	Объем пропущенной воды, дм ³	Проскок, мг/дм ³
ДСЕ	9,4	120	0,05
ПСЕ	10,4	155	-

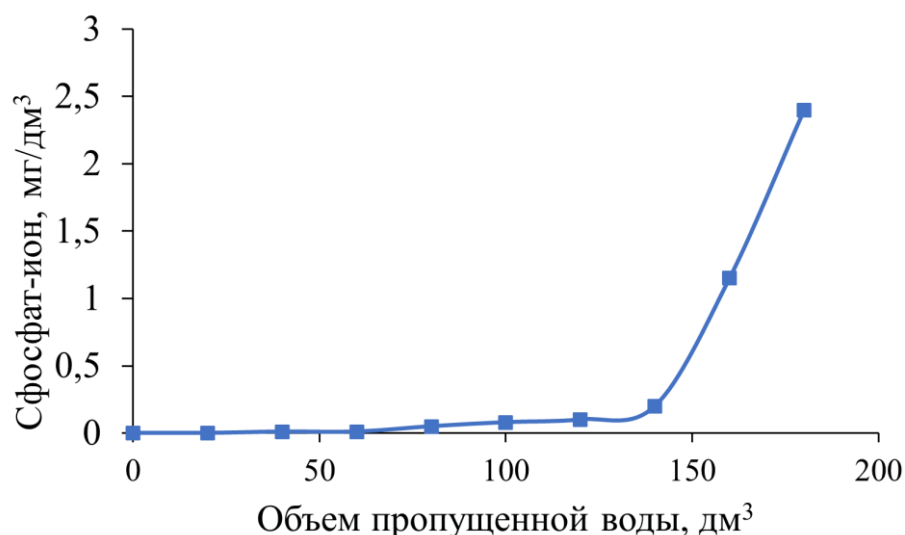
Таблица 3.9 – Значение обменных емкостей поглощения фосфат-ионов гранулированным сорбционным материалом С2.

Показатель	Значение, мг/г	Объем пропущенной воды, дм ³	Проскок, мг/дм ³
ДСЕ	4,7	140	0,20
ПСЕ	5,6	180	-

Кривые адсорбции нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентом С2 в динамических условиях представлены на рис. 3.14.



а)



б)

Рисунок 3.14 – Выходная кривая адсорбции нефтепродуктов (а) и фосфат-ионов (б) сорбентом С2 в динамических условиях (С – концентрация нефтепродуктов, фосфат-ионов в растворе после адсорбции, мг/дм³; V – объем раствора, пропущенного через колонку, дм³).

По уравнению Шилова Н.А. рассчитаны время и коэффициент защитного действия слоя загрузки гранулированного сорбционного материала С2 (3.7):

$$\tau = K \cdot L - \tau_0, \quad (3.7)$$

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 (3.8):

$$K = \frac{ДСЕ}{v \cdot C_0}, \quad (3.8)$$

где ДСЕ – динамическая сорбционная емкость в единице объема сорбента, мг/дм³; v – скорость фильтрации, м/ч; C_0 – исходная концентрация нефтепродуктов и фосфат-ионов, мг/дм³.

Таблица 3.10 – Параметры динамического процесса адсорбции гранулированным сорбентом С2 по нефтепродуктам и фосфат-ионам

Показатель	Значение сорбента для нефтепродукта	Значение сорбента для фосфат-ионов
Время защитного действия, ч	69,2	74,9
Коэффициент защитного действия слоя, ч/м	345,9	374,7

Определена эффективность доочистки осветленных сточных вод от нефтепродуктов и фосфат- ионов гранулированным сорбентом С2.

Таблица 3.11 – Эффективность адсорбции нефтепродуктов и фосфат- ионов сорбентом С2.

Марка сорбционного материала	Концентрация нефтепродуктов, мг/дм ³		Эффективность, %	Концентрация фосфат- ионов, мг/дм ³		Эффективность, %
	до адсорбции	после адсорбции		до адсорбции	после адсорбции	
С2	5,2	0,04	99,23	2,4	0,14	94,16

По результатам таблицы 3.11 можно сделать вывод, что эффективность доочистки осветленных сточных вод от нефтепродуктов и фосфат- ионов гранулированным сорбентом С2 составляет более 94% в динамических условиях.

3.5. Оценка токсичности водных вытяжек сорбентов на основе золошлаковых отходов методом биотестирования

Чтобы установить или исключить вероятность вторичного загрязнения очищаемых стоков при использовании гранулированных сорбентов, была проведена оценка токсичности их водной вытяжки. Токсикологический анализ выполняли в соответствии с методикой [141, 142] с применением стандартных тест-объектов: ракообразных *Daphnia magna Straus* и пресноводных водорослей *Scenedesmus quadricauda (Turp) Breb.* Указанные организмы относятся к категории

бетамезосапробов и широко применяются в качестве индикаторных видов при биотестировании сточных вод, что отражено в соответствующих методических руководствах.

Данные по острому токсическому действию водной вытяжки сорбентов С1 и С2 на рачков *Daphnia magna* представлены в таблицах 3.12 и 3.13. Во всех исследованных концентрациях доля погибших особей не достигла 50 %, что свидетельствует об отсутствии острого токсического эффекта.

Таблица 3.12 – Результаты биотестирования острой токсичности водной вытяжки сорбента С1 на *Daphnia magna*.

Концентрация водной вытяжки в растворе, мг/дм ³	Исходное количество <i>Daphnia magna</i> , шт.	Количество выживших <i>Daphnia magna</i> через 96 часов, шт. (повторности)	Средние арифметические количества живых <i>Daphnia magna</i> в контроле (опыте)	Количество погибших <i>Daphnia magna</i> по отношению к контролю, %
Контроль (0)	10	10/10/9	9,67	3,3
0,1	10	10/10/9	9,67	3,3
10	10	10/9/8	9,00	10,00
50	10	10/8/8	8,67	13,3
70	10	10/7/8	8,33	16,7
150	10	10/6/8	8,00	20,00

Таблица 3.13 – Результаты оценки острой токсичности водной вытяжки сорбента С2 для *Daphnia magna*

Концентрация водной вытяжки в растворе, мг/дм ³	Исходное количество <i>Daphnia magna</i> , шт.	Количество выживших <i>Daphnia magna</i> через 96 часов, шт. (повторности)	Средние арифметические количества живых <i>Daphnia magna</i> в контроле (опыте)	Количество погибших <i>Daphnia magna</i> по отношению к контролю, %
Контроль (0)	10	10/10/10	10,00	-
0,1	10	10/9/10	9,67	3,3
10	10	8/8/9	8,33	16,7
50	10	8/9/9	8,67	13,3
70	10	8/8/7	7,67	23,3
150	10	8/7/8	7,67	23,3

Результаты биотестирования водной вытяжки сорбентов С1, С2 на рыбах вида *Poecilia reticulata Peters* [143-145] приведены в таблице 3.14. Выживаемость тест-объектов в течение 96 часов во всех вариантах опыта составила 100 %.

Таблица 3.14 – Оценка острой летальной токсичности водной вытяжки сорбентов С1, С2 для рыб *Poecilia reticulata Peters*

Сорбент	Время от начала опыта, ч	Культивационная вода (контроль), шт.	Неразбавленная водная вытяжка, шт.	Разбавление 1:1, шт.	Выживаемость, %
С1	96	10	10	10	100
С2	96	10	10	10	100

Дополнительно проведено биотестирование водной вытяжки сорбентов на пресноводных водорослях *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb. (табл. 3.15, 3.16). Показателем токсичности служило угнетение прироста численности клеток водорослей. Критерием острой токсичности являлось снижение коэффициента прироста на 50 % и более. Установлено, что водная вытяжка сорбентов не вызывала достоверного угнетения роста водорослей, что подтверждает отсутствие острого токсического действия.

Таблица 3.15 – Результаты биотестирования водной вытяжки сорбента С1 на *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb

Концентрация вытяжки, мг/дм ³	Численность клеток в контроле, кл/см ³	Численность клеток в опыте, кл/см ³	Прирост к контролю, %	Токсический эффект
Контроль (0)	$8,0 \times 10^4$	$8,0 \times 10^4$	100	—
0,1	$8,0 \times 10^4$	$7,9 \times 10^4$	98,8	отсутствует
10	$8,0 \times 10^4$	$7,8 \times 10^4$	97,5	отсутствует
50	$8,0 \times 10^4$	$7,6 \times 10^4$	95,0	отсутствует
70	$8,0 \times 10^4$	$7,5 \times 10^4$	93,8	отсутствует
150	$8,0 \times 10^4$	$7,4 \times 10^4$	92,5	отсутствует

Таблица 3.16 – Результаты биотестирования водной вытяжки сорбента С2 на *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb

Концентрация вытяжки, мг/дм ³	Численность клеток в контроле, кл/см ³	Численность клеток в опыте, кл/см ³	Прирост к контролю, %	Токсический эффект

Контроль (0)	$8,0 \times 10^4$	$8,0 \times 10^4$	100	—
0,1	$8,0 \times 10^4$	$7,7 \times 10^4$	96,25	отсутствует
10	$8,0 \times 10^4$	$7,8 \times 10^4$	97,5	отсутствует
50	$8,0 \times 10^4$	$7,5 \times 10^4$	93,75	отсутствует
70	$8,0 \times 10^4$	$7,4 \times 10^4$	92,5	отсутствует
150	$8,0 \times 10^4$	$7,3 \times 10^4$	91,25	отсутствует

Таким образом, водные вытяжки порошкообразного С1 и гранулированного сорбента С2 не проявляют острого токсического действия в отношении исследованных гидробионтов. Это подтверждает безопасность использования данного сорбционного материала для доочистки сточных вод: в условиях острого токсикологического эксперимента негативное воздействие на тест-организмы не выявлено.

3.6. Оценка показателей качества водных вытяжек сорбционных материалов

Для оценки возможного вторичного загрязнения при применении порошкообразного сорбента проводили в статическом режиме. Навеску материала массой 1,0 г помещали в сосуд с 1 дм³ дистиллированной воды и выдерживали при постоянном перемешивании в течение 24 часов. По завершении экспозиции раствор отстаивали, после чего отделяли надосадочную жидкость. В ней определяли общую жёсткость, общую щёлочность, содержание общего железа, кремния, алюминия, взвешенных веществ и значение рН. В качестве контроля использовали дистиллированную воду, не подвергавшуюся контакту с сорбентом. Результаты приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Показатели водной вытяжки порошкообразного сорбента С1 в статических условиях

Параметр	Исходная вода	Вытяжка после контакта с сорбентом, 24 ч			Средние значения (вытяжка)	ПДК _{рыбхоз}
		Повторность				
		1	2	3		
рН	7,0	7,1	7,2	7,3	7,2	6,5-8,5
Жесткость общая, мг-экв/дм ³	0,2	0,3	0,4	0,3	0,33	≤ 7
Щелочность общая, мг-экв/дм ³	1,1	1,2	1,4	1,3	1,3	≤ 400
Железо общее, мг/дм ³	<0,01	0,05	0,03	0,04	0,04	≤ 0,1
Алюминий, мг/дм ³	<0,01	0,03	0,035	0,033	0,033	≤ 0,04
Кремний, мг/дм ³	2,1	2,4	2,2	2,3	2,3	≤ 10
Взвешенные вещества, мг/дм ³	<0,1	0,15	0,18	0,21	0,18	≤ 0,25

Контроль качества фильтрата после пропускания через слой гранулированного сорбента выполняли на лабораторной установке, представляющей собой фильтровальную колонку внутренним диаметром 2,5 см, закреплённую на штативе и снабжённую регулировочным краном на нижнем конце.

Объём загрузки сорбента составлял 50 см³. Дистиллированную воду подавали сверху вниз через слой материала, отбирая пробы фильтрата после прохождения каждые 200 см³. В отобранных пробах определяли водородный показатель (рН), общую жёсткость, общую щёлочность, концентрацию общего железа, алюминия, кремния, натрия и содержание взвешенных веществ. Результаты измерений в динамическом режиме представлены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Показатели качества фильтрата при пропускании различных объемов воды через сорбент С2 в динамических условиях

Показатель	Размерность	Исходная вода	0,2 дм ³	0,4 дм ³	0,6 дм ³	1,0 дм ³	10,1 дм ³	ПДК рыбхоз
рН	ед. рН	6,5	7,2	7,2	7,1	7,1	7,1	6,5–8,5
Жёсткость общая	мг-экв/ дм ³	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	≤ 7
Щёлочность общая	мг-экв/ дм ³	1,1	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	≤ 400
Железо общее	мг/ дм ³	< 0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	≤ 0,1
Алюминий	мг/ дм ³	< 0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	≤ 0,04
Кремний	мг/ дм ³	2,1	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	≤ 10
Натрий	мг/ дм ³	0,5	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	≤ 120
Взвешенные вещества	мг/ дм ³	<0,01	0,12	0,13	0,135	0,14	0,2	≤ 0,25

Таким образом, анализ показателей качества водных вытяжек как в статических, так и в динамических условиях подтверждает, что исследованные

сорбционные материалы не создают вторичного загрязнения по контролируемым показателям.

3.7. Утилизация отработанного сорбционного материала С2

После использования в качестве фильтрующей загрузки отработанный сорбционный материал С2 предполагается не регенерировать, а использовать его в качестве добавки к дорожным грунтам.

Добавка в укрепленные цементом дорожные грунты. Проведены исследования физико-механических свойств укрепленных цементом местных грунтов с добавкой отработанного сорбента.

Для исследований использовался глинистый грунт – супесь песчанистая.

В качестве вяжущего применён портландцемент марки ПЦ 400–Д0–Н с дозировкой 8, 10 и 12 % от массы грунта.

Исследованы физико-механические свойства укрепленных цементом местных грунтов при вводе отработанного сорбента в следующих количествах: 5, 10, 15, 20 % от массы грунта.

Результаты испытаний прочности на сжатие и растяжение при изгибе, морозостойкости образцов укрепленных грунтов приведены на рис. 3.15–3.17. Испытания проводились по методике, приведённой в работах [146, 147].

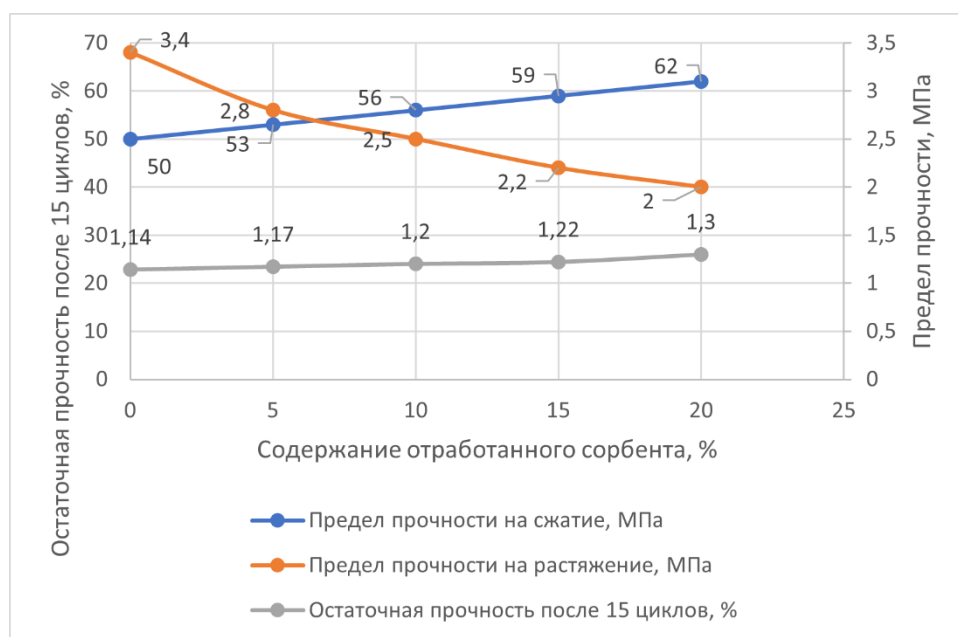


Рисунок 3.15 – Изменение физико-механических свойств грунта, укрепленного 8% цементом, в зависимости от содержания отработанного сорбента С2.

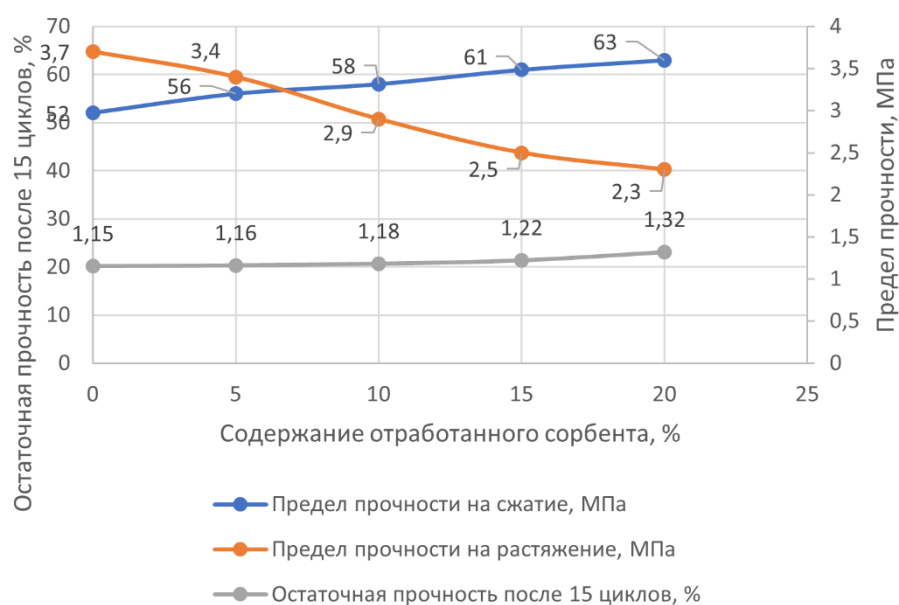


Рисунок 3.16 – Изменение физико-механических свойств грунта, укрепленного 10% цементом, в зависимости от содержания отработанного сорбента С2.

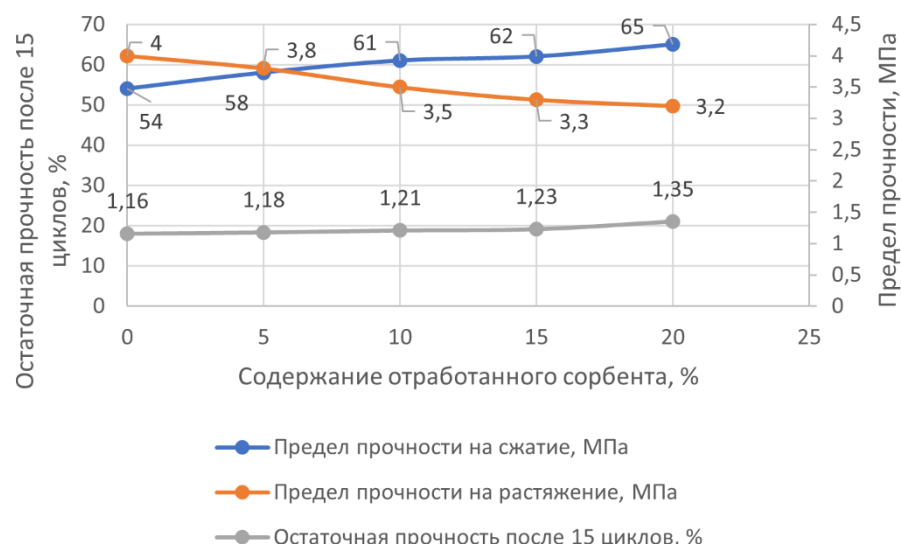


Рисунок 3.17 – Изменение физико-механических свойств грунта, укрепленного 12% цементом, в зависимости от содержания отработанного сорбента C2.

Анализ полученных данных показал, что введение добавки отработанного сорбента от 5 до 20 % в составе грунта обеспечило рост прочности на сжатие: при укреплении 8 % цементом от 3,6 до 14,3 %, при укреплении 10 % цементом от 2,9 до 11,4 %, при укреплении 12 % цементом от 2,5 до 12,5 % соответственно, в сравнении с укреплённым грунтом естественного состава.

Однако из графиков видно, что прочность на растяжение при изгибе снижается при увеличении содержания отработанного сорбента. При содержании отработанного сорбента от 5 до 20 % падение прочности образцов грунта составило при укреплении 8 % цемента соответственно от 17,6 до 41,2 %, при укреплении 10 % цемента – от 8,1 до 37,8 %, при укреплении 12 % цемента – от 5,0 до 20,0 %.

Из графиков (рис. 3.15–3.17) видно, что модификация укреплённого грунта с помощью отработанного сорбента приводит к росту остаточной прочности после циклов замораживания–оттаивания. При содержании отработанного сорбента от 5 до 20 % прирост остаточной прочности составил при укреплении 8 % цемента соответственно от 6,0 до 24,0 %, при укреплении 10 % цемента – от 7,7 до 21,2 %, при укреплении 12 % цемента – от 7,4 до 20,4 %.

Наименьшее падение предела прочности на растяжение при изгибе и значительный прирост остаточной прочности после циклов замораживания–оттаивания прослеживается при введении добавки отработанного сорбента до 10 %. Добавка отработанного сорбента С2 в укрепленный глинистый грунт способствует увеличению остаточной прочности до 1,24 раза после 15 циклов попеременного замораживания–оттаивания (при 8 % цемента), до 1,21 раза (при 10 % цемента) и до 1,20 раза (при 12 % цемента).

По результатам исследования выявлен положительный эффект от введения отработанного сорбента в качестве модификатора в состав укрепленного грунта и заключается в росте прочности на сжатие и повышении морозостойкости. При этом отмечено снижение предела прочности на растяжение при изгибе, что ограничивает содержание добавки в составе укрепленного грунта.

С учётом выявленного снижения предела прочности на растяжение при изгибе при увеличении содержания отработанного сорбента необходимо чётко ограничить области применения модифицированного грунта в конструкции дорожной одежды. Согласно ГОСТ Р 70452-2022 «Грунты стабилизированные и укрепленные неорганическими вяжущими», укрепленные грунты классифицируются по маркам прочности в зависимости от значений предела прочности на сжатие и растяжение при раскалывании, а область их применения определяется типом конструктивного слоя и категорией автомобильной дороги.

Добавка отработанного сорбента С2 до 10 % от массы грунта повышает прочность на сжатие и морозостойкость модифицированного грунта, прочность на растяжение при изгибе при этом снижается незначительно. Этим определяется область его применения: нижние слои основания дорожной одежды и дополнительные (морозозащитные, дренирующие) слои, где изгибные нагрузки невелики, а решающими остаются сопротивление сжатию и морозостойкость. Прирост остаточной прочности после циклов замораживания–оттаивания до 1,24 раза позволяет рекомендовать материал также для рабочего слоя земляного полотна и укрепления обочин дорог III–V категорий с переходным и облегчённым типами одежды. Для верхних слоёв основания под двухслойное асфальтобетонное

покрытие и слоёв покрытия дорог I–II категорий применение нецелесообразно: изгибная прочность снижается заметно, и в покрытии возможно трещинообразование. Содержание отработанного сорбента в составе укрепленного грунта не должно превышать 10 % от массы грунта, что обеспечивает наименьшее падение прочности на растяжение при изгибе и соответствует требованиям ГОСТ Р 70452-2022 к укрепленным грунтам марки не ниже М20 для нижних слоёв основания.

Выводы.

В главе 3 исследована биосорбционная и адсорбционная очистка сточных вод Кармановской ГРЭС с использованием сорбционных материалов на основе золошлаковых отходов Рефтинской ГРЭС. Анализ качества очищенных сточных вод показал наибольшее превышение нормативов допустимого сброса по нефтепродуктам и фосфат-ионам, что подтвердило необходимость доочистки сорбционными методами.

Разработаны два типа сорбентов: порошкообразный С1 (термообработка при 150 °С, размер частиц 0,01–0,25 мм) и гранулированный С2 (окатывание с жидким натриевым стеклом, термообработка при 350 °С в течение 15 мин, размер гранул 0,5–2,5 мм). Установлен механизм адсорбции – физическая адсорбция; рассчитаны термодинамические и кинетические параметры: дифференциальная теплота, энергия Гиббса, энергия активации.

Эффективная доза сорбента С1 для биосорбционной очистки составила 0,7 г/дм³; преимущество биосорбционного метода над биологическим 28 % по нефтепродуктам и 17 % по фосфат-ионам. В динамических условиях на сорбенте С2 получена эффективность доочистки 99,23 % по нефтепродуктам и 94,16 % по фосфат-ионам с доведением остаточных концентраций до нормативов допустимого сброса. Биотестирование водных вытяжек обоих сорбентов не выявило острого токсического действия, что подтверждает их безопасность для очистки сточных вод.

ГЛАВА 4. Модернизация технологической схемы очистных сооружений

Кармановской ГРЭС

4.1. Описание и выбор технологической схемы очистных сооружений

Кармановской ГРЭС

В работе предлагается усовершенствовать существующую схему очистки сточных вод Кармановской ГРЭС путём комбинирования процессов биосорбционного окисления с сорбционной доочисткой на адсорбционных фильтрах. В качестве сорбционного материала рассматриваются гранулированный сорбент, в качестве загрузки адсорбционного фильтра, и порошкообразный сорбент, вводимый непосредственно в аэротенк для интенсификации биосорбционного процесса.

Одной из ключевых проблем эксплуатации сооружений биологической очистки является нестабильность состава поступающих сточных вод, сопровождающаяся периодическими отклонениями от штатных режимов работы. Традиционная технологическая схема «аэротенк – вторичный отстойник» обеспечивает достижение нормативно-допустимых показателей сброса с вероятностью, не превышающей 80 %. При этом увеличение объёмов сооружений не приводит к существенному повышению надёжности процесса ввиду инерционности биоценоза активного ила и его чувствительности к колебаниям состава стока [148-151]. Таким образом, классическая схема биологической очистки эффективна исключительно при стабилизации физико-химического состава сточных вод, что не реализуется в полной мере для условий Кармановской ГРЭС.

Эксплуатационный режим Кармановской ГРЭС характеризуется наличием частых залповых сбросов и пиковых гидравлических нагрузок на очистные сооружения, что приводит к постоянному изменению концентраций загрязняющих веществ в поступающем стоке. Подобная технологическая нестабильность обуславливает снижение окислительной мощности активного ила и нестабильность качества очищенной воды.

Перспективным направлением решения данной проблемы является применение биосорбционной технологии очистки, основанной на использовании сорбционного носителя для иммобилизации микроорганизмов активного ила. Иммобилизация биоценоза на поверхности твёрдого минерального материала обеспечивает повышение активности микроорганизмов и снижение их чувствительности к залповым нагрузкам [152-155]. Взаимодействие между биоплёнкой и сорбентом способствует интенсификации процессов биохимического окисления органических веществ и улучшению седиментационных свойств активного ила.

Анализ химического состава сточных вод Кармановской ГРЭС показал, что эффективность очистки сточных вод по приведенным поллютантам недостаточна и превышает значение нормативно-допустимого сброса (НДС) по нефтепродуктам в 142 раза ($\text{НДС} = 0,05 \text{ мг/дм}^3$), по фосфат-ионам в 15,5 раза ($\text{НДС} = 0,2 \text{ мг/дм}^3$).

На основании результатов экспериментальных исследований предложена усовершенствованная технологическая схема очистки сточных вод на примере Кармановской ГРЭС (рисунок 4.1). Предлагаемая комплексная технология позволяет минимизировать антропогенное воздействие на водные объекты и обеспечить соответствие очищенного стока нормативным требованиям. Материальный баланс модернизированной схемы при расходе сточных вод $3000 \text{ м}^3/\text{сут}$ приведен в приложении А.

Для достижения нормативно-допустимого сброса (НДС) по загрязняющим веществам технологическая схема дополнена ступенью сорбционной доочистки на фильтрах с загрузкой из гранулированного сорбционного материала на основе золошлаковых отходов. Гранулированный сорбент обладает развитой удельной поверхностью и обеспечивает эффективное удаление остаточных биогенных элементов (фосфат-ионы) и растворенных нефтепродуктов, не извлечённых на стадии биосорбционной очистки.

Подача порошкообразного сорбента С1 в азротенк предлагается путем его предварительной подготовки - промывки дистиллированной водой в промывочной емкости, затем термообработке в сушильной установке барабанного типа при

температуре 150 °С. Далее осуществляется хранение обработанного золошлакового материала в бункере хранения и подача в аэротенк по пневмотранспорту через шнековый дозатор.

Промывка ЗШО осуществляется в промывочной емкости, оборудованной механической мешалкой. Продолжительность перемешивания составляет 30 – 60 минут, после чего суспензия отстаивается в течение 1 – 2 часов, а осветлённая вода декантируется. В качестве промывной воды может использоваться не только дистиллированная вода, но и обессоленная вода собственной водоподготовительной установки или конденсат, что снижает эксплуатационные затраты без ухудшения качества промывки. После промывки ЗШО направляется в сушильную установку барабанного типа для удаления свободной и гигроскопической влаги, улучшения сыпучести материала и подготовки к пневмотранспорту. Температура сушки принята равной 150 °С, что обеспечивает испарение влаги без спекания частиц и деструкции пористой структуры сорбента.

Барабанная сушилка представляет собой наклонный вращающийся цилиндр, внутри которого материал перемещается под действием силы тяжести и наклонных лопастей. Теплоносителем служит горячий воздух, подаваемый противотоком или прямотоком. Далее высушенный сорбент С1 направляется в бункер хранения, который оборудован герметичной крышкой для защиты от влаги.

Подача сорбента С1 в аэротенк осуществляется по пневмотранспорту через шнековый дозатор. Пневмотранспорт обеспечивает непрерывное и равномерное перемещение сыпучего материала по трубопроводу с помощью сжатого воздуха.

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

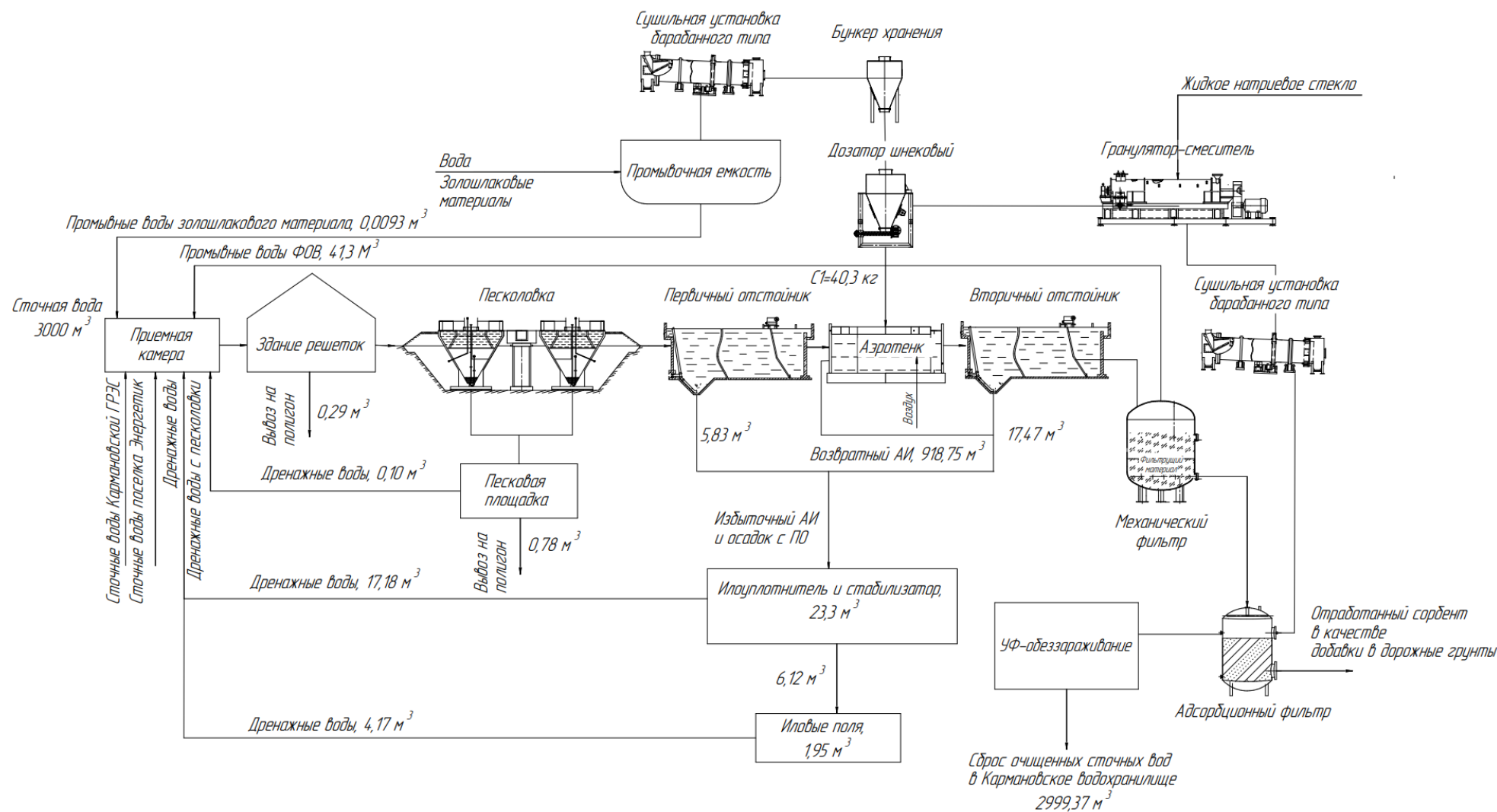


Рисунок 4.1 – Модернизированная технологическая схема очистки сточных вод с применением сорбентов на основе золошлаковых материалов.

Для производства гранулированного сорбента используется порошкообразный сорбент С1. В качестве связующего применяется жидкое натриевое стекло (силикат натрия), обеспечивающее после термообработки прочную структуру гранул. Смешение компонентов осуществляется в грануляторе-смесителе ТЛГ-018. Для получения гранул сорбент С1 с размерами частиц 0,01 – 0,25 мм смешивали с жидким натриевым стеклом при массовом и объемном соотношении 3:2.

Далее сформированные гранулы сорбента подвергались термообработке в сушильной установке барабанного типа при температуре 350 °С в течение 15 минут. В результате получены гранулы со следующими технологическими характеристиками: размер частиц 0,5-2,5 мм, насыпная плотность ρ_n 668 кг/м³, влажность 1,8 %, удельная поверхность 218,1 м²/г, суммарный объем пор 0,98 см³/г.

Адсорбционная ступень располагается после вторичного отстойника и включает последовательно установленные механические фильтры ФОВ-3,0-0,6 с загрузкой антрацитом и адсорбционные фильтры ФСУ-3,0-0,6 с загрузкой из гранулированного сорбента С2.

Механические фильтры ФОВ-3,0-0,6 предназначены для задержания тонкодисперсных взвешенных веществ, выносимых из вторичного отстойника, и защиты адсорбционной загрузки от заиливания. Фильтры оснащены однослойной загрузкой из дробленого антрацита фракции 0,8-1,5 мм. Высота слоя загрузки – 1,0 м. Применение однослойной антрацитовой загрузки обусловлено её высокой грязеемкостью, низким гидравлическим сопротивлением и устойчивостью к заиливанию, что обеспечивает эффективное задержание тонкодисперсной взвеси, выносимой из вторичного отстойника, при снижении расхода воды на промывку. Периодичность промывки составляет 1 раз в 3 суток обратной водой со взрыхленным сжатым воздухом. Предлагается установить 3 фильтра (2 рабочих, 1 резервный), производительность каждого – 65 м³/ч.

Для адсорбционной доочистки предлагается применять вертикальный адсорбционный фильтр типа ФСУ-3,0-0,6. Фильтр представляет собой однокамерный цилиндрический аппарат из листовой стали с эллиптическими

днищами. В качестве фильтрующей загрузки используется гранулированный сорбент С2. Технологические характеристики адсорбционного фильтра ФСУ-3,0-0,6:

- тип – сорбционный фильтр;
- количество камер – 1;
- диаметр корпуса – 3000 мм (3,0 м)
- рабочее давление – 0,6 МПа (6 кгс/см²)
- пробное гидравлическое давление – 0,9 МПа
- производительность – 65 м³/ч
- высота загрузки фильтрующего материала – 2500 мм (2,5 м)
- объём фильтрующей загрузки – 17,7 м³
- общая высота фильтра – 5360 мм
- масса фильтра – 7700 кг
- температура рабочей среды – 40 °С.

Аппарат состоит из цилиндрического корпуса с эллиптическими днищами, верхнего и нижнего распределительных устройств. Верхнее дренажно-распределительное устройство выполнено лучевого типа с тарельчатым переливом, обеспечивающим равномерное распределение потока по сечению аппарата. Нижнее распределительное устройство выполнено по типу «ложного дна» и служит для сбора очищенной воды и равномерного подвода промывной воды при обратной промывке. Корпус снабжён люками для загрузки и выгрузки фильтрующего материала, а также штуцерами для подвода исходной воды, отвода очищенной воды, подвода и отвода промывной воды и воздуха.

Поток жидкости под давлением подаётся в верхнюю часть корпуса, равномерно распределяется верхним распределительным устройством и проходит через слой сорбента в направлении сверху вниз. Загрязнения сорбируются поверхностью частиц загрузки, очищенная вода выводится через нижнее распределительное устройство. Движение потока в направлении сверху вниз обеспечивает наиболее полное использование сорбционной ёмкости загрузки и предотвращает её взрыхление в процессе фильтрации.

4.2. Расчет адсорбционного фильтра гранулированным сорбентом С2

Произведен расчет адсорбционного фильтра ФСУ 3,0-0,6 [156, 157] с загрузкой сорбентом С2. В таблице 4.1 представлены исходные данные для расчета.

Таблица 4.1 – Исходные данные для расчета адсорбционного фильтра с загрузкой С2

Параметр, единицы измерения	Значение
Расход сточных вод, м ³ /сут	3000
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 Н, м	2,5
Динамический коэффициент вязкости, μ , Па·с	$1,004 \cdot 10^{-3}$
Кинематический коэффициент вязкости воды ($t=20$ °С), ν , м ² /с	$1,004 \cdot 10^{-6}$
Производительность фильтров $Q_{пр}$, м ³ /ч (м ³ /с)	65 (0,018)
Площадь сечения фильтра $S_{адс}$, м ²	7,07
Насыпная плотность С2 ρ_n , кг/м ³	668
Объем загрузки, м ³	17,7
Масса загрузки m , т	11,8
Диаметр гранул d_n (преобладающая фракция), м	0,0008
Длина гранулы l_n , м	0,0008
Радиус гранулы r , м	0,0004
Число фильтров, n	3 (2 рабочих + 1 резервный)
Расход на один рабочий фильтр $Q_{пр}$, м ³ /ч (м ³ /с)	65 (0,018)
Время полуотработки ёмкости $\tau_{0,5}$ (рис. 4.2), мин	50 (3000 с)

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

$$\omega_{фик} = \frac{Q_{пр}}{S_{адс}} = \frac{0,018}{7,07} = 0,00255, \quad (4.1)$$

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

$$\omega_{ист} = \frac{\omega_{фик}}{\varepsilon} = \frac{0,00255}{0,407} = 0,00627, \quad (4.2)$$

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

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{\rho_{\text{сорб}}}{1-\varepsilon} = \frac{668}{1-0,407} = 1126,47, \quad (4.3)$$

Частицы адсорбента для расчета принимаются: $d_{\text{ч}}=0,0008$ м.

Удельная поверхность α_v, α_v , $\text{м}^2/\text{м}^3$, рассчитывается для определения площади контакта сорбционного материала С2 с осветленными сточными водам по формуле:

$$\alpha_v = \frac{6 \cdot (1-\varepsilon)}{d_{\text{ч}}} = \frac{6 \cdot (1-0,407)}{0,0008} = 4448, \text{ м}^2/\text{м}^3, \quad (4.4)$$

Для определения режима течения в слое используют безразмерное число Рейнольдса R_e , которое показывает соотношение инерционных и вязких сил. Число Рейнольдса вычисляется по формуле:

$$R_e = \frac{\omega_{\text{ист}} d_{\text{ч}} \rho_{\text{с.в.}}}{\mu}, \quad (4.5)$$

Режим течения потока определяет характер движения потока в аппарате, из чего далее находят коэффициент трения [158-159]:

Число Рейнольдса, коэффициент трения и перепад давления в слое:

$$R_e = \frac{\omega_{\text{ист}} d_{\text{ч}} \rho_{\text{с.в.}}}{\mu} = \frac{0,00626 \cdot 0,0008 \cdot 1000}{1,004 \cdot 10^{-3}} = 4,99 \quad (4.5)$$

$$\lambda = \frac{220}{R_e} = \frac{220}{4,99} = 44,1 \quad (4.6)$$

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{H}{d_{\text{ч}}} \cdot \frac{\rho_{\text{с.в.}} \cdot \omega^2}{2} = 44,1 \cdot \frac{2,5}{0,0008} \cdot \frac{1000 \cdot 0,00626^2}{2} = 2,70 \text{ кПа} \quad (4.7)$$

Расчет массы С2 для загрузки одного адсорбционного фильтра m_c , кг:

$$m_c = \rho_n \cdot S_{\text{адс}} \cdot H = 668 \cdot 7,07 \cdot 2,5 = 11806,9, \text{ кг}, \quad (4.8)$$

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 внутри гранулы (эффективный, характеризует внутренний перенос), $\text{м}^2/\text{с}$, определяют по приближённой зависимости:

$$D = \frac{K \cdot r^2}{\pi^2 \cdot \tau_{0,5}}, \quad (4.9)$$

где r – радиус гранулы С2; 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 нефтепродуктов и фосфат- иону время полуотработки
сорбционной ёмкости С2 равен $\tau_{0,5} = 72$ ч.

Расчет значения коэффициента диффузии молекул в гранулах С2, D , м²/с:

$$D = \frac{0,308 \cdot 0,0004^2}{3,14^2 \cdot 3000} = 1,67 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Молекулярный коэффициент диффузии нефтепродуктов в воде (соотношение
Уилки—Чанга; $M = 309$ г/моль, $T = 293$ К, $\mu = 1,004$ сП, мольный объём при
нормальной температуре кипения $V_A \approx 450$ см³/моль — значение принято
оценочно, ассоциативный параметр воды $\varphi = 2,6$), м²/с:

$$D_{\text{мол}} = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T \cdot (\varphi \cdot M_{\text{в}})^{0,5}}{\mu \cdot V_A^{0,6}} \cdot 10^{-4} = 3,8 \cdot 10^{-10} \quad (4.10)$$

Расчет кинематического коэффициента вязкости ν , м²/с:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho_{\text{с.в.}}} = \frac{1,004 \cdot 10^{-3}}{1000} = 1,004 \cdot 10^{-6}, \text{ м}^2/\text{с}, \quad (4.11)$$

Расчет диффузионного критерия Прандтля $P_{r_{\text{диф}}}$:

$$P_{r_{\text{диф}}} = \frac{\nu}{D_{\text{мол}}} = \frac{1,004 \cdot 10^{-6}}{3,8 \cdot 10^{-10}} = 2,66 \cdot 10^3, \quad (4.12)$$

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

$$d_{\text{пр}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot (\frac{\pi \cdot d_{\text{ч}}^2}{4}) \cdot l_{\text{ч}}}{\pi}} = \sqrt[3]{1,5 \cdot 0,0008^2 \cdot 0,0008} = 0,000916 \text{ м}, \quad (4.13)$$

Расчет длины загрузки адсорбционного слоя L , м:

$$L = \frac{\pi \cdot d_{\text{пр}}}{2} = \frac{3,14 \cdot 0,000916}{2} = 0,00144 \text{ м}, \quad (4.14)$$

Коэффициент внешней массоотдачи β , м/с:

$$\beta = 0,62 \cdot \left(\frac{\Delta P \cdot \varepsilon \cdot v}{a_v \cdot H \cdot L \cdot \rho} \right)^{1/3} \cdot Pr^{-2/3} \quad (4.15)$$

$$\beta = 0,62 \cdot \left(\frac{2700 \cdot 0,407 \cdot 1,004 \cdot 10^{-6}}{4448 \cdot 2,5 \cdot 0,00144 \cdot 1000} \right)^{1/3} \cdot (2,66 \cdot 10^3)^{-2/3} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ м/с} \quad (4.16)$$

Объёмный коэффициент массоотдачи β_v , с⁻¹:

$$\beta_v = \beta \cdot a_v = 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot 4448 = 0,059 \quad (4.17)$$

Коэффициент внутренней массоотдачи $\beta_T = 4\pi D_{гр}/d_3^2$ ($d_3 = 4\varepsilon/a_v = 3,66 \cdot 10^{-4}$ м), с⁻¹:

$$\beta_T = \frac{4\pi \cdot D_{гр}}{d^2} = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 1,67 \cdot 10^{-12}}{(3,66 \cdot 10^{-4})^2} = 1,6 \cdot 10^{-4} \quad (4.18)$$

Гидравлическая нагрузка v , м/ч:

$$v = \omega_{фик} \cdot 3600 = 0,00255 \cdot 3600 = 9,18, \text{ м/ч}, \quad (4.19)$$

Время контакта, τ , с:

$$\tau = \frac{H}{\omega_{фик}} = \frac{2,5}{0,00255} = 980 \text{ с} = 16,3 \text{ мин.} \quad (4.20)$$

Результаты расчета адсорбционного фильтра показаны в табл. 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты расчёта адсорбционного фильтра с загрузкой адсорбционного материала С2

Параметр	Значение
Фиктивная скорость потока $\omega_{фик}$, м/с	0,00255
Истинная скорость потока $\omega_{ист}$, м/с	0,00626
Кажущаяся плотность адсорбента $\rho_{каж}$, кг/м ³	1126,47
Удельная поверхность a_v , м ² /м ³	4448
Число Рейнольдса	4,99
Коэффициент трения λ	44,1
Перепад давления слоя при $H = 2,5$ м, кПа	2,70
Масса С2 для загрузки одного адсорбционного фильтра, кг	11806,9
Коэффициент диффузии в грануле $D_{гр}$, м ² /с	$1,67 \cdot 10^{-12}$

Молекулярный коэффициент диффузии $D_{\text{мол}}$, м ² /с	$3,8 \cdot 10^{-10}$
Кинематическая вязкость ν , м ² /с	$1,004 \cdot 10^{-6}$
Диффузионный критерий Прандтля	$2,66 \cdot 10^3$
Приведенный диаметр $d_{\text{пр}}$, м	0,000916
Коэффициент массоотдачи β , м/с	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Объемный коэффициент массоотдачи β_v , с ⁻¹	0,059
Коэффициент внутренней массоотдачи β_t , с ⁻¹	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Время контакта, т,с:	980
Гидравлическая нагрузка v , м/ч:	9,2

Результаты расчёта подтверждают работоспособность адсорбционного фильтра с загрузкой из золошлакового материала. При гидравлической нагрузке 9,2 м/ч режим течения ламинарный, а сопротивление слоя высотой 2,5 м не превышает 2,7 кПа, что свидетельствует о низкой энергоёмкости системы. Лимитирующей стадией процесса выступает внутренняя диффузия в гранулах сорбента, поскольку внутреннее сопротивление массопереносу существенно превышает внешнее.

Предлагается установить 3 адсорбционных фильтра: 2 рабочих и 1 резервный.

Отработанный сорбент С2 предлагается использовать в качестве добавки в дорожные грунты.

Произведена сравнительная характеристика (табл.4.3) гранулированных сорбционных материалов с промышленными адсорбентами для очистки осветленных сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов.

Таблица 4.3. – Сравнительная характеристика гранулированных сорбционных материалов с промышленными адсорбентами для очистки осветленных сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов.

Характеристика	АГ-3	Цеолит NaX (синтетический)	Природный алюмосили	Гранулированный сорбционный материал С2
1	2	3	4	5
Удельная поверхность, м ² /г	700-1000	600-800	120-180	218
Размер гранул, мм	1,0-3,5	1,6-3,2	0,8-3,0	0,5-2,5
Насыпная плотность, кг/м ³	450-500	630-750	700-750	668
Адсорбционная емкость по нефтепродуктам, кг/кг	0,10-0,13	0,08-0,10	0,04-0,06	0,0094
Адсорбционная емкость по фосфат-ионам, кг/кг	0,08-0,11	0,18-0,22	0,005-0,020	0,0056
Эффективность адсорбции по нефтепродуктам, %	99,99	88-92	75-82	99,23
Эффективность адсорбции по фосфат-ионам, %	98,2	94-97	85-90	94,16
Прочность на истирание, %	75-78	80-85	70-76	75
Стоимость 1 кг сорбента, руб.	120-125	110-130	45-60	7

4.3. Математическое моделирование процесса адсорбции

В литературе [160, 161] достаточно подробно раскрыты закономерности адсорбции. К кинетической области принято относить процессы, протекающие в пределах одной гранулы или тонкого слоя гранул, где отсутствует градиент концентрации загрязнителя по толщине слоя, а учитываются только изменения по радиусу зерна сорбента. Процесс физической адсорбции протекает быстро и, как правило, лимитируется переносом вещества внутри гранулы (внутренняя диффузия) или его подводом к внешней поверхности зерна (внешняя диффузия).

Кажущаяся энергия активации при этом невелика и отражает диффузионный, а не химический характер энергетического барьера. Кинетика адсорбции описывается общими уравнениями массо- и теплопереноса. Одной из задач теории динамики адсорбции является моделирование и расчет адсорберов для промышленных условий.

Рассмотрим модельный случай изотермической адсорбции, не осложненной тепловыми эффектами. Через слой сорбента длиной x пропускают модельный раствор с концентрацией нефтепродуктов (НП) $5,2 \text{ мг/дм}^3$. Высота слоя загрузки сорбента равна 20 см , масса загрузки – $65,6 \text{ г}$, скорость фильтрования – $3,5 \text{ м/ч}$. «Проскок» НП фиксируется при концентрации $0,05 \text{ мг/дм}^3$. Исходную концентрацию обозначим C_0 , удельную скорость воды, отнесенную к единице сечения адсорбента, – ω ; эти величины поддерживаются постоянными. Дополнительно примем, что концентрация НП в адсорбенте до начала эксперимента равна нулю. Проследим изменение концентрации НП $C(L, \tau)$ и его содержания в адсорбированном виде $a(L, \tau)$ по длине слоя L в различные моменты времени τ . Исследования подобных процессов показывают, что в начальный период, при $\tau < \tau_0$ (τ_0 – некоторое характерное время), происходит насыщение рабочего слоя НП длиной L в нестационарном режиме. При $\tau > \tau_0$ в слое длиной $L > L_\phi$ устанавливается стационарный режим с изменением профиля концентрации, который называют фронтом сорбции.

Изучение динамики сорбции позволяет определить основные расчетные параметры систем сорбционной очистки воды: эффективность, длину зоны массопередачи и скорость ее движения, время работы адсорбера.

По уравнению динамики Шилова рассчитываются время τ и коэффициент k защитного действия слоя:

$$\tau_{\text{пр}} = k \cdot L - \tau_0, \quad (4.21)$$

или

$$\tau_{\text{пр}} = k \cdot (L - h), \quad (4.22)$$

где $\tau_{\text{пр}}$ – время защитного действия слоя, время до проскока; L – высота слоя; $\tau_{\text{пр}}$ и k – константы; $\tau_0 = \frac{h}{\omega}$ характеризует параметры и время, необходимые для формирования и проведения собственно массообменного процесса; $k = A_0/(C_0\omega)$; ω – скорость потока жидкости; h – высота слоя; $k = A_0$ – предельное значение динамической сорбционной емкости (ДСЕ) при данной исходной концентрации C_0 .

Один из подходов к решению задачи динамики сорбции, реализованный Родзиллером, основан на уравнении материального баланса веществ в дифференциальной форме [162]:

$$\rho_n \frac{\partial a}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial c}{\partial x} = \varepsilon D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (4.23)$$

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

В работах Славинского показано, что при очистке воды в адсорберах с плотным слоем гранулированного сорбента продольная диффузия незначительна, а режим движения жидкости в таком адсорбере с достаточной степенью точности описывается моделью идеального вытеснения; в пределах гранулы сорбента – моделью идеального смешения.

Для описания суммарного процесса изотермической динамики адсорбции к этому уравнению необходимо добавить уравнение кинетики адсорбции:

$$\rho_n \frac{\partial a}{\partial \tau} = \beta_i (c - c^*), \quad (4.24)$$

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

Дифференциальные уравнения массообмена в зернистом слое решаются с учетом начальных и граничных условий. Распределение концентраций и температур в начальный момент времени:

$$\tau = 0; 0 \leq x \leq L; c = 0; a = 0; T_0 = \text{const.}$$

Граничные условия при $x = 0$ записываются в виде:

$$\tau > 0; x = L; c = c_0 = \text{const}; a = a(\tau); T = \text{const}.$$

Таким образом, в течение всего процесса в слой поступает поток жидкости при постоянной концентрации НП и температуре.

Изотерма адсорбции является основной характеристикой адсорбента. Запишем уравнение изотермы адсорбции:

$$a = f(c^*). \quad (4.25)$$

Изотерма адсорбции имеет выпуклую форму (изотерма L -типа). Выпуклая линия изотермы относится к I типу по БЭТ и указывает на наличие в адсорбенте микропор.

При учете продольной диффузии одновременно действуют два фактора. Первый фактор вызывает размывание адсорбционного фронта. Второй фактор связан с видом изотермы. Коэффициент D^* находится экспериментальным путем. В первом приближении его можно рассчитать, как:

$$D^* = \frac{Kr^2}{\tau_{0,5}}, \quad (4.26)$$

где r – радиус гранул гидрофобного сорбента; K – коэффициент, зависящий от формы гранул; $\tau_{0,5}$ – время полуобработки адсорбционной емкости, т.е. промежуток времени от начала опыта до момента, когда количество адсорбированного вещества достигает 50 % от равновесной адсорбционной способности.

Выпуклая изотерма адсорбции соответствует адсорбции НП на поверхности гранул шлама. Рассмотрим движение двух точек адсорбционного фронта C_1 и C_2 , причем $C_2 > C_1$. Производная изотермы $f''(C_1) > f''(C_2)$, поэтому точка с концентрацией C_2 должна двигаться быстрее точки с концентрацией C_1 . Но насыщению слоя при концентрации C_2 должно предшествовать насыщение слоя при C_1 . В результате фронт по мере перемещения по слою должен становиться все круче.

Тем не менее, эти режимы относятся к модельной ситуации, возникающей в реакторе идеального вытеснения без учета факторов размытия фронта. На практике конечная скорость адсорбции, как и неоднородность слоя, неизбежно приводит к

размытию адсорбционного фронта. При этом кинетика адсорбции выражается уравнениями:

$$\rho_n \frac{da}{d\tau} = \beta_{\text{ж}}(c - c^*), \quad (4.27)$$

$$\rho_n \frac{da}{d\tau} = \beta_{\text{т}}(a^* - a), \quad (4.28)$$

где $\beta_{\text{ж}}$ – коэффициент внешней массоотдачи, отнесённый к разности концентраций в жидкой фазе, м/с, $\beta_{\text{т}}$ – коэффициент внутренней массоотдачи, отнесённый к разности концентраций в твёрдой фазе, с⁻¹; c – концентрация в потоке вне зерна; c^* – концентрация у внешней поверхности, равновесная величине адсорбции в объеме зерна; a – величина адсорбции; a^* – адсорбция, равновесная концентрации в потоке.

Формула (4.27) соответствует условиям, когда процесс лимитирован внешней диффузией. Формула (4.28) соответствует условиям, когда процесс лимитирован внутренней диффузией.

Для определения общего коэффициента массопередачи будем рассматривать предельную диффузию в качестве фактора, уменьшающего эффективное значение коэффициента массопередачи, что приводит к следующему уравнению аддитивности сопротивлений – уравнению Тодеса-Биксона:

$$\frac{1}{\beta_0} = \frac{1}{\beta_{\text{ж}}} + \frac{1}{\beta_{\text{т}}} + \frac{D^*}{\omega}, \quad (4.29)$$

где $\beta_{\text{ж}}$, $\beta_{\text{т}}$ – коэффициенты массоотдачи в жидкой и твердой фазах; $\frac{D^*}{\omega}$ – сопротивление массопередачи в результате процесса перемешивания.

Коэффициент массоотдачи определяется интенсивностью переноса НП внутри зерна:

$$\beta_{\text{т}} = \frac{4\pi D}{d_3^2}, \quad (4.30)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии, м²/с; d_3 – эквивалентный диаметр зерен слоя, м.

Для определения коэффициента массоотдачи процесса сорбционной очистки в слое сорбента в жидкой фазе необходимо определить возможный

гидродинамический режим. Поток жидкости течет через зернистый слой поверхностью зерен a в единице объема и долей $\varepsilon_{\text{св}}$ свободного объема. Число Рейнольдса для зернистого слоя:

$$Re = \frac{d_3 \omega \rho}{\varepsilon_{\text{св}} \mu} = \frac{d_3 \omega}{\varepsilon_{\text{св}} \nu}, \quad (4.31)$$

где ρ , μ , ν – плотность, динамический и кинематический коэффициенты вязкости жидкости соответственно; $\varepsilon_{\text{св}}$ – доля свободного объема слоя.

Значение эквивалентного диаметра для каналов некруглого сечения $d_3 = 4\varepsilon_{\text{св}}/a_v$, где a_v – удельная поверхность зерен адсорбента, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Коэффициент $\beta_{\text{ж}}$ для ламинарного режима, $Re < 40$ [158-159]:

$$\beta_{\text{ж}} = 0,62 \left(\frac{\Delta p a_v H L}{\rho \varepsilon \nu} \right)^{0,33} (Pr)^{-2/3}, \quad (4.32)$$

Для турбулентного режима, $Re > 40$:

$$\beta_{\text{ж}} = 0,175 \left(\frac{\varepsilon \nu}{\rho} \right)^{0,25} (Pr)^{-2/3}, \quad (4.33)$$

где $L = \pi d_{\text{пр}}/2$, $d_{\text{пр}}$ – приведенный диаметр, м;

$$d_{\text{пр}} = \left(\frac{6V_3}{\rho} \right)^{1/3},$$

V_3 – объем зерна, м^3 ; ε – средняя объемная скорость диссипации энергии, $\text{Вт}/\text{м}^3$.

Перепад давления насыпного слоя сорбента:

$$\Delta p = \lambda \frac{H}{d_3} \frac{\omega^2}{2} \frac{\rho}{\varepsilon_{\text{св}}}, \quad (4.34)$$

где λ – коэффициент трения, который зависит от режима движения:

1. При $Re < 50$, $\lambda = 220/Re$.
2. При $Re = 50-7200$, $\lambda = 220/Re^{0.25}$.
3. При $Re > 7200$, $\lambda = 1,26$.

При переходе от ламинарного движения потока жидкости к турбулентному режиму величина $\beta_{\text{ж}}$ возрастает, доля общего диффузионного сопротивления, приходящаяся на внешний массообмен, уменьшается. От величины адсорбции и начальной концентрации НП в потоке сточной воды коэффициент внешнего массообмена практически не зависит. Коэффициент внутренней массоотдачи существенно зависит от величины адсорбции: с ее увеличением $\beta_{\text{т}}$ уменьшается, и

доля общего диффузионного сопротивления, приходящаяся на массоперенос в твердой фазе, возрастает.

Кинетика процесса адсорбции нефтепродуктов из сточных вод сорбентом С2 исследовалась с помощью метода ИК-спектроскопии (рис. 4.2)

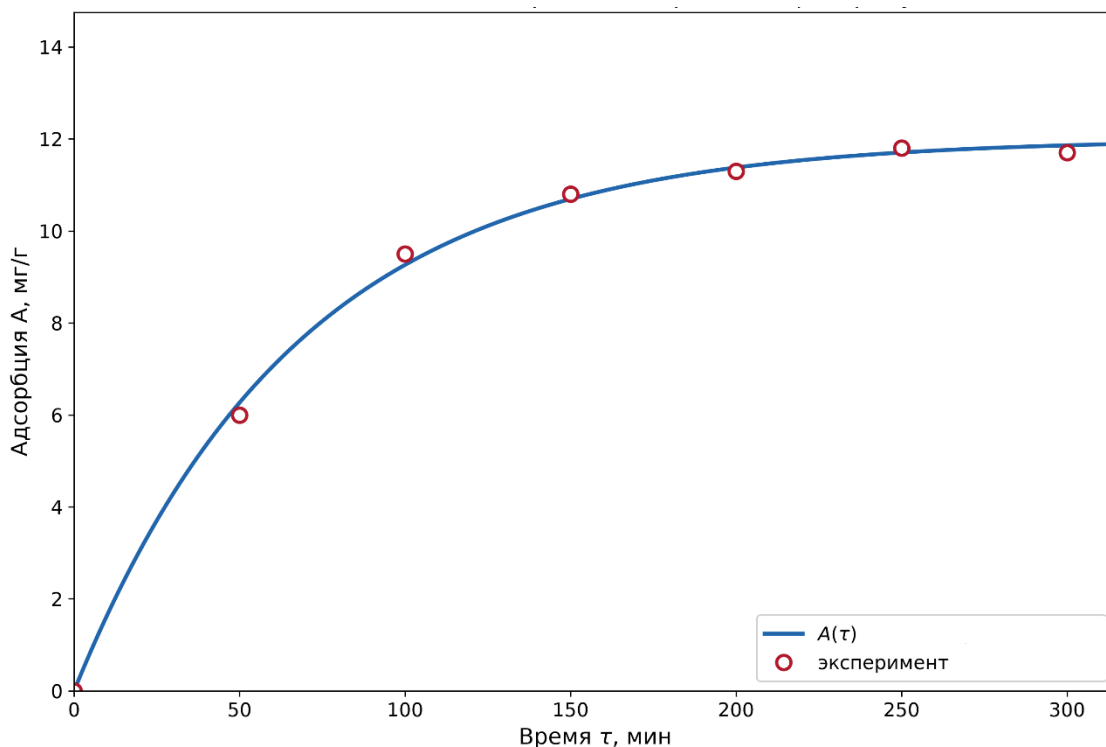


Рисунок 4.2 – Кинетическая кривая адсорбции НП сорбентом С2: а – экспериментальные данные, $A(\tau)$ – аппроксимация экспоненциальной зависимости.

Полученные данные по сорбционной емкости были использованы для построения изотермы адсорбции. Изотерма сорбции соответствует изотерме Ленгмюра (L-типа). Сорбционная емкость сорбента С2 пропорциональна конечной концентрации нефтепродуктов. Выпуклая форма изотермы подтверждает эффективную адсорбцию сорбента С2 нефтепродуктов из водных растворов. Подобный вид изотермы адсорбции характерен для микропористых сорбентов [163].

В дальнейшем полученные данные изотермы адсорбции позволят определить оптимальные параметры и условия промышленных установок очистки сточных вод объектов теплоэнергетики и других предприятий.

По высотам работающих слоев, использованных в эксперименте, можно рассчитать коэффициент массопередачи для каждого момента времени по следующему уравнению [164]:

$$\beta_{0i} = \frac{a_i - a_{i+1}}{c_i - c_{i+1}} \cdot \frac{10^3}{\tau_i}, \quad (4.35)$$

На коэффициент массопередачи оказывают влияние природа сорбата и сорбента, порозность сорбента; он монотонно убывает при увеличении величины адсорбции. Чем ниже концентрация примесей в воде, тем вероятнее попадание в очищенную воду только трудносорбируемых компонентов (рис. 4.3).

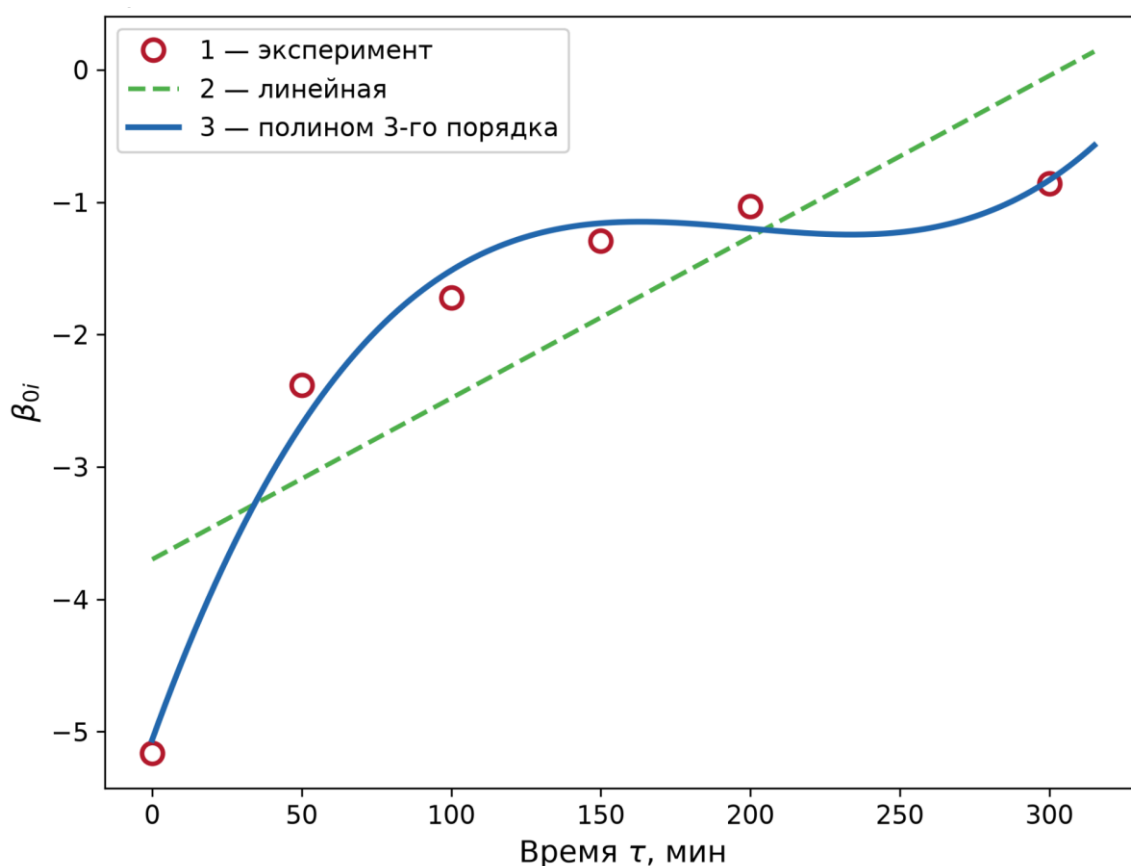


Рисунок 4.3 – Коэффициент массопередачи: 1 – экспериментальная кривая; 2 – линейная аппроксимация; 3 – аппроксимация полиномом 3-го порядка.

Из рис. 4.3 видно, что наименьшее расхождение между экспериментальными и расчетными точками достигается при аппроксимации полиномом 3-го порядка.

Определенный по уравнению (4.35) коэффициент массопередачи β_{0i} будет являться величиной переменной, мгновенные значения которого различны в разные моменты времени. Характер кривой соответствует литературным данным по

изучению изменения коэффициента массопередачи при адсорбции. Коэффициент массопередачи можно также интерпретировать как функцию отклика гидродинамической модели на соответствующее возмущение [164].

Уравнения математической модели решались методом итерации. Решением системы дифференциальных уравнений является нахождение целевой функции. При расчете материального баланса процесса адсорбции в каждом дифференциальном элементе слоя (узле сетки) сорбента С2 с учетом кинетики поглощения нефтепродуктов из сточных вод образуется поверхность, отражающая изменение концентрации как в слое, так и во времени (рис. 4.4).

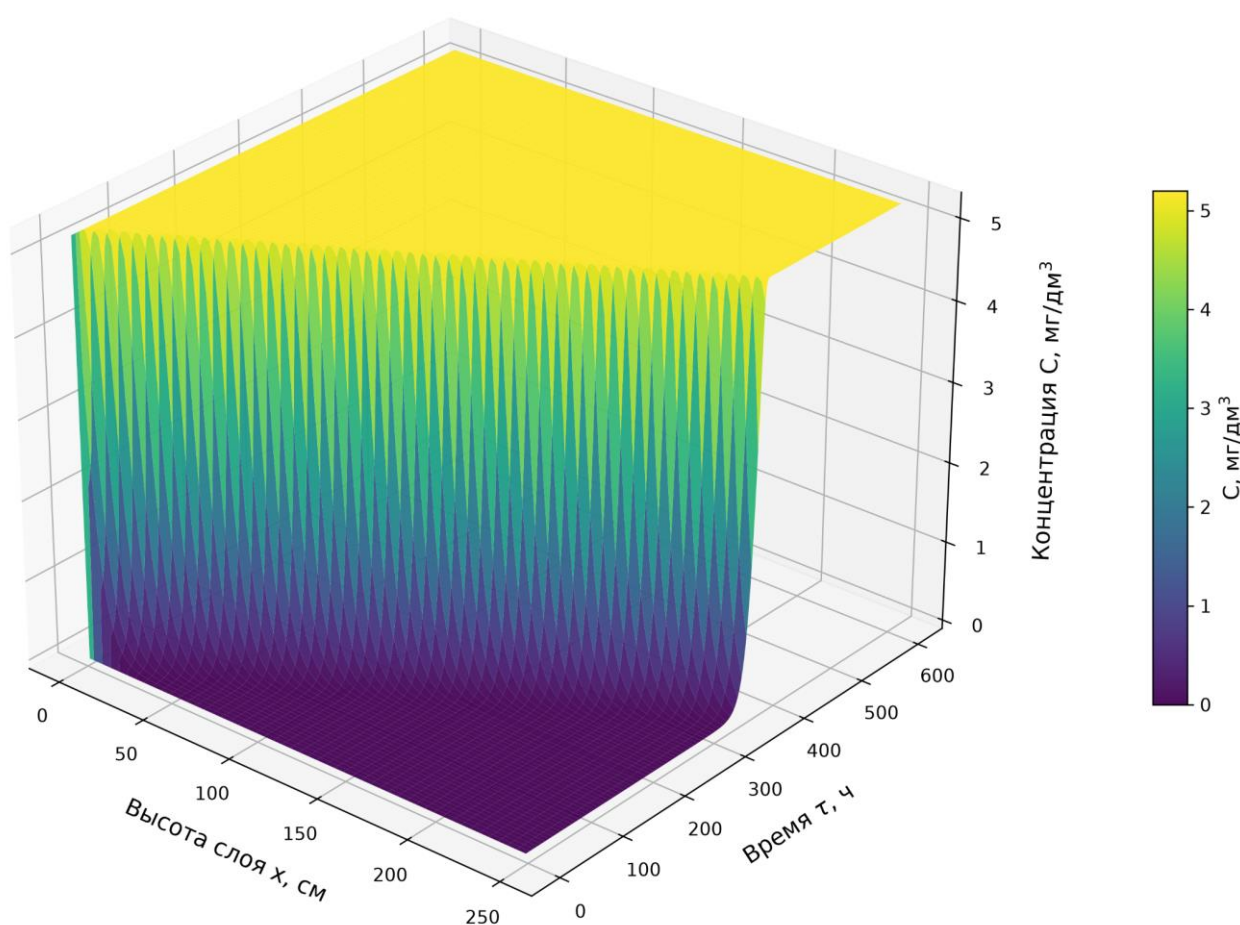


Рисунок 4.4 – Зависимость концентрации от высоты слоя и времени контакта.

Из частного решения системы уравнений находятся кривые распределения концентрации адсорбированных нефтепродуктов в слое сорбента (рис. 4.5).

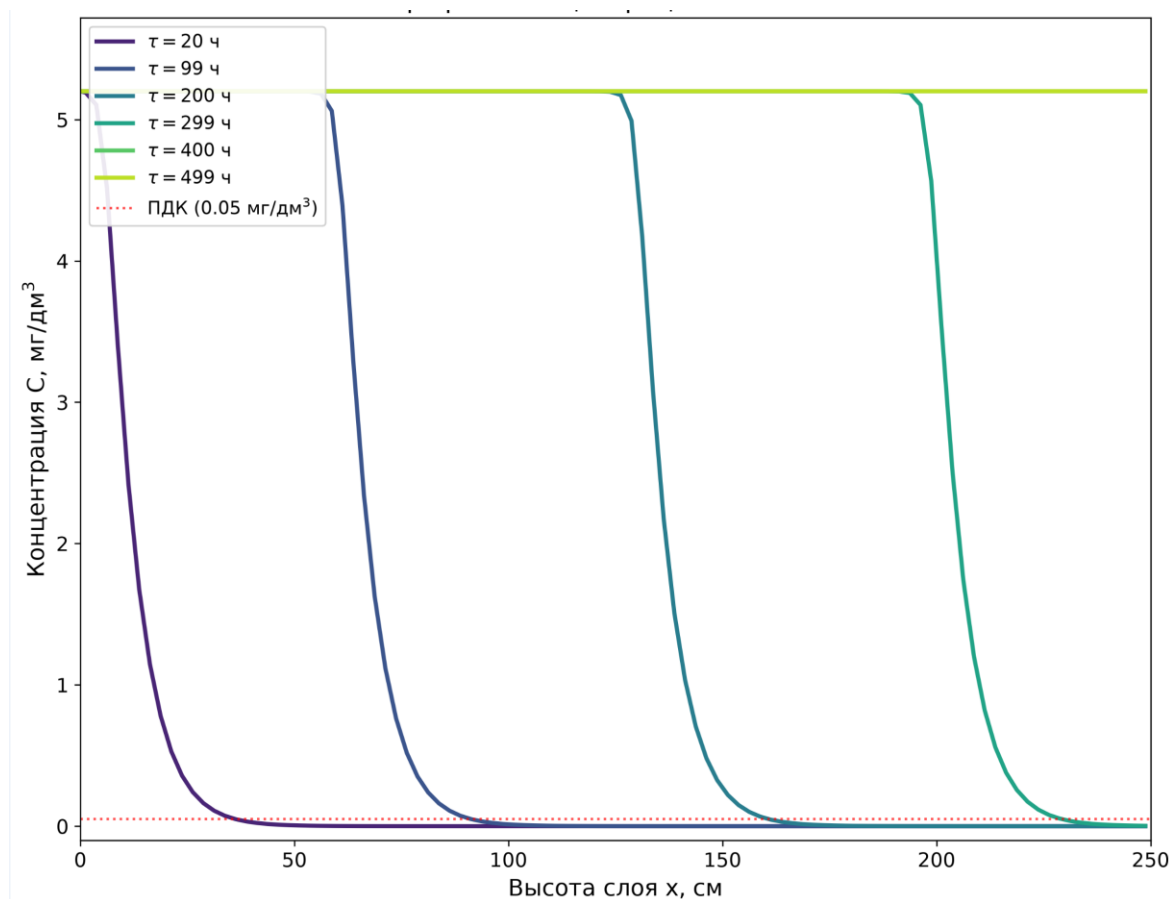


Рисунок 4.5 – Кривые распределения концентрации нефтепродуктов в слое сорбента.

Полученный в процессе выполнения экспериментов по кинетике адсорбции информационный базис позволяет моделировать динамику адсорбции в неподвижном слое сорбента гранул С2 на основе уравнений материального баланса в частных производных и последующей аппроксимацией с использованием встроенных функций различных вычислительных программ.

На базе разработанной математической модели выполнено численное моделирование работы фильтра ФСУ-3,0-0,6. Расчет проводился в среде Python с применением библиотек NumPy и SciPy. Листинг программы приведен в приложении Б. Результаты численного моделирования представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4 – Эксплуатационные характеристики фильтра ФСУ-3,0-0,6 по данным математического моделирования

Параметр	Значение
Скорость фильтрования, м/ч	9,2

Расход сточных вод, м ³ /ч	65,0
Время защитного действия (до проскока НДС), ч	327,8
Время защитного действия, сут	13,7
Объем очищенной воды до проскока, м ³	21307
Масса сорбента в фильтре, кг	11805

Динамика изменения концентрации нефтепродуктов на выходе из фильтра в процессе эксплуатации представлена на рис. 4.6.

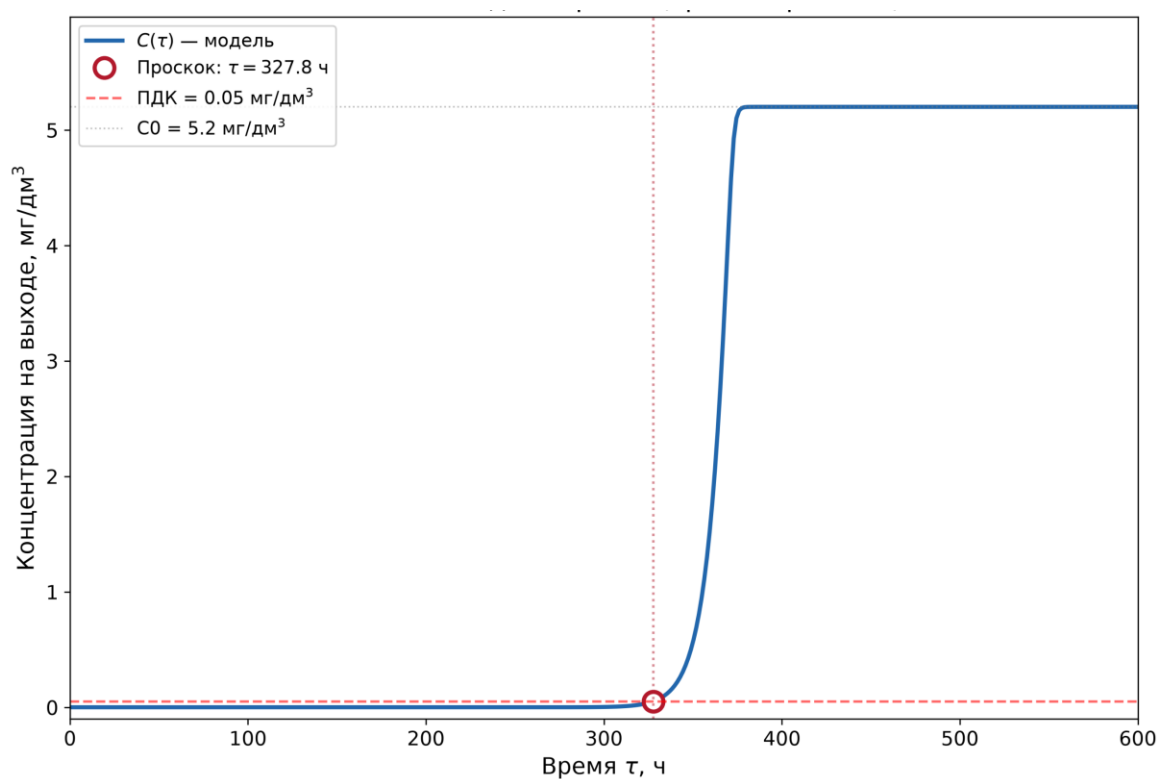


Рисунок 4.6 – Выходная кривая (кривая проскока) при адсорбции нефтепродуктов в фильтре ФСУ 3,0-0,6.

Рассчитанный объем очищенной воды до проскока и время защитного действия использован в разделе 5.3 для определения годового расхода сорбента и себестоимости очистки.

ГЛАВА 5. Расчет предотвращенного экологического вреда и экономической эффективности очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов разработанными сорбционными материалами

5.1. Расчет инвестиционных затрат на реализацию предложенных мероприятий по модернизации очистных сооружений

Инвестиционные затраты на реализацию предложенной технологической схемы включают капитальные вложения в приобретение и монтаж основного технологического оборудования, а также сопутствующие затраты на транспортировку, заготовительно-складские операции и пусконаладочные работы.

Модернизированная технологическая схема очистных сооружений Кармановской ГРЭС предусматривает установку следующего основного оборудования:

- Механические фильтры ФОВ 3,0-0,6 – 3 шт. (2 рабочих, 1 резервный);
- Адсорбционные фильтры ФСУ-3,0-0,6 – 3 шт. (2 рабочих, 1 резервный);
- Гранулятор-смеситель для производства гранулированного сорбента;
- Сушильная установка барабанного типа;
- Пневмотранспортная система с шнековым дозатором;
- Бункер хранения с системой аэрации.

Расчет стоимости основного оборудования представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Расчет стоимости основного оборудования.

№ п/п	Наименование затрат	Модель/произв одитель	Производитель ность	Ключевые характерист ики	Сумма , тыс. руб.
1.	Механический фильтр (после вторичного отстойника)	ФОВ-3,0-0,6 Chemalt (ООО «Химбалт», СПб) [166]	125 м ³ /ч (2 раб. +1 рез.).	Диаметр 3000 мм; загрузка: антрацит (4,95 т);	2705,3

				рабочее давление 0,6 МПа	
2.	Адсорбционные фильтры ФСУ- 3,0-0,6 – 3 шт.	ФСУ-3,0-0,6, Chemalt (ООО «Химбалт», СПб) [167]	130 м³/ч (+1 резервный)	Диаметр 3000 мм, высота слоя 2500 мм, рабочее давление 0,6 МПа; сталь с антикорр. покрытием ~ 7700 кг	2211
3.	Стоимость оборудования для разработки гранулированног о сорбента, в том числе:				1385
3.1.	Гранулятор- смеситель	ТЛГ-018, ООО «ФЕНИКС» [168]	0,3–0,8 т/ч (паспортная); расчётная 0,09 т/ч; запас 233%	Диаметр корпуса 180 мм; мощность 5,87 кВт; масса 440 кг; габариты	365

				2030×950×70 мм; гранулы 0,3–3,0 мм; непрерывный режим	
3.2.	Сушильная установка барабанного типа	НИАГАРА-0.3, ООО «СтройМеханика» [169]	1,25 т/ч (паспортная); расчётная 0,09 т/ч; запас 1289%	Рабочий объём 2,12 м³; габариты 3000×950 мм; горелка 100 кВт; расход топлива 8–9 кг/т (дизель) / 8–9 м³/т (газ).	405
3.3.	Пневмотранспортная система с шнековым дозатором	ДСН-43, ООО «ПТФ «ТЕХПРОМ» [170]	300 кг/ч (паспортная); расчётная 155 кг/ч; запас 94%	Диаметр шнека 43 мм; шаг 50 мм; бункер 300 л; нерж. сталь; мех. ворошитель; ; вакуумный загрузчик с вихревым	250

				насосом; питание 380 В	
3.4.	Бункер хранения с системой аэрации	Силос 10 м ³ , ООО «СПЕЦХИММ АШ» [171]	Вместимость 6,8 т (при $\rho=680$ кг/м ³); запас 3,7 сут.	Объём 10 м ³ ; сталь 09Г2С/Ст3с п5; толщина стенки от 4 мм; система аэрации; расчётная t до 100 °С; срок службы 20 лет	365
4.	Итого стоимость основного оборудования				6301,3
5.	Транспортно-заготовительные расходы (4%)				252,05
6.	Затраты на монтаж оборудования (10%)				630,13

7.	Всего капитальные вложения				7183,5 4
----	----------------------------------	--	--	--	-------------

Стоимость дорогостоящего и долговсужающего инструмента принимается в размере 10 % от стоимости технологического оборудования (с учетом затрат на монтаж и транспортно-заготовительных расходов) [172] и рассчитывается по формуле:

$$K_1 = 0,1K_3 = 0.1 \cdot 7183,54 = 718,35 \text{ тыс. руб.} \quad (5.1)$$

Стоимость производственного и хозяйственного инвентаря принимается в размере 3 % от стоимости оборудования и рассчитывается по формуле:

$$K_1 = 0,03K_3 = 0,03 \cdot 7183,48 = 215,50, \text{ тыс. руб.} \quad (5.2)$$

Капитальные инвестиции по участку включают в себя: производственный и хозяйственный инвентарь – 215,50 тыс. руб., дорогостоящие и долговсужающие инструменты – 718,35 тыс. руб., технологическое оборудование – 7183,54 тыс. руб.

Инвестиции на приобретение основного оборудования и его комплектующих для изготовления гранулированного сорбционного материала С2 составляет 8117,33 тыс. руб.

5.2. Расчет себестоимости изготовления гранулированного сорбента С2

Инвестиционная способность в основные материалы M , руб., рассчитывается как суммарная стоимость всех материальных ресурсов, участвующих в производстве гранулированного сорбционного материала. Формула имеет вид [173, 174]:

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

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 С2 представлен в табл. 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./т
Зола	0,6	50,00	—	50,00
Связующая жидкость «Жидкое натриевое стекло»	0,4	666,00	13320,00	5994,4
Итого				6044,00

Инвестиционная способность на материалы при производстве гранулированного сорбционного материала С2 составляет 6044,00 руб.

Амортизационные отчисления [175] A (в рублях) представляют собой расходы, направленные на возмещение стоимости основных производственных средств. Их рассчитывают по формуле:

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

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

$$A = 1385 \cdot 0,1 + 711,645 \cdot 0,2 = 280,83 \text{ тыс. руб.}$$

При учете применения в производства основного оборудования годовой объем производства гранулированных сорбентов составляет 631 т, а сумма годовой амортизации равна:

$$A_{\text{экс}} = \frac{A}{631} = \frac{280,83}{631} = 445,0 \text{ руб./т.} \quad (5.5)$$

Расчет средств для потребления электроэнергии. Затраты на электроэнергию определяются с учётом основных технологических стадий производства гранулированного сорбента: изготовления гранул и их сушки. Промышленные объекты потребляют электроэнергию по тарифу 5,73 руб./кВт·ч. Расчёт потребляемой электроэнергии представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Затраты на потребление электроэнергии при производстве 1 т сорбента

Технологический процесс	Мощность оборудования, кВт	Продолжительность, ч	Потребляемая энергия, кВт·ч	Затраты на электроэнергию, руб
Изготовление гранул	25	3,33	83,33	477,5
Сушка изготовленных гранул	7,5	0,83	6,25	35,8
Итого			89,58	513,3

Удельные затраты на электроэнергию при производстве 1 т сорбента:

$$З_{\text{эл.эн}} = 477,5 + 35,8 = 513,3 \text{ руб./т} \quad (5.6)$$

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

$$З_{\text{экс}} = A_{\text{экс}} + З_{\text{эл.эн.}} = 445 + 513,3 = 958,3 \text{ руб./т.} \quad (5.7)$$

Расчет себестоимости гранулированных сорбентов представлен в табл. 5.4.

Таблица 5.4 – Калькуляция себестоимости гранулированного сорбента

Наименование статьи затрат	Сумма, руб./т	Процент к итогу
Приобретение материалов и комплектующих изделий	6044,00	86,4
Расходы на техническое обслуживание, эксплуатацию оборудования и транспортных средств	958,3	13,6
Итого	7002,3	100

Себестоимость производства 1 т гранулированного сорбционного материала составляет 7002,3 руб./т.

5.3. Расчет себестоимости очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов с использованием сорбционных материалов

Произведен расчет себестоимости очистки 1 м³ сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов гранулированным сорбционным материалом С2 на основе золошлаковых отходов Рефтинской ГРЭС.

По результатам лабораторных кинетических экспериментов установлено, что время защитного действия по фосфат-ионам превышает время защитного действия по нефтепродуктам (раздел 3.4, табл. 3.10). Таким образом, лимитирующим компонентом являются нефтепродукты и именно достижение НДС по нефтепродуктам определяет момент окончания рабочего цикла фильтра и необходимость замены сорбционной загрузки.

Согласно данным численного моделирования (табл. 4.4, рис. 4.6), время защитного действия слоя составляет $\tau = 327,8$ ч. Количество циклов замены сорбента в одном фильтре за год:

$$N_{\text{ц}} = \frac{t_{\text{раб}}}{\tau} = \frac{8760}{327,8} = 26,7, \quad (5.8)$$

где $t_{\text{раб}}$ – фонд рабочего времени в год, ч; τ – время защитного действия слоя, определенное по результатам математического моделирования, ч.

Годовой расход гранулированного сорбционного материала С2 Р, т/год, при работе двух параллельных фильтров:

$$P = \frac{N_{\text{ц}} \cdot m_{\text{с}} \cdot n}{1000} = \frac{26,7 \cdot 11806,9 \cdot 2}{1000} = 631,0 \text{ т/год} \quad (5.9)$$

где n – число адсорбционных фильтров; $m_{\text{с}}$ – масса необходимая для загрузки адсорбционного фильтра, кг.

Удельный расход сорбента $P_{\text{уд}}$, кг/м³ (5.10):

$$P_{\text{уд}} = \frac{P}{Q} = \frac{631000}{3000 \cdot 365} = \frac{631000}{1095000} = 0,58 \text{ кг/м}^3, \quad (5.10)$$

где Q – объемный расход сточных вод, м³/год.

Затраты на производство сорбционного материала С2 З, тыс. руб./год:

$$З = Ц \cdot P = 7002,3 \cdot 631 = 4418,4 \text{ тыс. руб/год} \quad (5.11)$$

где $Ц$ – 7002,3 руб./т – стоимость сорбционного материала С2.

Удельные затраты на очистку 1 м³ сточных вод гранулированным сорбционным материалом $З_{1\text{м}^3}$ рассчитываются по формуле (5.12):

$$З_{1\text{м}^3} = \frac{З}{Q} = \frac{4418451}{1095000} = 4,035 \text{ руб./м}^3, \quad (5.12)$$

В качестве образца для сравнения взяли промышленно выпускаемый активированный уголь марки ДАК, широко используемый в адсорберах. При учёте производительности фильтра и изменений концентраций нефтепродуктов и фосфат-ионов годовой расход угля марки ДАК (РАУ) составит 978 т. Средняя рыночная стоимость активированного угля (АУ) (ЦАУ) равна 149 тыс. руб./т.

Соответственно, при использовании в адсорбере очистной системы угля марки ДАК в год будет затрачено (формула 5.13):

$$З_{\text{АУ}} = Ц_{\text{АУ}} \cdot P_{\text{АУ}} = 149000 \cdot 978 = 145722000 \text{ руб.} \quad (5.13)$$

Для расчета стоимости очистки 1 м³ сточной воды на адсорбере с АУ марки ДАК, $З_{1\text{м}^3}$, руб., применяется формула 5.12:

$$З_{1\text{м}^3 \text{ АУ}} = \frac{З}{Q} = \frac{145722000}{1095000} = 133,08 \text{ руб./м}^3.$$

Вывод: удельные затраты на очистку сточных вод гранулированным сорбентом составляют 4,035 руб./м³, что в 32,9 раза ниже, чем при использовании активированного угля марки ДАК (133,08 руб./м³).

5.4. Расчет предотвращенного экологического вреда окружающей среде при очистке сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов разработанными сорбционными материалами

Оценка предотвращённого ущерба окружающей среде и связанных с этим экологических последствий выполнена в соответствии с [176, 177].

Предотвращённый ущерб проявляется в снижении концентраций загрязняющих 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 сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов рассматривается гранулированный сорбент на основе золошлаковых отходов Рефтинской ГРЭС. Отработанный сорбент предполагается использовать в качестве добавки к дорожным грунтам, что исключает необходимость выделения объекта складирования или захоронения данного отхода.

Размер годового вреда $У$, тыс. руб., наносимого водным объектам, определяется по формуле (5.14):

$$У = K_{вг} \cdot K_{в} \cdot K_{ин} \cdot \sum (H_i \cdot m_i \cdot K_{из}), \quad (5.14)$$

где $У$ – размер вреда, тыс. руб.; $K_{вг}$ – климатический фактор в зависимости от времени года; $K_{в}$ – экологический коэффициент, учитывающий состояние водоёма; $K_{ин}$ – индекс-дефлятор, отражающий инфляцию; H_i – такса за сброс i -го загрязняющего вещества, тыс. руб./т; m_i – масса сброшенного вещества i -го типа, т; $K_{из}$ – коэффициент, пропорциональный превышению концентрации сброса над фоновым уровнем.

Индекс-дефлятор $K_{ин}$ рассчитывают как произведение годовых индексов-дефляторов по строке «инвестиции», накопленных к текущему периоду. Коэффициент $K_{из}$ равен рассчитанной кратности превышения фактической концентрации над фоновым значением.

По данным предприятия: годовой объем сброшенных сточных вод $Q_{год} = 1\,095\,000$ т/год ($125\text{ м}^3/\text{ч} \times 8760\text{ ч}$); начальная концентрация нефтепродуктов $C_{нп} = 7,1$ мг/дм³, фосфат-ионов $C_{ф} = 3,1$ мг/дм³; конечная концентрация нефтепродуктов $C_{нп} = 0,04$ мг/дм³, фосфат-ионов $C_{ф} = 0,18$ мг/дм³.

Расчет массы нефтепродуктов и фосфат-ионов в воде до и после доочистки $m_{1,2}$, т/год, осуществляется по формуле (5.15):

$$m_{1,2} = Q_{год} \cdot C_{н,к} \cdot 10^{-6}, \quad (5.15)$$

$$m_{1нп} = 1095000 \cdot 7,1 \cdot 10^{-6} = 7,77 \text{ т/год};$$

$$m_{2нп} = 1095000 \cdot 0,04 \cdot 10^{-6} = 0,04 \text{ т/год};$$

$$m_{1ф} = 1095000 \cdot 3,1 \cdot 10^{-6} = 3,39 \text{ т/год};$$

$$m_{2ф} = 1095000 \cdot 0,14 \cdot 10^{-6} = 0,20 \text{ т/год}.$$

Массовые показатели предотвращения вреда водным объектам при очистке сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов, т/год:

$$\text{нефтепродукты: } m = m_1 - m_2 = 7,77 - 0,04 = 7,73 \text{ т/год};$$

$$\text{фосфат-ионы: } m = m_1 - m_2 = 3,39 - 0,20 = 3,19 \text{ т/год}.$$

Суммарная масса предотвращенного сброса:

$$\sum m = 7,73 + 3,19 = 10,92 \text{ т/год}.$$

$$У = 1,15 \cdot 1,41 \cdot 1 \cdot 16 \cdot 10,92 \cdot 1 = 283,4 \text{ тыс. руб./год}$$

Помимо предотвращенного вреда водным объектам производство и применение сорбционных материалов на основе ЗШО Рефтинской ГРЭС обеспечивает сокращение ЗШО золоотвале, что предотвращает негативное воздействие на почвенный покров прилегающих территорий.

Расчёт в денежном выражении ущерба, наносимого почвам как объекту природоохранной деятельности ($У_{почв}$), производится по формуле:

$$У_{почв} = У_{загр} + У_{отх} + У_{перекр} + У_{сн} + У_{уничт}, \quad (5.16)$$

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

Годовая масса золошлаковых отходов, направляемых на производство сорбентов С1 и С2 составляет 393,3 т/год, в том числе:

- для производства гранулированного сорбента С2 – 378,6 т/год;
- для производства порошкообразного сорбента С1 – 14,7 т/год.

Площадь почвенного покрова, освобождаемая от размещения отходов рассчитана исходя из параметров действующего золоотвала № 2 Рефтинской ГРЭС площадью ~ 1000 га (S), годового объема образования ЗШО 4-6 млн т (среднее 5 млн т) ($M_{\text{год}}$) и насыпной плотности ЗШО Рефтинской ГРЭС (ρ), кг/м³. Высота годового слоя намыва составляет:

$$h = \frac{M_{\text{год}}}{S \cdot \rho} = \frac{5000000}{10000000 \cdot 0,715} \approx 0,7 \text{ м/год} \quad (5.17)$$

Площадь, освобождаемая при утилизации 393,3 т/год ЗШО, м²:

$$S = \frac{M}{\rho \cdot h} = \frac{393,3}{0,715 \cdot 0,7} = 755,81 \text{ м}^2 \quad (5.18)$$

Расчёт размера вреда при загрязнении почвенного покрова производится по формуле:

$$Y_{\text{загр}} = C_3 \cdot S \cdot K_r \cdot K_{\text{исп}} \cdot T_x \quad (5.19)$$

где C_3 – степень загрязнения почвы (2,0, при соотношении фактического содержания загрязняющего вещества к нормативу от 5 до 10); S – площадь загрязненного участка, 755,81 м²; K_r – показатель глубины загрязнения (1–поверхностный слой до 0,2 м); $K_{\text{исп}}$ – показатель, учитывающий категорию земель и вид разрешенного использования земельного участка (1,5 – земли лесного

фонда); T_x – такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, 600 руб./м² [178].

$$Y_{\text{загр}} = 2,0 \cdot 755,81 \cdot 1 \cdot 1,5 \cdot 600 = 1360458 = 1360,45 \text{ тыс. руб./год.}$$

Таким образом, предотвращенный экологический вред водным объектам при внедрении адсорбционной технологии очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбентами на основе золошлаковых материалов оценен в 283,4 тыс. руб./год. Предотвращенный экологический вред почвенному покрову при вовлечении 393,3 т/год золошлаковых отходов Рефтинской ГРЭС в производство сорбционных материалов составляет 1360,45 тыс. руб./год.

5.5. Расчет платы за сверхнормативный сброс загрязняющих веществ

Плата за сверхнормативный сброс загрязняющих веществ в водный объект (река Буй, Республика Башкортостан) рассчитывается в соответствии с законодательством о плате за негативное воздействие на окружающую среду (НВОС) [179-182].

Ставки платы за НВОС, H_i , на 2025 год: нефтепродукты $H_{\text{инп}} = 22214,67$ руб./т; фосфат-ион $H_{\text{иф}} = 5555,74$ руб./т.

Применяемые коэффициенты – $K_{\text{инд}} = 1,045$, повышающий коэффициент за сверхнормативный сброс – $K_{\text{сверхн}} = 25$.

Масса загрязняющего вещества, сброшенного в водный объект сверх установленного норматива M_i , определяется по формуле (5.20):

$$M_i = Q \cdot (C_0 - C_{\text{ндс}}) \cdot T \cdot 10^{-6}, \quad (5.20)$$

для нефтепродуктов $M_{\text{инп}} = 125 \cdot (7,1 - 0,05) \cdot 8760 \cdot 10^{-6} = 7,72$ т/год;

для фосфат-ионов: $M_{\text{иф}} = 125 \cdot (3,1 - 0,20) \cdot 8760 \cdot 10^{-6} = 3,18$ т/год.

Плата за сверхнормативный сброс определяется по формуле (5.21):

$$P_i = M_i \cdot H_i \cdot K_{\text{инд}} \cdot K_{\text{сверхн}}, \quad (5.21)$$

Результаты расчетов представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Расчет платы за сверхнормативный сброс загрязняющих веществ.

Загрязняющее вещество	C_0 , мг/дм ³	$C_{НДС}$, мг/дм ³	M_i , т/год	H_i , руб./т	$K_{инд}$	$K_{сверхн}$	P_i , тыс. руб./год
Нефтепродукты	7,1	0,05	7,72	22214,67	1,045	25	4480,37
Фосфат-ионы	3,1	0,20	3,18	5555,74	1,045	25	461,56
Итого							4941,93

После модернизации очистных сооружений концентрации загрязняющих веществ снижаются ниже НДС, и плата за сверхнормативный сброс отсутствует.

Таким образом, суммарный предотвращенный экологический эффект при внедрении технологии очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов составляет 5 225,33 тыс. руб./год.

5.6. 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 (таблица 5.6), где для каждого наименования оборудования указаны количество, единичная стоимость и итоговая сумма затрат.

Таблица 5.6 – Расчет капитальных вложений.

Статьи затрат	Всего, тыс. руб.
Основное оборудование:	
Механические фильтры ФОВ 3,0-0,6 (3 шт. с загрузкой)	2705,35

Адсорбционные фильтры ФСУ-3,0-0,6 (3 шт.)	2211,00
Гранулятор-смеситель	365,00
Сушильная установка барабанного типа	405,00
Пневмотранспортная система с шнековым дозатором	250,00
Бункер хранения с системой аэрации	365,00
Итого основное оборудование	6301,35
Транспортно-заготовительные расходы (4 %)	252,05
Затраты на монтаж оборудования (10 %)	630,14
Всего капитальные вложения	7183,54

При используемой технологии золошлаковые отходы перевозятся от золоотвала Рефтинской ГРЭС до места производства сорбента грузовым транспортом, вследствие чего основные расходы приходятся на топливо и горюче-смазочные материалы. Стоимость транспортных услуг определяется по следующей формуле (5.22):

$$T_p = \frac{M_{вл}}{B_m} \cdot C_{гсм} + Д = \frac{393,3}{14} \cdot 700 = 19,66 \text{ тыс. руб./год}, \quad (5.22)$$

Для вычисления амортизации воспользуемся формулой:

$$A = 0,12 \cdot K = 0,12 \cdot 7183,54 = 862,02 \text{ тыс. руб./год.}$$

Годовые эксплуатационные затраты на обслуживание механических фильтров ФОВ 3,0-0,6 (3 шт, загрузка: антрацит) включает следующие статьи (таблица 5.7):

Таблица 5.7 – Годовые эксплуатационные затраты на обслуживание механических фильтров ФОВ 3,0-0,6 (3 шт, загрузка: антрацит)

Статья затрат	Тыс. руб./год	Доля, %
Досыпка антрацита (6% в год от массы загрузки)	40,16	19,4
Амортизация антрацита (замена раз в 7 лет)	95,60	46,3
Утилизация отработанной загрузки	15,30	8,24
Электроэнергия (промывка раз в 3 сут.)	12,55	5,8
ТО, арматура, уплотнения, КИП	50,00	23,0
Итого эксплуатационные затраты ФОВ	206,55	100

Общая годовая стоимость расходов, связанных с внедрением технологии очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбционным материалом, рассчитывается по формуле (5.23):

$$Z_{\text{общ}} = Tr + A + C_{\text{экс}}, \quad (5.23)$$

где $C_{\text{экс}}$ – эксплуатационные затраты на работу адсорбционной ступени (при обслуживании двумя операторами и использовании собственной электроэнергии ГРЭС по внутреннему тарифу), $C_{\text{экс}} = 2500 + 217,77 = 2717,77$ тыс. руб./год.

$$Z_{\text{общ}} = 19,66 + 862,02 + 2717,77 = 3599,63 \text{ тыс. руб./год.}$$

Сокращение расходов на охрану водных ресурсов осуществляется путем внедрения новых экономически эффективных технологий очистки сточных вод от

нефтепродуктов и фосфат-ионов, способствующих снижению сбросов загрязняющих веществ.

Расчет годовых приведенных затрат (формула 5.24):

$$З_{\text{год}} = E \cdot K + З_{\text{общ}}, \quad (5.24)$$

где E – коэффициент нормативного показателя, 0,12.

$$З_{\text{год}} = 0,12 \cdot 7183,54 + 3599,63 = 4461,65 \text{ тыс. руб./год.}$$

Годовой экономический эффект от программ по охране объектов окружающей среды определяется как сумма предотвращённого экологического ущерба и экономии по плате за сверхнормативный сброс (формула 5.25):

$$Э_{\text{охр}} = Y_{\text{пр}}^{\text{вод}} + П_i, \quad (5.25)$$

где $Y_{\text{пр}}^{\text{вод}}$ – 283,4 тыс. руб./год – предотвращенный экологический вред водным объектам; $П_i$ – 4941,93 тыс. руб./год – экономия по плате за сверхнормативный сброс.

$$Э_{\text{охр}} = 283,4 + 4941,93 = 5225,33 \text{ тыс. руб./год.}$$

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

$$П = 0,1 \cdot 5225,33 = 522,53 \text{ тыс. руб./год.}$$

Чистый экономический эффект за год определяется как разница между экономической выгодой от внедрения водоохранных мероприятий и суммой приведённых затрат (формула 5.26):

$$Э_{\text{ээ}} = Э_{\text{охр}} + П - З_{\text{год}} = 1286,21 \text{ тыс. руб./год.} \quad (5.26)$$

Срок окупаемости капитальных вложений (5.27):

$$T_{\text{ок}} = \frac{K}{Э_{\text{ээ}}} = \frac{7183,54}{1286,21} = 5,59 \text{ года} \quad (5.27)$$

Рентабельность представляет собой оценку эффективности получаемой прибыли к затратам на внедрение технологии очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов (формула 5.28):

$$R = \frac{Э_{\text{ээ}}}{K} \cdot 100\% = \frac{1286,21}{7183,54} \cdot 100\% = 17,9\% \quad (5.28)$$

При внедрении на Кармановской ГРЭС технологии очистки сточных вод от нефтепродуктов и фосфат-ионов сорбционными материалами на основе золошлаковых отходов Рефтинской ГРЭС ожидаются следующие результаты:

- масса загрязняющих веществ, предотвращенных к сбросу, составляет 10,92 т/год;

- предотвращенный экологический вред водным объектам оценивается в 283,4 тыс. руб./год;

- предотвращенный экологический вред почвенному покрову оценивается в 1360,45 тыс. руб./год;

- экономия по плате за сверхнормативный сброс составляет 4941,93 тыс. руб./год;

- суммарный годовой экономический эффект составляет 5225,33 тыс. руб./год;

- капитальные вложения составляют 7183,54 тыс. руб.

- чистый экономический эффект внедрения технологии составляет 1286,21 тыс. руб./год;

- срок окупаемости капитальных вложений – 5,59 года;

- рентабельность внедрения технологии – 17,9 %.

Полученные результаты подтверждают экономическую эффективность предложенных мероприятий по модернизации очистных сооружений Кармановской ГРЭС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

5. Разработан алгоритм использования одномерной диффузионной модели фильтрования для расчёта динамики адсорбции нефтепродуктов в слое адсорбента. На базе модели выполнено численное моделирование работы промышленного фильтра ФСУ-3,0-0,6 с загрузкой из гранулированного сорбента С2, определено время защитного действия слоя (327,8 ч) и объём очищенной воды до проскока (21 307 м³).

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The United Nations World Water Development Report 2024: Water for Prosperity and Peace / UNESCO; UN-Water; World Water Assessment Programme. – Paris: UNESCO, 2024.
2. Конституция Российской Федерации [Электронный ресурс]: принята всенародным голосованием 12 декабря 1993 г.: с учётом поправок от 14 марта 2020 г. // Официальный интернет-портал правовой информации: [сайт]. – Режим доступа: URL (портал: pravo.gov.ru) (дата обращения: 29.07.2026).
3. О Концепции перехода Российской Федерации к устойчивому развитию: указ Президента Российской Федерации от 1 апреля 1996 г. № 440 // Собрание законодательства РФ. – 1996. – № 15. – Ст. 1416.
4. Дягилева, А. Б. Современные проблемы окружающей среды. Ч. 2: Проблемы водных ресурсов: учеб. пособие / А. Б. Дягилева; ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2016. – 125 с.
5. Копылов, А. С. Водоподготовка в энергетике: учеб. пособие для вузов / А. С. Копылов, В. М. Лавыгин, В. Ф. Очков. – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 306 с. – Библиогр.: с. 303–304. – ISBN 5-7046-0922-8.
6. ISO 4789:2023. Guidelines for wastewater treatment and reuse in thermal power plants. – Geneva: International Organization for Standardization, 2023. – 48 p.
7. Сточные воды ТЭС и их очистка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://studfile.net/preview/1193528/> (дата обращения: 29.07.2026).
8. Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС и АЭС: учеб.-метод. пособие по курсовому и дипломному проектированию / В. А. Чиж, Н. Б. Карницкий, С. М. Денисов [и др.]. – Минск: БНТУ, 2015. – 105 с.
9. Воронов, Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод: учеб. изд. / Ю. В. Воронов. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2009. – 760 с. – ISBN 978-5-93093-119-4.
10. Литвиненко, О. Е. Учебно-методический комплекс по дисциплине «Топливное хозяйство и золоудаление» для студентов специальности 140101

«Тепловые электрические станции» / О. Е. Литвиненко. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2007. – 42 с.

11. Василенко, Л. В. Методы очистки промышленных сточных вод: учеб. пособие / Л. В. Василенко, А. Ф. Никифоров, Т. В. Лобухина. – Екатеринбург: Уральский гос. лесотехнический ун-т, 2009. – 173 с. – ISBN 978-5-94984-249-2.

12. A review on adsorption process for the treatment of oily wastewater / T. Yeit Haan, P. M. Isma Nordin, N. I. Ahmad Juanda [et al.] // *Advances in Environmental and Engineering Research*. – 2023. – Vol. 4, No. 1. – Art. 016.

13. A review on the application of different treatment processes for emulsified oily wastewater / S. Putatunda, S. Bhattacharya, D. Sen [et al.] // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2019. – Vol. 16. – P. 2525–2536.

14. Образование, характеристика и состав поверхностного стока [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.vo-da.ru/articles/metody-ochistki-poverhnostnyh-vod/obrazovanie-i-sostav> (дата обращения: 29.07.2026).

15. Пантелей, Н. В. Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС и АЭС: курсовое проектирование: учеб. пособие / Н. В. Пантелей, В. А. Романко. – Минск: Адукацыя і выхаванне, 2025. – 223 с. – ISBN 978-985-34-0214-8.

16. Степановских, А. С. Экология: учебник для вузов / А. С. Степановских. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2001. – 703 с.

17. Науменко, М. А. Эвтрофирование озёр и водохранилищ: учеб. пособие / М. А. Науменко. – СПб.: РГГМУ, 2007. – 99 с.: ил., табл. – ISBN 978-5-86813-199-8.

18. Yu, L. A review of treating oily wastewater / L. Yu, M. Han, F. He // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 10. – P. 1913–1922.

19. Халтурина, Т. И. Очистка сточных вод промышленных предприятий: учеб.-метод. пособие / Т. И. Халтурина; Сибирский федеральный университет. – Красноярск: СФУ, 2014. – 128 с.

20. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в водах водных объектов

рыбохозяйственного значения: приказ Федерального агентства по рыболовству от 26 мая 2025 г. № 296.

21. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. – М., 2021.

22. Supplemental Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Steam Electric Power Generating Point Source Category: final rule // Federal Register. – 2024. – Vol. 89, No. 91. – P. 40198–40306.

23. Василенко, Л. В. Методы очистки промышленных сточных вод / Л. В. Василенко, А. Ф. Никифоров, Т. В. Лобухина. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. – 174 с.

24. Ксенофонтов, Б. С. Флотационные методы очистки воды / Б. С. Ксенофонтов. – М.: ИД «ФОРУМ»: ИНФРА-М, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-8199-0750-8.

25. Metcalf & Eddy, Inc. Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery / Metcalf & Eddy, Inc., G. Tchobanoglous, H. D. Stensel. – New York: McGraw-Hill, 2014.

26. Kuokkanen, M. Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater – a review / M. Kuokkanen, T. Kuokkanen, J. Rämö // Green and Sustainable Chemistry. – 2013. – Vol. 3, No. 2. – P. 89–121.

27. Исследование химического удаления фосфора на городских очистных канализационных сооружениях г. о. Самара // Водоснабжение и санитарная техника. – 2021.

28. Гужулев, Э. П. Водоподготовка и водно-химические режимы в теплоэнергетике / Э. П. Гужулев, В. В. Шалай, В. И. Гриценко. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 384 с.

29. Сумм, Б. Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Б. Д. Сумм. – 2-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 240 с.

30. Виноградов, М. С. Извлечение фосфорсодержащих загрязнений из сточных вод с использованием реагентов / М. С. Виноградов, Б. С. Ксенофонтов // Водочистка. – 2019. – № 2. – С. 46–51. – EDN: YYOXQL.

31. Залетова, Н. А. Глубокое удаление фосфора в технологиях очистки сточных вод / Н. А. Залетова, С. В. Залетов, А. Ю. Виноградов // Сантехника, Отопление, Кондиционирование. – 2023. – № 5 (257). – С. 36–39. – EDN: GDBMIE.

32. Пат. 2237619 Российская Федерация. Способ очистки сточных вод от фосфатов / Томин В. П., Воронина В. М., Кузора И. Е. [и др.]; патентообладатель ОАО «Ангарская нефтехимическая компания». – № 2003105874/15; заявл. 03.03.2003; опубл. 10.10.2004 // Бюл. изобр. – 2004.

33. Phosphorus Removal [Электронный ресурс]: A Guide to the Different Methods // Dutypoint: [сайт]. – Режим доступа: dutypoint.com (дата обращения: 04.08.2026).

34. Review on revolutionary technique for phosphate removal in wastewater using green coagulant / A. Owodunni, S. Ismail, S. B. Kurniawan [et al.] // Journal of Water Process Engineering. – 2023. – Vol. 52. – Art. 103573. – DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103573.

35. Innovative Integrated Model of Industrial Wastewater Treatment with the Circular Use of Cerium Compounds as Multifunctional Coagulants: Comprehensive Assessment of the Process and Environmental and Economic Aspects / P. Lejwoda, B. Białecka, A. Śliwińska [et al.] // Processes. – 2025. – Vol. 13, No. 16. – Art. 4672. – DOI: 10.3390/pr13164672.

36. Kim, J.-O. Implementing chemical precipitation as a pretreatment for phosphorus removal in membrane bioreactor-based municipal wastewater treatment plants / J.-O. Kim, J.-W. Chung // KSCE Journal of Civil Engineering. – 2014. – Vol. 18, No. 4. – P. 956–963. – DOI: 10.1007/s12205-014-0070-9.

37. Treatment of Membrane Cleaning Wastewater from Thermal Power Plant Using Membrane Bioreactor / W. X. Zhang, X. Y. Xu, G. H. Zhang [et al.] // Membranes. – 2022. – Vol. 12, No. 8. – Art. 755. – DOI: 10.3390/membranes12080755.

38. Очистка сточных вод, содержащих нефтепродукты [Электронный ресурс] // Studfile: образовательный портал. – Режим доступа: studfile.net (дата обращения: 04.08.2026).
39. Oily Wastewater Treatment: Methods, Challenges, and Trends / M. C. S. Amaral, S. R. S. Ferreira, L. C. A. Melo [et al.] // Processes. – 2022. – Vol. 10, No. 4. – Art. 743. – DOI: 10.3390/pr10040743.
40. A Review on Membrane Technology and Chemical Surface Modification for the Oily Wastewater Treatment / F. Yalcinkaya, E. Boyraz, J. Maryska [et al.] // Materials. – 2020. – Vol. 13, No. 2. – Art. 493. – DOI: 10.3390/ma13020493.
41. Water Treatment Solutions for Power Plants [Электронный ресурс] / Fluence Corporation. – Режим доступа: URL: <https://www.fluencecorp.com/advanced-water-treatment-solutions-for-thermopower-plants/> (дата обращения: 04.08.2026).
42. Воронов, Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод: учебник для вузов / Ю. В. Воронов, С. В. Яковлев; под общ. ред. Ю. В. Воронова. – 4-е изд., доп. и перераб. – М.: Изд-во АСВ, 2006. – 702 с. – ISBN 5-93093-119-4.
43. Пат. 2579400 Российская Федерация, МПК В01J 20/02. Сорбент для очистки сточных вод от нефтепродуктов / Соколов Л. И., Фоменко А. И., Лебедева Е. А.; заявитель и патентообладатель Вологодский государственный университет (ВоГУ). – № 2014152044/05; заявл. 22.12.2014; опубл. 10.04.2016.
44. Кульский, Л. А. Технология очистки природных вод / Л. А. Кульский, П. П. Строкач. – Киев: Вища школа, 1981. – 328 с.
45. A Study on the Removal of Phosphate from Water Environments by Synthesizing New Sodium-Type Zeolite from Coal Gangue / Y. Wang, Q. Li, M. Ma [et al.] // Water. – 2025. – Vol. 17, No. 17. – Art. 2628. – DOI: 10.3390/w17172628.
46. Использование извести для удаления фосфатов из сточных вод // Инженерные системы (С.О.К.). – 2025. – № 4.
47. Сироткина, Е. Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Е. Е. Сироткина, Л. Ю. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13, № 3. – С. 359–377.

48. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей / Е. В. Веприкова, Е. А. Терещенко, Н. В. Чесноков [и др.] // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2010. – № 3. – С. 285–304.

49. Месяц, С. П. Версойл – природный сорбент для снижения нефтяных загрязнений / С. П. Месяц // Наука Москвы и регионов. – 2004. – № 2. – С. 64–69.

50. Кузнецова, Т. В. Получение материалов для очистки сточных вод от фосфатов / Т. В. Кузнецова // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2020. – № 2. – С. 169–175.

51. Preparation of Biochar Composite Microspheres and Their Ability for Removal with Oil Agents in Dyed Wastewater / L. Shen, R. Jin, W. Chen [et al.] // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 18. – Art. 6155. – DOI: 10.3390/ma16186155.

52. Zeolite Application in Wastewater Treatment / L. F. de Magalhães, G. R. da Silva, A. E. C. Peres [et al.] // Adsorption Science & Technology. – 2022. – Vol. 2022. – Art. 4544104. – DOI: 10.1155/2022/4544104.

53. Об утверждении Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2050 года [Электронный ресурс]: распоряжение Правительства Российской Федерации от 12 апреля 2025 г. № 908-р // Правительство Российской Федерации: [сайт]. – Режим доступа: static.government.ru (дата обращения: 22.09.2026).

54. Пичугин, Е. А. Аналитический обзор накопленного в Российской Федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанций / Е. А. Пичугин // Проблемы региональной экологии. – 2019. – № 4.

55. Завальный, П. Золошлаки: нерешённая проблема / П. Завальный // Энергетика и промышленность России. – 2019. – № 5 (361).

56. Путилова, И. В. Международный опыт в области обращения с золошлаками ТЭС / И. В. Путилова, Н. А. Зройчиков, М. И. Сапаров // Теплоэнергетика. – 2025. – № 7. – С. 75–85. – DOI: 10.56304/S0040363624601234.

57. Литовкин, С. В. Изучение золошлаковых отходов для их использования в качестве вторичных ресурсов / С. В. Литовкин // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 9-1. – С. 23–27.

58. Таскин, А. Комплексная переработка золошлаковых отходов углесжигающих электростанций и отходов углеобогащения / А. Таскин, Р. Федюк, Д. Федотов // Вестник КузГТУ. – 2025. – № 1.

59. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве / Н. И. Ватин, Д. В. Петросов, А. И. Калачев [и др.] // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – № 4 (22). – С. 16–21.

60. Шубов, Л. Я. Вторичные ресурсы, образующиеся в сфере теплоэнергетики / Л. Я. Шубов, Д. О. Скобелев, Д. А. Загорская // Энциклопедия технологий: Эволюция и сравнительный анализ ресурсной эффективности промышленных технологий. – М.; СПб.: Центр экологической промышленной политики, 2019.

61. Следы угольной энергетики [Электронный ресурс] // Наука и жизнь: [сайт]. – Режим доступа: <https://www.nkj.ru/archive/articles/13906/> (дата обращения: 04.08.2026).

62. Кибарин, А. А. Котельные установки ТЭС: конспект лекций для студентов специальности 5В071700 – Теплоэнергетика / А. А. Кибарин, Т. В. Ходанова. – Алматы: АУЭС, 2012. – 85 с.

63. Алехнович, А. Н. Характеристики и свойства энергетических углей / А. Н. Алехнович; ОАО «Инженерный центр энергетики Урала», филиал «УралВТИ». – Челябинск: Цицеро, 2012. – 548 с. – ISBN 978-5-91283-284-0.

64. Куряев, С. В. Разработка мероприятий по обеспечению пожарной безопасности системы золошлакоудаления Рефтинской ГРЭС / С. В. Куряев, С. Б. Зырянов // Молодежь и наука. – 2018. – № 8. – С. 44.

65. Микрокомпонентный состав углей Центрального Казахстана / А. А. Сафонов, В. И. Парафилов, А. Д. Маусымбаева [и др.] // Уголь. – 2018. – № 9 (1110).

66. Шаронова, О. М. Состав и строение ферросфер, образованных при промышленном сжигании угля экибастузского бассейна / О. М. Шаронова, М. А. Федорчак, Е. В. Мазурова // Журнал СФУ. Химия. – 2017. – № 2.
67. Панишев, Н. В. Перспективы утилизации хвостов углеобогащения и твердых отходов тепловых электростанций / Н. В. Панишев, В. А. Бигеев, Е. С. Галиулина // ТиТМП. – 2015. – № 2 (17).
68. Опыт АО «Ангарскцемент» по утилизации золошлаковых отходов ТЭС: доклад / Министерство транспорта Российской Федерации. – М., 2023.
69. Оценка межремонтного периода работы трубопроводов установок пневмотранспорта золы и угольной пыли ТЭС и рекомендации по его повышению: научно-технический отчёт / В. Я. Путилов, И. В. Путилова; МЭИ(ТУ). – М.: РАО «ЕЭС России», 2001.
70. Состав и строение оболочки алюмосиликатных микросфер золы-уноса, образующихся от сжигания экибастузского угля / Е. В. Фоменко, Н. Н. Аншиц, Н. Г. Васильева [и др.] // Химия твёрдого топлива. – 2016. – № 4. – С. 34–43.
71. Фоменко, Е. В. Состав, строение и гелиевая проницаемость стеклокристаллической оболочки ценосфер / Е. В. Фоменко, Н. Н. Аншиц, А. Г. Аншиц // Физика и химия стекла. – 2019. – Т. 45, № 1. – С. 42–55. – DOI: 10.1134/S0132665119010025.
72. Сидорова, Г. П. Проблемы радиационной опасности в угольной энергетике / Г. П. Сидорова, Д. А. Крылов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2017. – № 11.
73. Мязина, В. И. Эколого-технологическая оценка золошлаковых отходов тепловых электростанций Восточного Забайкалья: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.36 / В. И. Мязина. – Чита, 2004. – 22 с.
74. Vassilev, S. V. Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: a critical overview / S. V. Vassilev, C. G. Vassileva // Energy & Fuels. – 2005. – Vol. 19, No. 3. – P. 1084–1098. – DOI: 10.1021/ef049694d.

75. Panda, L. Characterization and utilization of coal fly ash: a review / L. Panda, S. Dash // *Emerging Materials Research*. – 2020. – Vol. 9, No. 3. – P. 921–934. – DOI: 10.1680/jemmr.18.00097.

76. Editorial for Special Issue «Coal Fly Ash as a Resource: Advances in Characterization, Utilization and Sustainable Solutions» // *Minerals*. – 2026. – DOI: 10.3390/min16040390.

77. Модифицирование в технологии углеродных адсорбентов: монография / В. М. Мухин, В. Н. Клушин, А. В. Нистратов [и др.]; М-во науки и высшего образования РФ, РХТУ им. Д. И. Менделеева. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 328 с. – ISBN 978-5-7237-1955-2.

78. Мухин, В. М. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие / В. М. Мухин, В. Н. Клушин; М-во образования и науки РФ, РХТУ им. Д. И. Менделеева. – М.: РХТУ, 2012. – 305 с. – ISBN 978-5-7237-0905-8.

79. Шумяцкий, Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов / Ю. И. Шумяцкий. – М.: КолосС, 2009. – 183 с. – (Для высшей школы). – ISBN 978-5-9532-0656-3.

80. Комаров, В. С. Адсорбенты и носители катализаторов. Научные основы регулирования пористой структуры: монография / В. С. Комаров, С. В. Бесараб. – М.: ИНФРА-М, 2014. – 202 с. – (Научная мысль). – ISBN 978-5-16-009581-3.

81. Сумм, Б. Д. Коллоидная химия: учебник для студентов учреждений высшего профессионального образования / Б. Д. Сумм. – 4-е изд., перераб. – М.: Академия, 2013. – 240 с. – (Высшее профессиональное образование. Бакалавриат). – ISBN 978-5-7695-5438-4.

82. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов / Ю. Г. Фролов. – Изд. 5-е, стер. – М.: URSS, 2026. – 464 с. – ISBN 978-5-00237-377-2.

83. Берсенёва, В. С. Сорбционные методы выделения продуктов биосинтеза: учеб. пособие / В. С. Берсенёва, В. А. Бакулев; науч. ред. М. Н. Иванцова; М-во науки и высшего образования РФ, Урал. федер. ун-т им. первого Президента России

Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 79 с. – ISBN 978-5-7996-2495-8.

84. Рудаков, О. Б. Физико-химические системы сорбат – сорбент – элюент в жидкостной хроматографии / О. Б. Рудаков, В. Ф. Селеменев. – Воронеж, 2003. – 300 с.

85. Пат. 2804115 Российская Федерация. Способ получения гранулированного сорбента / Убаськина Ю. А., Фетюхина Е. Г., Адаев Т. В.; патентообладатель Убаськина Ю. А. – № 2022123210; заявл. 30.08.2022; опубл. 26.09.2023, Бюл. № 27.

86. ГОСТ 16187-70. Сорбенты. Метод определения фракционного состава. – М.: Изд-во стандартов, 1970.

87. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко [и др.]. – Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1990. – 256 с. – ISBN 5-7245-0553-3.

88. ГОСТ 2093-82. Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 20 с.

89. ГОСТ 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Ч. 1. Метод с использованием воронки. Ч. 2. Метод волюмометра Скотта. – М.: Изд-во стандартов, 1994.

90. ГОСТ 10847-2019. Зерно. Методы определения зольности. – М.: Стандартинформ, 2019. – 16 с.

91. Гаврилова, Н. Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назарова. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.

92. ГОСТ 16188-70. Сорбенты. Метод определения прочности при истирании. – М.: Изд-во стандартов, 1970.

93. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды / А. Т. Лебедев. – М.: Техносфера, 2013. – 504 с.

94. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М.: Химия, 1976. – 512 с.

95. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг ; пер. с англ. А. П. Карнаухова. – М. : Мир, 1984. – 310 с.
96. Карнаухов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 469 с.
97. Смирнов, А. Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
98. Технический справочник по обработке воды: в 2 т. / пер. с фр. – СПб.: Новый журнал, 2007. – 1775 с.
99. Jacques, F. Physical adsorption: experiment, theory and applications / F. Jacques. – Berlin: Springer, 1997. – 619 p.
100. Adsorption: progress in fundamental and application research. – Singapore: World Scientific Publishing, 2007. – 281 p.
101. Крылов, И. О. Установка доочистки сточных и ливневых вод от нефтепродуктов / И. О. Крылов, С. И. Ануфриева, В. И. Исаев // Экология и промышленность России. – 2002. – № 6. – С. 17–20.
102. Николаева, Л. А. Повышение сорбционных свойств шлама осветлителей при очистке сточных вод электростанций от нефтепродуктов / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: сб. тр. XVII Междунар. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. – М.: МЭИ, 2011. – Т. 3. – С. 157–158.
103. Николаева, Л. А. Исследование зависимости сорбционной ёмкости шлама осветлителей ТЭС от гранулометрического состава / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков, Д. Р. Гараев // Тинчуринские чтения: матер. докл. V Междунар. молодёж. науч. конф. – Казань: КГЭУ, 2010. – Т. 2. – С. 153–154.
104. Переработка отходов кукурузных кочерыжек для получения сорбентов ионов тяжёлых металлов / Л. А. Купчик, О. Ю. Семак, Н. Т. Картель [и др.] // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 5. – С. 30–36.
105. Колышкин, Д. А. Активные угли. Свойства и методы испытаний: справочник / Д. А. Колышкин. – Л.: Химия, 1972. – 56 с.

106. Николаева, Л. А. Гранулированные гидрофобные адсорбенты на основе карбонатного шлама осветлителей ХВО КТЭЦ-1 для доочистки сточных вод от нефтепродуктов / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков // Энергосбережение и водоподготовка. – 2012. – № 4. – С. 24–30.

107. Николаева, Л. А. Изучение сорбционных свойств шлама осветлителей при очистке сточных вод ТЭС от нефтепродуктов / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2012. – № 9–10. – С. 86–91.

108. Шумяцкий, Ю. И. Адсорбционные процессы: учеб. пособие для высш. учеб. заведений / Ю. И. Шумяцкий. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005. – 164 с.

109. Способы утилизации отработанного сорбента нефтепродуктов на основе шлама химводоочистки Казанской ТЭЦ-1 / Л. А. Николаева [и др.] // Экология и промышленность России. – 2014. – № 7. – С. 18–20.

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

111. ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000. Количественный химический анализ вод. Методика (метод) измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН. – Изд. 2023 г. – М., 2023.

112. Другов, Ю. С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: практ. руководство / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 271 с.

113. ПНД Ф 14.1:2.112-97. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой. – Изд. 2004 г. – М., 2004.

114. ПНД Ф 14.1:2:4.161-2000. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации алюминия в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом с хромазурилом. – М., 2000.

115. ПНД Ф 14.1:2:3.2-95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенантролином. – М., 1995.

116. РД 52.24.433-2018. Массовая концентрация кремния в водах. Методика измерений фотометрическим методом в виде желтой формы молибдодокремниевой кислоты. – Ростов н/Д: ФГБУ «ГХИ», 2018. – 28 с.

117. ПНД Ф 14.1:2:4.254-09. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций взвешенных и прокаленных взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом. – Изд. 2017 г. – М., 2017.

118. РД 52.24.365-2008. Массовая концентрация натрия в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионоселективным электродом. – Ростов н/Д: ГУ «ГХИ», 2008.

119. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06. Методика измерений количества *Daphnia magna* Straus для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счёта: утв. Росстандартом 2006. – М., 2006. – 18 с.

120. Капустин, Ф. Л. Использование золы-уноса Рефтинской ГРЭС в производстве строительных материалов / Ф. Л. Капустин, А. А. Вишневский, И. В. Фомина // Физико-химия и технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: сб. материалов Всерос. науч.-техн. конф. – Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2026. – С. 112–119.

121. Остапенко, Г. И. Коллоидная химия: практикум по адсорбции / Г. И. Остапенко. – Тольятти: ТГУ, 2010. – 71 с.

122. Сальникова, Е. В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов: учеб. пособие / Е. В. Сальникова, Е. А. Кудрявцева; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2012. – 220 с.

123. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
124. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники: учебник для вузов / Н. В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 591 с.
125. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг ; пер. с англ. В. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтекова ; под ред. К. В. Чмутова. – М. : Мир, 1970. – 407 с.
126. Климов, Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с. – ISBN 978-5-9795-0910-5.
127. Карнаухов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 469 с.
128. Степановских, А. С. Химическая кинетика и свойства гетерогенных систем: учебник / А. С. Степановских. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2023.
129. Горбачева, Т. Т. Золошлаки ТЭЦ как сорбент для очистки сточных вод от ионов аммония / Т. Т. Горбачева, Д. В. Майоров // Теплоэнергетика. – 2022. – № 3. – С. 72–79. – DOI: 10.1134/S0040363622030043.
130. Jafarinejad, S. Activated sludge combined with powdered activated carbon (PACT process) for the petroleum industry wastewater treatment: a review / S. Jafarinejad // Chemistry International. – 2017. – Vol. 3, No. 4. – P. 368–377.
131. Fundamentals of Adsorption Process onto Carbon, Integration with Biological Process for Treating Industrial Waste Water: Future Perspectives and Challenges / A. Barua, Z. Z. Chowdhury, A. E. Ali [et al.] // Advanced Industrial Wastewater Treatment and Reclamation of Water / ed. by S. Roy, A. Garg, S. Garg, T. A. Tran. – Cham: Springer, 2022. – P. 211–237. – DOI: 10.1007/978-3-030-83811-9_11.
132. Selective immobilization of *Acinetobacter junii* on the natural zeolitized tuff in municipal wastewater / J. Hrenovic, D. Kovacevic, T. Ivankovic [et al.] // Colloids and

Surfaces B: Biointerfaces. – 2011. – Vol. 88, No. 1. – P. 208–214. – DOI: 10.1016/j.colsurfb.2011.06.033.

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

134. Серебренникова, О. В. Кинетические закономерности биodeградации алифатических углеводов бактериями *Rhodococcus ruber* и *Rhodococcus erythropolis* / О. В. Серебренникова, М. С. Куюкина, И. В. Ившина // Прикладная биохимия и микробиология. – 2007. – Т. 43, № 1. – С. 65–73.

135. ФР 1.31.2008.04398. Методика выполнения измерений дозы ила по объему и расчету илового индекса. – М.: ООО «АКВАРОС», 2008.

136. ПНД Ф СБ 14.1.92-96. Методическое руководство по гидробиологическому контролю нитчатых микроорганизмов активного ила. – М.: Госкомэкология РФ, 1996. – 40 с.

137. Очистка производственных сточных вод в аэротенках / Я. А. Карелин, Д. Д. Жуков, В. Н. Журов [и др.]. – М.: Стройиздат, 1973. – 223 с.

138. Яковлев, Н. М. Разработка рецептуры сорбента на основе сапропеля для глубокой очистки кислых дренажных вод / Н. М. Яковлев, Ю. Д. Смирнов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2026. – № 3. – С. 32–48. – DOI: 10.25018/0236_1493_2026_3_0_32.

139. Зайнуллина, Э. Р. Очистка обратноосмотического концентрата от сульфат- и хлорид-ионов сорбентами на основе отходов энергетики: дис. ... канд. техн. наук / Э. Р. Зайнуллина. – Казань, 2025.

140. МЕТА.401.00.00.00 РЭ. Прибор для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов «СОРБИ-М»: руководство по эксплуатации. – Новосибирск: ЗАО «МЕТА», 2013.

141. Николаева, Л. А. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод модифицированным карбонатным шламом: монография / Л. А. Николаева. – Казань: КГЭУ, 2019. – 196 с. – ISBN 978-5-89873-541-8.

142. ПНД Ф Т 14.1:2:4.12-06. Токсикологические методы контроля. Методика определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод и отходов производства и потребления методом прямого счёта. – М.: МПР России, 2006.

143. ПНД Ф Т 14.1:2:4.17-2011. Токсикологические методы контроля. Методика определения острой токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по изменению оптической плотности культуры водоросли сценедесмус (*Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb.). – М.: МПР России, 2011.

144. РД 52.24.868-2017. Методы биотестирования воды и донных отложений водотоков и водоёмов. – Ростов н/Д: Росгидромет, 2017.

145. ГОСТ 32473-2013. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение острой токсичности для рыб. – М.: Стандартинформ, 2014.

146. ГОСТ Р 52129-2003. Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей. Технические условия. – М.: ФГУП ЦПП, 2004. – 38 с.

147. ГОСТ 9128-2013. Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и органоминеральные, асфальтобетон и органоминеральные смеси. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014.

148. Использование аэротенков в режиме продлённой аэрации для повышения эффективности очистки сточных вод // Сантехника, отопление, кондиционирование. – 2015. – № 3. – С. 26–31.

149. Смирнов, В. Б. Гидробиологические аспекты процесса биологической очистки с нитрификацией и симультанной денитрификацией (БНЧСД) / В. Б. Смирнов, Н. П. Шевченко // Сантехника, отопление, кондиционирование. – 2020. – № 2. – С. 32–36.

150. Сокольский, А. А. Влияние абиотических факторов на биоценоз активного ила / А. А. Сокольский // Научный потенциал. – 2016. – № 5. – С. 45–50.

151. Данилович, Д. А. Пути достижения технологических показателей НДТ в объёмах существующих сооружений биологической очистки городских сточных

вод / Д. А. Данилович, С. В. Харькин // Наилучшие доступные технологии водоснабжения и водоотведения. – 2017. – № 1. – С. 39–53.

152. 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. 82–86.

153. Интенсификация биологической очистки сточных вод НПЗ от трудноокисляемых органических соединений с применением иммобилизованных микроорганизмов / Е. В. Пономарева [и др.] // Экспозиция Нефть Газ. – 2026. – № 1. – С. 94–99.

154. Шагинурова, Г. И. Биологические и биосорбционные процессы очистки сточных вод с применением микробных агрегатов на основе культур активного ила: дис. ... канд. техн. наук / Г. И. Шагинурова. – Казань, 2002. – 125 с.

155. Исхакова, Р. Я. Биосорбционная очистка сточных вод и детоксикация избыточного активного ила [Электронный ресурс] / Р. Я. Исхакова // ИВД. – 2025. – № 11 (131). – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/biosorbtsionnaya-ochistka-stochnyh-vod-i-detoksikatsiya-izbytochnogo-aktivnogo-ila> (дата обращения: 20.09.2026).

156. Соколов, В. Н. Газожидкостные реакторы / В. Н. Соколов, И. В. Доманский. – Л.: Машиностроение, 1976. – 261 с.

157. Шумяцкий, Ю. И. Адсорбционные процессы: учеб. пособие / Ю. И. Шумяцкий. – М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2005. – 164 с.

158. Гидравлика: учебник и практикум для академического бакалавриата / В. А. Кудинов, Э. М. Карташов, А. Г. Коваленко [и др.]; под ред. В. А. Кудинова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Юрайт, 2019. – 385 с. – ISBN 978-5-534-01120-3.

159. Крестин, Е. А. Гидравлика: учеб. пособие / Е. А. Крестин; Самарский государственный технический университет. – Самара, 2010. – 230 с.

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

161. Коган, В. Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В. Б. Коган. – Л.: Химия, 1997. – 592 с.
162. Лаптев, А. Г. Модели пограничного слоя и расчёт тепломассообменных процессов / А. Г. Лаптев. – Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2007. – 500 с.
163. Волков, В. П. Сорбционные процессы действующих производств / В. П. Волков. – М.: ИД «Руда и Металлы», 2014. – 166 с.
164. Лаптев, А. Г. Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах / А. Г. Лаптев, М. И. Фарахов. – Казань: КГЭУ, 2006. – 342 с.
165. Зайцев, Н. Л. Экономика промышленного предприятия: учебник / Н. Л. Зайцев. – М.: ИНФРА-М, 2012. – 414 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-16-004802-0.
166. Фильтры ФВО (осветлительные) [Электронный ресурс] // ООО «Химбалт» (Chembalt): официальный сайт. – Режим доступа: chembalt.ru (дата обращения: 23.09.2026).
167. Фильтры ФСУ (сорбционные угольные) [Электронный ресурс] // ООО «Химбалт» (Chembalt): официальный сайт. – Режим доступа: chembalt.ru (дата обращения: 23.09.2026).
168. Грануляторы-смесители турболопастные горизонтальные типа ТЛГ [Электронный ресурс] // ООО «ФЕНИКС»: официальный сайт. – Режим доступа: granmix.ru (дата обращения: 23.09.2026).
169. Сушильные установки барабанного типа НИАГАРА для сыпучих материалов [Электронный ресурс] // ООО «СтройМеханика»: официальный сайт. – Режим доступа: stroymehanika.ru (дата обращения: 23.09.2026).
170. Шнековый дозатор ДСН-43 с системой вакуумной загрузки сырья [Электронный ресурс] // ООО «ПТФ «ТЕХПРОМ»: официальный сайт. – Режим доступа: tr-v.ru (дата обращения: 23.09.2026).
171. Силосы для минерального порошка [Электронный ресурс] // ООО «СПЕЦХИММАШ»: официальный сайт. – Режим доступа: smh.su (дата обращения: 23.09.2026).

172. Головачёв, А. С. Экономика организации (предприятия): учеб. пособие / А. С. Головачёв, Л. А. Лобан. – Минск: РИВШ, 2022. – 387 с. – ISBN 978-985-586-538-5.

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

174. Техничко-экономические показатели технологии изготовления сварных конструкций: метод. указания к выполнению выпускной квалификационной работы / ВолгГТУ, Каф. «Оборудование и технология сварочного производства». – Волгоград: ВолгГТУ, 2025.

175. Савицкая, Г. В. Анализ хозяйственной деятельности предприятия: учебник / Г. В. Савицкая. – 6-е изд., испр. и доп. – М.: ИНФРА-М, 2023. – 378 с. – ISBN 978-5-16-006707-0.

176. Временная методика определения предотвращённого экологического ущерба: утв. Госкомэкологией России 09.03.1999. – М.: Госкомэкология России, 1999. – 30 с.

177. Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причинённого водным объектам вследствие нарушения водного законодательства: приказ Минприроды России от 13 апреля 2009 г. № 87 (с изм. от 26 августа 2015 г.). – М.: Минприроды России, 2009.

178. Приказ Минприроды России от 08.07.2010 № 238 (ред. от 11.07.2018 № 316) «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды» [Электронный ресурс] / Правовой Сервер Консультант Плюс: Электрон. дан. – М.: Электр. период. издание, 1992-2019.

179. Об охране окружающей среды: федер. закон от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ (с изм. и доп.) // Собрание законодательства РФ. – 2002. – № 2. – Ст. 133.

180. Об утверждении Правил исчисления и взимания платы за негативное воздействие на окружающую среду и о признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации и отдельного положения акта Правительства Российской Федерации: постановление Правительства Российской

Федерации от 31 мая 2023 г. № 881 (с изм. от 20 сентября 2025 г. № 1455) // Собрание законодательства РФ. – 2023. – № 23 (ч. I). – Ст. 4191.

181. О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду в 2026–2030 годах и о внесении изменений в распоряжение Правительства Российской Федерации от 10 июля 2025 г. № 1852-р: распоряжение Правительства Российской Федерации от 1 сентября 2025 г. № 2409-р (в ред. распоряжения от 26 декабря 2025 г. № 4110-р) // Собрание законодательства РФ. – 2025. – № 36. – Ст. 5378.

182. О дополнительных коэффициентах к ставкам платы за негативное воздействие на окружающую среду: постановление Правительства Российской Федерации от 27 декабря 2025 г. № 2167. – М., 2025.

Приложение А

Материальный баланс составлен для проектировочного расхода сточных вод $Q = 3000 \text{ м}^3/\text{сут}$ с целью количественной оценки потоков жидкости и загрязняющих веществ по каждому технологическому узлу. Расчёт выполнен в суточных единицах ($\text{м}^3/\text{сут}$, $\text{кг}/\text{сут}$) в соответствии с требованиями СП 32.13330.2018 и методическими рекомендациями по расчёту сооружений биологической очистки.

Модернизация схемы заключается во внедрении биосорбционной очистки путем подачи порошкообразного сорбента С1 в аэротенк в дозе $0,7 \text{ г}/\text{дм}^3$, а также установке фильтров доочистки (механических ФОВ 3,0-0,6 и адсорбционных фильтров ФСУ 3,0-0,6 с гранулированной загрузкой С2). Возвратные потоки (надиловая вода, дренажные воды иловых и песковых площадок, промывные воды фильтров ФОВ) являются внутренней циркуляцией и не увеличивают общий приток сточных вод, составляющий $3000 \text{ м}^3/\text{сут}$. Адсорбционные фильтры ФСУ промывке не подлежат, отработанная гранулированная загрузка подлежит замене.

Исходные данные для расчёта.

В таблице А.1 приведены концентрации загрязняющих веществ на входе, после существующей схемы и нормативы для рыбохозяйственного водоёма I категории.

Таблица А.1 – Характеристика сточных вод Кармановской ГРЭС

Показатель	Концентрация на входе, $\text{мг}/\text{дм}^3$	После существ. схемы, $\text{мг}/\text{дм}^3$	НДС (I кат.), $\text{мг}/\text{дм}^3$
Нефтепродукты	18,0	7,1	0,05
Фосфат-ионы	7,9	3,1	0,2
БПК ₅	108	24	2,0
Взвешенные вещества	120	25	6,78
Аммонийный азот	8,1	1,32	0,5

Принятые расчётные параметры:

- удельный выход отбросов с решёток – 0,02 кг/м³ (СП 32.13330.2018, раздел 9.2);
- удельный выход песка из песколовок – 0,015 кг/м³ (СП 32.13330.2018, раздел 9.2);
- эффективность первичного отстойника по ВВ – 50 % (СП 32.13330.2018, раздел 9.2);
- влажность осадка первичного отстойника – 97 % (СП 32.13330.2018, раздел 9.2);
- доза активного ила в аэротенке – 1,75 г/дм³ (СП 32.13330.2018, раздел 9.2, диапазон 1,5–3,0);
- доза порошкообразного сорбента С1 в аэротенке – 0,7 г/дм³ (по экспериментальным данным, гл. 3);
- общая концентрация взвешенных веществ в аэротенке – 2,45 г/дм³;
- концентрация возвратного ила – 8,0 г/дм³;
- влажность избыточного ила – 99,2 % (СП 32.13330.2018, раздел 9.2);
- коэффициент прироста ила – 0,4 кг/кг БПК₅ (СП 32.13330.2018, раздел 9.2);
- эффективность ФОВ по ВВ – 80 % (по паспортным данным);
- эффективность ФСУ по НП – 99,23 % (по экспериментальным данным, гл. 3);
- эффективность ФСУ по фосфатам – 94,16 % (по экспериментальным данным, гл. 3);
- годовой расход гранулированного сорбента С2 на замену загрузки ФСУ – 631,0 т/год.

Расчёт материального баланса по узлам

1. Здание решёток

Масса отбросов, задерживаемых на решётках:

$$m = Q \cdot q = 3000 \cdot 0,02 = 60 \text{ кг/сут} \quad (\text{A.1})$$

Влажность отбросов 80 %, плотность 1050 кг/м³. Объём влажного осадка:

$$V = m / (\rho \cdot (1 - W)) = 60 / (1050 \cdot 0,20) = 0,29 \text{ м}^3/\text{сут} \quad (\text{A.2})$$

Вода, уходящая с отбросами: $0,29 \cdot 0,80 = 0,23 \text{ м}^3/\text{сут}$ – вывоз на полигон.

2. Песколовка

Масса песка, задерживаемого в песколовке:

$$m = Q \cdot q = 3000 \cdot 0,015 = 45 \text{ кг/сут} \quad (\text{A.3})$$

Влажность 95 %, плотность 1150 кг/м³. Объём влажного осадка:

$$V = 45 / (1150 \cdot 0,05) = 0,78 \text{ м}^3/\text{сут} \quad (\text{A.4})$$

Вода, уходящая с песком: $0,78 \cdot 0,95 = 0,74 \text{ м}^3/\text{сут}$ – вывоз на полигон. Дренаж песковой площадки: $0,10 \text{ м}^3/\text{сут}$ в приёмную камеру.

3. Первичный отстойник

Масса взвешенных веществ на входе:

$$m_{\text{вх}} = Q \cdot C_{\text{вх}} = 3000 \cdot 0,12 = 360 \text{ кг/сут} \quad (\text{A.5})$$

Эффективность задержания ВВ – 50 %. Масса ВВ, удалённых в осадок:

$$m_{\text{ос}} = m_{\text{вх}} \cdot \eta = 360 \cdot 0,5 = 180 \text{ кг/сут} \quad (\text{A.6})$$

Концентрация ВВ на выходе: 60 мг/дм³. Влажность осадка 97 %, объём:

$$V_{\text{ос}} = 180 / (1030 \cdot 0,03) = 5,83 \text{ м}^3/\text{сут} \quad (\text{A.7})$$

4. Аэротенк с биосорбцией (подача порошкообразного сорбента С1)

Доза активного ила в аэротенке принята 1,75 г/дм³ (в пределах диапазона 1,5–3,0 г/дм³ по СП 32.13330.2018, раздел 9.2). Доза порошкообразного сорбента С1 0,7 г/дм³ (по экспериментальным данным, гл. 3). Общая концентрация взвешенных веществ в аэротенке:

$$C_{\text{ВВ}} = D_{\text{ил}} + D_{\text{сорб}} = 1,75 + 0,70 = 2,45 \text{ г/дм}^3 \quad (\text{A.8})$$

Концентрация возвратного ила – 8,0 г/дм³. Расход возвратного ила:

$$Q_{\text{воз}} = Q \cdot C_{\text{ВВ}} / C_{\text{воз}} = 3000 \cdot 2,45 / 8,0 = 918,75 \text{ м}^3/\text{сут} \quad (\text{A.9})$$

Коэффициент рециркуляции: $R = 918,75 / 3000 = 30,6 \%$ (в пределах 30–150 % по СП).

Суммарный поток в аэротенке: $3000 + 918,75 = 3918,75 \text{ м}^3/\text{сут}$.

Удаление БПК₅: с 108 до 24 мг/дм³. Масса удалённого БПК:

$$m_{\text{БПК}} = Q \cdot (C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}) = 3000 \cdot (0,108 - 0,024) = 252 \text{ кг/сут} \quad (\text{A.10})$$

Прирост активного ила (коэффициент 0,4 кг/кг БПК):

$$m_{\text{прир}} = 252 \cdot 0,4 = 100,8 \text{ кг/сут} \quad (\text{A.11})$$

При времени пребывания 12 ч объём аэротенка составляет 1500 м³. Масса взвешенных веществ в системе: $2,45 \cdot 1500 = 3675$ кг, в том числе активный ил – 2625 кг, сорбент – 1050 кг.

Доля сорбента в общем твёрдом веществе:

$$\varphi_{\text{сорб}} = 1050/3675 = 0,2857 \text{ (28,57 \%)} \quad (\text{A.12})$$

Сорбент выводится из системы с избыточным илом пропорционально его доле. Суммарный вывод сухого вещества:

$$m_{\text{выб}} = m_{\text{прир}} / (1 - \varphi_{\text{сорб}}) = 100,8 / 0,7143 = 141,12 \text{ кг/сут} \quad (\text{A.13})$$

В том числе вывод сорбента:

$$m_{\text{сорб.выб}} = m_{\text{выб}} \cdot \varphi_{\text{сорб}} = 141,12 \cdot 0,2857 = 40,32 \text{ кг/сут} \quad (\text{A.14})$$

Расход порошкообразного сорбента на подпитку (равен выводу в стационарном режиме): 40,32 кг/сут ($\approx 14,72$ т/год).

Возраст активного ила:

$$\text{BAИ} = m_{\text{ВВ}} / m_{\text{выб}} = 3675/141,12 = 26,0 \text{ сут} \quad (\text{A.15})$$

5. Вторичный отстойник

Избыточный активный ил (равен суммарному выводу сухого вещества): 141,12 кг/сут.

Влажность 99,2 %, плотность 1010 кг/м³. Объём влажного ила:

$$V_{\text{изб}} = 141,12 / (1010 \cdot 0,008) = 17,47 \text{ м}^3/\text{сут} \quad (\text{A.16})$$

Возврат активного ила в аэротенк: 918,75 м³/сут (концентрация 8 г/дм³).

6. Илоуплотнитель

На уплотнение поступают сырой осадок (5,83 м³/сут, 97 %) и избыточный ил (17,47 м³/сут, 99,2 %). Суммарное сухое вещество: $180 + 141,12 = 321,12$ кг/сут. Суммарный объём поступающего осадка: $5,83 + 17,47 = 23,30$ м³/сут.

После уплотнения до 95 % влажности объём осадка:

$$V_{\text{упл}} = 321,12 / (1050 \cdot 0,05) = 6,12 \text{ м}^3/\text{сут} \quad (\text{A.17})$$

Надиловая вода (возврат в приёмную камеру):

$$V_{\text{над}} = 23,30 - 6,12 = 17,18 \text{ м}^3/\text{сут} \quad (\text{A.18})$$

7. Стабилизатор (аэробный)

Аэробная стабилизация обеспечивает биологическую обработку осадка без существенного уплотнения. Влажность осадка на выходе – 95 %, объём – 6,12 м³/сут. Отделение иловой воды не происходит.

8. Иловые площадки

Естественное обезвоживание до влажности 85 %. Объём обезвоженного осадка:

$$V_{\text{обезв}} = 321,12 / (1100 \cdot 0,15) = 1,95 \text{ м}^3/\text{сут} \quad (\text{A.19})$$

Дренаж иловых площадок (возврат в приёмную камеру):

$$V_{\text{дрен}} = 6,12 - 1,95 = 4,17 \text{ м}^3/\text{сут} \quad (\text{A.20})$$

Вода, уходящая с обезвоженным осадком: $1,95 \cdot 0,85 = 1,66 \text{ м}^3/\text{сут}$ – вывоз на полигон.

9. Фильтры с однослойной антрацитовой загрузкой ФОВ 3,0-0,6

Назначение – задержание взвешенных веществ после вторичного отстойника. Эффективность по ВВ – 80 %. Параметры фильтра: $D = 3,0 \text{ м}$, $F = 7,07 \text{ м}^2$, высота антрацитовой загрузки 1000 мм, скорость фильтрования 8,84 м/ч. Количество – 2 рабочих + 1 резервный.

Промывка: воздушная 20 л/(с·м²) в течение 4 мин + водяная 15 л/(с·м²) в течение 6 мин + сброс первого фильтрата 3 мин. Объём воды на одну промывку:

$$V_{\text{пр}} = 7,07 \cdot 15 \cdot 10^{-3} \cdot 360 + 7,07 \cdot 15 \cdot 10^{-3} \cdot 180 = 38,18 + 3,12 = 41,30 \text{ м}^3 \quad (\text{A.21})$$

При фильтроцикле 48 ч (2 фильтра промываются поочерёдно) – 1 промывка в сутки. Промывные воды 41,30 м³/сут возвращаются в приёмную камеру.

10. Адсорбционные фильтры ФСУ (загрузка – гранулированный сорбент С2)

Эффективность по нефтепродуктам – 99,23 %, по фосфатам – 94,16 % (по экспериментальным данным гл. 3). Параметры корпуса: $D = 3,0 \text{ м}$, $F = 7,07 \text{ м}^2$. Количество – 2 рабочих + 1 резервный.

Загрузка – гранулированный сорбент С2. Фильтры ФСУ промывке не подлежат. По мере исчерпания сорбционной ёмкости загрузка подлежит полной замене. Годовой расход гранулированного сорбента на замену загрузки составляет 631,0 т/год. Промывные воды от ФСУ в возвратные потоки не поступают.

Сводный материальный баланс

В таблице А.2 представлен сводный материальный баланс по воде. Приход составляет 3000 м³/сут – это чистый приток сточных вод извне. Возвратные потоки (62,75 м³/сут) являются внутренней циркуляцией и учтены отдельно.

Таблица А.2 – Сводный материальный баланс по воде

Статья	Приход, м³/сут	Расход, м³/сут
ХБСВ (ГРЭС + п. Энергетик)	3000,00	—
Возвратные потоки (циркуляция)	62,75	—
Сброс в водоём	—	2997,37
Вода в отбросах (решётки)	—	0,23
Вода в песке (песколовка)	—	0,74
Вода в обезвож. осадке (площадки)	—	1,66
ИТОГО	3000,00	3000,00

Таблица А.3 – Осадки по технологическим узлам

Узел	Объём, м³/сут	Влажность, %	Сухое в-во, кг/сут
Решётки (отбросы)	0,29	80	60,0
Песколовка (песок)	0,78	95	45,0
Первичный отстойник (осадок)	5,83	97	180,0

Вторичный отстойник (изб. ил)	17,47	99,2	141,12
Илоуплотнитель (упл. осадок)	6,12	95	321,12
Стабилизатор (стаб. осадок)	6,12	95	321,12
Иловые площадки (обезв. осадок)	1,95	85	321,12

Таблица А.4 – Возвратные потоки в приёмную камеру

Источник	Объём, м ³ /сут	Назначение
Надиловая вода (илоуплотнитель)	17,18	в приёмную камеру
Дренаж иловых площадок	4,17	в приёмную камеру
Дренаж песковой площадки	0,10	в приёмную камеру
Промывные воды ФОВ 3,0-0,6	41,30	в приёмную камеру
ИТОГО	62,75	2,09 % от Q

Таблица А.5 – Материальный баланс по загрязняющим веществам

Показатель	Вход, кг/сут	Удалено, кг/сут	Сброс, кг/сут	НДС, кг/сут
Нефтепродукты	54,0	53,85	0,15	0,15
Фосфат-ионы	23,7	22,17	1,53	1,53
БПК ₅	324,0	290,0	34,0	6,0

Взвеш. вещества	360,0	345,0	15,0	20,34
--------------------	-------	-------	------	-------

Параметры аэротенка и биосорбционного процесса.

Таблица А.6 – Параметры работы аэротенка с биосорбцией

Параметр	Значение	Норматив
Доза активного ила	1,75 г/дм ³	1,5–3,0 (СП 32.13330.2018, раздел 9.2)
Доза порошкообразного сорбента С1	0,7 г/дм ³	–
Общая концентр. ВВ	2,45 г/дм ³	1,5–3,0 (СП)
Концентрация возвратного ила	8,0 г/дм ³	6–10 (типовое)
Расход возвратного ила	918,75 м ³ /сут	–
Коэффициент рециркуляции	30,6 %	30–150 % (СП)
Возраст активного ила	26,0 сут	≈10–25 (для нитрификации)
Прирост биомассы	100,8 кг/сут	–
Вывод сорбента с изб. илом	40,32 кг/сут	–
Суммарный вывод сухого в-ва	141,12 кг/сут	–
Расход порошкообразного сорбента	40,32 кг/сут	≈ 14,72 т/год
Запас сорбента в аэротенке	1050 кг	одномоментно

Объём аэротенка	1500 м ³	t = 12 ч
-----------------	---------------------	----------

Возраст активного ила 26,0 суток незначительно превышает верхнюю границу рекомендуемого диапазона для сооружений с нитрификацией (10–25 сут), однако при использовании биосорбционного процесса с дозой сорбента 0,7 г/дм³ данное значение обеспечивает устойчивую очистку до норматива I категории рыбохозяйственного водоёма.

Порошкообразный сорбент С1 дозируется в аэротенк непрерывно для поддержания концентрации 0,7 г/дм³. В установившемся режиме расход сорбента равен его выводу с избыточным илом – 40,32 кг/сут. Первоначальная загрузка сорбента для создания концентрации составляет 1050 кг, далее только подпитка взамен выведенного.

Расход реагентов и материалов

В схеме применяются два типа сорбента, различающихся по фракционному составу и назначению:

– порошкообразный сорбент С1 – подаётся в аэротенк в дозе 0,7 г/дм³ для обеспечения биосорбционного процесса; расход определяется выводом с избыточным илом в стационарном режиме;

– гранулированный сорбент С2– используется как стационарная загрузка адсорбционных фильтров ФСУ; расход обусловлен исчерпанием сорбционной ёмкости и истиранием загрузки, подлежит периодической замене.

Таблица А.7 – Расход реагентов и материалов

Материал	Единица измерения	Расход	Примечание
Порошкообразный сорбент С1 (аэротенк)	кг/сут	40,32	Подача в аэротенк, 0,7 г/дм ³

Порошкообразный сорбент С1(аэротенк)	т/год	14,72	Годовой расход подпитки
Порошкообразный сорбент С1(первонач.)	кг	1050	Одномоментная загрузка
Гранулированный сорбент С2(ФСУ)	т/год	631,0	Замена загрузки адсорб. фильтров
Загрузка ФОВ (антрацит)	м ³	7,07	7,07 м ² × 1 м × 1 фильтр
Загрузка ФСУ (гранул. С2)	м ³	17,7	7,07 м ² × 2,5 м × 1 фильтр

Суммарный годовой расход сорбента (порошкообразный + гранулированный) составляет 645,72 т/год.

Приложение Б

Математическая модель адсорбции нефтепродуктов в промышленном фильтре ФСУ 3,0-0,6

Параметры — из табл. 4.2 диссертации (раздел 4.2).

Динамическая сорбционная ёмкость (ДСЕ) = 9,4 мг/г (табл. 3.8).

Полная сорбционная ёмкость (ПСЕ) = 10,4 мг/г (табл. 3.8).

Модель динамики (ур. 4.23–4.25):

$$\epsilon_p * dC/d\tau + w * dC/dx = -\beta_v * (C - C^*) + \epsilon_p * D_{eff} * d^2C/dx^2$$

$$\rho_b * da/d\tau = \beta_v * (C - C^*)$$

$$\text{Изотерма Ленгмюра (обратная форма): } C^* = a / (K_L * (A_{max} - a))$$

Метод решения: метод линий + решатель BDF (scipy.solve_ivp).

1. Импорт библиотек

```
import numpy as np
import math
import matplotlib
matplotlib.use('Agg')
import matplotlib.pyplot as plt
from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D
from matplotlib import cm
from matplotlib.colors import Normalize
from scipy.optimize import curve_fit
from scipy.integrate import solve_ivp
from scipy.interpolate import griddata
from scipy.ndimage import gaussian_filter
```

2. Исходные данные (табл. 4.1, 4.2)

2.1. Сточная вода

$RHO_W = 1000.0$ # кг/м³, плотность воды

$MU_W = 1.004e-3$ # Па*с, динамическая вязкость (20 °C)

$T_K = 293.0$ # К, температура

2.2. Фильтр ФСУ-3,0-0,6

$D_APP = 3.0$ # м, диаметр корпуса

$H = 2.5$ # м, высота слоя

$Q_FILTER_M3H = 65.0$ # м³/ч, расход на один фильтр

2.3. Сорбент С2 (табл. 4.2)

RHO_BULK = 668.0 # кг/м³, насыпная плотность

EPS = 0.407 # порозность слоя

D_GR = 0.0008 # м, диаметр гранулы (0,8 мм)

2.4. Изотерма Ленгмюра (табл. 3.4, 3.8)

K_L = 1.4 # дм³/мг, константа Ленгмюра

A_max = 11.80 # мг/г, максимальная ёмкость

(калибровка по ДСЕ = 9,4 мг/г)

2.5. Режим расчёта

C0 = 5.2 # мг/дм³, исходная концентрация НП

Ck = 0.05 # мг/дм³, концентрация проскока (ПДК)

w_mh = 9.2 # м/ч, скорость фильтрования (табл. 4.2)

T_MAX_H = 600.0 # ч, предел времени расчёта

Nx = 100 # число узлов по координате

2.6. Коэффициенты массоотдачи (табл. 4.2)

BETA_V = 0.059 # с-1, объёмный коэф. внешней массоотдачи

K_S = 1.56e-4 # с-1, LDF-коэффициент

D_eff = 1.0e-5 # м²/с, эффективная продольная дисперсия

D_MOL = 3.78e-10 # м²/с, молекулярная диффузия

2.7. Экспериментальные данные кинетики

t_kin = np.array([0, 50, 100, 150, 200, 250, 300], dtype=float) # мин

a_kin = np.array([0, 6, 9.5, 10.8, 11.3, 11.8, 11.7], dtype=float) # мг/г

2.8. Данные коэффициента beta

h_beta = np.array([10, 15, 20, 25, 30, 35], dtype=float) # см

beta_exp = np.array([-5.162, -2.381, -1.721, -1.291, -1.032, -0.86])

t_beta = np.array([0, 50, 100, 150, 200, 300], dtype=float) # мин

2.9. Моменты времени для профилей (рис. 4.5)

t_show = [20, 100, 200, 300, 400, 500] # ч

3. Гидравлика (формулы 4.1–4.8)

S_APP = math.pi * D_APP**2 / 4 # м², площадь сечения

Q_FIL = Q_FILTER_M3H / 3600.0 # м³/с

W_FIK = Q_FIL / S_APP # м/с, фиктивная скорость

W_IST = W_FIK / EPS # м/с, истинная скорость

A_V = 6 * (1 - EPS) / D_GR # м²/м³, удельная поверхность

```

NU    = MU_W / RHO_W                                # м2/с, кинематическая вязкость
RE    = W_IST * D_GR * RHO_W / MU_W                  # число Рейнольдса (4.5)
def friction(re):
    """Коэффициент гидравлического сопротивления (4.7)."""
    if re < 50:
        return 220.0 / re
    if re <= 7200:
        return 220.0 / re**0.25
    return 1.26
LAM    = friction(RE)
DP     = LAM * H / D_GR * RHO_W * W_IST**2 / 2        # Па, перепад давления (4.6)
M_LOAD = RHO_BULK * S_APP * H                        # кг, масса загрузки (4.8)
TAU_CON = H / W_FIK                                  # с, время контакта
4. Массоотдача (формулы 4.9–4.18)
R_GR   = D_GR / 2
K_SHAPE = 0.308
TAU05_S = 50 * 60.0                                  # с, время полуотработки
D_GRAN = K_SHAPE * R_GR**2 / (math.pi**2 * TAU05_S)  # м2/с, эфф. диффузия в
грануле (4.9)
PR_DIF = NU / D_MOL                                  # диффузионный критерий Прандтля
D_PR   = (1.5 * D_GR**2 * D_GR) ** (1 / 3)           # приведённый диаметр (4.11)
L_CH   = math.pi * D_PR / 2                          # характеристическая длина (4.12)
BETA_L = 0.62 * (DP * EPS * NU / (A_V * H * L_CH * RHO_W)) ** (1 / 3) \
        * PR_DIF ** (-2 / 3)                         # м/с, коэф. массоотдачи (4.13–4.14)
BETA_V_CALC = BETA_L * A_V                           # с-1, объёмный коэф. (4.15)
D_EQ    = 4 * EPS / A_V                              # эквивалентный диаметр канала
K_S_CALC = 15 * D_GRAN / R_GR**2                     # с-1, LDF-коэффициент (4.18)
A_eq    = A_max * K_L * C0 / (1 + K_L * C0)          # равновесная адсорбция при C0
St      = BETA_V * H / W_FIK                          # число Стэнтона
V_load  = S_APP * H                                  # м3, объём загрузки
M_sorb  = V_load * RHO_BULK                          # кг, масса сорбента
M_NP    = M_sorb * A_eq / 1000                      # кг, масса адсорбированных НП
Q_water = W_FIK * 3600 * S_APP                      # м3/ч, расход воды
5. PDE-модель динамики (метод линий + BDF)
w       = W_FIK                                      # м/с

```

```

dx = H / Nx                                # м, шаг по координате
x_nodes = np.linspace(dx / 2, H - dx / 2, Nx)    # центры ячеек, м
x_cm = np.r_[0, x_nodes] * 100                # см (с входным узлом)
def c_star(a):
    """Обратная изотерма Ленгмюра:  $C^* = a / (K_L * (A_{\max} - a))$ ."""
    return a / (K_L * np.maximum(A_max - a, 1e-12))
def rhs(t, y):
    """
    Правая часть PDE-системы:  $y = [C_1..C_N, a_1..a_N]$ .
     $\text{eps} * dC/dt = -w * dC/dx - \text{beta}_v * (C - C^*) + \text{eps} * D_{\text{eff}} * d^2C/dx^2$ 
     $da/dt = \text{beta}_v * (C - C^*) / \text{rho}_b$ 
    """
    c = np.maximum(y[:Nx], 0.0)
    a = np.maximum(y[Nx:], 0.0)
    cs = c_star(a)
    r = BETA_V * (c - cs)                    # скорость массопередачи
    dadt = r / RHO_BULK
    # Конвекция (upwind)
    cin = np.concatenate(([C0], c[:-1]))
    dcdt_conv = -w * (c - cin) / dx
    # Продольная диффузия (центральные разности)
    c_left = np.concatenate(([C0], c[:-1]))
    c_right = np.concatenate((c[1:], [c[-1]]))
    dcdt_diff = D_eff * (c_left - 2 * c + c_right) / dx**2
    # Полное уравнение
    dcdt = (dcdt_conv - r + EPS * dcdt_diff) / EPS
    return np.concatenate([dcdt, dadt])
def run_model(t_max_h=T_MAX_H, n_out=400):
    """
    Решение PDE-модели методом BDF.
    Возвращает: t_h, C_out, a_avg, x_cm, C_field, A_field, t_break
    """
    t_end = t_max_h * 3600
    t_eval = np.linspace(0, t_end, n_out)
    y0 = np.zeros(2 * Nx)

```

```

sol = solve_ivp(rhs, [0, t_end], y0, method='BDF',
               t_eval=t_eval, rtol=1e-6, atol=1e-9,
               max_step=600.0)
t_h = sol.t / 3600.0
C_sol = sol.y[:Nx, :] # [Nx, n_out]
A_sol = sol.y[Nx:, :]
# Добавляем входной узел C = C0
C_full = np.vstack([np.full((1, sol.t.size), C0), C_sol])
A_full = np.vstack([np.zeros((1, sol.t.size)), A_sol])
C_out = C_sol[-1, :]
a_avg = A_sol.mean(axis=0)
# Время проскока
t_break = None
for i in range(len(C_out)):
    if C_out[i] >= Ck:
        t_break = t_h[i]
        break
return t_h, C_out, a_avg, x_cm, C_full, A_full, t_break

```

6. Расчёт и вывод результатов

```

t_sim, cout, aavg, x_s, C_field, A_field, t_break = run_model()
print("=" * 66)
print("МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АДсорбции НЕФТЕПРОДУКТОВ")
print("ПРОМЫШЛЕННЫЙ ФИЛЬТР ФСУ 3,0-0,6")
print("=" * 66)
print("Гидравлика:")
print(f" w_фик = {W_FIK:.5f} м/с ({W_FIK*3600:.1f} м/ч)")
print(f" Re = {RE:.2f}")
print(f" lambda = {LAM:.1f}")
print(f" dP = {DP/1000:.2f} кПа")
print(f" M_сорб = {M_LOAD:.0f} кг")
print(f" tau_конт = {TAU_CON:.0f} с ({TAU_CON/60:.1f} мин)")
print("Массоотдача (табл. 4.2):")
print(f" beta_v = {BETA_V:.4f} с-1")
print(f" K_S = {K_S:.3e} с-1")

```

```

print(f' D_мол  = {D_MOL:.3e} м2/с")
print(f' St    = {St:.2f}")
print(f' A_eq   = {A_eq:.2f} мг/г")
print(f' A_max  = {A_max:.2f} мг/г")
print(f' K_L    = {K_L} дм3/мг")

if t_break:
    a_dyn = C0 * W_FIK * t_break * 3600 / (RHO_BULK * H)
    idx_br = np.argmin(np.abs(t_sim - t_break))
    util = aavg[idx_br] / A_eq * 100
    print(f"\nРезультаты (C0 = {C0} мг/дм3, проскок {Ck} мг/дм3):")
    print(f' Время проскока:      {t_break:.1f} ч ({t_break/24:.1f} сут)")
    print(f' ДСЕ:                  {a_dyn:.2f} мг/г")
    print(f' Использование ёмкости:  {util:.1f}%")
    print(f' Объём очищенной воды:  {Q_water * t_break:.0f} м3")
print("=" * 66)

```

7. Рис. 4.2 — Кинетическая кривая адсорбции

```

def kinetic_model(t, A_inf, k):
    """Уравнение кинетики: A(tau) = A_inf * (1 - exp(-k * tau))."""
    return A_inf * (1 - np.exp(-k * t))

params_kin, _ = curve_fit(kinetic_model, t_kin, a_kin,
                           p0=[12, 0.02], maxfev=10000)

A_inf_fit, k_kin = params_kin
t_fit = np.linspace(0, max(t_kin) * 1.1, 500)
a_fit = kinetic_model(t_fit, A_inf_fit, k_kin)

fig1, ax1 = plt.subplots(figsize=(10, 7))
ax1.plot(t_fit, a_fit, '-', color='#2166ac', linewidth=2.5,
         label=f'$A(\tau) = \{A\_inf\_fit:.3f\} \cdot '
              f'(1 - e^{\{-\{k\_kin:.4f\} \cdot \tau\}})$')
ax1.plot(t_kin, a_kin, 'o', color='#b2182b', markersize=9,
         markerfacecolor='white', markeredgewidth=2,
         label='эксперимент')
ax1.set_xlabel('Время $\tau$, мин', fontsize=14)
ax1.set_ylabel('Адсорбция A, мг/г', fontsize=14)
ax1.set_title('Рис. 4.2. Кинетическая кривая адсорбции нефтепродуктов',

```

```

        fontsize=15)
ax1.legend(loc='lower right', fontsize=12, framealpha=0.9)
ax1.set_xlim(0, max(t_kin) * 1.05)
ax1.set_ylim(0, max(a_kin) * 1.25)
ax1.tick_params(axis='both', labels=12)
plt.tight_layout()
plt.savefig('fig_4_2_kinetika.png', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.close()
print(f'\nРис. 4.2: A_inf = {A_inf_fit:.3f} мг/г, k = {k_kin:.4f} 1/мин")
8. Рис. 4.3 — Коэффициент массопередачи
coef_h_lin = np.polyfit(h_beta, beta_exp, 1)
coef_h_poly = np.polyfit(h_beta, beta_exp, 3)
coef_t_lin = np.polyfit(t_beta, beta_exp, 1)
coef_t_poly = np.polyfit(t_beta, beta_exp, 3)
fig2, (ax2a, ax2b) = plt.subplots(1, 2, figsize=(14, 6))
# а) Зависимость от высоты слоя
h_s = np.linspace(min(h_beta) - 2, max(h_beta) + 2, 300)
ax2a.plot(h_beta, beta_exp, 'o', color='#b2182b', markersize=9,
          markerfacecolor='white', markeredgewidth=2,
          label='1 — эксперимент')
ax2a.plot(h_s, np.polyval(coef_h_lin, h_s), '--', color='#4daf4a',
          linewidth=2, label='2 — линейная')
ax2a.plot(h_s, np.polyval(coef_h_poly, h_s), '-', color='#2166ac',
          linewidth=2.5, label='3 — полином 3-го порядка')
ax2a.set_xlabel('Высота слоя h, см', fontsize=13)
ax2a.set_ylabel('$\beta_{0i}$', fontsize=13)
ax2a.set_title('а)', fontsize=14, loc='left')
ax2a.legend(fontsize=11, framealpha=0.9)
ax2a.tick_params(axis='both', labels=11)
# б) Зависимость от времени
t_s = np.linspace(0, max(t_beta) * 1.05, 300)
ax2b.plot(t_beta, beta_exp, 'o', color='#b2182b', markersize=9,
          markerfacecolor='white', markeredgewidth=2,
          label='1 — эксперимент')
ax2b.plot(t_s, np.polyval(coef_t_lin, t_s), '--', color='#4daf4a',

```

```

        linewidth=2, label='2 — линейная')
ax2b.plot(t_s, np.polyval(coef_t_poly, t_s), '-', color='#2166ac',
        linewidth=2.5, label='3 — полином 3-го порядка')
ax2b.set_xlabel('Время  $\tau$ , мин', fontsize=13)
ax2b.set_ylabel('β0i', fontsize=13)
ax2b.set_title('б)', fontsize=14, loc='left')
ax2b.legend(fontsize=11, framealpha=0.9)
ax2b.tick_params(axis='both', labelsizе=11)
fig2.suptitle('Рис. 4.3. Коэффициент массопередачи',
        fontsize=15, fontweight='bold', y=1.02)
plt.tight_layout()
plt.savefig('fig_4_3_beta.png', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.close()
print("Рис. 4.3 построен")
9. Рис. 4.4 — 3D-поверхность концентрации C(x, tau)
# Интерполяция на мелкую сетку для плавной поверхности
n_xi, n_ti = 250, 400
xi = np.linspace(x_s.min(), x_s.max(), n_xi)
ti = np.linspace(t_sim.min(), t_sim.max(), n_ti)
Xi, Ti = np.meshgrid(xi, ti)
# Подготовка точек для интерполяции
X_flat, T_flat = np.meshgrid(x_s, t_sim)
points = np.column_stack((X_flat.ravel(), T_flat.ravel()))
C_flat = C_field.T.ravel()
Ci = griddata(points, C_flat, (Xi, Ti), method='cubic')
Ci = np.clip(np.nan_to_num(Ci), 0, C0)
Ci_smooth = gaussian_filter(Ci, sigma=2)
fig3 = plt.figure(figsize=(13, 9))
ax3 = fig3.add_subplot(111, projection='3d')
surf3 = ax3.plot_surface(
    Xi, Ti, Ci_smooth,
    cmap=cm.jet,
    edgecolor='none',
    alpha=0.95,
    rcount=200, ccount=200,

```

```

antialiased=True,
shade=True,
linewidth=0,
norm=Normalize(vmin=0, vmax=C0)
ax3.set_xlabel('Высота слоя x, см', fontsize=13, labelpad=10)
ax3.set_ylabel('Время  $\tau$ , ч', fontsize=13, labelpad=10)
ax3.set_zlabel('Концентрация C, мг/дм3', fontsize=13, labelpad=10)
ax3.set_title('Рис. 4.4. Концентрация нефтепродуктов в слое сорбента\п'
              f'по высоте слоя и времени ( $C_0 = \{C_0\}$  мг/дм3'),
              fontsize=15, pad=20)
cbar3 = fig3.colorbar(surf3, ax=ax3, shrink=0.5, aspect=15, pad=0.1)
cbar3.set_label('C, мг/дм3', fontsize=12)
ax3.view_init(elev=28, azim=-50)
plt.tight_layout()
plt.savefig('fig_4_4_3D_concentration.png', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.close()
print("Рис. 4.4 построен")

```

10. Рис. 4.5 — Профили концентрации по высоте слоя

```

fig4, ax4 = plt.subplots(figsize=(10, 8))
colors = plt.cm.jet(np.linspace(0.1, 0.9, len(t_show)))
for i, t_val in enumerate(t_show):
    idx = np.argmin(np.abs(t_sim - t_val))
    if idx < C_field.shape[1]:
        ax4.plot(x_s, C_field[:, idx], '-', color=colors[i],
                  linewidth=2.5, label=f' $\tau = \{t\_sim[idx]:.0f\}$  ч')
ax4.axhline(y=Ck, color='red', linestyle=':', linewidth=1.5,
            alpha=0.7, label=f'ПДК ( $\{C_k\}$  мг/дм3)')
ax4.set_xlabel('Высота слоя x, см', fontsize=14)
ax4.set_ylabel('Концентрация C, мг/дм3', fontsize=14)
ax4.set_title('Рис. 4.5. Профили концентрации НП по высоте слоя',
              fontsize=15)
ax4.legend(fontsize=11, loc='upper left', framealpha=0.9)
ax4.set_xlim(0, H * 100)
ax4.set_ylim(-0.1, C0 * 1.1)
ax4.tick_params(axis='both', labelsize=12)

```

```

plt.tight_layout()
plt.savefig('fig_4_5_profiles.png', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.close()
print("Рис. 4.5 построен")

11. Рис. 4.6 — Выходная кривая (кривая проскока)
fig5, ax5 = plt.subplots(figsize=(10, 7))
ax5.plot(t_sim, cout, '-', color='#2166ac', linewidth=2.5,
        label='$C(\tau)$ — модель')
if t_break:
    ax5.plot(t_break, Ck, 'o', color='#b2182b', markersize=12,
            markerfacecolor='white', markeredgewidth=2.5,
            label=f'Проскок: $\tau = {t_break:.1f}$ ч')
    ax5.axvline(x=t_break, color='#b2182b', linestyle=':',
                linewidth=1.5, alpha=0.5)
ax5.axhline(y=Ck, color='red', linestyle='--', linewidth=1.5,
            alpha=0.6, label=f'ПДК = {Ck} мг/дм3')
ax5.axhline(y=C0, color='gray', linestyle=':', linewidth=1,
            alpha=0.5, label=f'C0 = {C0} мг/дм3')
ax5.set_xlabel('Время $\tau$, ч', fontsize=14)
ax5.set_ylabel('Концентрация на выходе, мг/дм3', fontsize=14)
ax5.set_title('Рис. 4.6. Выходная кривая (кривая проскока)',
              fontsize=15)
ax5.legend(fontsize=11, loc='upper left', framealpha=0.9)
ax5.set_xlim(0, max(t_sim[-1], T_MAX_H * 0.5))
ax5.set_ylim(-0.1, C0 * 1.15)
ax5.tick_params(axis='both', labelsize=12)
plt.tight_layout()
plt.savefig('fig_4_6_breakthrough.png', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.close()
print("Рис. 4.6 построен")

12. Итоговый вывод
idx_50 = np.argmin(np.abs(cout - C0 / 2))
if t_break:
    idx_br = np.argmin(np.abs(t_sim - t_break))
    a_at_break = aavg[idx_br]

```

```

util = a_at_break / A_eq * 100
a_dyn = C0 * W_FIK * t_break * 3600 / (RHO_BULK * H)
print("\n" + "=" * 66)
print("ИТОГИ МОДЕЛИРОВАНИЯ (ПРОМЫШЛЕННЫЙ ФИЛЬТР ФСУ 3,0-0,6)")
print("=" * 66)
print("Параметры (табл. 4.2):")
print(f" C0      = {C0} мг/дм3")
print(f" A_max   = {A_max:.2f} мг/г")
print(f" K_L     = {K_L} дм3/мг")
print(f" A_eq    = {A_eq:.2f} мг/г")
print(f" beta_v  = {BETA_V:.4f} с-1")
print(f" K_S     = {K_S:.3e} с-1")
print(f" D_eff   = {D_eff:.1e} м2/с")
print(f" St      = {St:.2f}")
print(f" L       = {H} м, w = {w_mh} м/ч, D = {D_APP} м")
print(f" M_copб  = {M_sorb:.0f} кг, Q_воды = {Q_water:.1f} м3/ч")
print("Результаты:")
print(f" Время проскока:      {t_break:.1f} ч ({t_break/24:.1f} сут)")
print(f" ДСЕ:                  {a_dyn:.2f} мг/г")
print(f" 50% проскок:         {t_sim[idx_50]:.1f} ч")
print(f" Использование ёмкости: {util:.1f}%")
print(f" Объём очищенной воды: {Q_water * t_break:.0f} м3")
print("=" * 66)

```